

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074620 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/48 (2006.01)	C09D 11/101 (2014.01)
A61K 8/84 (2006.01)	C09D 11/30 (2014.01)
A61Q 3/02 (2006.01)	C09D 11/38 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01)	C09J 4/00 (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01)	C09J 7/38 (2018.01)
C09D 4/00 (2006.01)	C09K 3/10 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01)	

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039517

(22) 国際出願日: 2022年10月24日(24.10.2022)

(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 2021-174181 2021年10月25日(25.10.2021) JP
特願 2022-061018 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: K J ケ ミ カ ル ズ 株 式 会 社 (KJ CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1030023 東京都中央区日本橋本町 3
丁目 3 - 6 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平田 明理 (HIRATA Meiri); 〒1030023
東京都中央区日本橋本町 3 丁目 3 - 6 K J
ケミカルズ株式会社 本社内 Tokyo (JP). 小
林 大輔 (KOBAYASHI Daisuke); 〒8660081 熊
本県八代市興国町 1 - 3 K J ケミカルズ
株式会社 八代工場内 Kumamoto (JP). 竹田

賀美 (TAKEDA Yoshimi); 〒8660081 熊本県八
代市興国町 1 - 3 K J ケミカルズ株式会
社 八代工場内 Kumamoto (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, 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, 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: ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide: a highly transparent active-energy-ray-curable composition that has few residual unreacted substances or low-molecular decomposition products, that does not cause odor or bleed-out, that makes it possible to acquire a cured product having high safety, durability, and transparency, and that can be cured completely even by long-wavelength light having a wavelength of 350 nm or greater, and a molded article which has various applications and in which the aforementioned composition is used. [Solution] An active-energy-ray-curable composition that includes a polymerizable photoinitiator (A) having one or more benzophenone groups and one or more ethylenically unsaturated groups per molecule, and a polymerizable compound (B) (excluding A) having one or more ethylenically unsaturated groups per molecule, the amount of components having a molecular weight of less than 1000 in a cured product of the aforementioned composition being less than 10%.

(57) 要約: 【課題】未反応物や低分子分解物の残存が少なく、臭気やブリードアウトが発生せず、安全性、耐久性及び透明性が高い硬化物を取得できる、波長 350 nm 以上の長波長光線でも完全硬化可能であり、透明性の高い活性エネルギー線硬化性組成物、及びそれを用いた各種用途の成形品を提供すること。【解決手段】1 分子当り 1 つ以上のベンゾフェノン基と 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性光開始剤 (A) と、1 分子当り 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物 (B) (A を除く) を含み、硬化物中の分子量 1000 未満の成分の含有率が 10% 未満である活性エネルギー線硬化性組成物。

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： 活性エネルギー線硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物、それを含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤、接着剤、封止材、インク、塗料、コート剤、歯科用材料、化粧料、及びそれらを硬化してなる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 紫外線（UV）等の活性エネルギー線を用いた光硬化反応は、一般に光重合開始剤を添加した組成物に光照射することによりラジカル（ラジカル系）やイオン（カチオン系又はアニオン系）を発生させ、不飽和基やエポキシ基等を有する原料を重合させ、液体の組成物を短時間に固形化（硬化）するものであり、塗料やコート剤、粘着材や接着剤、エラストマー系の材料、インクジェットインク、シーリング用材料や封止材、歯科衛生材料、光学材料等幅広い分野に使用されている。特に任意の場所や形状で硬化可能な観点から、ジェルネイル等の爪化粧料としての利用や、三次元光造形用の材料として3Dプリンタでの活用が広がっている。

[0003] 中でもラジカル系光重合開始剤を用いた光硬化性樹脂組成物は硬化性が高く、汎用の単官能や多官能の（メタ）アクリルモノマーや（メタ）アクリレート基を導入したオリゴマーやポリマー等を組みあわせることで、幅広い物性を実現できることから広く用いられている。又、近年において、UV硬化性インクや塗料等の普及につれ、UV硬化装置の大型化と共に、人体に悪影響をおよぼすと考えられている315nm以下の波長のUV-BやUV-Cといわれる紫外線を出さない様にすることや、水俣条約による高圧水銀ランプの使用制限など、光源に対する安全性強化の要求が高まってきて、水銀フリーランプ、LEDランプやブラックライト等の光源が提案されてきた。しかし、これらの光源の主な出力光線は365nm（ブラックライト、UV-LED）、385nm（UV-LED）と405nm（LEDランプ）であ

り、光線の安全性を確保できたとしても、汎用の光重合開始剤の吸収波長は 350 nm 以下であるものが多く、375 nm 以上の吸収は殆ど見られず、不完全硬化や必要な硬化時間が長く、不均一硬化による硬化物の物性が満足できない問題が新たに発生した。

[0004] ラジカル系光重合開始剤は、光照射によりラジカル活性種を発生する分子内開裂型と水素引抜き型が挙げられる。分子内開裂型光重合開始剤は光重合の開始効率が-highい、熱に対する安定性が低いため、開始剤及びそれを配合した樹脂組成物の保存安定性に問題がある。又、未反応の開始剤や反応（分子内開裂）後の残基が低分子化合物として硬化物中に残存し、それらが硬化物から経時的にブリードアウトするため、硬化物の物性低下、耐久性低下、臭気発生、接触する基材に対して移しや透過による汚染発生等の原因となり、特に安全性について問題視されてきた。

[0005] 水素引抜き型光重合開始剤はベンゾフェノンのようなジアリールケトン構造を有し、水素供与体から水素を引抜き、ラジカル活性種を発生するため、反応後の残基問題が改善でき、近年、注目度が高まっている。しかしながら、通常、水素引抜き型光重合開始剤は、熱に対する安定性が高い反面、光重合開始の効率が低く、添加剤としてアミン等の水素供与体や光増感剤等と併用する必要があり、これらの添加剤は低分子量化合物が多いため、硬化物中に残存することによって、同様にブリードアウトによる硬化物の物性低下、耐久性低下、臭気や汚染発生の問題を生じ得ると同時に経時的着色の問題も発生しうる。

[0006] 水素引抜き型のベンゾフェノン類光重合開始剤の課題であるラジカル活性種の発生効率を向上させるため、特許文献 1 は、高感度の光重合開始剤として分子中に多数の過酸エステル構造を有するベンゾフェノン誘導体を合成した。しかし、過酸エステル構造の導入により感度を高めることができたが、過酸エステル構造自体は光や熱により分解しやすいことが知られており、光照射による重合反応後に残渣として低分子化合物が発生してしまう課題があった。

[0007] 特許文献2は光活性部分としてベンゾフェノン基及び、共開始剤として作用するアミン官能基や第3アミノ基を有する高分子光重合開始剤を提案した。特許文献2によるとアミノ基を含むことで酸素による阻害が減少され、硬化速度が向上することができる。しかし、アミンもアミノ基も一般的にアミン臭を有する官能基として認識され、又、光照射によりこれらの官能基が非常に着色しやすいことが知られている。更に、特許文献2の光重合開始剤は高分子量であるため、低い移動性を示し、一般にラジカル生成の効率も光重合の反応性（硬化速度）も低下するという問題がある。

[0008] 一方、活性エネルギー線硬化システムにおいて、必須成分として重合性化合物が用いられている。重合性化合物は、1分子当り重合性官能基1つを有する単官能重合性化合物と、1分子当り重合性官能基2つ以上を有する多官能重合性化合物が含まれているが、いずれにおいても、殆どの化合物は低分子量のものであり、完全に反応して硬化物中に固定されなければ、低分子量成分として硬化物中に残存し、光重合開始剤の分解物と同様に臭気やブリードアウトによる硬化物の耐久性低下等の原因となっていた。

[0009] 本出願人は、既に、ベンゾフェノン構造及びエチレン性不飽和結合を有する高安全性光重合開始剤を開示している（特許文献3）。このような光重合開始剤は光反応により低分子分解物が副生することがなく、又強い化学結合を介して硬化物中に入り込むことができ、それを用いることにより、従来、光重合開始剤の分解に起因する硬化物の臭気問題や開始剤分解物の経時的ブリードアウト問題を解決できることを示している。しかし、該文献に記載された光重合開始剤を用いた場合、確かに、硬化後の光重合開始剤の残基が構造単位として硬化物中に入り込まれるが、硬化物中に存在する低分量成分の総量が記載されず、加えて該文献の実施例（[0105]）に記載されているように、長波長、特に405nmのLED光線に対する硬化性が、まだ十分であるとは言えない。

[0010] 従って、高安全性である長波長LED光線に対する硬化性が高く、かつ、硬化物中の低分子量成分の含有量が低く、高安全性の硬化物を提供できる活

性エネルギー線硬化性組成物がまだ見出されていない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2000-159827号公報

特許文献2：特開2013-500303号公報

特許文献3：WO2021/117880号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、長波長LED光線を含む活性エネルギー線に対する硬化性が高く、未反応物や低分子分解物が少なく、臭気やブリードアウト問題が発生せず、相溶性に優れ、波長350nm以上の長波長光線でも完全硬化可能の活性エネルギー線硬化性組成物、それを含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤、接着剤、封止材、インク、塗料、コート剤、歯科用材料、化粧品、及びそれらを硬化してなる硬化物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、1分子当たり1つ以上のベンゾフェノン基と1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性光開始剤（A）と、1分子当たり1つのエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含む活性エネルギー線硬化性組成物を見出した。該組成物の重合性光開始剤（A）は光開始効率が高く、低分子分解物の副生がなく、安全性に高い特徴があり、又重合性化合物（B）は硬化性が高い特徴があり、更に重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）との相溶性がよく、光学分野に適用する高透明性硬化性組成物及び硬化物を取得することができる。又、該組成物は可視光領域に近い長波長を含む広範囲の紫外線波長領域の光線により完全硬化することができ、硬化物中の分子量1000未満の成分の含有率を10%未満に制御することができ、低臭気、高安全性、かつ優れた耐水性、耐久性、強度等を有する硬化物を取得できることを

見出し、本発明に至ったものである。

[0014] すなわち、本発明は、

(1) 1分子当たり1つ以上のベンゾフェノン基と1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性光開始剤(A)と、

1分子当たり1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物(B)(Aを除く)を含む活性エネルギー線硬化性組成物であって、該活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物中の分子量1000未満の成分の含有率が10%未満である活性エネルギー線硬化性組成物、

(2) 重合性光開始剤(A)及び／又は重合性化合物(B)は1分子当たり1つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する前記(1)に記載の活性エネルギー線硬化性組成物、

(3) 重合性光開始剤(A)及び／又は重合性化合物(B)はエチレン性不飽和基として、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、(メタ)アリルエーテル基、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上の基を有する前記(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化性組成物、

(4) 重合性光開始剤(A)及び／又は重合性化合物(B)は、ヘテロ原子として酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素とケイ素から選択される1種以上の原子を用いて水素原子と共有結合を形成することを特徴とする前記(1)～

(3)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物、

(5) 重合性光開始剤(A)は、エチレン性不飽和基として(メタ)アクリルアミド基を有し、ヘテロ原子と水素原子の共有結合としてウレタン結合及び／又はウレア結合を有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物、

(6) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物、

(7) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インクジェット用インク組成物、

(8) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性二次元又は三次元造形用インク組成物、

(9) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、

(10) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、

(11) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、

(12) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性封止材組成物、

(13) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性組コート剤組成物、

(14) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性自己修復塗料、

(15) 前記(1)～(5)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性歯科用組成物

を提供するものである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、1分子当たり1つ以上のベンゾフェノン基と1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性光開始剤(A)と、1分子当たり1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物(B)を含む活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始性も光硬化性も優れ、高安全性の長波長光線による完全硬化が可能であって、硬化物中の分子量1000未満の低分子量成分の含有率が10%未満であり、臭気もブリードアウトも生じず、高耐久性、高安全性の硬化物を取得することができ、インク、インクジェット用インクと光硬化性立体造形用インク、二次元又は三次元造形用インク、爪化粧料、粘着剤、接着剤、封止材、コート剤、自己修復塗料、車両用コート剤、建材

用コート剤、加飾フィルム等の各種用途に好適に使用することができる。又、重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）との相溶性が良く、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は良好な透明性を示し、光学用粘着シート、光学用接着剤や光学用封止材等光学分野における各種用途にも好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本実施形態を詳細に説明する。

本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は1分子当り1つ以上のベンゾフェノン基と1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性光開始剤（A）と、1分子当り1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含有し、その硬化物中の分子量1000未満の成分の含有率が10%未満である。硬化性組成物を含有する重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）はともに重合性化合物であり、活性エネルギー線照射で発生するラジカルにより光重合が進行に伴い、AとBがともに共有結合を介して硬化物中に構成単位として固定され、又重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）はともに活性エネルギー線に対する分解性を有さず、光重合に伴う分解物等の低分子量成分の副生がないため、得られる硬化物中の低分子量成分が低く、硬化物の各種性能に優れることが特徴である。得られる硬化物は硬化物中の分子量1000未満の成分の含有率が10%未満であり、又分子量1000未満の成分の含有率が5%未満であることが好ましく、分子量1000未満の成分の含有率が2%未満であることがより好ましく、更に分子量500未満の成分の含有率が2%未満であることが特に好ましい。

[0017] 重合性光開始剤（A）は1分子当り1つ以上のベンゾフェノン基と1つ以上のエチレン性不飽和基を含有する。長波長光線に対する重合開始性と硬化性を向上する観点と、重合反応により重合性光開始剤（A）が確実に共有結合を介して硬化物中に入り込める観点から、1分子当りのベンゾフェノン基の個数は2以上、エチレン性不飽和基の個数も2以上であることが好ましい。重合性光開始剤（A）を高い含有率を含有する硬化性組成物が、十分なポ

ットライフを必要とする観点から、1分子当りのベンゾフェノン基の個数は50を越えないことと、エチレン性不飽和基の個数は12を越えないことが好ましい。これらの観点から、重合性光開始剤(A)の1分子当りのベンゾフェノン基の個数は2~30、エチレン性不飽和基の個数は2~8であることがより好ましく、ベンゾフェノン基の個数は4~12、エチレン性不飽和基の個数は2~6であることが特に好ましい。1分子当りのベンゾフェノン基とエチレン性不飽和基の個数の比は $1/10 \sim 10/1$ であることが好ましく、 $1/8 \sim 8/1$ がより好ましく、 $1/5 \sim 5/1$ が特に好ましい。この個数の比は0.1($1/10$)未満である場合、重合性光開始剤(A)が光重合(硬化)反応を終了しても、共有結合を介して硬化物中に構造単位として固定されず、その結果、Aの残存物(未反応の分)がフリーな状態で硬化物中に存在し、特に重合性光開始剤(A)の分子量が1000未満である場合、Aが低分子量成分として硬化物の臭気問題、経時的ブリードアウトや着色問題、耐久性低下問題等を招きやすくなる。一方、この個数の比は10.0($10/1$)を超える場合、活性エネルギー線硬化性組成物中の重合性光開始剤(A)の含有量にもよるが、硬化性組成物の重合速度が著しく向上し、重合熱により温度が急激に上昇し、プラスチック基材向けの粘着剤、接着剤、光学部材用封止材としても、ジェルネイル等の爪用化粧料として使用されにくい欠点がある。

[0018] 前記重合性光開始剤(A)のエチレン性不飽和基は、(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、メチルビニルエーテル基、アリル基、(メタ)アリルエーテル基、スチリル基とマレイミド基からなる群より選択される1種又は2種以上の結合である。又、重合性光開始剤(A)がエチレン性不飽和基を2つ以上有する場合、それらは同一であっても、異なってもよい。更に、エチレン性不飽和基として(メタ)アクリルアミド基、(メタ)アクリレート基、ビニル基とアリル基のいずれかを少なくとも1つ有することが好ましく、(メタ)アクリルアミド基又は(メタ)アクリレート基のいずれかを少なくとも1つ有することがより好

ましく、（メタ）アクリルアミド基を少なくとも1つ有することが特に好ましい。（メタ）アクリルアミド基又は（メタ）アクリレート基のカルボニル基が長波長の光線を吸収し、その影響により重合性光開始剤（A）の吸収波長が長波長側にシフトし、高エネルギーで危険性の高い短波長光線を使用しなくてもよいため光硬化反応の安全性が高くなり、更に（メタ）アクリルアミド基の重合性が高いため、重合性光開始剤（A）の残存物及びそれが分解する場合の分解物がより確実に共有結合を介して硬化物中に固定される。

[0019] 前記重合性光開始剤（A）を有するベンゾフェノン基は、ジアリールケトン構造を有し、活性エネルギー線照射により活性化され、水素供与性の官能基又は化合物から水素原子を引抜き、水素原子が引き抜かれた官能基又は化合物がフリーラジカルとなり、該フリーラジカルの活性が高く、実際の光重合開始ラジカルとなる。このような水素供与性の官能基又は化合物が、共開始剤又は重合相乗剤と呼ばれ、その特徴はヘテロ原子に共有結合で連結する水素原子を有する又はヘテロ原子に隣接する炭素原子（ α 位又は β 位）に共有結合で連結する水素原子を有することである。ヘテロ原子と水素原子の共有結合の結合エネルギーは炭素原子と水素原子の共有結合より低いため、活性エネルギー線硬化性組成物中にヘテロ原子と水素原子の共有結合を有することにより、高活性のフリーラジカルがより容易に生成することができ、好ましい。

[0020] 本実施形態において、共開始剤は重合性光開始剤（A）自体であってもよく、重合性化合物（B）であってもよく、又はAとB以外の化合物を更に用いてもよい。重合性光開始剤（A）の分子中にヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する場合、Aは開始剤と共開始剤二つの役割を果たすことができる。重合性光開始剤（A）は1分子当たり1つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有することが好ましく、又2つ以上を有することがより好ましい。重合性光開始剤（A）は分子内でも分子間でも水素を引き抜くことができ、又分子内の水素引抜きが容易に進行するように、ベンゾフェノン基のケトン結合の酸素原子とヘテロ原子の間に連結原子を3つ以上有することが好まし

く、5つ以上を有することがより好ましく、7つ以上を有することが最も好ましい。ベンゾフェノン基のケトン結合の酸素原子とヘテロ原子の間に3つ以上の連結原子を有する場合、酸素原子はヘテロ原子と結合する水素原子に接近しやすくなり、ベンゾフェノン基がヘテロ原子から水素原子を引き抜きやすくなる。ベンゾフェノン基のケトン結合の酸素原子と前記の水素原子とを接近可能な距離を考えると、酸素原子とヘテロ原子の間に連結原子を15以下有することが好ましく、連結原子を12以下有することがより好ましい。ヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子とケイ素原子であることが好ましい。

[0021] 重合性光開始剤(A)はヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する場合、その共有結合を有する官能基としてOH、NH、SH、SiH、COOH、CONH、CONH₂、NHCOO、NHCONH、SO₃H、PO₄H₂等が挙げられる。又、官能基NHCOO(ウレタン結合)と官能基NHCONH(ウレア結合)は、カルボニル基(CO)の影響でNH基からより容易に水素が引き抜かれ、重合性光開始剤(A)の開始効率がより高くなり、好ましい。重合性光開始剤(A)を有するこれらの官能基は、前記の群から選択されるいずれか1種又は2種以上、1個又は2個以上を用いることができる。重合性光開始剤(A)の1分子当たりの1種のヘテロ原子含有官能基の個数は1~40であることが好ましい。ヘテロ原子含有官能基を1つ以上有すれば、ヘテロ原子に由来する共開始剤の役割を果たすことができ、好ましい。一方で、ヘテロ原子含有官能基の個数は40を超えると、ヘテロ原子含有官能基の親水性が高いため、且つ、官能基同志の水素結合を形成しやすいため、重合性光開始剤(A)の親水性が低下、有機溶剤への溶解性も低下、重合性光開始剤(A)を含有する硬化性組成物の硬化物における耐水性、耐湿性が低下する問題がある。これらの観点から、重合性光開始剤(A)の1分子当たりの1種のヘテロ原子含有官能基の個数は2~20であることがより好ましく、4~10であることが特に好ましい。

[0022] 重合性光開始剤(A)は、分子中にポリオール或いはポリアミンに由来す

る構造単位を更に含有することが好ましい。重合性光開始剤（A）のベンゾフェノン基は芳香族の平面構造を有し、疎水性が強いため、極性の（メタ）アクリルモノマーやオリゴマーとの相溶性が低く、活性エネルギー線硬化性組成物の組成によって、高透明性の硬化性組成物とその硬化物が得られない場合がある。そこで、重合性光開始剤（A）の分子中に極性官能基としてウレタン結合やウレア結合を導入することにより、重合性光開始剤（A）が芳香族に由来する剛性とウレタン構造やウレア構造に由来する靱性を併せ持つこととなり、又親水性と疎水性のバランスがよく、親水性から疎水性まで汎用の（メタ）アクリルモノマーやオリゴマーとの相溶性が良好であり、このような重合性光開始剤（A）を用いることで高透明性の活性エネルギー線硬化性組成物を取得できる。

[0023] 重合性光開始剤（A）において、ポリオール或いはポリアミンに由来する構成単位の導入方法は、特に限定しない。ポリオール或いはポリアミンに由来の構造単位はポリオール或いはポリアミンを原料として使用することで導入可能であり、ポリオールは分子内に二つ以上の水酸基を有する化合物であれば特に限定されなく、又ポリアミンは分子内に二つ以上の第一級又は第二級のアミノ基を有する化合物であれば特に限定されない。例えば、ポリオールとしてはアルキレンジオール、アルキレンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、シリコーンポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プトレシン、カダベリン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアルキレンジアミン類、エタンブトール、フェニレンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミン、ジエチレントリアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、スペルミン、スペルミジン、ポリエーテルポリアミン、ポリアミドポリアミン、ポリアミンエピクロロヒドリン、ポリエチレンイミン等が挙げられる。これらのポリオール、ポリアミンは1種類単独で使用してもよいし、又2種類以上併用してもよい。得られる硬化物

が着色しにくくなることからポリオールがより好ましい。

[0024] 重合性光開始剤（A）は公知乃至慣用の種々の合成方法を用いて製造することができる。例えば、水酸基を有するベンゾフェノンと、官能基としてイソシアネートやカルボン酸、酸無水物を有する重合性化合物と反応する方法；水酸基を有するベンゾフェノン、分子内にイソシアネート基二つ以上を有するポリイソシアネートと水酸基を有する重合性化合物とを逐次又は一括のウレタン化反応による合成する方法；水酸基を有するベンゾフェノン、ポリイソシアネート、ポリオール及び／又はポリアミンと水酸基を有する重合性化合物とを逐次又は一括のウレタン化及び／又はウレア化反応による合成する方法；ベンゾフェノンジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の分子内に官能基として1個又は2個以上のカルボキシル基や酸無水物官能基を有するベンゾフェノンを用いて、水酸基やアミノ基、グリシジル基等を有する重合性化合物と直接反応する方法及び前記同様なポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミンも用いて逐次又は一括に反応する方法等があり、特許文献3に記載されているような方法が用いられる。又、製造工程において、光照射によるラジカルの発生を抑制するために、光を遮断した環境下で作業を行うことが好ましい。具体的には遮光下や、紫外線を照射しない蛍光灯下や赤色の暗室用セーフライト下等で反応を行うことが好ましい。

[0025] 本実施形態において、重合性光開始剤（A）の分子量（数平均）は1000以上であることが好ましい。重合性光開始剤（A）の分子量は1000以上である場合、重合性光開始剤（A）が光重合反応（硬化）後、未反応の状態で硬化物中に残存しても、水素を引き抜きで形成されるラジカルの状態で硬化物中に存在しても、分子量1000未満の低分子量成分ではないため、硬化物の臭気問題、経時的ブリードアウトや着色問題、耐久性低下問題等を招くことはない。重合性光開始剤（A）の分子量は大きくなるに伴い、活性エネルギー線硬化性組成物の液粘度が高くなる傾向があり、良好な操作性を発現する観点から、重合性光開始剤（A）の数平均分子量100000以下

であることが好ましい。又、重合性光開始剤（A）の数平均分子量が1500～80000であることがより好ましく、2000～50000であることが特に好ましい。

[0026] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物において、重合性光開始剤（A）の含有量は、硬化性組成物全体に対して、0.1～95質量%であることが好ましい。重合性光開始剤（A）をこの範囲内で含有すると、紫外線等の活性エネルギー線照射によりラジカルを発生する機能、及びその後の水素引抜き反応により高活性のフリーラジカルを発生する機能が発現する。又、重合性化合物（B）との相互作用により活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が向上でき、得られる硬化物中の分子量1000未満の成分が低減できる観点から、重合性光開始剤（A）の含有量は硬化性組成物全体に対して、0.5～90質量%であることが好ましく、1.0～80質量%であることがより好ましい。

[0027] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は、1分子当り1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含有する。重合性化合物（B）は1分子当り1つのエチレン性不飽和基及び1つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物（b1）、1分子当り2つ以上のエチレン性不飽和基及び1つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物（b2）と1分子当り1つ以上のエチレン性不飽和基を有するが、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b3）と分類することができる。重合性化合物（B）が有するエチレン性不飽和基は、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上の基である。又、これらの不飽和化合物（b1）、（b2）と（b3）は1種類単独で使用してもよいし、又2種類以上併用してもよい。更にb1、b2とb3はそれぞれ独立して、同種類又は異種類から選択される単数の化合物或いは多数の化合物を任意に組み合わせ

て使用することができる。

[0028] 重合性化合物 (B) は 1 分子当たり 1 つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する不飽和化合物 (b 1) 及び／又は (b 2) であることが好ましい。重合性化合物 (B) の分子中にヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する場合、B は活性エネルギー線硬化性組成物中の硬化性成分と共開始剤二つの役割を果たすことができる。重合性光開始剤 (A) が重合性化合物 (B) のヘテロ原子と水素原子の共有結合から水素原子を引き抜き、重合性化合物 (B) が高活性のフリーラジカルとなり、重合性光開始剤 (A) 及び重合性化合物 (B) のエチレン性不飽和基のラジカル重合を開始させることができる。又、水素原子を引き抜かれて形成した重合性化合物 (B) のラジカルは、水素原子を引き抜いて形成した重合性光開始剤 (A) のラジカルよりも、活性が高いため、重合性化合物 (B) のラジカル形成で光重合反応、即ち活性エネルギー線硬化性組成物の硬化反応は、より高い速度で進行することができ、より安全性が高く、低エネルギーの長波長光線でも硬化反応を完結でき、得られる硬化物中の低分子量成分の含有率が 10% 未満に制御することができる。これらの観点から、重合性化合物 (B) ((b 1) 及び／又は (b 2)) は 1 分子当たり 2 つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有することがより好ましい。ヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、ホウ素原子とケイ素原子のいずれか 1 種以上であることが好ましい。

[0029] 重合性化合物 (B) はヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する場合、その共有結合を有する官能基として OH、NH、SH、SiH、COOH、CONH、CONH₂、NHCOO、NHCONH、SO₃H、PO₄H₂ 等が挙げられる。また、官能基 NHCOO (ウレタン結合) と官能基 NHCONH (ウレア結合) は、カルボニル基 (CO) の影響で NH 基からより容易に水素が引き抜かれ、重合性光開始剤 (A) の開始効率がより高くなり、好ましい。又、重合性光開始剤 (A) を有するこれらの官能基は、前記の群から選択されるいずれか 1 種又は 2 種以上、1 個又は 2 個以上を用いることができ

る。

[0030] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物 (b 1) は、エチレン性不飽和基として (メタ) アクリレート基を有する場合、具体的に炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分岐、環状のヒドロキシアルキル基を導入したヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類、(メタ) アクリル酸とヒドロキシアルキルカルボン酸類からなる (メタ) アクリル酸エチルカルボン酸、(メタ) アクリル酸エチルコハク酸、(メタ) アクリル酸エチルフタル酸、(メタ) アクリル酸エチルヘキサヒドロフタル酸等の (メタ) アクリル酸アルキルカルボン酸類、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分岐、環状のアルキルスルホン酸基を導入した (メタ) アクリル酸アルキルスルホン酸類、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖、分岐、環状のアルキルリン酸基を導入した (メタ) アクリル酸アルキルリン酸類、炭素数が 1 ~ 18 のアミノアルキル基を導入したアミノアルキル (メタ) アクリレート類や、炭素数が 1 ~ 18 のアミノアルキル基と炭素数 1 ~ 18 のアルキル基からなる N-アルキルアミノアルキル基を導入した N-アルキルアミノアルキル (メタ) アクリレート類、グリセリンモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。中でも、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有するモノマーとして、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類、(メタ) アクリル酸アルキルカルボン酸類、アミノアルキル (メタ) アクリレート類が好ましい。

[0031] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物 (b 1) は、エチレン性不飽和基として (メタ) アクリルアミド基を有する場合、具体的に (メタ) アクリルアミド、炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入した N-アルキル (メタ) アクリルアミド、炭素数が 1 ~ 18 のヒドロキシアルキル基を導入した N-ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジ (ヒドロキシアルキル) (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシアルキル-N- (4-ヒドロキシフェニル) (メタ) アクリルアミド、炭素数が 1 ~ 18 のヒドロキシアルキル基および炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を導入した N-アルキル-N-ヒドロキシアルキル (メタ) アク

リルアミド、N-アルキル-N-(4-ヒドロキシフェニル) (メタ) アクリルアミドや、4-ヒドロキシフェニル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジ(4-ヒドロキシフェニル) (メタ) アクリルアミド、炭素数が1~18のアルキルカルボキシル基を導入した (メタ) アクリルアミドアルキルカルボン酸、炭素数が1~18のアルコキシ基と炭素数1~16のアルキレン基からなるアルコシアルキル基を導入したN-アルコシアルキル (メタ) アクリルアミド、炭素数が1~18のアルキルスルホン酸基を導入したN-スルホアルキルアクリルアミド、炭素数が1~18のアミノアルキル基を導入したN-アルキルアミノ (メタ) アクリルアミド、炭素数が1~18のアミノアルキル基と炭素数1~18のアルキル基からなるN-アルキルアミノアルキル基を導入したN-アルキルアミノアルキル (メタ) アクリルアミド、炭素数が1~18のアミノアルキル基と炭素数1~18のアルキル基からなるN, N-ジアルキルアミノアルキル基を導入したN, N-ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリルアミドやダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドが好ましく、中でも、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有するモノマーとして、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリルアミドアルキルカルボン酸、アミノアルキル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が好ましい。特に、常温液体であり、皮膚刺激性を有さない (P. I. I. = 0) ことから、N-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル (メタ) アクリルアミドがより好ましい。

[0032] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物 (b 1) は、エチレン性不飽和基としてビニル基を有する場合、具体的に炭素数が1~22のカルボン酸を導入したカルボン酸ビニルエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、炭素数が1~22の直鎖、分岐、環状のアルキル基を

導入したマレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸モノアルキルアミド、フマル酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルアミド、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルアミド、ビニルスルホン酸、ビニルリン酸等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等が好ましい。

[0033] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物 (b 1) は、エチレン性不飽和基としてアリル基を有する場合、具体的に炭素数が 1 ~ 22 のカルボン酸を導入したカルボン酸アリルエステル、アリルアミン、分岐、環状のアルキル基を導入したモノアルキルアリルアミン等が挙げられる。又、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物 (b 1) は、エチレン性不飽和基としてスチリル基を有する場合、具体的に、スルホン酸機を導入した p-スチレンスルホン酸等が挙げられる。更にヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物 (b 1) は、エチレン性不飽和基としてマレイミド基を有する場合、具体的に炭素数 1 ~ 18 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を有する N-ヒドロキシアルキルマレイミド、N-(2-カルボキシアルキル)マレイミド、グリセリンモノ(N-ヒドロキシアルキルマレイミド)エステル、トリメチロールプロパンモノ(N-ヒドロキシアルキルマレイミド)エステル等が挙げられる。又、前記各種の単官能性不飽和化合物 (b 1) は 1 種類単独で使用してもよい、又 2 種類以上併用してもよい。

[0034] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物 (b 2) は、具体的に 2 官能性不飽和化合物としてジ(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン、ジビニルアミン、アリル(メタ)アクリルアミド、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を導入したアルキルジアリルアミン、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルアクリル酸付加物類、ポリウレタンジ(メタ)アクリルアミド類等が挙げられ、また、3 官能以上の多官能性不飽和化合物としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジ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、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの多官能性不飽和化合物（b 2）は1種類単独で使用してもよいし、又2種類以上併用してもよい。

[0035] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b 3）は、分子中にエチレン性不飽和基として一つの（メタ）アクリレート基を有する場合、具体的に炭素数が1～18の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したアルキル（メタ）アクリレート類、炭素数が1～18のアルキル基と炭素数1～6のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したアルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコキシジアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコキシトリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類や、フェノキシ基と炭素数1～6のアルキレングリコール基からなる官能基を導入したフェノキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノキシジアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノキシトリアルキレングリコール（メタ）アクリレート類、フェノキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、炭素数が1～18のアミノアルキル基と炭素数1～18のアルキル基からなるN，N－ジアルキルアミノアルキル基を導入したN，N－ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類や、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2－メチル－2－アダマン

チル（メタ）アクリレート等の環状構造を導入した（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジリエーテル等のエポキシ基を導入した（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

[0036] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b3）は、分子中にエチレン性不飽和基として一つの（メタ）アクリルアミド基を有する場合、具体的に炭素数1～18の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したN，N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリン、炭素数が1～18のアルコキシ基と炭素数1～16のアルキレン基からなるアルコシアルキル基を導入したN，N-ジ（アルコシアルキル）（メタ）アクリルアミド、炭素数が1～18のアルコキシ基と炭素数1～18のアルキレン基からなるアルコシアルキル基、炭素数が1～18のアルキル基を導入したN-アルキル-N-アルコシアルキル（メタ）アクリルアミド、炭素数が1～18のアルキル基と炭素数1～18のアルキレン基からなるジアルキルアミノアルキル基、炭素数が1～18のアルキル基を導入したN-アルキル-N-〔（ジアルキルアミノ）アルキル〕（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、N-メチル-N-〔（ジメチルアミノ）プロピル〕アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン等が好ましい。特に、常温液体であり、皮膚刺激性が低い（P. I. I. = 0.5）N-アクリロイルモルフォリンがより好ましい。

[0037] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b3）は、分子中にエチレン性不飽和基として一つのビニル基を有する場合、具体的に炭素数が1～22の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したアルキルビニルエーテル、ビニルクロライド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルオキサゾリン、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、マレイン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキル

アミド、マレイン酸アルキルイミド、フマル酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルアミド、イタコン酸ジアルキルエステル、イタコン酸ジアルキルアミド、イタコン酸アルキルイミド、ビニルカルボン酸等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、無水マレイン酸などが好ましい。

[0038] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物 (b 3) は、分子中にエチレン性不飽和基として一つのアリル基を有する場合、具体的に炭素数が 1 ~ 22 の直鎖、分岐、環状のアルキル基を導入したアルキルアリルエーテル類、フェニルアリルエーテル、アルキルフェニルアリルエーテル、分岐、環状のアルキル基を導入したジアルキルアリルアミン等が挙げられる。又、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物 (b 3) は、分子中にエチレン性不飽和基として一つのスチリル基を有する場合、具体的にスチレン、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を α 位に導入した α -アルキルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基をフェニル基に導入した o -アルキルスチレン、 m -アルキルスチレン、 p -アルキルスチレン、等が挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことから、スチレンや α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマーが好ましい。

[0039] ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物 (b 3) は、分子中にエチレン性不飽和基二つ以上を有する場合、具体的にジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物、ビスマレイミド化合物、アリル(メタ)アクリレート、メチル(2-アリルオキシメチル)アクリレート、2-(2-ビニロキシエトキシ)エチルアクリレート、公知の無機酸アニオン又は有機酸アニオンから選ばれる少なくとも 1 種のアニオンと炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を導入したジアルキルジアリルアンモニウムカチオンを組み合わせることで構成されるオニウム塩類、アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、アルコキシル化ビスフェノール A ジアクリレー

ト類、ポリエステルジ（メタ）アクリレート類、ポリカーボネートジ（メタ）アクリレート類、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート類、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（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、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ポリエトキシ変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。又、前記各種の単官能性又は多官能性不飽和化合物（b 3）は1種類単独で使用してもよいし、又2種類以上併用してもよい。

[0040] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物において、重合性化合物（B）の含有量は硬化性組成物全体に対して、5～99.9質量%である。重合性化合物（B）はこの範囲内で含有すると、紫外線等の活性エネルギー線に対する硬化性が高く、短時間で硬化反応を完結することができ、未反応により残存する分が極めて少なく、得られる硬化物中の低分子量成分の含有率が低めに抑えられる。又、重合性化合物（B）の含有量は10～99.5質量%であることがより好ましく、20～99質量%であることが特に好ましい。

[0041] 重合性化合物（B）としてヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物（b 1）の含有量は、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して、0～98質量%であることが好ましく、5～90質量%であることがより好ましく、10～80質量%であることが特に好ましい。又、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物（b 2）の含有量は、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して、0～90質量%であることが好ましく、1～80質量%であることがより好ましく、5～70質量%であることが特に好ましい。更に、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有

さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b 3）の含有量は、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して、0～90質量%であることが好ましく、2～75質量%であることがより好ましく、5～65質量%であることが特に好ましい。b 1とb 2はヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する化合物であり、重合性化合物でありながら、水素供与体としても機能するため、それらの含有量は合計で3質量%以上であれば、活性エネルギー線硬化性組成物が高安全性の長波長光線による完全硬化が可能であって、硬化物中の低分子量成分が少なく、臭気も経時的ブリードアウトや着色も生じず、高耐久性、高安全性の硬化物を取得でき、好ましい。同様な観点からb 1とb 2の含有量は合計で6質量%以上であることがより好ましい。b 1とb 2の含有量はこれらの範囲内であれば、インク、インクジェット用インクと光硬化性立体造形用インク、二次元又は三次元造形用インク、歯科用材料、爪用化粧料、粘着剤、接着剤、封止材、コート剤、自己修復塗料、車両用コート剤、建材用コート剤、加飾フィルム等の各種用途に好適に使用することができる。又、b 1～b 3の含有量はこれらの範囲内であれば、重合性光開始剤（A）とb 1～b 3との相溶性が良く、良好な透明性を有する活性エネルギー線硬化性組成物を容易に調製することができ、光学用粘着シート、光学用接着剤や光学用封止材等光学分野における各種用途にも好適に使用することができる。

[0042] 重合性化合物（B）としてヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物（b 1）は1種類単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。重合性化合物（B）としてヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物（b 2）は1種類単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。又、重合性化合物（B）としてヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b 3）は1種類単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。b 1～b 3は目的に応じて、適宜に組み合わせて使用することができる。中でも、エチレン性不飽和基として（メタ）アクリルアミド基を有することが好ましい。（メタ）

アクリルアミド基のアミド結合は各種基材に対する濡れ性、密着性がよく、活性エネルギー線硬化性組成物が粘着剤や塗料、インク等に好適に用いられる。又、（メタ）アクリルアミド基のアミド結合の存在により分子内、分子間の水素結合を形成しやすく、活性エネルギー線硬化性組成物の凝集力が高く、接着剤、封止材としても好適である。更に、（メタ）アクリルアミド基のアミド結合は、（メタ）アクリレート基のエステル結合より耐酸性、耐アルキル性、耐加水分解性が高く、3D光造形用インク、歯科用材料、車両用コート剤、建材用コート剤として用いた場合、これらの硬化物は優れる耐久性を有する。ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物（b1）としてヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミドを用いること及び／又はヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物（b2）のエチレン性不飽和基をヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミドを用いて導入することは、未反応のb1やb2が残存しても、高い安全性を確保できるため、爪用化粧料としての使用は好適である。更に、メタクリルアミド基の使用はアクリルアミド基を使用する場合よりも、耐熱性と耐水性や耐湿熱性が高くなる傾向があり、一方、アクリルアミド基の使用はメタクリルアミド基を使用する場合よりも、硬化性が高く、硬化速度が速くなる傾向があり、各種用途に応じて（メタ）アクリルアミド系のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物（b1）、ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物（b2）及びヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物（b3）を適宜に選択して使用することが好ましい。

[0043] 本実施形態における活性エネルギー線硬化性組成物は有機溶剤を含まずに用いることができる。又、塗布性等の作業性を向上させるため、必要に応じて有機溶剤を添加して液粘度を調整することができる。添加した有機溶剤は活性エネルギー線硬化の際に、あらかじめ除去して硬化してもよいし、有機溶剤を含有したまま硬化してもよい。さらに硬化後に有機溶剤を除去してもよく、硬化性組成物及び得られる硬化物の使用方法、目的に応じて適宜選択

することができる。有機溶剤の添加量は特に制限はないが、有機溶剤の除去に必要なエネルギーや時間を低減できる観点から光硬化性組成物全体に対して80質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。

[0044] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物に用いられる有機溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エトキシジエチレングリコール、メトキシプロピレングリコール等のグリコールエーテル類、プロピレングリコールアセテート等のグリコールエステル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、メチルテトラヒドロピラン、メチルtert-ブチルエーテルトルエン等のエーテル類、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、N,N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、 β -メトキシ-N,N'-ジメチルプロピオンアミド、 β -ブトキシ-N,N'-ジメチルプロピオンアミド等のアミドエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のピロリドン類、N-メチルピペリジン等のピペリジン類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類等、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は1種類単独で使用してもよいし、又2種類以上併用してもよい。

[0045] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化に用いられる光線としては、照射により重合性光開始剤(A)が硬化性組成物の構成成分から水素原子を引抜き、活性ラジカルを発生することができる光線であれば、特に制限はない。具体的には、可視光線、電子線、紫外線（真空紫外線、遠紫外線

、近紫外線）、赤外線（近赤外線、中赤外線、遠赤外線）、レーザー光、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線な等の光エネルギー線が挙げられ、又発生装置、硬化速度及び安全性のバランスが良い観点から紫外線を使用することが好ましい。活性エネルギー線の線源（光源）としては、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、Nd-YAG 3倍波レーザー、He-Cdレーザー、窒素レーザー、Xe-CIエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、LEDランプ等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。高い安全性と省エネルギー、環境に良い観点から、波長が350～420nmの紫外線を発生し、エネルギーの光への変換効率が高く、高出力化も容易であり、更に有害な水銀を使用していない発光ダイオード（LED）ランプの使用が好ましい。

[0046] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性組成物は、活性エネルギー線硬化性粘着剤に用いられる活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化性接着剤に用いられる活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、シーリング用材料や封止材等に用いられる活性エネルギー線硬化性封止材組成物、活性エネルギー線硬化性フレキシ印刷インク組成物や活性エネルギー線硬化性オフセット印刷インク組成物、活性エネルギー線硬化性スクリーン印刷インク組成物、活性エネルギー線硬化性インクジェット印刷インク組成物、ジェルネイル等に用いられる活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、歯列模型や矯正歯科、インプラント治療等に用いられる活性エネルギー線硬化性歯科用組成物、自動車、電化製品、家具等の塗料やコート剤等に用いられる活性エネルギー線硬化性コート剤組成物や、自動車、電化製品の表面コート等に使用される加飾シートに用いられる活性エネルギー線硬化性加飾シート用組成物、自己修復性を有したコート剤、立体造形物、爪装飾材、自動車外装保護、加飾フィルム等の機能部材、デバイス等に用いられる活性エネルギー線硬化性自己修復材料用組成物、透明粘着シートや、緩衝材、パッキン、防

振材、吸音材、印刷版、シーリング材、研磨剤等に用いられるエラストマー向けの材料に用いられる活性エネルギー線硬化性エラストマー組成物、3Dプリンタ用モデル材やサポート材といった活性エネルギー線硬化性立体造形用組成物、自動車用塗料など光硬化性車両用コート剤組成物等に好適に使用できる。又、活性エネルギー線硬化性組成物の使用できる用途としてはこれらに限ったものではない。活性エネルギー線硬化性組成物をこれらの用途に使用する際は、必要に応じてその他成分として、ポリマーや各種添加剤等を混合して用途に応じた調整を行い使用することもできる。

[0047] 活性エネルギー線硬化性組成物に添加するポリマーとしては、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ酢酸ビニル、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ロジン、でんぷん、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。中でも、ロジン、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ロジン変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、植物油変性アルキド樹脂等の天然樹脂又は天然原料由来の加工樹脂はバイオマス度が高く、好ましい。これらのポリマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用することも可能である。ポリマーの添加量は、活性エネルギー線硬化性組成物及びそれを用いた各種用途の成形品が発現する特性に悪影響を与えない程度であれば特に限定されないが、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0048] 活性エネルギー線硬化性組成物に添加する添加剤としては、熱重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線増感剤、防腐剤、リン酸エステル系及びその他の難燃剤、界面活性剤、帯電防止剤、イエロー顔料、マゼンタ顔料、シアン顔料、黒色顔料、白色顔料等の顔料、染料、香料、消泡剤、充填剤、シランカップリング剤、表面張力調整剤（表面調整剤）、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、有機フィラー、無機フィラー、シリカ粒子等を挙げることができる。これらの添加剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用す

ることも可能である。これらの添加剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性組成物及びそれを用いた各種用途の成形品が発現する特性に悪影響を与えない程度であれば特に限定されないが、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。

[0049] 活性エネルギー線硬化性組成物に添加する増感剤は特に限定されないが、アントラセン系増感剤、チオキサントン系増感剤等であることが好ましい。具体的には、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジオトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセン等のアントラセン系増感剤、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系増感剤等が挙げられる。又、市販品の代表例は、アントラセン系増感剤としては、DBA、DEA(川崎化成工業(株)製)、チオキサントン系増感剤としては、DET X、IT X(Lambson社製)等である。増感剤の含有量は特に限定されないが、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して0.5質量%以上であることが好ましく、0.8質量%以上であることがより好ましい。また、増感剤の含有量は、活性エネルギー線硬化性組成物全体に対して5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましい。増感剤の含有量がこれらの範囲内であることにより、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化性が優れ、得られる硬化物中の低分子量成分の含有量が低く、耐久性や耐黄変性が良好である。

実施例

[0050] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下において「部」及び「%」は特記しない限りすべて質量基準である。

[0051] 実施例に用いる重合性光開始剤(A-1)～(A-18)のエチレン性不飽和基の種類、個数、ベンゾフェノン基の個数、分子量等、及び比較例に用

いる汎用の光重合開始剤（D-1）～（D-4）を表1に示す。なお、（A-1）～（A-4）、（D-1）～（D-4）は下記とおりの市販品であって、（A-5）～（A-18）は特許文献3に記載の方法で合成された。

A-1：4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン

A-2：2-ヒドロキシ-4-（アクリロイルオキシ）ベンゾフェノン

A-3：2-ヒドロキシ-4-（メタクリロイルアミノ）ベンゾフェノン

A-4：2-ヒドロキシ-4-[2-（アクリロイルアミノ）エトキシ]ベンゾフェノン

D-1：ベンゾフェノン

D-2：アクリル酸（1，1-ジメチル-2-オキソ-2-フェニルエチル）エステル

D-3：Omni pol 910（IGM Resins社製、分子量1039）

D-4：Speed Cure 7005（Lambson社製、分子量1300）

[0052]

[表1]

No.	エチレン性不飽和基		ベンゾ フェノン基 個数	ヘテロ原子含有 官能基		1分子当り ベンゾフェノン 基と エチレン性不 飽和基の 個数の比	ベンゾフェノン 基の外 結合の 酸素原子 とヘテロ原子 の間の 連結原子数	ポリオールポリアミン 由来構造	分子量
	種類	個数 (平均)		種類	個数 (平均)				
A-1	メタクリレート基	1	1	-	-	1	-	-	266
A-2	アクリレート	1	1	OH	1	1	2	-	268
A-3	メタクリルアミド基	1	1	OH	1	1	3	-	281
				CONH	1		5		
A-4	アクリルアミド基	1	1	OH	1	1	3	-	311
				CONH	1		8		
A-5	ビニル基	2	2	-	-	1	-	ポリエステルポリオール	1200
A-6	アリル基	10	2	NH	2	0.2	5	ポリエーテルポリオール	1150
A-7	マレイン基	2	4	NHCOO	4	2	7	ポリカーボネートポリオール	2940
A-8	アクリレート基	2	48	OH	2	8	4	ポリエステルポリオール	17400
	アクリルアミド基	4		NHCOO	12		25	ポリエーテルポリオール	
A-9	アクリレート	1	2	NHCOO	6	1	7	ヘキサメチレンジアミン	3690
	ビニル基	1		NHCONH	12		10		
A-10	アクリルアミド基	6	2	CONH	6	0.14	15	ポリエステルポリオール	10400
	アリル基	8		NHCOO	22		4		
	アクリルアミド基	2	6	CONH	2	2	27	ポリエーテルポリアミン	46900
A-11	マレイン基	1		NHCOO	15		8		
				NHCONH	36		15		
A-12	アクリルアミド基	2	2	CONH	2	0.5	6	-	989
	ビニル基	2		COOH	4		5		
A-13	アクリレート	2	4	NHCOO	4	2	5	ヘキサソルオール	1690
A-14	メタクリルアミド基	2	2	CONH	2	1	50	ポリエーテルポリオール	3000
				NHCOO	4		48		
A-15	アクリルアミド基	2	6	CONH	430	3	5	ポリアミドポリアミン	50400
				NHCONH	12		235		
A-16	メタクリレート基	1	6	COOH	5	6	5	ポリエステルポリオール	2180
				OH	30	7.5	10	ポリカーボネートポリオール ポリアミンジエポキシドリン	15400
A-17	アクリルアミド基	4	30	CONH	4		29		
				NHCOO	10		17		
				NHCONH	6		10		
A-18	アクリルアミド基	1	12	OH	1	12	22	ポリエーテルポリオール	9660
				CONH	1		34		
				NHCOO	12		22		
A-19	アクリルアミド基	12	1	OH	2	0.08	21	ポリエステルポリオール	13700
				CONH	12		40		
				NHCOO	18		21		
A-20	アクリルアミド基	2	4	CONH	2	2	15	エチレンジアミン	2840
				NHCOO	10		5		
				NHCONH	4		10		
D-1	-	-	1	-	-	-	-	-	182
D-2	アクリレート	1	-	-	-	-	-	-	218
D-3	-	-	-	-	-	-	-	ポリエーテルポリオール	1038
D-4	-	-	4	-	-	-	-	ポリエーテルポリオール	1300

[0053] 実施例及び比較例に用いる重合性化合物（B）とその他の成分（C）を以下に示す。

<重合性化合物（B）>

- （1）ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する単官能性不飽和化合物（b1）

b 1 - 1 : 2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」と「H E A A」)

b 1 - 2 : N - イソプロピルアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」と「N I P A M」)

b 1 - 3 : N - フェニルアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 1 - 4 : ドーパミン (メタ) アクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 1 - 5 : 3 - (メタ) アクリルアミドフェニルボロン酸 (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 1 - 6 : 3 - ヒドロキシプロピルメタクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 1 - 7 : ダイアセトンアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 1 - 8 : メタクリル酸

b 1 - 9 : ヒドロキシエチルアクリレート

b 1 - 1 0 : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート

b 1 - 1 1 : N - メチルアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 1 - 1 2 : 2 - メタクロイロキシエチルアシッドホスフェート

(2) ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する多官能性不飽和化合物 (b 2)

b 2 - 1 : ジペンタエリスリトール ペンタアクリレート

b 2 - 2 : Q u i c k C u r e 8 1 0 0 (UV硬化性ウレタンオリゴマー (登録商標「Q u i c k C u r e」、K J ケミカルズ社製))

b 2 - 3 : ジアリルアミン

b 2 - 4 : Q u i c k C u r e 7 1 0 0 (UV硬化性ウレタンオリゴマー (登録商標「Q u i c k C u r e」、K J ケミカルズ社製))

b 2 - 5 : アリルメタクリルアミド

b 2 - 6 : UV - 6 6 4 0 B (2 官能ウレタンアクリレート、三菱ケミカル株式会社製)

b 2 - 7 : ビスフェノール A エポキシアクリレートオリゴマー (M i r a m e r P E - 2 1 0 、 M I W O N 社製)

b 2 - 8 : UV - 3 0 0 0 B (2 官能ウレタンアクリレート、三菱ケミカル株式会社製)

b 2 - 9 : 1 , 3 - ジアリルオキシ - 2 - プロパノール

b 2 - 1 0 : エチレンビスジアクリルアミド

(3) ヘテロ原子と水素原子の共有結合を有さない単官能性又は多官能性不飽和化合物 (b 3)

b 3 - 1 : ジエチルアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」と「D E A A」)

b 3 - 2 : アクリロイルモルフォリン (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」と「A C M O」)

b 3 - 3 : ジメチルアクリルアミド (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」と「D M A A」)

b 3 - 4 : 4 - t - ブチルシクロヘキシルアクリレート (K J ケミカルズ株式会社製、登録商標「K o h s h y l m e r」)

b 3 - 5 : イソボルニルアクリレート

b 3 - 6 : テトラヒドロフルフリルアクリレート

b 3 - 7 : ベンジルアクリレート

b 3 - 8 : エチルカルビトールアクリレート (S R 2 5 6 、 サートマー社製)

b 3 - 9 : N - ビニルカプロラクタム

b 3 - 1 0 : ヘキサンジオールジアクリレート (共栄社化学株式会社製、ライトアクリレート 1 , 6 H X - A)

b 3 - 1 1 : エトキシ化 (3) トリメチロールプロパントリアクリレート (

S R 4 5 4、サートマー社製)

<その他の成分 (C) >

C-1: 不均化ロジン (ポリマー、バイオマス度 100%、商品名: デヒドロアビエチン酸、富士フィルム和光純薬社製)

C-2: 2, 4-ジエチルチオキサントン (増感剤、L a m b s o n 社製)

C-3: B Y K - 3 3 1 (レベリング剤、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、B Y K C h e m i e 社製)

C-4: N X - 0 6 1 グリーン (顔料分散液、大日精化工業株式会社製)

C-5: カーボンブラック分散液 (三菱ケミカル株式会社製)

C-6: M E K - S T - 4 0 (コロイダイシリカ分散液、日産化学株式会社製)

C-7: V A L I F A S T B L U E 1 6 1 3 (オリエント化学工業株式会社製)

C-8: レオロシール Q S - 3 0 (株式会社トクヤマ製)

C-9: 無機系フィラー (酸化チタン)

[0054] 実施例 1 ~ 2 4 及び比較例 1 ~ 8 (活性エネルギー線硬化性組成物の調製と評価)

表 1 に示す重合性光開始剤 (A) 又は光重合開始剤 (D)、重合性化合物 (B) とその他の成分 (C) を用いて、表 2 と表 3 に示す比例で各種成分を秤量し、25℃で30分間混合し、実施例 1 ~ 2 4 及び比較例 1 ~ 8 の活性エネルギー線硬化性組成物を得た。得られた各組成物に用いて、相溶性、硬化性、得られた硬化物中の低分子量成分の含有率及び硬化物の耐久性を下記方法により評価を行い、結果を表 2 と表 3 に示す。

[0055] <相溶性評価>

調製した活性エネルギー線硬化性組成物の状態を目視により観察し、相溶性を3段階に分けて評価した。

○: 沈殿物や濁りがなく、完全に溶解した透明な状態である。

△: 僅かに濁りがある。

×：沈殿物や濁りがある。

[0056] <硬化性（365 nm、385 nmと405 nm）評価>

得られた活性エネルギー線硬化性組成物を厚さ100 μm のPETフィルム（「コスモシャインA-4100」東洋紡製）易接着処理面上にバーコーターを用い、膜厚が30 μm となるように塗布した後、紫外線を照射して塗膜を硬化させ、硬化物に触れた際のタックがなくなる積算光量を求め、硬化性を4段階に分けて評価した。なお、紫外線照射用ランプは下記1）～3）の3種類を用いた。又、タックが無くなる（完全硬化）までに必要の積算光量が低い程、硬化性が高い。

1）UVLEDランプ：波長365 nm、照度1000 mW/cm^2

2）UVLEDランプ：波長385 nm、照度1000 mW/cm^2

3）UVLEDランプ：波長405 nm、照度1000 mW/cm^2

◎：積算光量1000 mJ/cm^2 未満でタックがなくなる。

○：積算光量1000 mJ/cm^2 以上、3000 mJ/cm^2 未満でタックがなくなる。

△：積算光量3000 mJ/cm^2 以上、20000 mJ/cm^2 未満でタックがなくなる。

×：積算光量20000 mJ/cm^2 でもタックが残留する。

[0057] <硬化物中の低分子量成分含有率評価>

得られた活性エネルギー線硬化性組成物を用いて、重剥離セパレーター（シリコンコートPETフィルム）に塗工し、軽剥離セパレーター（シリコンコートPETフィルム）で気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機（Royal Sovereign製 RSL-382S）を用いて、膜厚が100 μm になるように貼り合わせ、紫外線を照射（UVLEDランプ：波長365 nm、積算光量10000 mJ/cm^2 ）し、サイズ5 cm^2 の試験片3枚を切り取り、90℃で2分間乾燥させて、低分子量成分含有率評価用硬化膜として秤量を行った。紫外線不透過性の褐色のガラス瓶の中に、アセトン25 gと低分子量成分含有率評価用硬化膜を入れ、ガラス瓶を密

閉し、30℃でガラス瓶を48時間回転させ、硬化膜中の可溶性成分を抽出した。その後、アセトン溶液を0.45 μmのフィルターでろ過し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）より数平均分子量1000未満の低分子量成分の含有量を定量し、下記式により低分子量成分の含有率を算出し、下記基準により評価した。

$$\text{含有率 (\%)} = (\text{抽出された低分子量成分の質量} / \text{抽出前硬化膜の質量}) \times 100\%$$

◎：低分子量成分の含有率は2%未満である。

○：低分子量成分の含有率は2%以上、かつ5%未満である。

△：低分子量成分の含有率は5%以上、かつ10%未満である。

×：低分子量成分の含有率は10%以上である。

[0058] <硬化物の耐久性評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ75 μmの重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ1mm、内部が50mm×20mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に各実施例と比較例で得られた活性エネルギー線硬化性組成物を充填した後、更にその上に厚さ50 μmの軽剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7002）を重ね、紫外線を照射（UVLEDランプ：波長385nm、積算光量10000mJ/cm²）し、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた。その後、両側の剥離PETフィルムを取り除いて作製した硬化物を試験片として用い、温度40℃、湿度50%RHに設定した恒温恒湿槽中に168時間静置し、試験片表面のブリードアウトと変形の有無を目視により観察し、下記基準により評価した。

◎：ブリードアウトも変形も全く認められない。

○：ブリードアウトと変形のいずれかが僅かに認められる。

△：ブリードアウトと変形がともに若干認められ、或いはいずれかが激しく認められる。

×：硬化物が粘稠な液体となった。

[0059] [表2]

		活性エネルギー線硬化性組成物										相溶性	硬化性(波長 nm)			低分子 量成分 含有率 (%)	耐久 性
		重合性光開始 剤(A)等		重合性化合物(B)						その他							
				単官能(b1)		多官能(b2)		その他(b3)									
				種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)				種類	質量(%)	365		
実施例	1	A-1	8	b1-1	10	b2-1 b2-2	25 20	b3-1	33	C-1	4	◎	○	○	△	△	△
	2	A-2	0.1	b1-2	35	b2-3 b2-4	5 30	b3-4 b3-10	15 10	C-2	4.9	◎	△	○	○	△	△
	3	A-3	0.5	b1-3	20	b2-5 b2-6	30 3.5	b3-2	40	-	-	◎	○	○	○	○	○
	4	A-4	5	b1-6	50	b2-1	15	b3-2	30	-	-	○	◎	◎	○	◎	○
	5	A-5	30	b1-8 b1-9	25 15	b2-7 b2-8	10 5	b3-3	15	-	-	○	◎	◎	○	◎	○
	6	A-6	10	b1-4	5	b2-6	20	b3-5 b3-11	20 45	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7	A-7	20	b1-2	25	b2-1	47	b3-7	5	C-2	3	○	◎	◎	◎	○	○
	8	A-8	15	b1-5 b1-9	3 27	b2-2 b2-8	5 40	-	-	C-1	10	○	◎	◎	◎	◎	◎
	9	A-9	40	b1-11	15	b2-4	10	b3-3 b3-6	25 10	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○
	10	A-10	50	b1-1	35	b2-3	5	b3-2	10	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	11	A-11	60	b1-6	10	b2-5	5	b3-4 b3-1	20 5	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12	A-12	70	b1-10	5	b2-9	20	b3-4	5	-	-	○	◎	◎	◎	◎	◎
	13	A-13	3	b1-7 b1-2	15 5	b2-10 b2-2	12 4.9	b3-6	60	C-3	0.1	◎	◎	◎	○	○	◎
	14	A-14	80	b1-1	7	b2-6	10	b3-2	3	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15	A-15	4	-	-	b2-8 b2-1	70 20	b3-1	6	-	-	○	○	○	○	○	△
	16	A-16	10	-	-	-	-	b3-8 b3-5	40 40	C-2	10	○	○	△	△	△	△
	17	A-17	8	b1-3	10	b2-4	12	b3-3	65	C-1	5	◎	◎	○	○	◎	◎
	18	A-18	2	b1-2 b1-10	45 50	-	-	b3-10	3	-	-	◎	◎	○	○	△	△
	19	A-19	9	b1-8	40	b2-5	1	b3-2	50	-	-	◎	◎	◎	◎	○	○
	20	A-1 A-6	1 2	b1-7 b1-10	30 65	b2-10	2	-	-	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	21	A-2 A-8	34 60	-	-	b2-1	3	b3-2	3	-	-	○	◎	◎	◎	○	○
	22	A-13 A-18	30 30	b1-6	15	b2-6	10	b3-3	15	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	23	A-17	3	b1-2	10	b2-8	30	b3-10	50	C-1 C-2	5 2	◎	◎	○	○	○	○
	24	A-8 A-11	3 2	b1-10	5	b2-1 b2-2	60 30	-	-	-	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0060] [表3]

		活性エネルギー線硬化性組成物										相溶性	硬化性(波長nm)			低分子 量成分 含有率 (%)	耐久 性		
		重合性光開始 剤(A)等		重合性化合物(B)						その他			365	385	405				
				単官能(b1)		多官能(b2)		その他(b3)											
				種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)									種類	質量(%)
比較例	1	D-1	5	b1-10	20	b2-8	30	b3-2	30	b3-10	10	C-1	5	◎	△	×	×	×	×
	2	D-2	10	-	-	b2-6	40	b3-5	45	C-2	5	◎	○	△	×	×	×	×	
	3	D-1	2	b1-9	20	b2-8	35	b3-3	40	-	-	◎	○	△	×	△	×		
	4	D-3	5	b1-10	20	b2-1	30	b3-5	40	C-2	5	◎	◎	△	×	×	×	×	
	5	D-3	30	b1-10	10	b2-8	40	b3-5	20	-	-	△	◎	○	△	×	×	×	
	6	D-4	5	b1-10	20	b2-1	30	b3-2	40	C-2	5	△	△	×	×	×	×	×	
	7	D-4	30	b1-10	10	b2-8	40	b3-5	20	-	-	×	△	×	×	×	×	×	
	8(*)	A-1	30	-	-	-	-	-	-	C-2	10	◎	○	△	×	×	×	×	

(*) A-1、C-2はいずれも固体であるため、比較例8の調製時に溶剤として酢酸エタールを50質量%を使用した。各評価において、塗布後に80℃で2分間乾燥して溶剤を除去してから紫外線照射を行い評価を行った。

[0061] 表2と表3の結果から明らかなように、各実施例の活性エネルギー線硬化性組成物は良好な相溶性を有するとともに、365nm、385nmと405nmのいずれの光線に対する硬化性も高く、安全性の高いUVLEDランプを用いた硬化を行っても、硬化物中の低分子量成分の含有率が極めて低く

、安全性と耐久性をともに提供できる硬化物が得られる。一方、光重合開始剤として水素引抜き型のベンゾフェノン（D-1）を用いた比較例1と、重合性アクリレート基及び分子内開裂型アクリルアセトフェノン基を有する光重合開始剤（D-2）を用いた比較例2、及びD-1とD-2を共に用いた比較例3において、光重合開始剤の組み合わせや含有量の増加により、前記3種類の波長の光線に対する硬化性のある程度調整することが可能であるが385nmと405nmの長波長光線に対する硬化性が満足できない状態である。比較例1～3で得られた硬化物は、いずれも低分子量成分の含有率が高く、硬化物の安全性も耐久性も低かった。前記の光重合開始剤（D-2）は重合性官能基としてアクリレート基を有するが、活性ラジカルの発生と同時に同モルの分解物が発生するため、その分解物が低分子量成分として硬化物中に残存し、硬化物の耐久性が低かった。更に、光重合開始剤として分子内開裂型のオリゴマー（D-3）を用いた比較例4、5は、365nmでの硬化性はみられるものの、含有量が少ない場合（比較例4）では、385nm、405nmの長波長側での硬化性が大きく低下し、一方で含有量が多い場合（比較例5）では、相溶性が低下する。前記の光重合開始剤（D-3）は、分子量1000以上の光重合開始剤であるものの分子内開裂型であるため、ラジカルの発生に伴い低分子量成分が発生する。その結果、硬化物中の低分子量成分の含有率が高く、硬化物の耐久性も低かった。光重合開始剤として水素引抜き型のポリマー（D-4）を用いた比較例6、7では、365nm、385nmと405nmのいずれの波長においても硬化性が低く、D-4の含有量を増加させた比較例7は、硬化性の改善が見られなかったに加え、硬化性組成物の相溶性が悪く、硬化物中の低分子量成分が多く残存し、硬化物の耐久性も悪かった。比較例8は、重合性光開始剤として（A-1）を含有するが、重合性化合物（B）を含有しないため、各波長の光線に対する硬化性が低く、特に得られた硬化物の耐久性が非常に低かった。以上に説明したように、これらの実施例と比較例の異なる物性は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に用いる重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）

の相互作用によるものとする。

[0062] 実施例 25～36 及び比較例 9～12（活性エネルギー線硬化性インク組成物の調製と評価）

表 4 記載の比例に準じ（固形分換算）、表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表 1 で示す重合性光開始剤（A）又は光重合開始剤（D）、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、インク組成物を調製した。調製したインク組成物を用いて、下記方法により粘度測定を行い、又顔料分散液を含有する場合の顔料分散性評価を行った。インク組成物の活性エネルギー線硬化性と得られた硬化膜の表面乾燥性を評価し、更にインクジェット印刷を行い、印刷適性としてインク吐出安定性と印刷物の鮮明度の評価を行った。これらの評価の結果を表 4 に示した。

[0063] ＜粘度測定と評価＞

インク組成物の粘度を J I S K 5 6 0 0 - 2 - 3 に準じて、コーンプレート型粘度計（東機産業（株）社製 R E 5 5 0 型粘度計）により測定した。インクジェット式印刷用のインク組成物として、粘度を下記通り 4 段階に分けて評価した。

◎：5～100 mPa・s 未満

○：100～500 mPa・s 未満

△：500～2000 mPa・s 未満

×：2000 mPa・s 以上

[0064] ＜顔料分散性評価＞

調製したインク組成物を用いて、調製直後及び 2 ヶ月静置後の顔料の凝集や沈殿状態を目視により観察し、顔料分散性を下記通り 4 段階に分けて評価した。

◎：調製直後も 2 ヶ月静置後も、顔料の凝集や沈殿は全く認められなかった。

○：調製直後には全く認められなかったが、2 ヶ月静置後、わずかに顔料の沈殿が認められた。

△：調製直後にはわずかに、2ヶ月静置後には顔料の凝集や沈殿が明瞭に認められた。

×：調製直後にも顔料の凝集や沈殿が明瞭に認められた。

[0065] 紫外線照射による印刷物の作製方法

得られたインク組成物を厚さ100 μ mのPETフィルムにバーコーター（RDS12）にて塗布し（乾燥後膜厚20 μ m）、紫外線照射（UVELDランプ：波長385nm、照度1000mW/cm²）により硬化させ、印刷物を作製した。

[0066] ＜インク組成物の硬化性評価＞

上記方法にて印刷物を作製する際、インク組成物が完全硬化（べたつかない状態）するまでの積算光量を測定し、硬化性を下記基準により評価した。

◎：1000mJ/cm²で完全硬化

○：1000～2000mJ/cm²で完全硬化

△：2000～5000mJ/cm²で完全硬化

×：完全硬化までに5000mJ/cm²以上が必要

[0067] ＜表面乾燥性評価＞

上記方法にて作製した印刷物を、室温23℃、相対湿度50%の環境に5分間静置し、印刷面に上質紙を重ね、荷重1kg/cm²の負荷を1分間かけ、紙へのインクの転写程度を、下記基準により評価した。

◎：インクが乾燥し、紙への転写が全くなかった。

○：インクが乾燥し、紙への転写がわずかにあった。

△：インクがほぼ乾燥し、紙への転写があった。

×：インクが殆ど乾燥せず、紙への転写が多かった。

[0068] インクジェット印刷と印刷適性評価

調製したインク組成物を市販のインクジェットプリンター（富士フィルム社製 Luxe i Jet UV350GTW）に充填し、コート紙を用いて、ベタ画像を印刷し、インクの印刷適正を以下の方法にて評価した。

[0069] ＜吐出安定性評価＞

得られた印刷物の印刷状態を目視で観察し、下記基準により評価した。

◎：ノズル抜けなく、良好に印刷されている。

○：わずかにノズル抜けがある。

△：広い範囲にてノズル抜けがある。

×：不吐出がある。

[0070] <鮮明度評価>

顔料を配合したインク組成物から得られた印刷物の画像鮮明度を目視で観察し、下記基準により評価した。

◎：インクにじみが全く見られなく、画像が鮮明であった。

○：インクにじみが殆どなく、画像が良好であった。

△：インクにじみが若干見られた。

×：インクにじみが著しくみられた。

[0071]

[表4]

		インク組成物				粘度	顔料分散性	硬化性	表面乾燥性	吐出安定性	鮮明度
		硬化性組成物 or 光開始剤		その他							
		種類	質量(%)	種類	質量(%)						
実施例	25	実施例4	99	C-4	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	26	実施例6	65	b3-2	30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				C-5	5						
	27	実施例9	40	b3-2	10	◎	-	◎	◎	◎	-
				b3-10	50						
	28	実施例21	5	b1-9	20	◎	○	◎	◎	◎	○
				b2-8	10						
				b3-3	55						
				C-4	10						
	29	実施例7	100	-	-	◎	-	○	◎	◎	-
	30	実施例8	10	b1-3	10	◎	-	◎	◎	◎	-
		実施例16	50	b3-2	30						
	31	A-12	20	b1-10	20	◎	◎	◎	○	◎	○
				b2-7	38						
				b3-7	20						
				C-5	2						
	32	A-13	5	b3-2	50	◎	◎	○	○	◎	○
				b3-10	42						
				C-6	3						
	33	A-16	2	b1-11	20	◎	-	○	◎	◎	-
				b2-6	20						
				b3-3	30						
				b3-5	28						
	34	実施例9	40	b3-8	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			b3-10	25							
			C-2	1							
			C-4	4							
35	実施例12	25	b3-9	30	◎	-	○	◎	◎	-	
			b3-11	42							
			C-7	3							
36	実施例12	30	b3-6	60	○	◎	○	◎	◎	◎	
	A-11	5	C-5	5							
比較例	9	比較例4	80	b3-6	20	○	-	×	×	○	-
				b3-3	20						
	10	比較例2	60	b3-10	15	△	×	○	△	×	×
				C-5	5						
	11	比較例5	40	b2-1	30	△	-	△	×	×	-
				b3-6	30						
	12	比較例7	40	b2-8	10	×	×	△	×	×	×
			b3-1	45							
			C-4	5							

[0072] 本発明の活性エネルギー線硬化性インク組成物は、インクジェット印刷やオフセット印刷、スクリーン印刷、フレキシブル印刷等種々な印刷方法に応じて粘度を任意に調整することができる。表4の結果から明らかなように、インクジェット印刷用のインク組成物として液粘度を低く調整することができ、又顔料が配合された場合、高い顔料分散性を有する。このような結果が得られる理由は、実施例に含有する重合性光開始剤（A）と重合性化合物（

B) との相溶性が極めてよく、低粘度の単官能性不飽和化合物 (b 1) 又は (b 3) から高粘度の多官能性不飽和化合物 (b 2) 又は (b 3) まで組み合わせやすいためである。又、重合性光開始剤 (A) と重合性化合物 (B) の組み合わせにより、実施例のインク組成物は高い硬化性を有し、得られる硬化膜中の低分子量成分が少ないため、硬化膜の表面乾燥性がよく、インクジェット用インク組成物としての印刷適性であるインクの吐出安定性と印刷物の鮮明性が良好であった。一方、比較例のインク組成物は、いずれも粘度、顔料分散性、硬化性、表面乾燥性、吐出安定性のいずれか 1 つ以上が不十分であり、インクジェット印刷適性が満足できなかった。

[0073] 実施例 37～45 と比較例 13～15 (活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物の調製と評価)

表 5 記載の比例に準じ (固形分換算)、表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表 1 で示す重合性光開始剤 (A) 又は光重合開始剤 (D)、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、三次元造形用インク組成物を調製した。三次元造形用インク組成物を用いて、下記方法にて三次元造形物を作製し、造形時の硬化収縮率を評価し、又得られた硬化物の強度、耐熱性、耐水性、造形精度を評価した。これらの評価結果を表 5 に示す。

[0074] <強度評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ 75 μm の重剥離 PET フィルム (東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E7001) を密着させ、厚さ 1 mm、内部が JIS K6251 に準拠した 2 号ダンベル型に打ち抜いたスペーサーを設置し、スペーサーの内側に各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、更にその上に厚さ 50 μm の軽剥離 PET フィルム (東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E7002) を重ね、紫外線を両面より照射 (UVLED ランプ: 波長 365 nm、照度 10 mW/cm²、積算光量 5000 mJ/cm²) し、三次元造形用インク組成物を硬化させた。その後、両側の剥離 PET フィルムを取り除いて、実施例用の硬化物及び比較例用の硬化物の試験片を得た。JIS K7161 に従っ

て、卓上形精密万能試験機（株式会社島津製作所製 オートグラフ A G S - X）を用い、25℃の温度環境下にて、引張速度10mm/分、チャック間距離50mmの条件で引張強度を測定し、以下に示す基準により強度の評価を行った。

◎：引張強度 40MPa以上

○：引張強度 30MPa以上、40MPa未満

△：引張強度 20MPa以上30MPa未満

×：引張強度 20MPa未満

[0075] <耐硬化収縮性評価>

硬化収縮率はJIS K5600 2-4に従って、下記計算式（1）に示すように三次元造形用インク組成物の硬化前後の密度変化によって求めた。三次元造形用インク組成物の硬化前後の密度に関しては、電子比重計（アルファーマラージュ株式会社製のMDS-300）により、JIS K7112に従って測定した。硬化物は前記引張試験用の試験片と同様に作製した。得られた硬化収縮率から以下の評価を行った。

$$(\text{硬化収縮率}) = (D_s - D_i) / D_i \times 100 \quad \cdots \text{計算式 (1)}$$

（式中、 D_s は三次元造形用インク組成物の硬化後の密度であり、 D_i は三次元造形用インク組成物の硬化前の密度である。）

◎：硬化収縮率 6%未満

○：硬化収縮率 6%以上7%未満

△：硬化収縮率 7%以上8%未満

×：硬化収縮率 8%以上

[0076] <耐熱性評価>

前記引張試験用の試験片と同様に硬化物を作製し、示差走査熱量計（株式会社島津製作所製のDSC-60plus）により硬化物のガラス転移温度（ T_g ）を測定した。硬化物のガラス転移温度（ T_g ）の測定値から耐熱性について、下記基準により評価した。

◎：硬化物 T_g 60℃以上

○：硬化物T_g 40℃以上60℃未満

×：硬化物T_g 40℃未満

[0077] <耐水性評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ75μmの重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ10mm、内部が10cm×1cmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に1mm厚分の各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填し、60℃で30秒間保温することで表面を平滑にした後、紫外線を照射（UVLEDランプ：波長365nm、照度10mW/cm²、積算光量5000mJ/cm²）し、三次元造形用インク組成物を硬化させることで長さ10cm×巾1cm×厚さ1mmの硬化物を得た。得られた硬化物について、製造直後の重量を測定した後、100mlの水の入ったビーカーに浸漬し、1日後に浸漬後の重量を測定した。製造直後の重量と浸漬後の重量を下記式に代入して吸水率を測定し、以下に示す基準により耐水性の評価を行った。

吸水率（％）＝（1日浸漬後の重量－製造直後の重量）／製造直後の重量
×100％

◎：吸水率が2％未満

○：吸水率が2％以上、2.5％未満

△：吸水率が2.5％以上、3％未満

×：吸水率が3％以上

[0078] <造形精度評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ75μmの重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ10mm、内部が10mm×10mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に1mm厚分の各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、60℃で30秒間保温することで表面を平滑にした後、紫外線を照射（UVLEDランプ：波長365nm、照度10mW/cm²、積算光量1000mJ/cm²）し、三次元造形用インク組成物を硬化させた。その

後、三次元造形用インク組成物を各々1 mm厚で充填、硬化を計10回繰り返して、10×10×10 mmの硬化物を得た。得られた硬化物の高さについて測定した。又、得られた硬化物の側面を目視観察した。これらの結果を組み合わせて、以下の基準により造形精度を評価した。

◎：高さ10 mm±0.1 mm未満、かつ、側面に凹凸がない。

○：高さ10 mm±0.1 mm以上 ±0.2 mm未満、又は、側面に僅かな凹凸がある。

△：高さ10 mm±0.2 mm以上 ±0.3 mm未満、又は、側面に若干凹凸がある。

×：高さ10 mm±0.3 mm以上、又は、側面に明らかな凹凸がある。

[0079] [表5]

		三次元造形用インク組成物				耐硬化 収縮性	耐熱性	耐水性	強度	造形 精度
		硬化性組成物 or 光開始剤		その他						
		種類	質量(%)	種類	質量(%)					
実施例	37	実施例5	70	b1-6	25	◎	◎	◎	◎	○
				c-4	5					
	38	実施例1	40	b2-2	20	◎	◎	◎	◎	◎
		実施例11	40							
	39	実施例22	50	b2-4	10	◎	◎	◎	○	◎
				b3-5	40					
	40	実施例14	100	-	-	◎	◎	◎	○	◎
	41	実施例23	40	b3-4	55	◎	○	◎	◎	○
		A-11	5							
	42	A-7	30	b2-7	40	◎	◎	◎	◎	○
				b3-2	30					
	43	実施例10	20	b2-6	30	◎	◎	◎	○	◎
				b3-2	20					
				b3-4	30					
	44	A-13	3	b1-7	20	◎	◎	○	○	◎
			b3-3	40						
	A-8	2	b2-4	10						
			b2-8	25						
45	A-18	50	b1-6	5	○	◎	○	◎	○	
			b2-1	30						
			b3-6	15						
比較例	13	比較例3	20	b2-1	40	×	×	×	△	×
				b3-5	40					
	14	比較例4	100	-	-	×	○	×	△	×
15	比較例5	80	b3-5	20	×	×	×	×	×	

[0080] 表5の結果から明らかなように、実施例の三次元造形用インク組成物を用いた三次元光造形は、重合性光開始剤（A）も重合性化合物（B）も重合性

を有するため、十分な強度、耐水性と耐熱性を有する造形物を得られると同時に、硬化時の収縮を低く制御することができ、高精度の造形物を得ることができる。又、前述したように、実施例で得られた造形物中の低分子量成分の含有率が低く、造形物の強度と耐水性、耐熱性が高い特徴がある。このような良好な特性を有する造形物は、比較例の組成物から得られなかった。

[0081] 実施例 4 6 ～ 5 1 と比較例 1 6 ～ 1 8（活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物の調製と評価）

表 6 記載の比例に準じ（固形分換算）、表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表 1 に示す重合性光開始剤（A）又は光重合開始剤（D）、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、爪化粧料組成物を調製した。爪化粧料組成物の硬化性、ナイロン基材に対する密着性、得られる硬化膜の表面硬度と表面光沢性を評価し、結果を表 6 に示す。

[0082] ＜爪化粧料の硬化性評価＞

実施例と比較例で調製した活性エネルギー線硬化性爪化粧料用組成物をナイロン 6 のテストピース（「SHT-N 6（NC）」東レプラスチック精工株式会社製）上にセパレーターを用い、膜厚が 100 μ m となるように塗布し、その後、ジェルネイル専用 UVLED ランプ（ビューティーネイラー製、波長 405 nm、48 W）により紫外線照射を行い、硬化後に表面をティッシュペーパーにて拭き取りを行い、硬化膜を作製した。硬化膜の表面に触れた際のタックがなくなる時間を 4 段階に分けて評価した。タックがなくなるまでに必要の時間が短い程、硬化性が高い。

◎：1 分未満でタックがなくなる。

○：1 分以上、3 分未満でタックがなくなる。

△：3 分以上、10 分未満でタックがなくなる。

×：10 分以上でもタックがなくなる。

[0083] ＜密着性（ナイロン基材）評価＞

得られた各実施例、比較例の光硬化性爪化粧料用組成物を用いて、上記同様にナイロン 6 のテストピース上に塗布し、3 分間の光照射により硬化膜を

作製した。得られた硬化膜を用いて、J I S K 5600に準拠し、カッターナイフで1mm四方の碁盤目を100個作製し、市販のセロハンテープを貼りあわせた後に剥離した際のテストピース上に残った碁盤目の個数を4段階に分けて評価した結果を表6に示した。テストピース上に残る碁盤目の個数が多い程、密着性が高い。

◎：残存した碁盤目の個数が100個である。

○：残存した碁盤目の個数が90～99個である。

△：残存した碁盤目の個数が60～89個である。

×：残存した碁盤目の個数が60個未満である。

[0084] <硬化膜の表面硬度評価>

密着性評価で得られた各実施例、比較例の硬化膜を用い、膜の表面を硬度HBの鉛筆で750gの荷重を45°の角度で押し当てて引き、剥離の発生有無と引っかき傷の有無を目視により確認し、3段階に分けて評価し、結果を表6に示した。傷や剥離の発生が少ない程、表面硬度が高い。

○：傷も剥離も発生しなかった。表面硬度は鉛筆硬度HB以上を有する。

△：剥離は発生しなかったが、傷が発生した。

×：剥離が発生した。

[0085] <表面光沢性評価>

密着性評価で得られた各実施例、比較例の硬化膜を用い、膜の表面の光沢を目視により観察し、下記基準により評価した。

○：光沢がある。

△：光の反射は確認できるが、曇りがみられる。

×：光の反射が確認できず、光沢がない。

[0086]

[表6]

		爪化粧料組成物				硬化性	密着性	表面 硬度	表面光 沢性
		硬化性組成物 or 光開始剤		そ の 他					
		種類	質量(%)	種類	質量(%)				
実施例	46	実施例8	100	-	-	◎	◎	○	○
	47	実施例2	80	b3-6	13	○	◎	○	○
		実施例6	5	C-2	2				
	48	実施例24	10	b2-6	40	○	◎	○	○
				b3-5	50				
	49	実施例17	70	b2-2	30	○	◎	○	○
	50	A-6	8	b1-10	20	◎	◎	○	○
		A-14	2	b2-4	20				
				b3-2	50				
	51	A-17	20	b1-6	25	◎	◎	◎	◎
b2-2				30					
b3-4				25					
比較例	16	D-2	5	b2-1	40	×	△	△	×
				b3-2	55				
	17	比較例5	20	b2-1	25	×	○	△	×
				b3-1	55				
	18	比較例6	50	b3-2	50	×	×	×	×

[0087] 表6の結果から明らかなように、市販のジェルネイル専用UVランプに対して、実施例の活性エネルギー線硬化性爪化粧料用組成物は優れる硬化性を有しながら、ナイロン基材（タンパク質主成分である爪と同様に多数のアミド結合を有する材料）に対する密着性が高かった。この結果から、本発明の活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物は爪に直接塗布するベースジェル用ジェルネイルとして好適に使用できることが分かる。又、得られた硬化膜中の低分子量成分の含有率は低いため、硬化膜の表面硬度も表面光沢性も良好であって、トップコート用ジェルネイルとしても好適に使用することができる。一方、比較例の活性エネルギー線硬化性爪化粧料用組成物は硬化性が低く、硬化膜中の低分子量成分が多いため、硬化膜の表面硬度と表面光沢性が低かった。

[0088] 実施例52～59と比較例19～21（活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物の調製と評価）

表7記載の比例に準じ（固形分換算）、表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表1示す重合性光開始剤（A）又は光重合開始剤（D）、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、粘着剤組成物を調製した。

粘着剤組成物を用いて、下記方法により粘着シートを作製し、粘着剤組成物の硬化性、各種基材に対する密着性及び、得られた粘着シートの透明性、粘着力、耐汚染性（リワーク性）、耐久性と耐光黄変性を評価し、結果を表7に示した。

[0089] <粘着剤の硬化性評価>

平に設置したガラス板上に厚さ75 μm の重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ1mm、内部が60mm×100mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に調製した実施例、比較例の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を充填した後、更にその上に厚さ50 μm の軽剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7002）を重ね、波長385nm、出力100mW/cm²のUVLEDランプにより積算光量が3000mJ/cm²となるように照射を行い、粘着剤組成物を硬化させた。その後、両側の剥離PETフィルムを取り除いて得られた硬化物に触れて硬化性を3段階に分けて評価した。

○：形状を保てる硬化物が得られ、硬化物に触れた際にタックは見られるが、液状の未硬化物の付着がない状態である。

△：形状を保てる硬化物が得られ、硬化物に触れた際にタックは見られるが、液状の未硬化物の付着がある状態である。

×：硬化が不十分で、形状を保てる硬化物が得られず、液状の残留物の付着が多量にみられる状態である。

[0090] <粘着剤シート作製と密着性評価>

上記にて調製した活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を下記に示す板状又はフィルム状の各種基材（基板）上に塗工し、軽剥離セパレーター（シリコンコートPETフィルム）で気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機（Royal Sovereign製RSL-382S）を用いて、粘着層が厚さ50 μm になるように貼り合わせ、紫外線を照射（UVLEDランプ：波長385nm、照度1000mW/cm²、積算光量2000

mJ/cm²)した。その後、軽剥離セパレーターを剥がして、粘着層と基材からなる粘着シートを得た。得られた粘着シートを用い、JIS K 5600に準拠して、1mm角のマスを100個作製し、セロハンテープを貼り付け、一気に剥がした時に基材側に粘着層が残ったマス目の数を数えて、下記基準により密着性を評価した。

基材（基板）

PET：東洋紡株式会社製E5100（コロナ処理面）

PMMA：クラレ製コモグラスP

PC：タキロンシーアイ性PC1600

PVC：積水化成成品工業製エスピロンプレートI-500

ガラス（GL）：コーニング製イーグルXG

評価基準

◎：100個で剥離なし

○：95～99個で剥離なし

△：70～94個で剥離なし

×：0～69個で剥離なし

[0091] <粘着力評価>

前記同様に粘着シートを作製し、温度23℃、相対湿度50%の条件下、粘着層を易接着PETフィルム（東洋紡製コスモシャインA4160）易接着面に転写し、重さ2kgの圧着ローラーを用いて2往復することにより加圧貼付し、同雰囲気下で30分間放置した。その後、引っ張り試験機（装置名：テンシロンRTA-100 ORIENTEC社製）を用いて、JIS Z0237に準じて剥離速度300mm/分にて180°剥離強度（N/25mm）を測定し、下記基準により評価した。

◎：20（N/25mm）以上

○：10（N/25mm）以上、20（N/25mm）未満

△：5（N/25mm）以上、10（N/25mm）未満

×：5（N/25mm）未満

[0092] <粘着シートの透明性評価>

ヘイズメーター（日本電色工業社製、NDH-2000）を用いて、JIS K 7105に準拠し、ガラス基板の全光線透過率を測定した。前記同様にガラス基板の粘着シートを作製し、温度23℃、相対湿度50%の条件下、ガラス基板に粘着層を転写し、ガラス基板と粘着層の全光線透過率を測定した。その後、ガラス板の透過率を差し引き、粘着層自体の透過率を算出し、透明性を下記通り4段階分けて評価した。

◎：透過率は90%以上

○：透過率は85%以上、かつ90%未満

△：透過率は50%以上、かつ85%未満

×：透過率は50%未満

[0093] <耐汚染性（リワーク性）評価>

前記の粘着力の測定と同様に粘着シートを作製し、80℃、24時間放置した後、粘着シートを剥がした後の基材フィルム表面の汚染（粘着層（糊）の残り状態）を目視によって観察し、下記基準により評価した。

◎：汚染なし（糊残りが無い）。

○：ごく僅かに汚染がある。

△：僅かに汚染がある。

×：汚染がある（糊残りが残る）。

[0094] <耐光黄変性評価>

前記同様にガラス基板の粘着シートを作製し、キセノンフェードメーター（SC-700-WA：スガ試験機社製）にセットし、70mW/cm²の強度の紫外線を、120時間照射した後、粘着シート上の粘着層の変色を目視によって観察し、下記基準により評価した。

◎：黄変が目視で全く確認できない。

○：黄変が目視でごく僅かに確認できる。

△：黄変が目視で確認できる。

×：明らかな黄変が目視で確認できる。

[0095] ＜耐久性評価＞

前記同様にガラス基板の粘着シートを作製し、温度 85℃、相対湿度 85% の条件下で 100 時間保持した後、粘着層の浮きや剥がれ、気泡、白濁の発生有無を目視によって観察、下記基準により評価した。

◎：透明で、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

×：曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。

[0096] [表7]

		粘着剤組成物				硬化性	透明性	密着性					粘着力				耐汚染性			耐光黄変性	耐久性
		硬化性組成物 or 光開始剤		その他				PET	PMMA	PC	PVC	GL	PET	PMMA	PC	GL	PET	PC	GL		
		種類	質量 (%)	種類	質量 (%)																
実施例	52	実施例5	50	b2-4	15	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
				b3-4	35																
	53	実施例7	20	b1-1	5	○	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-2	35																
				b3-6	40																
	54	実施例8	10	b3-10	10	○	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
		実施例20	80																		
	55	実施21	10	b1-7	20	○	◎	◎		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b3-3	40																
		A-7	5	b2-1	15																
				b2-2	10																
	56	実施例15	40	b1-3	20	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		A-16	5	b2-1	20																
				b2-4	15																
57	A-17	5	b2-4	40	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	
			b3-3	55																	
58	A-8	1	b1-2	20	○	○	◎	○	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	◎	
			b2-1	30																	
			b2-4	9																	
			b3-3	40																	
59	A-6	10	b1-8	50	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	
	A-18	2	b2-2	38																	
比較例	19	比較例2	70	b3-3	20	△	○	△	×	△	×	×	△	×	△	×	×	×	△	×	
				b3-10	10																
	20	比較例5	40	b3-1	40	△	△	×	×	△	×	×	×	×	△	×	×	×	×	×	
		D-2	5	b2-1	15																
21	D-4	30	b1-10	45	×	×	△	×	×	×	×	△	×	×	×	×	×	×	×		
			b3-10	25																	

[0097] 表7の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性粘着剤用組成物は高い硬化性を有し、それを硬化して得られる粘着シートは透明性が高く、各種材料に対する密着性も粘着性（粘着力）も良好であった。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物から得られる硬化物（粘着シート）は、低分子量成分の含有率は低いため、硬化物を基板から剥離された際の耐糊残り性も、硬化物の耐黄変性と耐久性も良好であった。一方、比較例の組成物において、硬化性が低く、十分な硬化が進行していないため、

材料に対する密着性と粘着性はともに低く、残存する未硬化成分又は紫外線照射により発生した分解物等の低分子量成分が硬化物中に多く含有したため、硬化物の耐汚染性、耐黄変性と耐久性もともに低いことが分かった。

[0098] 実施例 60～64 と比較例 22～24（活性エネルギー線硬化性接着剤組成物の調製と評価）

表 8 記載の比例に準じ（固形分換算）、表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表 1 に示す重合性光開始剤（A）又は光重合開始剤（D）、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、接着剤組成物を調製した。接着剤組成物を用いて、下記方法により接着した積層フィルムを作製し、接着剤組成物の硬化性、各種基材に対する接着力及び、得られた積層フィルムの耐久性を評価し、結果を表 8 に示した。

[0099] ＜接着剤組成物の硬化性評価＞

水平に設置したガラス板上に PET フィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E5100）をコロナ処理面が表面に来るように密着させ、実施例、比較例の活性エネルギー線硬化性接着剤組成物をバーコーター No. 12 にて厚さ 20 μm に塗工し、厚さ 50 μm の軽剥離 PET フィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E7002）を重ね、波長 365 nm、出力 50 mW / cm^2 の UVLED ランプにより紫外線照射を行い、接着剤組成物を硬化させた。その後、剥離 PET フィルムを取り除いて、硬化膜表面のタックの有無を確認し、タックが消失するまでの必要な積算光量により硬化性を下記基準により評価した。

◎：積算光量 1000 mJ / cm^2 未満でタックが消失した。

○：積算光量 1000 mJ / cm^2 以上且つ 2000 mJ / cm^2 未満でタックが消失した。

△：積算光量 2000 mJ / cm^2 以上且つ 5000 mJ / cm^2 未満でタックが消失した。

×：積算光量 5000 mJ / cm^2 以上でもタックが残留した。

[0100] ＜積層フィルム作製と接着力評価＞

上記にて調製した活性エネルギー線硬化性接着剤組成物を下記に示す板状又はフィルム状の各種基材（基板）上に塗工し、東洋紡株式会社製E5100（コロナ処理面）で気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機（Royal Sovereign製RSL-382S）を用いて、接着層が厚さ20 μ mになるように貼り合わせ、紫外線を照射（波長365nm、のUVLEDランプ出力50mW/cm²、積算光量：5000mJ/cm²）し、積層フィルムを作製した。その後、引っ張り試験機（装置名：テンシロンRTA-100 ORIENTEC社製）を用いて、JIS Z0237に準じて剥離速度300mm/分にて180°剥離強度（N/25mm）を測定し、下記基準により接着力を評価した。

基材（基板）

PET（未）：東洋紡株式会社製E5100（未処理面）

PMMA：クラレ製コモグラスP

PC：タキロンシーアイ製PC1600

評価基準

◎：20（N/25mm）以上

○：10（N/25mm）以上、20（N/25mm）未満

△：5（N/25mm）以上、10（N/25mm）未満

×：5（N/25mm）未満

[0101] <積層フィルムの耐久性評価>

前記の接着力評価と同様に東洋紡株式会社製E5100（コロナ処理面）/PET積層フィルムを作製し、温度85℃、相対湿度85%の条件下で100時間保持した後、接着層の浮きや剥がれ、気泡、白濁の発生有無を目視によって観察し、下記基準により耐久性を評価した。

◎：透明で、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

○：ごく僅かな曇りがあるが、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

△：僅かな曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。

×：極度な曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。

[0102] [表8]

		接着剤組成物				硬化性	接着力			耐久性
		硬化性組成物 or 光開始剤		その他			PET (未)	PMMA	PC	
		種類	質量(%)	種類	質量(%)					
実施例	60	実施例1	100	-	-	○	○	◎	○	○
	61	実施例3	20	b2-1	30	○	○	○	○	◎
		A-11	10	b3-7	40					
	62	実施例5	60	b3-6	20	◎	◎	◎	○	◎
				C-1	20					
	63	実施例13	40	b1-10	5	◎	○	○	◎	◎
				b3-5	20					
		実施例14	20	b2-1	10					
				C-6	5					
	64	実施例16	50	b1-4	10	○	○	○	○	○
				b3-8	30					
				b3-10	10					
比較例	22	比較例5	40	b2-1	10	△	△	×	△	△
				b3-1	30					
				b3-6	20					
	23	比較例6	50	b3-3	30	×	×	×	×	×
				b3-8	20					
	24	D-2	5	b3-3	70	×	×	×	×	×
				b3-5	10					
				b3-11	15					

[0103] 表8の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性接着剤用組成物は高い硬化性を有し、それを硬化して得られる積層フィルムは、各種材料に対する接着力が高く良好であった。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤組成物から得られる硬化物（積層フィルムの接着層）は、低分子量成分の含有率が低いため、耐久性も良好であり、接着剤や封止材に適した特性を示した。一方、比較例の組成物は、硬化性が低く、硬化が十分に進行していないため、基材に対する接着力が低く、未硬化成分又は紫外線照射により発生した分解物等の低分子量成分が硬化物中に多く残存したため、接着層の耐久性も低かった。

[0104] 実施例65～67と比較例25、26（活性エネルギー線硬化性コート剤組成物の調製と評価）

表9記載の比例に準じ（固形分換算）、表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表1に示す重合性光開始剤（A）又は光重合開始剤（D）、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、コート剤組成物を調製した。コート剤組成物を用いて、下記方法によりコート層を作製し、コート剤

組成物の硬化性及び、得られたコート層の密着性、耐屈曲性、耐薬品性、耐傷性、自己修復性、耐久性を評価し、結果を表9に示した。

[0105] <コート剤組成物の硬化性評価>

平に設置したガラス板上にPETフィルム（東洋紡株式会社製E5100）をコロナ処理面が表面に来るように密着させ、実施例、比較例の活性エネルギー線硬化性コート剤組成物をバーコーターNo. 6にて厚さ10 μ mに塗工し、窒素雰囲気下、メタルハライドランプによる紫外線照射（装置：アイグラフィックス製、インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製MO4-L41、紫外線照度500mW/cm²）を行い、コート剤組成物を硬化させた。その後、硬化膜表面のタックの有無を確認し、タックが消失するまでの必要な積算光量により硬化性を下記とおり評価した。

◎：積算光量1000mJ/cm²未満でタックが消失した。

○：積算光量1000mJ/cm²以上且つ2000mJ/cm²未満でタックが消失した。

△：積算光量2000mJ/cm²以上且つ5000mJ/cm²未満でタックが消失した。

×：積算光量5000mJ/cm²以上でもタックが残留した。

[0106] <コート層作製と密着性評価>

上記にて調製した活性エネルギー線硬化性コート剤組成物を水平に設置したガラス板上にPETフィルム（東洋紡株式会社製E5100）をコロナ処理面が表面に来るように密着させ、実施例、比較例の活性エネルギー線硬化性コート剤組成物をバーコーターNo. 12にて厚さ20 μ mに塗工し、窒素雰囲気下、波長365nmのUVLEDランプにより照度500mW/cm²、積算光量5000mJ/cm²の紫外線照射を行い、PETフィルム上にコート層を作製した。その後、得られたコート層を用い、JISK5600に準拠して、1mm角のマスキを100個作製し、セロハンテープを貼り付け、一気に剥がした時に基材側に粘着層が残ったマスキの数を数えて、

下記基準により密着性を評価した。

◎：１００個で剥離なし

○：９５～９９個で剥離なし

△：７０～９４個で剥離なし

×：０～６９個で剥離なし

[0107] ＜コート層の耐屈曲性評価＞

前記の密着性評価と同様に作製したＰＥＴフィルムとコート層からなる積層体を作製し、ＪＩＳ Ｋ ５ ６ ０ ０に記載の円筒形マンドレル法に準じ、コート層が外側になるようにマンドレル（１０ｍｍφ）に接触させ屈曲させた後、コート層の割れの有無を目視にて観察し、下記基準により耐屈曲性を評価した。

◎：まったく割れが見られなかった。

○：折り曲げ部が一部白化した。

△：折り曲げ部において一部割れが見られた。

×：折り曲げ部において割れが見られた。

[0108] ＜コート層の耐薬品性評価＞

前記の密着性評価と同様にＰＥＴフィルム上にコート層を作製し、コート層表面にオレイン酸を直径１ｃｍ程度となるように塗布し、２３℃にて１時間保持後、中性洗剤にて洗い流し、表面の状態を観察し、下記基準により耐薬品性を評価した。

◎：オレイン酸の跡はまったく見られなかった。

○：オレイン酸を塗布した部分にごく薄く白化した跡がわずかに見られる。

△：オレイン酸を塗布した部分が白化し、表面に膨潤がみられる。

×：オレイン酸を塗布した部分がべたつき、表面剥離がみられる。

[0109] ＜コート層の耐傷性評価＞

前記の密着性評価と同様にＰＥＴフィルム上にコート層を作製し、コート層表面を室温２３℃、湿度５０％の条件下、＃００００のスチールウールを

加重 100 g にて 10 往復し、コート層表面を目視にて観察し、下記基準により耐傷性を評価した。

◎：コート層の剥離や傷の発生は認められない。

○：コート層の一部にわずかな細い傷が認められる。

△：コート層全体に筋上の傷が認められる。

×：コート層の剥離が認められる。

[0110] <コート層の自己修復性評価>

前記の密着性評価と同様に P E T フィルム上にコート層を作製し、コート層表面を室温 23℃、湿度 50% の条件下、真鍮ブラシにより 100 g の荷重をかけて 10 往復擦ったときの表面状態を目視にて観察し、下記基準により自己修復性を評価した。

◎：傷が 30 分以内に復元する。または傷がつかない。

○：30 分後に傷が認められるが、24 時間後に復元または、60℃にて 8 時間保持することにより復元する。

×：24 時間後に傷が認められ、60℃にて 8 時間保持しても傷が復元しない。

[0111] <コート層の耐久性評価>

前記の密着性評価と同様に P E T フィルム上にコート層を作製し、温度 85℃、相対湿度 85% の条件下で 100 時間保持した後、接着層の浮きや剥がれ、気泡、白濁の発生有無を目視によって観察し、下記基準により耐久性を評価した。

◎：透明で、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

○：ごく僅かな曇りがあるが、浮きや剥がれも気泡も発生しない。

×：曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。

[0112]

[表9]

		コーティング組成物				硬化性	密着性	耐屈曲性	耐薬品性	耐腐性	自己修復性	耐久性
		硬化性組成物 or 開始剤		その他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
実施例	65	実施例7	40	b2-7	25	◎	○	◎	○	○	◎	◎
		実施例10	30	C-6	5							
	66	実施例21	15	b1-2	35	○	◎	◎	○	◎	○	○
				b2-9	25							
				b3-11	25							
	67	A-11	20	b1-1	30	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
				b2-5	20							
				b3-2	30							
比較例	25	比較例7	50	b3-5	20	△	△	×	×	△	×	×
				b2-9	30							
	26	D-1	20	b2-5	20	△	△	△	×	×	×	×
				b3-2	30							
				b3-11	30							

[0113] 表9の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性コート剤用組成物は高い硬化性を有し、それを硬化して得られるコート層は、良好な密着性を示し、又耐屈曲性と耐傷性を有する。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性コート剤組成物から得られる硬化物（コート層）は、低分子量成分の含有率が低いため、耐久性も良好であり、車両用や屋内外でのコート剤向けに優れた特性を示した。更に自己修復性も示し、自己修復塗料への応用も期待でき、又耐薬品性にも優れることから加飾向けのコート層としても使用できる結果であった。一方、比較例の組成物は、硬化性が低く、十分な硬化が進行していないため、基材に対する密着性が低く、耐屈曲性や耐傷性が不十分であり、自己修復性も示さなかった。さらに未硬化成分又は紫外線照射により発生した分解物等の低分子量成分が硬化物中に多く残存したため、コート層の耐久性も低かった。

[0114] 実施例68～70と比較例27、28（活性エネルギー線硬化性歯科用組成物の調製と評価）

表10記載の比例に準じ（固形分換算）、表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、表1に示す重合性光開始剤（A）又は光重合開始剤（D）、その他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、活性エネルギー線硬化性歯科用組成物を調製した。目視により歯科用組成物の溶解性又は分散性（不溶性無機系フィラーや顔料等を配合する場合）を観察し、保存安定性を評

価し、それらの結果を表 10 に示す。又、歯科用組成物を用いて、下記方法により歯科用材料を作製し、歯科用組成物の硬化性、得られた歯科用材料の表面平滑性、硬度、接着強度を評価し、結果を表 10 に示す。

<溶解性（分散性）>

◎：得られた組成物は均一かつ透明なものであった。

○：得られた組成物は均一であって、半透明なものであった。

△：得られた組成物は白濁し、均一性を判断し難いものであった。

×：得られた組成物は完全に混ざらないものであった。

[0115] <保存安定性>

実施例 68～70 で得られた活性エネルギー線硬化性歯科用組成物及び比較例 27 と 28 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物を遮光性スクリー管に入れ、蓋を閉め、40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件で保管した。保管後の組成物の溶解または分散状態を確認し、保存安定性を評価した。

○：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件は共に保管後の状態変化がなかった。

△：40℃で1ヶ月又は80℃で2週間の何れか一条件において保管後の状態変化が確認された。

×：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件は共に保管後の状態変化が確認された。

[0116] <硬化性>

実施例 68～70 で得られた活性エネルギー線硬化性歯科用組成物及び比較例 27 と 28 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物を用い、中心に直径 6 mm の孔を有するポリテトラフルオロエチレン製のモールド（20 mm × 20 mm × 10 mm）に組成物を充填し、ポリプロピレンフィルムで圧接し、歯科用光照射器（トクソーパワーライト、トクヤマデンタル社製、光出力密度 700 mW/cm²、照射面における光強度 640~650 mW/cm²、光源はハロゲンランプ、照射口径 8 mm）をポリプロピレンフィル

ムに密着して30秒間照射し、ポリプロピレンフィルムを剥がして硬化体手で触って、べたつき、未硬化成分の有無を確認した。

◎：べたつきが全くない（完全硬化）。

○：若干のべたつきがあるが、表面に指の跡が残らない（ほぼ完全硬化、未硬化成分の拭き取りは不要である）。

△：べとつきがあり、表面に指の跡が残る（不完全硬化、未硬化成分の拭き取りが必要である）。

×：べとつきがひどく、表面に指が貼りつく（未硬化成分が多く残存し、硬化膜として使用できない）。

[0117] ＜表面平滑性＞

前記硬化性評価で得られた硬化物の表面を目視にて観察し、平滑性や光沢性を確認した。

◎：表面が平滑で、光沢がある。

○：表面がほぼ平滑で、うっすらと曇りまたは僅かな凹凸が見られる。

△：表面が全体的に曇っており、凹凸や粒状なものが多少確認される。

×：表面が全体的に曇って、粒状なものに覆われている。

[0118] ＜硬度＞

前記硬化性評価で得られた硬化体の表面をバフ研磨したものを用い、松沢精機製微小硬度計で10g、20秒荷重でヌープ硬度を測定した。なお、測定温度は23℃であった。

◎：ヌープ硬度は200KHN以上（永久歯エナメル質相当）。

○：ヌープ硬度は70KHN以上、200KHN未満（象牙質相当）。

△：ヌープ硬度は70KHN未満。

×：硬化しなかったため、測定はできなかった。

[0119] ＜接着強度（象牙質接着力）＞

牛下額前歯を注水下で#1000の耐水研磨紙で研磨し、平坦な接着用象牙質面を削り出し、圧縮空気を10秒間吹き付けて乾燥させ、直径3mmの穴の空いたテープを貼り付け、被着面を設定した。その後、公知の方法（特

開 2 0 1 0 - 2 0 8 9 6 4 に記載方法を参考) により、接着試験片を作成した。接着試験片は 3 7 °C 水中に 2 4 時間浸漬後、インストロン万能試験機 (クロスヘッドスピード速度 2 mm / m i n) で引張接着強度を測定し、実施例 1 ~ 1 0 で得られた活性エネルギー線硬化性歯科用組成物及び比較例 1 ~ 3 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物のエナメル質と象牙質への接着力とした。なお、引っ張り接着強度の値は 5 個の試験片の平均値である。

◎ : エナメル質と象牙質の接着強度は共に 2 0 M p a 以上。

○ : エナメル質と象牙質の接着強度はいずれか一つだけ 2 0 M p a 以上。

△ : エナメル質と象牙質の接着強度は共に 7 M p a 以上。

× : エナメル質と象牙質の接着強度はいずれも 7 M p a 未満。

[0120] [表10]

		歯科用組成物				溶解性 or 分散性	硬化性	硬度	表面 平滑性	接着 強度	保存 安定性
		硬化性組成物 or 開始剤		その他							
		種類	質量(%)	種類	質量(%)						
実施例	68	実施例10	20	b1-6	20	◎	○	◎	○	○	◎
		実施例11	20	b2-1	35						
	69	実施例14	40	b1-1	10	◎	◎	◎	◎	○	○
				b2-2	20						
				b2-7	20						
				C-8	10						
	70	A-8	20	b1-1	10	○	○	○	◎	◎	○
				b1-12	10						
				b2-10	30						
				b3-3	25						
					C-9	5					
比較例	27	比較例7	30	b3-5	40	△	×	×	×	△	×
				b2-9	30						
	28	D-2	5	b1-3	35	△	△	△	×	×	×
				b2-7	30						
				b3-9	30						

[0121] 表 1 0 の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性歯科用組成物は高い溶解性 (又は分散性)、硬化性と保存安定性を有し、それを硬化して得られる硬化物は、良好な硬度を示し、又表面平滑性と接着強度を有する。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性歯科用組成物から得られる硬化物は、低分子量成分の含有率が低いため、安全性に優れる結果であった。一方、比較例の組成物は、溶解性や硬化性、保存安定性が低く、十分な硬

化が進行していないため、得られた硬化物の硬度も表面平滑性も低く、接着強度が不十分であった。更に未硬化成分又は紫外線照射により発生した分解物等の低分子量成分が硬化物中に多く残存したため、硬化物の安全性が低かった。

[0122] 前述した各実施例と比較例の評価結果に示されるとおり、本発明に係る特定構造を有する重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、Aの高い開始効率と低分子量成分を副生しないことにより、良好な硬化性を示し、UV-BやUV-Cといった短波長の紫外線を含まない、波長365nm～405nmのUV-LEDランプによる長波長光線でも完全硬化可能である。又、重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）との相溶性がよく、光学分野に適用する高透明性硬化性組成物及び硬化物を取得することができる。得られる硬化物中の分子量1000未満の成分の含有率を10%未満に低減することができ、低臭気、高安全性、かつ優れた耐水性、耐久性を有することが明らかである。一方で、重合性光開始剤（A）又は重合性化合物（B）を含有しない硬化性組成物は、十分な硬化性を示さず、特に波長365nm～405nmのUV-LEDランプによる長波長光線に対する硬化性が低かった。又得られる硬化物中に低分子量成分が多く残存し、臭気発生、経時的にブリードアウトや着色の問題等、安全性、耐久性が劣ることが明らかである。即ち、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物及びそれから得られる硬化物が有する特性は、これらが含有する重合性光開始剤（A）と重合性化合物（B）の相互作用によるものであることが確認できる。

産業上の利用可能性

[0123] 以上説明してきたように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は高い硬化性を示し、メタルハライドランプから波長405nmのUVLEDランプまで多種多様な光源を用いて硬化を行うことができる。又、硬化物中の低分子量成分が少なく、三次元造形等の方法で得られる成形品の臭気が低く、安全性が高く、耐久性も高い特徴がある。本発明の活性エネルギー線硬化性

組成物は更に種々の添加剤と組み合わせることにより様々な用途に対応することができ、高い密着性や接着性、耐薬品性、引張強度、破断伸度、表面硬度、耐久性、自己修復性等の種々の物性を付与することが可能であり、活性エネルギー線硬化性インク組成物、活性エネルギー線硬化性インクジェット用インク組成物、活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物、活性エネルギー線硬化性歯科用料組成物、活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物、活性エネルギー線硬化性接着剤組成物、活性エネルギー線硬化性封止材組成物、活性エネルギー線硬化性コート剤組成物、活性エネルギー線硬化性加飾シート用組成物、活性エネルギー線硬化性自己修復材料用組成物、活性エネルギー線硬化性エラストマー組成物、活性エネルギー線硬化性立体造形用組成物、活性エネルギー線硬化性車両用コート剤組成物、活性エネルギー線硬化性建築用塗料組成物等として好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 1分子当たり1つ以上のベンゾフェノン基と1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性光開始剤（A）と、
1分子当たり1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含む活性エネルギー線硬化性組成物であって、該活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物中の分子量1000未満の成分の含有率が10%未満である活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項2] 重合性光開始剤（A）及び／又は重合性化合物（B）は1分子当たり1つ以上のヘテロ原子と水素原子の共有結合を有する請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項3] 重合性光開始剤（A）及び／又は重合性化合物（B）はエチレン性不飽和基として、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基、スチリル基とマレイミド基から選択される1種以上の基を有する請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項4] 重合性光開始剤（A）及び／又は重合性化合物（B）は、ヘテロ原子として酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素とケイ素から選択される1種以上の原子を用いて水素原子と共有結合を形成することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項5] 重合性光開始剤（A）は、エチレン性不飽和基として（メタ）アクリルアミド基を有し、ヘテロ原子と水素原子の共有結合としてウレタン結合及び／又はウレア結合を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物

- を含有する活性エネルギー線硬化性インクジェット用インク組成物。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性二次元又は三次元造形用インク組成物。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性爪化粧料組成物。
- [請求項10] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物。
- [請求項11] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤組成物。
- [請求項12] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性封止材組成物。
- [請求項13] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性組コート剤組成物。
- [請求項14] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性自己修復塗料。
- [請求項15] 請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性歯科用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039517

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 2/48(2006.01)i; **A61K 8/84**(2006.01)i; **A61Q 3/02**(2006.01)i; **B41M 5/00**(2006.01)i; **C08F 220/00**(2006.01)i;
C09D 4/00(2006.01)i; **C09D 7/63**(2018.01)i; **C09D 11/101**(2014.01)i; **C09D 11/30**(2014.01)i; **C09D 11/38**(2014.01)i;
C09J 4/00(2006.01)i; **C09J 7/38**(2018.01)i; **C09K 3/10**(2006.01)i
 FI: C08F2/48; A61K8/84; A61Q3/02; B41M5/00 120; C08F220/00; C09D4/00; C09D7/63; C09D11/101; C09D11/30;
 C09D11/38; C09J4/00; C09J7/38; C09K3/10 E

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)

C08F2/48; A61K8/84; A61Q3/02; B41M5/00; C08F220/00; C09D4/00; C09D7/63; C09D11/101; C09D11/30; C09D11/38;
 C09J4/00; C09J7/38; C09K3/10

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	WO 2021/117880 A1 (KJ CHEMICALS CORP.) 17 June 2021 (2021-06-17) claims, paragraphs [0070], [0113], examples	1-14
Y		15
Y	JP 2013-227368 A (SAN APRO KK) 07 November 2013 (2013-11-07) paragraph [0102]	15
A	JP 2021-95439 A (KJ CHEMICALS CORP.) 24 June 2021 (2021-06-24) entire text	1-15

☐ 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

11 November 2022

Date of mailing of the international search report

22 November 2022

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/039517

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/117880	A1	17 June 2021	TW 202132363 A	
JP	2013-227368	A	07 November 2013	(Family: none)	
JP	2021-95439	A	24 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/48(2006.01)i; A61K 8/84(2006.01)i; A61Q 3/02(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C08F 220/00(2006.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 11/101(2014.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08F2/48; A61K8/84; A61Q3/02; B41M5/00 120; C08F220/00; C09D4/00; C09D7/63; C09D11/101; C09D11/30; C09D11/38; C09J4/00; C09J7/38; C09K3/10 E																	
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）） C08F2/48; A61K8/84; A61Q3/02; B41M5/00; C08F220/00; C09D4/00; C09D7/63; C09D11/101; C09D11/30; C09D11/38; C09J4/00; C09J7/38; C09K3/10 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> 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)			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年							
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/117880 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 請求の範囲, [0070], [0113], 実施例</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-227368 A (サンアプロ株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) [0102]</td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2021-95439 A (K J ケミカルズ株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2021/117880 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 請求の範囲, [0070], [0113], 実施例	1-14	Y		15	Y	JP 2013-227368 A (サンアプロ株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) [0102]	15	A	JP 2021-95439 A (K J ケミカルズ株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 全文	1-15
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	WO 2021/117880 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 17.06.2021 (2021 - 06 - 17) 請求の範囲, [0070], [0113], 実施例	1-14															
Y		15															
Y	JP 2013-227368 A (サンアプロ株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) [0102]	15															
A	JP 2021-95439 A (K J ケミカルズ株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 全文	1-15															
☐ 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、一般的な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 11.11.2022		国際調査報告の発送日 22.11.2022															
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） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

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/JP2022/039517

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/117880	A1	17.06.2021	TW	202132363	A	
JP	2013-227368	A	07.11.2013	(ファミリーなし)			
JP	2021-95439	A	24.06.2021	(ファミリーなし)			