

(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10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190562 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)
B33Y 70/00 (2020.01) C09J 4/00 (2006.01)
C08F 220/58 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012610

(22) 国際出願日: 2023年3月28日(28.03.2023)

(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 2022-056587 2022年3月30日(30.03.2022) 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: 古 莊 晴 香 (FURUSHO Haruka);
〒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). 岡田 一歩 (OKADA Kazuho); 〒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). 安
永 篤史 (YASUNAGA Atsushi); 〒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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION CONTAINING WATER-INSOLUBLE MULTIFUNCTIONAL (METH)ACRYLAMIDE

(54) 発明の名称: 非水溶性多官能(メタ)アクリルアミド含有の硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide: a curable composition which has high curability and high transparency, while exhibiting good adhesion to various base materials, and which is used in both an aqueous system and an organic system and is applied to UV curing and/or thermal curing; a coating agent composition, a bonding agent composition, an adhesive composition, an ink composition, an aqueous ink composition, an ink composition for three-dimensional modeling, an aqueous coating material composition, a sealing agent composition, a nail cosmetic composition, a dental material and a decorative coating agent, each of which contains this curable composition; and cured products and molded articles of these materials. [Solution] A curable composition which contains: (A) a water-insoluble multifunctional (meth)acrylamide; and (B) a polymerizable compound other than the component (A).

(57) 要約: 【課題】高い硬化性と透明性を有し、各種基材への密着性が良好であり、水系にも有機系にも用いられ、UV硬化及び/又は熱硬化に適用する硬化性組成物、該硬化性組成物を含有するコーティング剤組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、インク組成物、水性インク組成物、三次元造形用インク組成物、水性塗料組成物、封止剤組成物、爪化粧料、歯科材料、加飾コート剤及びそれらの硬化物、成形物を提供すること。【解決手段】非水溶性の多官能(メタ)アクリルアミド(A)と、(A)以外の重合性化合物(B)を含有する硬化性組成物。



WO 2023/190562 A1

明 細 書

発明の名称：

非水溶性多官能（メタ）アクリルアミド含有の硬化性組成物

技術分野

[0001] 本開示は、非水溶性多官能（メタ）アクリルアミド含有硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 分子中に2つ以上の（メタ）アクリルアミド基を有するN-置換又はN、N-二置換の（メタ）アクリルアミドは多官能（メタ）アクリルアミドと称され、紫外線（UV）や熱硬化型樹脂の配合成分として広く用いられている。多官能（メタ）アクリルアミドは、その置換基の種類と数によって構造が多様であり、液体から固体、親水性（高極性）から疎水性（低極性）、低粘度から高粘度等、物性や機能を幅広くカバーすることができ、インク、粘着剤、接着剤、各種コーティング剤や塗料、爪化粧品や歯科材料、コンタクトレンズ等の化粧品や医療材料、紫外線（UV）硬化性樹脂用反応性希釈剤、熱重合又は光重合用架橋剤等、極めて多様な分野において使用されている。

[0003] 近年は、大気汚染の原因の1つとして、揮発性有機化学物質（VOC）が問題視され、各分野におけるVOCの排出量抑制が求められている。そのため、有機溶剤等を含有せず、水を溶媒として使用した水性（水系）の硬化性組成物や、有機溶剤も水も含有しないUVやEB（電子線）等の活性エネルギー線硬化性組成物が注目されている。特に、水を溶媒として使用した水性硬化性組成物は、水の乾燥に極めて大量のエネルギーが必要となるのに対して、活性エネルギー線硬化性組成物は、省エネルギー且つ低環境負荷のため大いに期待されている。更に、水溶性又は水分散性の水系UV硬化性樹脂は、活性エネルギー線照射により重合反応（硬化）が進行するに伴い、発生する熱量で水が蒸発され、UV硬化と乾燥の同時進行により少量のエネルギー

でも硬化膜を迅速に得ることができ、水の含有量調節により組成物の粘度調整や硬化時の収縮（硬化収縮）を抑制することができるため、その研究は盛んに行われている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、高い硬化性と透明性を有しながら、各種基材への濡れ性、密着性が良好であり、常温液体でハンドリング性に優れ、水系にも有機系にも用いられ、UV硬化及び／又は熱硬化に適用する硬化性組成物を提供する。又、該硬化性組成物を含有するコーティング剤組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、インク組成物、水性インク組成物、三次元造形用インク組成物、水性塗料組成物、封止剤組成物、爪化粧料組成物、歯科材料組成物、加飾コート剤組成物及びそれらの硬化物、成形物を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 非水溶性の多官能（メタ）アクリルアミド（A）と、（A）以外の重合性化合物（B）を含有する硬化性組成物を用いることで、前記の課題を解決できることを見出した。

発明の効果

[0006] 本開示の硬化性組成物は非水溶性の多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）を含有し、高い硬化性を有する。前記AとBの相互作用により、潜在的に硬化性組成物は低極性の樹脂系材料から高極性のガラスや金属材料まで種々の基材に対する濡れ性や密着性が高く、水及び低極性から高極性までの有機溶媒や多種多様の汎用モノマー等との相溶性が良く、高い透明性を有する。硬化性組成物は常温液体であり、バンドリング性がよく、又その粘度を用途に応じて低粘度から高粘度まで無制限に調整することができる。本開示の硬化性組成物は水系にも有機系にも、UV硬化及び／又は熱硬化にも用いられ、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷等様々な方式の印刷用インク組成物、三

次元造形用インク組成物、コーティング剤組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、塗料組成物、封止剤組成物、爪化粧料、加飾フィルムや加飾シート等に用いられる加飾コート剤、歯科材料等様々な用途に好適に用いられる。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明するが、本発明の範囲はここで説明する実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更ができる。又、特定のパラメーターについて、複数の上限値及び下限値が記載されている場合、これらの上限値及び下限値の内、任意の上限値と下限値とを組合せて好適な数値範囲とすることができる。

[0008] 本開示の一つの実施形態は、多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有する硬化性組成物（D）である。多官能（メタ）アクリルアミド（A）は分子中に（メタ）アクリルアミド基2個以上を有する化合物である。Aの（メタ）アクリルアミド基の数は6個以下であることが好ましい。（メタ）アクリルアミド基の数が6個を超えると、アクリル当量が小さくなり、硬化性組成物の硬化時収縮が大きくなり、得られる硬化膜の変形やヒビ割れが起きやすくなる。又、（メタ）アクリルアミド基同士の水素結合形成によりAの粘度も極性も高くなり、AのハンドリングやAと前記Bとの相溶性が悪くなる可能性がある。同様の観点で、Aの（メタ）アクリルアミド基の数は4個以下であることがより好ましい。

[0009] 多官能（メタ）アクリルアミド（A）は単独では非水溶性であるが、両親媒性を有する化合物である。Aは、水溶性の重合性化合物（B）と共存することによって、水に溶けるようになり、又非水溶性の重合性化合物（B）と共存することによって、低極性の有機溶媒に溶けるようになる。そのため、AとBを含有する硬化性組成物（D）は、水系にも有機系にも用いられ、AとBの種類、含有量等を調整することによって、水及び低極性から高極性までの有機溶媒や多種多様の汎用モノマー等との相溶性が良く、高い透明性を有する。又、水性インク、水性塗料等の水系硬化性組成物として使用する場合、乾燥性も硬化性も良く、水を蒸発して乾燥したインク皮膜（画像）や塗

料皮膜等において、画像のムラや白濁を生じることなく、透明性、平滑性、光沢性を維持する効果を奏する。更に、多官能（メタ）アクリルアミド（A）は分子中に1つ以上の（メタ）アクリルアミド基を有し、重合性化合物（B）は分子中に1つ以上の重合性基を有するため、AとBを含有する硬化性組成物（D）は紫外線（UV）、電子線（EB）等の活性エネルギー線及び／又は熱による硬化性が高く、得られる硬化物の強度、硬度、耐熱性等も優れる。

[0010] 本開示の一つの実施形態は、多官能（メタ）アクリルアミド（A）の溶解性パラメーター（SP値）は8.8～11.0（ cal/cm^3 ）^{1/2}である、Aと重合性化合物（B）（（A）を除く）を含有する硬化性組成物（D）である。本開示における溶解SP値は、Polymer Engineer Science, Vol.14, P.147, Y.1974に記載のFedorsの方法によって計算され、単位は（ cal/cm^3 ）^{1/2}である。SP値が高い程、化合物の親水性が高くなり、SP値が低い程、化合物の疎水性が高くなる。多官能（メタ）アクリルアミド（A）のSP値は8.8～11.0（以降、単位を省略する。）の範囲内であり、Aは親水性も疎水性も示す両親媒性を有する。（メタ）アクリルアミド（A）の両親媒性及び（メタ）アクリルアミド基由来の高い凝集性、基材に対する高い密着性により、硬化性組成物（D）が低極性の樹脂系材料から高極性のガラスや金属材料まで種々の基材に対して濡れ性や密着性、接着力等が高い。硬化性組成物（D）を含有するコーティング剤組成物、粘着剤組成物、インク組成物等は高い濡れ性や密着性、粘着性を有し、又Dを含有する接着剤組成物は高い接着力を有する。

[0011] 本開示の一つの実施形態は、重合性化合物（B）（多官能（メタ）アクリルアミド（A）を除く）のSP値は8.5～14.5である前記の硬化性組成物（D）である。重合性化合物（B）のSP値はこの範囲内であり、Bは種類によって親水性、疎水性又は親水と疎水の両親媒性を有する。そのため、重合性化合物（B）と多官能（メタ）アクリルアミド（A）との相溶性が良く、AとBを含有する硬化性組成物（D）の透明性が高く、Dを硬化して

得る硬化物の透明性も高い。又、硬化性組成物（D）は水や各種有機溶媒への溶解性が良好であり、水系にも有機系にも好適に用いられる。本開示において、水系硬化性組成物、水性インク組成物、又は水性塗料組成における水系と水性は、各種組成物において、揮発性成分全質量中の水は60質量%以上を占めることを指し、同様に、有機系硬化性組成物、有機性インク組成物、又は有機性塗料組成における有機系と有機性は、各種組成物において、揮発性成分全質量中の有機性成分は60質量%以上を占めることを指す。なお、以下水系や水性と記載しない場合、有機系や有機性であることを指す。このような硬化性組成物（D）を含有する前記各種の組成物は、有機系でも水系でも取得することができ、特に水性インク組成物、水性塗料組成物においては、硬化性組成物（D）の顔料分散性がよく、吐出安定性や印字鮮明度等のインク組成物の印刷特性、表面平滑性、表面光沢性等塗料組成物を硬化して得る塗膜の表面特性が優れる。

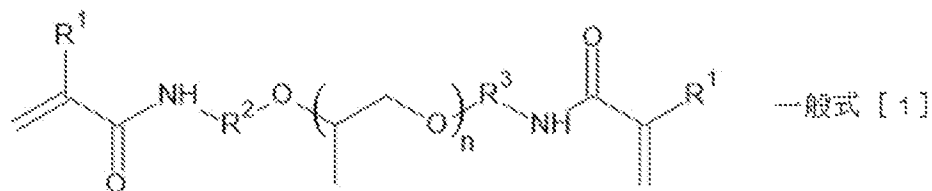
[0012] 本開示の一つの実施形態は、多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）のSP値の差の絶対値は3.0以下の前記各種の硬化性組成物（D）である。AとBのSP値が近い程、それらの親水性や疎水性が近いため、AとBの相溶性がより高く、硬化性組成物（D）及びDの硬化物の透明性が優れる。この観点から、AとBのSP値の差の絶対値は2.5以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。硬化性組成物（D）を含有する無色、透明なクリアタイプのコーティング剤組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、インク組成物、三次元造形用インク組成物、塗料組成物、封止材組成物、爪化粧料、歯科材料、加飾コート剤及びそれらの無色、透明な硬化物、成形品を得ることができ、光学部材や電子機器等の材料として好適に用いることができる。なお、硬化性組成物は2種以上の多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び／又は重合性化合物（B）を用いる場合、AのSP値は全てのAの重量比率に基づいて加重平均した値であり、BのSP値は全てのBの重量比率に基づいて加重平均した値であり、又A又はBの構造中に繰り返す単位を有する場合、それらのSP値は加重平均した値で

ある。

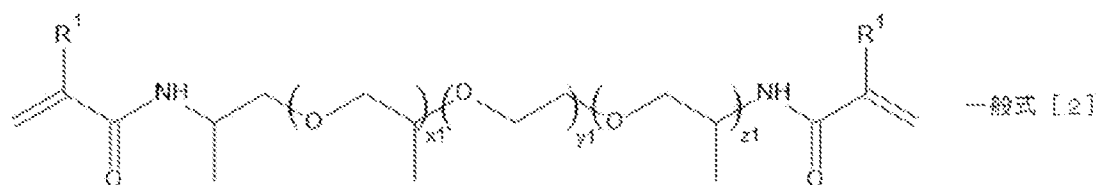
[0013] 本開示の一つの実施形態は、多官能（メタ）アクリルアミド（A）のアクリル当量は180以上である前記各種の硬化性組成物（D）である。本開示におけるアクリル当量は、（メタ）アクリルアミド基1つ当たりの分子量であり、即ち、分子量をアクリル基の個数で割った値である。アクリル当量が低いと、（メタ）アクリルアミド基の密度が高く、硬化性が高いが、耐硬化収縮性が低い。多官能（メタ）アクリルアミド（A）のアクリル当量は180未満であると、A分子中の親水性官能基である（メタ）アクリルアミド基の密度が高すぎて、Aは常温で固体となる可能性や水溶性となる可能性があり、取扱い難い面や得られる硬化性組成物、硬化物の白濁、ムラを発生する等の問題がある。なお、本開示における常温とは5℃～35℃の温度範囲である。多官能（メタ）アクリルアミド（A）のアクリル当量が高い程、親水性と疎水性のバランスを取りやすいため好ましいが、3000を超えると、Aの分子量も粘度も高くなり、ハンドリング性や硬化性が悪くなる恐れがある。これらの観点から、Aのアクリル当量は190～2500であることが好ましく、200～2000であることがより好ましい。

[0014] 本開示の一つの実施形態は、多官能（メタ）アクリルアミド（A）は一般式[1]～[4]で表される化合物である前記各種の硬化性組成物（D）である。

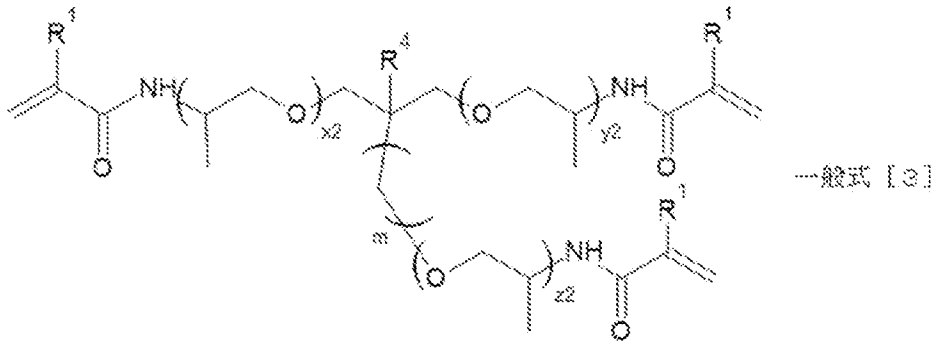
[化1]



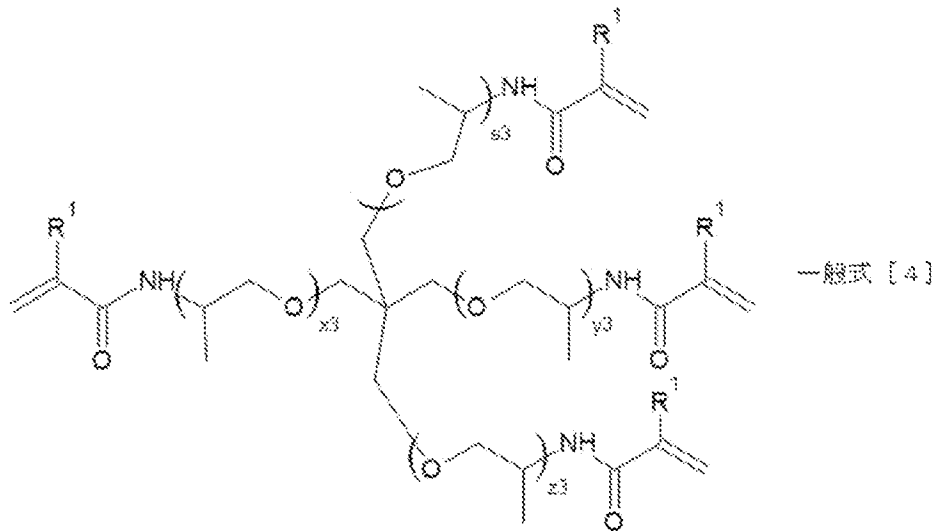
[化2]



[化3]



[化4]



[0015] 一般式 [1] ~ [4] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。 R^2 と R^3 は共に炭素数3の2価の鎖式炭化水素基を示し、直鎖状であっても分岐状構造であってもよく、同一であっても異なってもよい。 R^4 は水素原子又は炭素数1~2の鎖式炭化水素基を示す。 n は1~70の整数、 m は0又は1である。 x_1 と z_1 はそれぞれ独立して1~10の整数、 y_1 は1~40の整数、 x_2 、 y_2 と z_2 はそれぞれ独立して1~30の整数、 s_3 、 x_3 、 y_3 と z_3 はそれぞれ独立して1~20の整数である。

[0016] 一般式 [1] ~ [4] に示す多官能(メタ)アクリルアミド(A)は、具体的には、ポリプロピレンオキシジ(メタ)アクリルアミド、ポリプロピレンオキシポリエチレンオキシジ(メタ)アクリルアミド、トリメチロールプロパンポリプロピレンオキシトリ(メタ)アクリルアミド、ペンタエリスリ

トールポリプロピレンオキシテトラ（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらの化合物が有するプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基の繰り返し単位の個数は1～30である場合、Aのアクリル当量と粘度のバランスを調整しやすい。即ち、適当なアクリル当量を有しながら、常温で液体又はワックス状であり、ハンドリング性がよいため、好ましい。これらの観点から繰り返し単位の個数は1～20であることがより好ましく、2～10であることが特に好ましい。

[0017] 多官能（メタ）アクリルアミド（A）は、一般式〔1〕～〔4〕に示す構造を有する化合物である場合、分子中に多数のエーテル基を有し、酸素に起因する光ラジカル重合への阻害を防止する効果があるため、好ましい。又、イソプロピレンオキシの繰り返す単位を有することにより、Aは親水性でありながら、それを含有する硬化性組成物の硬化物が十分に満足できる耐水性が得られる。又、一般式〔1〕～〔4〕に示す多官能（メタ）アクリルアミド（A）は非水溶性であるが、（A）と水溶性硬化性化合物（B）との組み合わせにより水溶性又は水分散性の水系硬化性組成物を調製することが可能である。これは、（A）が親水性の（メタ）アクリルアミド基を多数含有するため、水溶性のBとは分子レベルに相溶化されやすいためである。更に、一般式〔3〕と〔4〕の多官能（メタ）アクリルアミド（A）は3官能と4官能であるが、分岐構造を有するため、一般式〔1〕と〔2〕の2官能の（A）と同様に、硬化に伴う収縮性が低いという特徴がある。

[0018] 本開示の一つの実施形態は、硬化性組成物の全質量に対して、多官能（メタ）アクリルアミド（A）の含有量は1～95質量%、重合性化合物（B）の含有量は5～99質量%の硬化性組成物（D）である。AとBの含有量はこれらの範囲内であれば、得られる硬化性組成物は低粘度、低硬化収縮、高透明性、高硬化性、高濡れ性と密着性等の物性、特性が全て満足できると同時に、有機溶媒にも水にも溶解又は分散することができ、有機系、水系、エマルジョン等様々な形態の硬化性組成物（D）を得ることができる。多官能（メタ）アクリルアミド（A）は非水溶性であるが、水溶性の重合性化合物

(B) と共存することによって、水に溶けるようになり、水系の硬化性組成物を容易に得ることができる。本開示において、水に溶ける（水溶性）とは、25℃で100gの水に1g以上溶解し、安定な水溶液を取得できることである。又、硬化性組成物（D）を硬化して得られる硬化物の強度、硬度、耐熱性等について、各種用途に応じて容易に調整できる観点から、D中のAとBの含有量は、それぞれ2～90質量%と10～98質量%であることが好ましく、それぞれ5～80質量%と20～95質量%であることがより好ましい。

[0019] 本開示の一つの実施形態は、重合性化合物（B）は分子中に、（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、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、マレイミド基、 α 置換マレイミド基、 α , β 置換マレイミド基からなる群より選択される1種かつ1つ以上の重合性基を有する、前記各種の硬化性組成物（D）である。なお、Bは多官能（メタ）アクリルアミド（A）以外の化合物である。重合性化合物（B）の重合性基はエチレン性不飽和結合を有し、光や熱等のエネルギー付与により、重合することができ、又多官能（メタ）アクリルアミド（A）と共に重合反応により架橋性重合物（硬化物）を得ることができる。重合性が高い観点から、Bの重合性基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基とビニル基であることが好ましい。光等の活性エネルギー線照射による自己光重合開始効果を有する観点から、ビニルエーテル基、メチルビニルエーテル基、（メタ）アリルエーテル基、マレイミド基、 α 置換マレイミド基、 α , β 置換マレイミド基であることが好ましい。重合性化合物（B）の重合性基選定は、硬化性組成物（D）及びDを硬化して得られる硬化物の好ましい物性や特性に応じて調整、設計することができる。

[0020] 本開示の一つの実施形態は、重合性化合物（B）が単官能重合性化合物（b1）及び／又は多官能重合性化合物（b2）を含有する前記各種の硬化性組成物（D）である。硬化性組成物の全質量に対して（b1）の含有量は0

～80質量%、(b2)の含有量は0～40質量%である。b1又はb2を含有することにより、多官能(メタ)アクリルアミド(A)と重合性化合物(B)を含有する、硬化性も透明性も高く、各種基材への濡れ性も密着性も良好である硬化性組成物を得ることができる。又、b1及びb2を含有することにより、常温液体でハンドリング性に優れ、水系にも有機系にも用いられ硬化性組成物を得ることができる。単官能重合性化合物(b1)が硬化性組成物(D)の粘度を低下させ、ハンドリング性を改善できる観点から、b1の含有量は5質量%以上が好ましく、10質量%以上はより好ましく、20質量%以上が特に好ましい。一方で、b1の含有量は80質量%を超えると、硬化性組成物(D)中の多官能(メタ)アクリルアミド(A)と多官能重合性化合物(b2)の合計は20質量%未満となり、Dの用途によって、得られる硬化物の表面硬度や強度が十分に満足できない場合がある。多官能重合性化合物(b2)が硬化性組成物(D)の硬化性を向上できる観点から、b2の含有量は2質量%以上が好ましく、5質量%以上はより好ましく、10質量%以上が特に好ましい。一方で、b2の含有量は40質量%を超えると、硬化性組成物(D)中の多官能(メタ)アクリルアミド(A)と多官能重合性化合物(b2)の合計は41質量%を超えることとなり、Dの硬化収縮が高くなり、得られる硬化物の変形やヒビ割れが生じる可能性がある。

[0021] 単官能重合性化合物(b1)と多官能重合性化合物(b2)は前記の各種の重合性基の群から任意に選択される1種以上の重合性基を有する。又、重合性、硬化性と親水性が高い観点から、b1とb2の重合性基は(メタ)アクリレート基、(メタ)アクリルアミド基であることが好ましい。更に水系の硬化性組成物において、水溶性のb1及び/又はb2を用いることが特に好ましい。

[0022] 単官能重合性化合物(b1)は単官能(メタ)アクリレートとして、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)

アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、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、ジシクロペンテニル（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、アリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0023] 単官能重合性化合物（b1）は単官能（メタ）アクリルアミドとして、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-イソブチル（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミド等のN-アルキル（炭素数

1～18の飽和又は不飽和の直鎖或いは分岐構造の鎖) (メタ) アクリルアミド、N-アルコキシ (炭素数1～6の直鎖又は分岐構造の鎖) アルキル (炭素数1～6の直鎖又は分岐構造の鎖) (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-エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-メトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-エトキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等のN-アルコキシ (炭素数1～6の直鎖又は分岐構造の鎖) アルキル (炭素数1～6の直鎖又は分岐構造の鎖) (メタ) アクリルアミド、N-イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-(2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド等のヒドロキシアルキル (炭素数1～6の直鎖又は分岐構造の鎖) (メタ) アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)] プロピルアクリルアミド、N,N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N,N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N,N-ジー-n-プロピル (メタ) アクリルアミド、N,N-ジイソプロピル (メタ) アクリルアミド、N,N-ジー-n-ブチル (メタ) アクリルアミド、N,N-ジイソブチル (メタ) アクリルアミド、N-(メタ) アクリロイルモルホリン、アリル (メタ) アクリルアミド、2-エチルヘキシル (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等が挙げられる。これらの単官能重合性化合物 (b1) は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] 多官能重合性化合物 (b2) は多官能 (メタ) アクリレートとして、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、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジテトラ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、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリ

コールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（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、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ヘキサ（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テトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（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、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA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、アクリレートエステル（ジオキサングリコールジアクリレート）、アルコキシ化ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、アルコキシ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート等のモノマーとオリゴマーが挙げられる。

[0025] 多官能重合性化合物（b2）は多官能（メタ）アクリルアミドとしては、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N' - (2-メチルプロパン-1, 1-ジイル) ジ（メタ）アクリルアミド、N, N' - シクロヘキシルメチレンジ（メタ）アクリルアミド、N, N' - (ペンタン-1, 1-ジイル) ジ（メタ）アクリルアミド、N, N' - (3-メチルブタン-1, 1-ジイル) ジ（メタ）アクリルアミド、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、1, 4-ビ

ス（アクリロイル）ピペラジン、ジトリメチロールプロパンテトラアクリルアミド、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリルアミド等が挙げられる。これらの多官能重合性化合物（b2）は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] 本開示の一つの実施形態は、更に重合性重合開始剤（C）を含有し、硬化性組成物の全質量に対してCを0.1～20質量%含有する前記各種の硬化性組成物（D）である。重合性重合開始剤（C）は分子中に1つ以上の重合性基と1つ以上の重合開始性官能基（開始基）を有する、多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）以外の化合物である。Cの重合性基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、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、マレイミド基、 α 置換マレイミド基、 α , β 置換マレイミド基からなる群より選択される1種以上の基である。Cの開始基は、光照射や加熱により成長活性種としてラジカル、カチオン、アニオン等を発生させるものであれば、特に限定することはない。例えば、UV、EB等の活性エネルギー線硬化反応の場合、UV等の光を吸収後、分子内開裂によりラジカルを発生する分子内開裂タイプ、水素や電子のやり取りによりラジカルを発生する水素引き抜きタイプと電子供与タイプの開始基が挙げられる。より具体的には、分子内開裂タイプの開始基は、ベンゾイン誘導体、ベンジルケタール、 α -ヒドロキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノン、アシルフォスフィンオキサイド、チタノセン類と α -アシルオキシム型が挙げられる。水素引き抜きタイプの開始基は、ベンゾフェノン、アルキルジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のジアリールケトン骨格を有するベンゾフェノン誘導体、2-ヒドロキシチオキサントン等のチオキサントン骨格を有するチオキサントン誘導体が挙げられる。これらの開始基から1種又は2種以上を選出し、前記の1種又は2種以上の重合性基と組み合わせた化合物を用いることができる。中でも、水素引き抜きタイプの開始基はラジカル

発生反応後の低分子化合物の副生や、硬化物中の残存がなく、好ましい。又、水素引抜きタイプの開始基と重合性の高い重合性基である（メタ）アクリレート基や（メタ）アクリルアミド基とを組み合わせた構造を有することがより好ましい。更に水系の硬化性組成物において、水溶性や親水性の重合性重合開始剤（C）を用いることが特に好ましい。

[0027] 重合性重合開始剤（C）の含有量は、開始基の構造や重合性基の種類、硬化性組成物の組成等によって異なるが、硬化性組成物の全質量に対して0.1質量%以上を含有すると、熱重合、光重合や活性エネルギー線硬化等を直ちに開始することができ、硬化性組成物が十分に硬化できる。又、（C）は重合性基を有するため、その含有量が20質量%以下であれば、硬化性組成物が迅速に硬化すると同時に硬化物の物性が低下しない。硬化物の物性を各種用途に応じ好適に調整するため、硬化性組成物全体に対する重合性重合開始剤（C）の含有量は0.5～15質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

[0028] 本開示の一つの実施形態は、更に四級塩モノマーを含有する前記各種の硬化性組成物（D）である。四級塩モノマーは、多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）以外の化合物であり、分子中に重合性基と四級塩構造を共に有する化合物であって、単官能であっても、多官能であってもよい。四級塩モノマーの重合性基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、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、マレイミド基、 α 置換マレイミド基、 α , β 置換マレイミド基からなる群より選択される1種以上の基である。四級塩構造はカチオン性、アニオン性、カチオンとアニオンの両性であってもよい。四級塩モノマーは、アンモニウム塩、イミダゾリウム塩、コリン塩、スルホニウム塩、ピラゾリウム塩、オキサゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩、ホスホニウム塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩及びリン酸塩等からなる群より選択される1種以上の一つ以上のカチオン性基及び／又はアニオン性基と、前記の各種重合性基から選択される1種以上の一つ

以上の基と組み合わせた化合物を用いることができる。中でも、第四級アンモニウム塩モノマーは帯電防止性、抗菌性を有し、インク組成物中の顔料を溶解や分散促進する効果を有するため、特に好ましい。これらの四級塩モノマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0029] 四級塩モノマーは、硬化性組成物（D）の全質量に対して0.1～30質量%である。四級塩モノマーは水溶性のものと非水溶性のものがあるが、いずれも親水性が高いため、有機系の硬化性組成物中に30質量%以下を含有する場合、得られる硬化物の耐水性が低下しないため、好ましい。水系の硬化性組成物においては、0.1質量%以上を含有すると、硬化性組成物の水溶性、水分散性が著しく向上するため、好ましい。又、これらの観点から、硬化性組成物中の四級塩モノマー含有量は0.5～25質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。

[0030] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有するコーティング剤組成物（以下、コーティング剤とも称する。）である。コーティング剤組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じてコーティング剤組成物を調製する際に追加添加することもできる。コーティング剤組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～60質量%、Bの含有量は20～99質量%であることが好ましい。両親媒性のAと親水性又は疎水性或いは両親媒性のBと組み合わせることにより、親水性又は疎水性或いは両親媒性のコーティング剤組成物を得ることができる。又、Aは非水溶性であるが、水溶性のBと組み合わせることにより水溶性コーティング剤組成物又は水に安定的に均一に分散できるエマルジョン状態のコーティング剤組成物を取得することができる。このようなコーティング剤組成物は、AとBの種類と含有量を容易に調整できるため、AとB以外の疎水性から水溶性までの幅広い範囲の化合物に対する相溶性に優れ、有機系から無機系まで様々な材料に対する濡れ性が高く、コーティング剤

組成物を硬化して得る硬化膜（コーティング膜）がムラなく均一で透明性も表面平滑性も高い。又、Aは多数のイソプロピレンオキシ基を有するため、得られる硬化膜に耐水性を付与することができ、硬化膜の外観や表面硬度を用途に応じて調整することもできる。例えば、Aは、Bとして単官能重合性化合物（b1）と併用することにより硬化膜の表面に凹凸が発生せず、表面平滑性等の外観が改善され、重合性化合物（B）として多官能重合性化合物（b2）と併用することにより硬化膜の表面硬度が著しく向上される。このようなコーティング剤組成物はハードコート用、車両用、屋内又は屋外建材用等の各種コーティング用途に好適に用いることができる。

[0031] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有する粘着剤組成物（以下、粘着剤とも称する。）である。粘着剤組成物の必須構成成分である（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて粘着剤組成物を調製する際に追加添加することもできる。粘着剤組成物の全質量に対して、Aの含有量は2～50質量%、Bの含有量は10～90質量%であることが好ましい。Aは両親媒性であり、かつ複数の（メタ）アクリルアミド基を有し、両親媒性由来の濡れ性と（メタ）アクリルアミド基の凝集性の相互作用により、粘着剤組成物は各種基材（有機系材料から無機系材料まで）に対する密着性も耐汚染性（再剥離可能のリワーク性）も優れる。又、Aが両親媒性であり、高い耐加水分解性を持つ（メタ）アクリルアミド基及び高い耐水性と耐硬化収縮性を持つイソプロピレンオキシ基を多数有しており、AとBの組み合わせにより粘着剤組成物を硬化して得る粘着層や粘着シート、粘着層を介して積層してなる積層体において、良好な耐黄変性（透明性を含む）と耐久性（耐湿熱性）を有する。又、本実施形態の粘着剤組成物は重合性重合開始剤、非重合性重合開始剤、光重合開始剤、熱重合開始剤等の重合開始剤、低極性から高極性までの様々な溶剤や汎用モノマー、各種添加剤を更に含有することが可能であり、用途に応じて低粘度から高粘度まで調整することができる。このような粘着剤組成物は光学部材用粘着剤、粘着層、粘着シート等の光

学分野にも好適に用いることができる。又、得られる粘着層及び該粘着層と各種基材からなる積層体は、電子材料用、光学部材用、自動車部材用の粘着フィルム又は粘着シートとして応用できる。

[0032] 本実施形態の粘着剤組成物は、セパレーターや基材に塗布又は成形された後、活性エネルギー線照射により硬化されることで粘着層を形成することができる。又、粘着剤組成物中に有機溶媒を含有する場合は、セパレーターや基材に塗布又は成形され、活性エネルギーを照射し、有機溶媒を蒸発（乾燥）させながら硬化させてもよいが、60～120℃の温度で1～30分間加熱して乾燥させた後、活性エネルギー硬化を行うことがより透明性の高い粘着層が得られるため、好ましい。粘着剤組成物の塗布は、スピコート法、スプレーコート法、ナイフコート法、ディッピング法、グラビアロール、リバーロール法、スクリーン印刷法、バーコーター法等通常の塗膜形成法が用いられる。

[0033] 又、粘着剤組成物からなる粘着層を用いて、各種基材と積層させることで積層体を得られる。積層方法は転写法やロールツーロール法が挙げられる。積層体における粘着層の厚さは、各種用途によって異なるため特に限定されないが、通常4～150μmであり、自動車部材に用いられる場合には20～120μm程度が、電子材料用や光学部材に用いられる場合には30～100μm程度が適当である。

[0034] 本実施形態の粘着剤組成物又それから得られる粘着層は様々な材料に対して高い密着性を示すため、粘着させる基材、積層させる基材としては、低極性材料から高極性材料まで、有機系基材、無機系基材及び有機・無機複合材料からなる材料等多種多様な材料を用いることができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等のポリエステル樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体であるABS樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、鋼、ステンレス、銅及びアルミニウム等の金属類、ガラス類の他、無機系材料であるシリカ微粒子を

有機系材料であるポリイミドに分散させたハイブリッド材料等が挙げられる。得られる各種積層体の用途は、特に限定されないが、例えば、電子材料用、光学部材用や自動車部材用等を挙げることができる。

[0035] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有する接着剤組成物（以下、接着剤とも称する。）である。接着剤組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて接着剤組成物を調製する際に追加添加することもできる。接着剤組成物の全質量に対して、Aの含有量は2～70質量%、Bの含有量は20～90質量%であることが好ましい。Aは両親媒性であり、かつ複数の（メタ）アクリルアミド基を有し、両親媒性由来の濡れ性と（メタ）アクリルアミド基の凝集性の相互作用により、接着剤組成物は各種基材（有機系材料から無機系材料まで）に対しムラなく均一に密着することができ、硬化後の接着力が高く、同種材料の接着も異種材料の接着も好適に用いられる。又、Aがイソプロピレンオキシ基と（メタ）アクリルアミド基を多数有し、Aを含有する接着剤組成物の硬化物（接着剤層、接着積層体等）が良好な耐加水分解性と耐水性を有する。Aは、単官能重合性化合物（b1）と併用することにより接着剤組成物の粘度を容易に調整することができ、用途に応じて薄型から厚型接着層を作製することができ、多官能重合性化合物（b2）と併用することにより硬化物の耐熱性や耐冷熱衝撃が著しく向上させることができる。更に、両親媒性のAと各種のB及び重合性又は非重合性重合開始剤等を含有する接着剤組成物の透明性が高く、それを硬化して得る接着層も高い透明性を維持するため、このような接着剤組成物は光学部材用接着剤等の光学分野においても好適に用いることができる。

[0036] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有するインク組成物（以下、インクとも称する。）である。インク組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応

じてインク組成物を調製する際に追加添加することもできる。インク組成物の全質量に対して、Aの含有量は3～50質量%、Bの含有量は20～85質量%であることが好ましい。Aは両親媒性であり、親水性から疎水性までの各種極性のBと混合することで、各種無機顔料、有機顔料の分散性に優れ、かつ各種印刷基板に対し優れた塗布性を示し、得られる印刷物の印字鮮明度に優れる。インク組成物は、Aを含有することにより高い硬化性を有し、得られる印刷面の表面乾燥性が良好である。又、Aと多官能重合性化合物（b2）を併用することにより、インク組成物から得る印刷面の表面乾燥性が一層向上する。Aと単官能重合性化合物（b1）を併用することにより低粘度から高粘度までのインク組成物を取得できる。本実施形態のインク組成物は、各種用途や印刷方式に応じて粘度を好適に調整することができ、印刷時の吐出安定性も印字精度（印字鮮明度を含む）も高い。インク組成物の粘度は25℃で1000 mPa・s以下であることが好ましく、500 mPa・s以下であることがより好ましく、インクジェット方式に好適に用いられる観点から100 mPa・s以下であることが特に好ましい。インク組成物は基材に印刷された後、活性エネルギー線照射又は熱により硬化され、印刷面（インク層又は印字層）を形成する。更に、四級塩モノマーが顔料との相溶性に優れるため、四級塩モノマーをインク組成物に含有することにより顔料の溶解や分散が促進される。インク組成物の粘度、顔料分散性、硬化性、吐出安定性及び得られる印刷面の表面乾燥性と鮮明度等の印刷特性をバランスよく発現できる観点から、インク組成物は、Aを3～50質量%、b1を30～80質量%、b2を5～40質量%含有することが好ましい。このようなインク組成物は、インクジェット印刷やオフセット印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷等種々な印刷方法に好適に用いることができる。例えば、オフセット印刷は油性であるオフセット印刷用インキ組成物が水に反発する性質を利用した印刷方式であるが、Aと疎水性のBを含有することでインク組成物は高い疎水性と硬化性を示し、高速かつ高精度の印刷を実現することができる。又、多数のイソプロピレンオキシ基を有するAと親水性のBを含有

するインク組成物においても、得られる印刷物の耐水性が十分に満足できる。

[0037] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有する水性インク組成物（以下、水性インクとも称する。）である。インク組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて水性インク組成物を調製する際に追加添加することができる。水性インク組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～60質量%、Bの含有量は5～89質量%、水の含有量は10～50質量%であることが好ましい。Aは非水溶性でありながら両親媒性であるため、水溶性のBとの相溶性が良好であり、水溶性のBと混合して得られる硬化性組成物は水性インク組成物として用いられる。このようなインク組成物は水に対して優れた溶解性又は水と優れた相溶性を示し、又水溶性顔料等に対して良好な溶解性又は分散性を示し、顔料含有しないクリアインクとしては高い保存安定性、顔料含有インクとしては高い顔料分散性及び保存安定性を有する。又水性インク組成物はAを含有することから高い硬化性を有し、得られる印刷面は耐水性に優れる。AとBの相溶性及びAとBを含有するDが水や水溶性顔料等の添加剤との相溶性が高く、インクジェット印刷に適用する粘度範囲を有するインク組成物等、目的に応じて多種多様のインクを調製することができる。又、インクジェット印刷時のインク組成物の吐出安定性も良好で、高い印刷特性を発現することができる。更に四級塩モノマーを0.1質量%以上含有する場合、Aの水への溶解性が著しく向上され、水性インク組成物及びその硬化物である印刷物の前記の各種特性もより改善されるため、好ましい。本実施形態の水性インク組成物は、水に溶解する水溶液の状態であってもよく、水に分散するエマルジョン等の水分散の状態であってもよい。又、水の含有量は水性インク組成物の全質量に対して、10質量%以上であり、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましい。水は、イオン交換水や蒸留水などのイオン性不純物を含まない水が好ましい。

[0038] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有する三次元造形用インク組成物（以下、造形用インク組成物や造形用インクとも称する。）である。造形用インク組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて造形用インク組成物を調製する際に追加添加することができる。造形用インク組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～60質量%、Bの含有量は20～99質量%であることが好ましい。Aは複数の（メタ）アクリルアミド基とイソプロピレンオキシ基を有し、造形用インク組成物の硬化性が高く、得られた造形物（硬化物）の強度、靱性（耐衝撃性）及び耐水性が良好である。Bとして単官能重合性化合物（b1）を含有することにより、造形用インク組成物の粘度を造形に用いる装置の仕様に依りて好適に調整することができ、ハンドリング性も改善される。Bとして多官能重合性化合物（b2）を含有することにより、造形用インク組成物の硬化性、得られる造形物の強度、硬度等が更に高めることができる。AとBのSP値の差の絶対値が3.0以下である場合、AとBの相溶性が高く、造形用インク組成物の透明性、造形時のインク吐出安定性が高い。又、Aのアクリル当量が180以上の場合、造形用インク組成物の耐硬化収縮性がより高く、優れる造形精度の造形物が得られる。

[0039] 造形用インク組成物は所定の形状パターンに形成されると同時に又は形成した直後に活性エネルギー線照射又は熱により硬化されることで薄膜を形成し、該薄膜を積層することで三次元造形物を取得できる。造形方式は特に限定されないが、例えばインクジェット方式により吐出し活性エネルギー線照射により硬化する光造形法を挙げることができる。この場合、吐出安定性の観点から、造形用インク組成物の25℃における粘度は1～200 mPa・sであることが好ましく、吐出温度は20～100℃の範囲が好ましい。得られる三次元造形物は強度、造成精度及び耐衝撃性をバランスよく発現できる観点から、造形用インク組成物は、Aを5～60質量%、b1を10～70質量%、b2を5～50質量%含有することがより好ましい。

[0040] 本開示の一つの実施形態は、前記各種の硬化性組成物を含有する水性塗料組成物（以下、水性塗料とも称する。）である。水性塗料組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて水性塗料組成物を調製する際に追加添加することができる。水性塗料組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～50質量%、Bの含有量は5～79質量%、水の含有量は20～80質量%であることが好ましい。Aは非水溶性でありながら両親媒性であるため、水溶性のBとの相溶性が良好であり、水溶性のBと混合して得られる硬化性組成物は水性塗料組成物として用いられる。このような塗料組成物は水に対して優れた溶解性又は水と優れた相溶性を示し、又水溶性顔料等に対して良好な溶解性又は分散性を示し、顔料含有しないクリアインクとしては高い保存安定性、顔料含有インクとしては高い顔料分散性及び保存安定性を有する。又水性塗料組成物はAを含有することから高い硬化性を有し、得られる塗膜は耐水性に優れる。AとBの相溶性及びAとBを含有するDが水や水溶性顔料等の添加剤との相溶性が高く、かつAは複数の（メタ）アクリルアミド基とイソプロピレンオキシ基を併せ持つため、木材、金属、コンクリート、ゴム、陶器、プラスチック、紙、繊維、不織布等様々の基材に対する濡れ性や密着性が高く、マルチ材料の塗装に用いられる。更に四級塩モノマーを0.1質量%以上含有する場合、Aの水への溶解性が著しく向上され、水性塗料組成物及びその硬化物である塗膜において、前記の各種特性が更に改善されるため、好ましい。本実施形態の水性塗料組成物は、水に溶解する水溶液の状態であってもよく、水に分散するエマルジョン等の水分散の状態であってもよい。又、水の含有量は水性塗料組成物の全質量に対して、20質量%以上であり、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。水は、イオン交換水や蒸留水などのイオン性不純物を含まない水が好ましい。

[0041] 本実施形態の水性塗料組成物は、必要に応じて有機溶媒を含有することができ、その含有量は揮発性成分（有機溶媒と水の合計）全質量中に対して4

0質量%以下であって、又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い。水性塗料組成物をセパレーターや基材に塗布、塗料又は成膜された後、UVやEB等の活性エネルギーを照射し、有機溶媒及び水を蒸発（乾燥）させながら硬化させてもよいが、60～120℃の温度で1～30分間加熱して乾燥させた後、活性エネルギー硬化を行うことがより透明性の高い塗膜が得られるため、好ましい。水性塗料組成物の塗布は、スピンコート法、スプレーコート法、ナイフコート法、ディッピング法、ディップ法、グラビアロール、リバーズロール法、スクリーン印刷法、バーコーター法等通常の塗膜形成法が用いられ、又ローラーブラシやはけ、へら等による手作業の塗装にも好適に用いられる。

[0042] 本開示の一つの実施形態は、封止剤組成物（以下、封止剤とも称する。）である。封止剤組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて封止剤組成物を調製する際に追加添加することができる。封止剤組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～60質量%、Bの含有量は10～99質量%であることが好ましい。Aの（メタ）アクリルアミド基は活性エネルギー線に対しても熱に対しても高い硬化性を有し、AとBを併用して得られる封止剤組成物も高い硬化性を示す。又、Aは多官能であるため、封止剤組成物を硬化してなる封止層や封止剤等の硬化物中に未硬化の重合性化合物（残存モノマー）が極めてすくなく、硬化物の耐アウトガス性や耐湿熱黄変性、耐腐食性等が高く、封止剤として優れる封止効果を発現できる。AとBの相溶性が高く、封止剤組成物及びそれを硬化してなる封止層等の硬化物は良好な透明性を有し、光学用途にも好適に用いられる。Aの多数のイソプロピレンオキシ基は、得られる硬化物の耐水性と耐硬化収縮性を持たせる効果を有し、更にAと単官能重合性化合物（b1）の併用により封止剤組成物のハンドリング性が改善され、Aと多官能重合性化合物（b2）の併用により封止剤組成物組成物の硬化性、得られる硬化物の強度や耐ヒートシール性が向上される。

[0043] 本開示の一つの実施形態は、爪化粧品組成物（以下、爪化粧品とも称する。）である。爪化粧品組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて爪化粧品組成物を調製する際に追加添加することができる。爪化粧品組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～40質量%、Bの含有量は10～99質量%であることが好ましい。Aは複数の（メタ）アクリルアミド基が有し、得られる爪化粧品組成物の硬化性、爪に対する密着性が高く、得られる硬化物（硬化膜又はネイルとも称する。）の強度も高い。AとBの相溶性も、AとB及び顔料等その他の成分の相溶性も高いため、顔料を含有しない爪化粧品組成物及びその硬化膜は透明性と表面光沢性が高く、又顔料を含有する爪化粧品組成物は顔料分散性（均一性）が高く、得られる硬化膜は表面光沢性が高く、重ね塗りや修復作業による硬化膜のムラ発生が殆どなかった。又、Aのアクリル当量が180以上の場合、爪化粧品組成物の耐硬化収縮性がより優れ、硬化膜の表面に凹凸が発生せず、ネイルの外観が良好である。Aと単官能重合性化合物（b1）及び／又は多官能重合性化合物（b2）の種類及び含有量を適宜に調整することにより、自爪、人工爪、ネイル用フィルムやネイルチップ等様々な基材に使用できる爪化粧品組成物を得ることができる。

[0044] 本開示の一つの実施形態は、歯科材料組成物（以下、歯科材料とも称する。）である。歯科材料組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて歯科材料組成物を調製する際に追加添加することができる。歯科材料組成物の全質量に対して、Aの含有量は0.5～50質量%、Bの含有量は5～99質量%であることが好ましい。Aは複数の（メタ）アクリルアミド基を有し、歯科材料組成物の硬化性も密着性も高く、接着用歯科材料として用いられる際に高い接着力が得られる。又、Aのアクリル当量が180以上である場合、歯科材料組成物の耐硬化収縮性が高く、硬化後の経時的変形や表面の凹凸が見られず、表面平

滑性も良好である。AとBの相溶性が高く、白色顔料や無機系フィラーの分散性に優れ、自歯の治療や修復用のコンポジットレジン、詰め物や被せ物としても、入れ歯、ブリッジ、インプラント等人工歯作製に用いられる歯科材料として好適に用いられる。更に、Aは単官能重合性化合物（b1）との併用により歯科材用組成物の粘度を容易に調整することができ、ハンドリング性が改善することができる。Aは多官能重合性化合物（b2）との併用により歯科材用組成物の硬化性がより高くなり、得られる硬化物の硬度も高くなる。

[0045] 本開示の一つの実施形態は、加飾コート剤組成物（以下、加飾コート剤とも称する。）である。加飾コート剤組成物の必須構成成分である多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）は、前記各実施形態に係る硬化性組成物（D）から持ち込むことができ、又必要に応じて加飾コート剤組成物を調製する際に追加添加することができる。加飾コート剤組成物の全質量に対して、Aの含有量は1～50質量%、Bの含有量は20～99質量%であることが好ましい。Aは複数の（メタ）アクリルアミド基を有し、得られる加飾コート剤組成物の硬化性が高く、得られる加飾コート、加飾膜、加飾フィルム等の硬化物の表面硬度と耐傷性が良好である。又、Aは多数のイソプロピレンオキシ基を有し、得られる硬化物が柔軟性を示し、加飾コートや加飾膜、加飾フィルムの耐折り曲げ性に優れる。Aは両親媒性であり、Bとの相溶性が高く、AとBを含有するDには更にオリゴマーやポリマー等を溶解させることが可能であり、このような組成物から得る硬化物の伸び率がより高くなる。

[0046] 本開示の各実施態様において、硬化性組成物（D）には、必要に応じて前記以外の成分を任意成分として含有してもよい。任意成分としては、有機溶剤や各種添加剤を必要に応じて使用することができる。有機溶剤としてエチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコ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などのケトン類、アルキレングリコール類、ポリアルキレングリコール類、グリコ

ールエーテル類、グリコールエステル類、ベンゼン、トルエン、エチベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-ヒドロキシエチルなどのエステル類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ1種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。特に、有機系の硬化性組成物において、塗布、製膜、成形する際又は成形後、乾燥等の方法により除去しやすい観点から低沸点の酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン等がより好ましく、水性の硬化性組成物においては、低沸点の水溶性のエチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等がより好ましい。又有機溶剤を含有する場合、その含有量は、硬化性組成物の全質量に対して、1.0~50質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましい。この範囲内であれば、本開示の各実施態様の組成物及びそれらを硬化して得られる硬化物に期待される特性に悪影響を与える恐れがない。

[0047] 本開示に用いられる添加剤としては、重合開始剤（重合性重合開始剤（C）を除く）、熱重合禁止剤、老化防止剤、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、湿潤分散材、帯電防止剤、着色剤、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、顔料、有機フィラー、無機フィラー、シリカ粒子等が挙げられる。これら添加剤の添加量は、本開示の各実施態様の組成物及びそれらを硬化して得る硬化物の期待特性に悪影響を与えない程度であれば特に限定されず、硬化性組成物全質量に対して5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

[0048] 本開示の各実施態様において、必要に応じて非重合性成分を更に含有することができる。非重合性成分は、分子中に前記の重合性基を含有しない化合物である。非重合性成分は、分子量（重量平均分子量（Mw））で分類すると、Mwが1,000以上、10,000未満である場合、非重合性オリゴ

マーと、 M_w が10,000以上である場合、非重合性ポリマーとする。非重合性オリゴマー及び非重合性ポリマーとしては、熱可塑性樹脂、ロジン系樹脂又はそれらの混合物等を挙げることができる。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスルホン酸樹脂、アクリロニトリルとブタジエン及びスチレンの共重合体であるABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂が挙げられる。又、ロジン系樹脂はガムロジン等の天然ロジンと、天然ロジンを変性して得る水添ロジン、不均化ロジン、ロジン変性フェノール樹脂、マレイン酸変性ロジン樹脂、マレイン化ロジン、エステル化ガム等の変性ロジン樹脂が挙げられる。これらの非重合性オリゴマー及び非重合性ポリマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0049] 非重合性成分の含有量は、硬化性組成物の全質量に対して、0.1~20質量%であることが好ましい。非重合性成分は、硬化性組成物の粘度を調整する作用や、粘着剤組成物と接着剤組成物の基材への密着性改善、粘着層の粘着力や接着剤の粘着力向上、コーティング剤組成物、インク組成物及び三次元造形用インク組成物の硬化物、封止剤組成物、加飾コート剤組成物の硬化物に靱性を付与する効果を有する。これらの観点から、非重合性成分の含有量は0.5~15質量%であることがより好ましく、1~10質量%であることが特に好ましい。

[0050] 本開示の各実施態様に係る硬化性組成物は、UVやEB等の活性エネルギー線及び/又は熱により硬化することができ、様々な用途に好適に用いられる硬化物を取得できる。例えば、粘着剤組成物としては、硬化性組成物をセパレーターや各種基材に塗布した後、活性エネルギー線により硬化することで粘着層を形成できる。本開示において、硬化性組成物を活性エネルギー線及び熱により硬化することをハイブリッド硬化とも称する。ハイブリッド硬化において、活性エネルギー線、熱の順に硬化を行ってもよく、熱、活性エネルギー線の順に硬化を行ってもよく、活性エネルギー線硬化で生じた熱量

を利用した熱硬化、即ち活性エネルギー線と熱の同時硬化を行ってもよい。

[0051] 前記の活性エネルギー線としては、活性種を発生する化合物（光重合開始剤）を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、例えば、可視光線、紫外線、赤外線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線（EB）等が挙げられる。活性エネルギー線として電子線を用いる場合、光重合開始剤を用いなくてもよい。一方で、紫外線や可視光線等を用いる場合、光重合開始剤を用いることが好ましい。活性エネルギー線の照射は、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下又は酸素濃度を低下させた雰囲気下で行うことが好ましいが、本開示の各実施態様に係る硬化性組成物は、多官能の（メタ）アクリルアミド（A）を有するため硬化性が良く、通常の空気雰囲気下であっても十分に硬化できる。活性エネルギー線の照射温度は、好ましくは 10°C ～ 200°C であり、照射時間は、好ましくは1秒～60分である。

[0052] 非重合性光重合開始剤としては、活性エネルギー線反応性成分の種類に応じ、その重合反応を起こし得る適当な波長の紫外線を照射することによりラジカルを生成する物質（すなわち、光ラジカル重合開始剤）であればよい。このような光重合開始剤はアセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系等の通常のものから適宜選択すればよく、市販品としてはIGM Resins B. V. 社製、商品名OmniRad 1116、OmniRad 1173、OmniRad 184、OmniRad 369、OmniRad 500、OmniRad 651、OmniRad 754、OmniRad 819、OmniRad 907、OmniRad 1300、OmniRad 1800、OmniRad 1870、OmniRad 2959、OmniRad 4265、OmniRad TPO、OmniPol 2702、OmniPol 910、OmniPol 9210、OmniPol 2702、OmniPol BP、OmniPol TP、OmniPol TX、等、アルケマ社製、商品名Speed Cure 7005、Speed Cure 7010等、

富士フィルム和光純薬株式会社製、商品名FOM-03011等、UCB社製、商品名ユベクリルP36等を用いることができる。これらの非重合性光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] 非重合性光ラジカル重合開始剤として、特に制限されず、例えば、ベンゾイン、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、アニソールメチルエーテル等のベンゾイン類、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α 、 α' -ジメチルアセトフェノン、メ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-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-4'-イソプロピル-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-チルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントン等のチオキサントン類、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サイド、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サイド、(ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4-ジ-n-ブトキシフェニル)フォスフィンオキサイド、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フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド類、ベンジル、ジベンゾスベロン、 α -アシルオキシムエステル等が挙げられる。これらの非重合性光ラジカル重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2

種以上を併用してもよい。

[0054] 非重合性光重合開始剤の含有量は、本開示の各実施態様に係る硬化性組成物の全質量に対して、0.1～20質量%であり、0.5～10質量%であることが好ましく、1～5重量%であることがより好ましい。非重合性光重合開始剤の含有量が、0.1重量%未満だと十分な硬化性が得られず、20質量%を越えると硬化物の強度等の性能が低下することがある。又、重合性光重合開始剤(C)と非重合性光重合開始剤を併用することができる。

[0055] 本開示の各実施態様に係る硬化性組成物の熱硬化は、熱重合開始剤の存在下で公知の方法によって行うことができ、例えば、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法等の方法を利用することができ、架橋性硬化物を取得できる。溶液重合法を採用する場合、使用できる溶媒は、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸2-ヒドロキシエチル等のエステル類、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、硬化物から除去しやすい観点から、低沸点の酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン等の使用が好ましい。熱重合の温度や時間は、採用する熱重合法と使用する熱重合開始剤によって異なるが、通常、開始剤の半減期より計算され、温度は、通常60℃～120℃であることが好ましく、時間は、通常2時間～20時間が好ましく、5時間～10時間がより好ましい。

[0056] 熱重合開始剤としては、熱ラジカル重合開始剤を挙げることができ、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル、アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物、2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-(2

ーイミダゾリンー2-イル)プロパン]等のアゾ化合物系触媒や、ベンゾイルパーオキシド、過酸化水素等の過酸化物系触媒、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩系触媒等を用いることができる。熱重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の全質量に対して0.01~10質量%程度である。更に、連鎖移動剤による分子量の調整等、通常のラジカル重合技術を適用することができる。

実施例

[0057] 以下に実施例と比較例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例に記載する各成分の略称は以下のとおりである。又、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。なお、SP値の単位(cal/cm^3)^{1/2}を省略する。

[0058] 実施例及び比較例に記載する各種化合物、材料は以下のとおりである。

(1) 多官能(メタ)アクリルアミド(A)

A-1: ポリプロピレンオキシジメタクリルアミド(D400) (n=1~2の整数、SP値=10.6、平均分子量=366、アクリル当量=183)

A-2: ポリプロピレンオキシジアクリルアミド(D400) (n=2~3の整数、SP値=10.4、平均分子量=400、アクリル当量=200)

A-3: ポリプロピレンオキシジアクリルアミド(D2000) (n=33、SP値=9.0、平均分子量=2100、アクリル当量=1050)

A-4: ポリプロピレンオキシジアクリルアミド(D4000) (n=67、SP値=8.8、平均分子量=4100、アクリル当量=2050)

A-5: トリメチロールプロパンポリプロピレンオキシトリアクリルアミド(D600) (x₂=1~2の整数、y₂=1~2の整数、z₂=1~2の整数、x₂+y₂+z₂=5~6、m=1、SP値=10.5、平均分子量=600、アクリル当量=200)

A-6: トリメチロールプロパンポリプロピレンオキシトリアクリルアミド

(D3000) ($x_2 = 1 \sim 20$ の整数、 $y_2 = 1 \sim 10$ の整数、 $z_2 = 1 \sim 20$ の整数、 $x_2 + y_2 + z_2 = 50$ 、 $m = 0$ 、SP値=9.0、平均分子量=3200、アクリル当量=1067)

A-7: トリメチロールプロパンポリプロピレンオキシトリアクリルアミド (D5000) ($x_2 = 1 \sim 30$ の整数、 $y_2 = 1 \sim 25$ の整数、 $z_2 = 1 \sim 30$ の整数、 $x_2 + y_2 + z_2 = 84$ 、 $m = 0$ 、SP値=8.9、平均分子量=5200、アクリル当量=1733)

A-8: ポリプロピレンオキシポリエチレンオキシジアクリルアミド (D700) ($x_1 = 1 \sim 2$ の整数、 $y_1 = 1 \sim 9$ の整数、 $z_1 = 1 \sim 2$ の整数、 $x_1 + z_1 = 2 \sim 4$ の整数、SP値=10.0、平均分子量=700、アクリル当量=350)

A-9: ポリプロピレンオキシポリエチレンオキシジアクリルアミド (D1000) ($x_1 = 1 \sim 3$ の整数、 $y_1 = 1 \sim 13$ の整数、 $z_1 = 1 \sim 3$ の整数、 $x_1 + z_1 = 2 \sim 6$ の整数、SP値=9.7、平均分子量=1000、アクリル当量=500)

A-10: ポリプロピレンオキシポリエチレンオキシジアクリルアミド (D2000) ($x_1 = 1 \sim 3$ の整数、 $y_1 = 1 \sim 39$ の整数、 $z_1 = 1 \sim 3$ の整数、 $x_1 + z_1 = 2 \sim 6$ の整数、SP値=9.5、平均分子量=2100、アクリル当量=1050)

A-11: ペンタエリスリトールポリプロピレンオキシテトラアクリルアミド (D800) ($x_3 = 1 \sim 3$ の整数、 $y_3 = 1 \sim 3$ の整数、 $z_3 = 1 \sim 3$ 、 $s_3 = 1 \sim 3$ の整数、 $x_3 + y_3 + z_3 + s_3 = 8$ 、SP値=10.7、平均分子量=813、アクリル当量=203)

(2) 重合性化合物 (B)

(2-1) 単官能重合性化合物 (b1)

b1-1: アクリロイルモルホリン (登録商標「Kohshylmer」と「ACMO」、SP値=11.2、水溶性)

b1-2: N-ヒドロキシエチルアクリルアミド (登録商標「Kohshy

- lmer」と「HEAA」、SP値=14.4、水溶性)
- b1-3:ジメチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」と「DMAA」、SP値=10.6、水溶性)
- b1-4:ジエチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」と「DEAA」、SP値=10.1、水溶性)
- b1-5:イソプロピルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」と「NIPAM」、SP値=10.6、水溶性)
- b1-6:ダイアセトンアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、SP値=10.7、水溶性)
- b1-7:N,N-ジメチルアミドプロピルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」と「DMA PAA」、SP値=10.3、水溶性)
- b1-8:N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、SP値=13.8、水溶性)
- b1-9:N-メチル-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、SP値=13.3、水溶性)
- b1-10:N-オクチルアクリルアミド(登録商標「Kohshylmer」、SP値=9.9、非水溶性)
- b1-11:イソボルニルアクリレート(SP値=8.7、非水溶性)
- b1-12:4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート(登録商標「Kohshylmer」、SP値=8.7、非水溶性)
- b1-13:ブチルアクリレート(SP値=8.8、非水溶性)
- b1-14:2-エチルヘキシルアクリレート(SP値=8.6、非水溶性)
- b1-15:テトラヒドロフルフリルアクリレート(SP値=9.5、水溶性)
- b1-16:ヒドロキシエチルアクリレート(SP値=12.5、水溶性)
- b1-17:4-ヒドロキシブチルアクリレート(SP値=11.7、水溶性)

b 1 - 1 8 : フェノキシエチルアクリレート (S P 値 = 1 0 . 1、非水溶性)

b 1 - 1 9 : アクリル酸 (S P 値 = 1 1 . 1、水溶性)

b 1 - 2 0 : イソボルニルメタクリレート (S P 値 = 8 . 7、非水溶性)

b 1 - 2 1 : アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムトリフルオロメタンスルホナート (S P 値 = 8 . 3、非水溶性)

b 1 - 2 2 : アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (S P 値 = 1 1 . 1、非水溶性)

(2 - 1) 多官能重合性化合物 (b 1)

b 2 - 1 : 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート (S P 値 = 9 . 6、非水溶性)

b 2 - 2 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (S P 値 = 1 0 . 4、非水溶性)

b 2 - 3 : ポリエチレングリコール 4 0 0 ジアクリレート (S P 値 = 9 . 6、水溶性)

b 2 - 4 : ペンタエリスリトールトリアクリレート (S P 値 = 1 1 . 5、非水溶性)

b 2 - 5 : 2 官能ウレタンアクリレート UV - 3 0 0 0 B (S P 値 = 1 0 . 0 と推定 (ポリウレタン S P 値参照)、非水溶性)

b 2 - 6 : 2 官能ウレタンアクリレート UV - 6 6 4 0 B (S P 値 = 1 0 . 0 と推定 (ポリウレタン S P 値参照)、非水溶性)

b 2 - 7 : メチレンビスアクリルアミド (S P 値 = 1 3 . 4、水溶性)

(3) 重合性重合開始剤 (C)

C - 1 : 2 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオニル) フェノキシ] エチルアクリレート (非水溶性)

C - 2 : 2 - フェニルフェナシルアクリレート (非水溶性)

C - 3 : 4 - アクリロイルオキシベンゾフェノン (非水溶性)

C - 4 : K o h s h y e x - 1 3 0 0 2 (高分子型、非水溶性) (登録商

標「Kohshyex」、KJケミカルズ株式会社製)

(4) その他の成分 (E)

(4-1) 添加剤 (非重合性重合開始剤、増感剤、顔料等)

E1-1 : Omnirad 2595 (水溶性光重合開始剤)

E1-2 : Omnirad TPO (非水溶性光重合開始剤)

E1-3 : Omnirad 1173 (非水溶性光重合開始剤)

E1-4 : タッキーファイアKE-359 (非重合性水添ロジン、荒川化学工業株式会社製)

E1-5 : カーボンブラック (顔料、C. I. Pigment Black 7)

E1-6 : ソルスパーズ6000 (顔料分散剤、日本ルーブリゾール社製)

E1-7 : 2, 4-ジエチルチオキサントン (増感剤、Lambson社製)

E1-8 : BYK-377 (シリコーン系表面調整剤、固形分100%、ビックケミー・ジャパン社製)

E1-9 : アントックスMS60 (スルホネート系乳化剤、日本乳化剤株式会社)

E1-10 : 2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 四水和物 (水溶性、熱重合開始剤)

E1-11 : ピグメントブルー15:4 (水溶性顔料、トーヨーカラー社製)

E1-12 : BYKJET-9151 (水溶性顔料分散剤、BYK社製)

E1-13 : 無機系フィラー (酸化チタン)

(4-2) 有機溶剤、四級塩モノマー等

E2-1 : 酢酸エチル

E2-2 : メチルエチルケトン

E2-3 : トルエン

E2-4 : アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムp-トルエ

ンスルホナート

E 2-5 : アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド

(5) 水溶性多官能 (メタ) アクリルアミド及び非水溶性多官能 (メタ) アクリレート

F-1 : ポリエチレングリコールジアクリルアミド ($n=2$) (分子量=256、アクリル当量=128、SP値=11.8、水溶性)

F-2 : N- [トリス (3-アクリルアミドプロポキシメチル) メチル] アクリルアミド (分子量=508、アクリル当量=127、SP値=12.1、水溶性)

F-3 : N, N' - [オキシビス (2, 1-エタンジイルオキシ-3, 1-プロパンジイル)] ビスアクリルアミド (分子量=328、アクリル当量=164、SP値=11.1、水溶性)

F-4 : トリプロピレングリコールジアクリレート ($n=3$) (分子量=300、アクリル当量=150、SP値=9.3、非水溶性)

(6) 評価用基材の略称

PET : 易接着ポリエチレンテレフレート板及びフィルム

PMMA : ポリメチルメタクリレート板及びフィルム

PC : ポリカーボネート板及びフィルム

PVC : ポリ塩化ビニル板及びフィルム

ABS : アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合合成樹脂板

GL : ガラス板

AL : アルミニウム板

[0059] 実施例 1 ~ 15 と比較例 1 ~ 6 (硬化性組成物の調製と評価)

多官能 (メタ) アクリルアミド (A)、重合性化合物 (B) と他の成分を表 1 に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、1~15と比較例1~6の硬化性組成物を調製した。得られた硬化性組成物の透明性 (相溶性) と活性エネルギー線硬化性を下記の方法により評価し、結果を表 1 に示す。又

、AとBのSP値及びAとBのSP値の差の絶対値を纏めて表1示す。

[0060] 硬化性組成物の透明性（相溶性）評価

得られた各種の硬化性組成物を23℃で一晩静置し、目視により組成物の状態を観察し、透明性を下記とおり4段階分けて評価を行った。

◎：透明性が高く、白濁や分離が全く確認されない。

○：透明性は高いが、白濁が僅かに見られる。

△：層分離はしてないが、白濁している。

×：白濁し、更に層分離している。

[0061] 硬化性組成物の活性エネルギー線硬化性評価

水平に設置したガラス板上に厚さ100μmのPETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム コスモシャイン A4100）の易接着面を表面になるように密着させ、バーコーター（No. 12）を用いて、各実施例と比較例の硬化性組成物を乾燥後塗膜の厚さ20μmになるように塗布した。60℃で2分間加熱した後、紫外線を照射（装置：株式会社アイテックシステム製、卓上バッチ式UV-LED硬化装置MUVBA-0.3×0.3×0.5、波長405nm、照度（UV-V）50mW/cm²）し、硬化性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に紫外線照射を追加して行い、必要な積算光量により硬化性を下記の基準に従って評価した。

◎：積算光量500mJ/cm²未満でタックが消失した。

○：積算光量500mJ/cm²以上且つ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以上でもタックが残留した。

[0062]

[表1]

	硬化性組成物(質量%)										AのSP値	BのSP値	AとBのSPの差の絶対値	透明性	硬化性	
	A		B			C		E								
	種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)						
実施例	1	A-1	92	b1-1	7			C-1	1			10.6	11.2	0.6	◎	◎
	2	A-2	50	b1-2	24	b2-7	10			E1-1	8	10.4	13.4	3.0	◎	◎
	3	A-3	80	b1-3	14	b2-1	3	C-2	2.5	E2-4	0.5	9.0	10.4	1.4	◎	◎
	4	A-4	20	b1-4	40	b2-2	20	C-3	3	E1-3	2	8.8	9.9	1.1	◎	◎
	5	A-5	40	b1-5	5	b2-3	15	C-2	5			10.5	11.5	1.0	◎	◎
	6	A-6	60	b1-7	10	b2-2	10	C-2	10			9.0	10.8	1.8	◎	◎
	7	A-7	5	b1-6	10	b2-4	40	C-1	2	E1-2	1	8.9	10.5	1.6	◎	◎
	8	A-8	80	b1-8	2	b2-7	1			E1-3	2	10.0	9.5	0.5	◎	◎
	9	A-9	60	b1-9	23			C-1	2	E1-8	0.1	9.7	12.8	3.1	○	◎
	10	A-10	10	b1-10	5	b2-3	5	C-2	0.1	E1-3	4.9	9.5	8.8	0.7	◎	○
	11	A-11	1	b1-1	43	b2-1	10	C-3	1.2	E1-4	0.8	10.7	10.6	0.1	◎	◎
	12	A-1	10			b2-1	30	C-1	10	E2-2	40	10.6	9.7	0.9	◎	◎
	13	A-4	25	b1-10	25	b2-4	10	C-3	1	E1-3	4	8.9	10.2	1.3	◎	◎
	14	A-5	15	b1-4	40	b2-1	25	C-1	3			10.5	9.8	0.7	◎	◎
	15	A-3	8	b1-3	50	b2-2	34			E1-1	3	9.0	10.5	1.5	◎	◎
比較例	1	F-1	20	b1-4	35	b2-2	20	C-3	3	E1-3	2	11.8	9.8	2.0	△	△
	2	A-10	95					C-1	5			9.5	-	-	×	◎
	3	F-2	5	b1-4	40	b2-6	10	C-1	3	E1-3	2	12.1	9.4	2.7	△	△
	4			b1-1	40	b2-3	20	C-1	2	E1-3	3	-	10.3	-	×	△
	5	F-3	30	b1-3	40	b2-4	25			E1-3	5	11.1	10.9	0.2	×	△
	6	F-4	10	b1-6	20	b2-4	7	C-1	2.5	E1-2	0.5	9.3	9.9	0.6	×	×

[0063] 表1の結果から明らかなように、非水溶性の多官能（メタ）アクリルアミド（A）と、A以外の重合性化合物（B）を含有する硬化性組成物（D）は透明性も硬化性も優れていた。Aは非水溶性であるが、両親媒性を示すため、疎水性、親水性及び水溶性のBとは、相溶化することができる。又、AのSP値は8.8～11.0、BのSP値は8.5～14.5、AとBのSP値の差が3.0以下である場合、得られるDの透明性がより高かった。Dの全質量に対してAの含有量は1～95質量%、Bの含有量は5～99質量%であり、Bとして単官能重合性化合物（b1）及び／又は多官能重合性化合物（b2）を含有することでDの透明性と硬化性は共に良好であり、特にA

とb2を含有量の合計は15質量%を超えると、Dの硬化性がより高くなることが分かった。一方で、Aのみ（比較例2）又はBのみ（比較例4）を含有する場合、A又はBが重合開始剤との相溶性が不十分のため、硬化性組成物の透明性悪かった。又、Aを含有しない（比較例4）、水溶性の多官能（メタ）アクリルアミド（比較例1、3と5）、非水溶性の多官能アクリレート（比較例6）を含有する場合、硬化性組成物の透明性と硬化性が共に満足できるものではなかった。

[0064] 実施例16～21と比較例7、8（コーティング剤組成物の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）と他の成分を表2に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例16～21と比較例7、8のコーティング剤組成物を調製した。得られたコーティング剤組成物の各種基材に対する濡れ性、活性エネルギー線硬化時の耐硬化収縮性を下記の方法により評価した。又、コーティング剤組成物を用いて、下記方法によりPETフィルム上にコーティング膜（硬化膜、塗膜とも称する。）を作製し、得られたコーティング膜の耐タック性、外観及び表面硬度を下記方法により評価を行った。各種の評価結果を表2に示す。

[0065] コーティング剤組成物の濡れ性評価

各実施例と比較例のコーティング剤組成物を用いて、表2記載の各種基材にバーコーター（No. 12）で塗工し、塗工液のハジキ具合を目視にて観察した。

◎：ハジキがなく、均一な塗膜である。

○：ハジキが極めて僅にあるが、ほぼ均一な塗膜である。

△：ハジキが幾分あるが、全体としてはほぼ均一な塗膜である。

×：ハジキが多く、不均一な塗膜である。

[0066] コーティング剤組成物の耐硬化収縮性（耐カール性）評価

各実施例と比較例のコーティング剤組成物を用いて、厚さ100μmのPETフィルムにバーコーター（No. 12）に塗布し、紫外線を照射（装置

: アイグラフィックス製の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 M04-L41、紫外線照度: 700 mW/cm^2 、積算光量: 1000 mJ/cm^2) することで膜厚 $10 \mu\text{m}$ のコーティング膜を作製した。なお、溶媒を用いる場合、塗布後 80°C にて3分を乾燥させてから紫外線を照射した。得られたコーティング膜を 10 cm 角に切り取り、四隅の浮き上がりの平均を測定し、耐硬化収縮性 (耐カール性) を評価した。浮き上がり大きい程、カールが大きく、耐硬化収縮性が低い。

◎: 0.5 mm 以下の浮き上がりがある。

○: 1 mm 以下の浮き上がりがある。

△: 3 mm 以下の浮き上がりがある。

×: 大きくカールする。

[0067] コーティング膜の耐タック性評価

各実施例と比較例のコーティング剤組成物を用いて、バーコーター (No. 6) を使って乾燥後膜厚が $5 \mu\text{m}$ となるように前記の耐硬化収縮性 (耐カール性) 評価と同様にコーティング膜を作製した。得られたコーティング膜の表面をシリコンゴム栓で当って、下記基準にてべたつき具合 (表面タック性) を評価し、結果を表1に示す。べたつきが酷い程、耐タック性が低い。

◎: べたつきが全くない。

○: 若干のべたつきがあるが、表面に跡が残らない。

△: べたつきがあり、表面に跡が残る。

×: べたつきがひどく、表面にゴム栓が貼りつく。

[0068] コーティング膜の外観評価

各実施例と比較例のコーティング剤組成物を用いて、前記の耐硬化収縮性 (耐カール性) 評価と同様に厚さ $10 \mu\text{m}$ のコーティング膜を作製した。得られたコーティング膜の表面平滑性と透明性を目視で観察し、コーティング膜の外観を下記基準で評価した。表面平滑性が高い程、コーティングの透明性が高いほど、外観がよい。

◎：表面は平滑であり、コーティング膜は透明であった。

○：表面は平滑であり、コーティング膜は全体的に透明でわずかな白濁部分があった。

△：表面は凹凸であり又はコーティング膜は白濁部分があった。

×：表面は凹凸があり、かつコーティング膜は白濁があった。

[0069] コーティング剤組成物の表面硬度評価

各実施例と比較例の硬化性組成物を用いて、前記の耐硬化収縮性（耐カーリング性）評価と同様に厚さ10μmのコーティング膜を作製した。得られたコーティング膜を用いて、JIS K 5600に準拠して、鉛筆を45°の角度で10mm程度引っ掻いた後、膜の表面に傷の付かない最も硬い鉛筆を鉛筆硬度として、表面硬度を下記のとおり評価した。

◎：鉛筆硬度が2H以上である。

○：鉛筆硬度がHB～Hである。

△：鉛筆硬度が3B～Bである。

×：鉛筆硬度が4B以下である。

[0070] [表2]

	コーティング剤組成物								コーティング剤組成物				コーティング膜の物性			
	硬化性組成物		A		B		その他		濡れ性				耐硬化収縮性	耐熱性	外観	表面硬度
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	PET	PVC	ABS	AL				
実施例	16	実施例2	60			bl-1 13 bl-11 25	C-1	2	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	17	実施例4	10			bl-1 50 bl-2 37	E1-2	3	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎
	18	実施例5	10	A-3	15	bl-3 20 bl-18 25	C-2	5	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	19	実施例6	100						◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	20	実施例5	20	A-7	10	bl-1 20 bl-20 25 bl-2 15	C-3	10	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	21	実施例8	60			bl-2 30	C-4	10	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
比較例	7	比較例h	100						△	×	△	△	×	△	×	△
	8	比較例b	10	F-4	20	bl-4 30 bl-20 25	E1-3	5	△	×	△	△	△	△	×	△
						bl-1 10										

[0071] 表2の結果から明らかなように、実施例のコーティング剤組成物が多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、高い硬化性と耐硬化収縮性を有しながら、プラスチック基材（PET、PVC、ABS

)から金属(アルミニウム)まで様々な基材に対して良好な濡れ性を示した。実施例のコーティング剤組成物から得られたコーティング膜の外観がよく、コーティング膜の耐タック性と表面硬度がともに高かった。これらの効果はAとBの相互作用によるものである。AとBを同時に含有しない比較例のコーティング剤組成物は同様な特性は確認されなかった。

[0072] 実施例22～27と比較例9、10(粘着剤組成物の調製と評価)

表1で得られた硬化性組成物、多官能(メタ)アクリルアミド(A)、重合性化合物(B)、光重合開始剤(C)と他の成分を表3に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例22～27と比較例9、10の粘着剤組成物を調製した。得られた粘着剤組成物を用いて、下記方法により粘着層、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、得られた粘着層の粘着力、透明性、耐汚染性(リワーク性)、耐黄変性と耐湿熱性を評価し、結果を表3に示す。

[0073] 粘着剤組成物の硬化性評価

水平に設置したガラス板上に厚さ75 μ m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 \times 100mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に調製した各実施例、比較例の硬化性粘着剤組成物を充填した後、更にその上に厚さ50 μ m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(粘着層)に指で触れて下記の基準で硬化性を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。

[0074] 粘着シート作製と密着性評価

各実施例と比較例の粘着剤組成物を板状の各種基材（基板）上に塗布し、軽剥離セパレーター（シリコンコートPETフィルム）で気泡が入らないように卓上型ロール式ラミネーター機（Royal Sovereign製RS L-382S）を用いて、粘着層が厚さ5 μ mになるように貼り合わせ、紫外線を照射（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、メタルハイドランプ：アイグラフィックス製M04-L41、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：5000mJ/cm²）した。その後、軽剥離セパレーターを剥がして、粘着層と基板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角のマス目を100個作成し、セロハンテープを貼り付け、一気に剥がした時に基板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。残ったマス目の数が多い程、密着性が高い。

◎：残ったマス目の数が100個であった。

○：残ったマス目の数が95～99個であった。

△：残ったマス目の数が70～94個であった。

×：残ったマス目の数が0～69個であった。

[0075] 粘着力評価

温度23℃、相対湿度50%の条件下、前記の粘着層をフィルム状又は板状の各種基材に転写し、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）を測定した。剥離強度が高い程、粘着力が高い。

◎：30（N/25mm）以上

○：15（N/25mm）以上、30（N/25mm）未満

△：8（N／25mm）以上、15（N／25mm）未満

×：8（N／25mm）未満

[0076] 粘着層の透明性評価

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。温度23℃、相対湿度50%の条件下、ガラス基板に前記の粘着層を転写し、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、透明性を下記のとおり4段階分けて評価した。透過率が高い程、透明性が高い。

◎：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

[0077] 粘着層の耐汚染性（リワーク性）評価

前記と同様に粘着シートを作製し、80℃、24時間放置した。その後、粘着層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た。糊残りが少ない程、耐汚染性が高い。

◎：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（糊残りが有る）。

[0078] 粘着層の耐黄変性評価

前記と同様に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。

[0079] 粘着層の耐湿熱性評価

前記と同様に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、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。

[0080] [表3]

	粘着剤組成物								粘着剤塗膜の物性														
	硬化性組成物		A		B		その他		硬化性	密着性				粘着力			透明性	耐汚染性	耐黄変性	耐湿熱性			
	種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)	種類	質量(%)		PET	PMMA	ABS	ガラス	PET	PC	AES							
実施例	22	実施例1	40		b1-14	58	E1-2	2	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	23	実施例3	22		b1-13	30	C-2	8	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
					b1-14	40																	
	24	実施例6	10		b1-13	45	C-4	10	△	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	
					b1-14	35																	
	25	実施例6	20	A-2	10	b1-13	30	E1-3	2	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
					b1-15	38																	
26	実施例13	50			b1-13	40	C-4	10	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	
27	実施例14	30			b1-13	40	E1-1	3	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	
				b1-14	27																		
比較例	9	比較例5	40	F-2	12	b1-13	30	E1-2	2	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	△	
					b1-14	18																	
10	比較例6	70			b1-13	25	C-3	5	×	△	×	×	×	×	×	×	△	×	△	×	△	×	

[0081] 表3の結果から明らかなように、実施例の粘着剤組成物は多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、それらの相互作用により、粘着剤組成物が高い硬化性を示し、更にそれを硬化して得られる粘着層の透明性が高かった。又、実施例の粘着剤組成物は汎用のプラスチックから無機系のガラスまで各種材料に対する密着性及び粘着性（粘着力）が良好であった。実施例の粘着剤組成物から得られる硬化物（粘着層）は、高い透明性を維持しており、硬化物が基板から剥離された際の耐汚染性も、硬化物の耐黄変性と耐湿熱性も良好であった。一方、比較例の組成物において、硬

化性、各種材料に対する密着性と粘着性のいずれも低く、硬化物の透明性、耐汚染性、耐黄変性と耐湿熱性のいずれも低いことが分かった。

[0082] 実施例 28～33 と比較例 11、12（接着剤組成物の調製と評価）

表 1 で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表 4 に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例 28～33 と比較例 11、12 の接着剤組成物を調製した。得られた接着剤組成物の透明性を下記方法により評価した。又、各実施例と比較例の接着剤組成物を用いて、下記方法により同種又は異種の板状基材を接着させ、接着剤試験片を作製し、接着力、耐水性と耐衝撃性の評価を行い、結果を表 4 に示す。

[0083] 接着剤組成物の透明性）評価

得られた接着剤組成物を 23℃で一晩静置し、目視により状態を観察し、透明性を下記とおり 4 段階分けて評価を行った。

◎：透明性が高く、白濁や分離が全く確認されない。

○：透明性は高いが、白濁が僅かに見られる。

△：層分離はしてないが、白濁している。

×：白濁し、更に層分離している。

[0084] 接着剤試験片の作製

縦 100mm×横 25mm×厚さ 1mm の 2 枚の同種又は異種の板状基材を用いて、任意の 1 枚に接着剤組成物を均一に塗布した。なお、接着剤組成物中に溶媒を含有する場合、乾燥後の厚みが無溶媒時と同程度になるように多めに混合物を塗布し、90℃で2分間乾燥させた。その後、JIS K 6850 に準じ、塗布後の接着剤組成物に他方の 1 枚の板状基材を載せ、重なり領域が縦 12.5mm×横 25mm となるように貼り合わせ、スペーサーを使用することで接着剤層の厚みを 100μm に調整し、貼り合わせた試験片を作製した。その後、貼り合わせた透明又は半透明の基材の上面から、紫外線（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 MO

4-L41、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：5000mJ/cm²）照射を行った。照射後の試験片を接着剤試験片として用いた。

[0085] 接着力評価

得られた接着剤試験片を用いて、JIS K 6850に準じて、試験機としてテンシロンRTA-100（ORIENTEC社製）を使用し、引張速度10mm/分の条件で引張せん断強度を測定した。なお、引張せん断強度が高い程、接着力が高い。

◎：引張せん断強度が20MPa以上である。

○：引張せん断強度が15MPa以上、20MPa未満である。

△：引張せん断強度が10MPa以上、15MPa未満である。

×：引張せん断強度が10MPa未満である。

[0086] 接着剤試験片の耐水性

得られた接着剤試験片を用いて、60℃の温水に48時間浸漬した後、同種又は異種の板状基材の界面における剥離の有無を確認し、下記基準で評価を行った。

◎：界面で剥離なし（1mm未満）

○：界面の一部に剥離あり（1mm以上、3mm未満）

△：界面の一部に剥離あり（3mm以上、5mm未満）

×：界面で剥離あり（5mm以上）

[0087] 接着剤試験片の耐衝撃性評価

得られた接着剤試験片を用いて、JIS K 6855に準じて、衝撃試験機No. 511（マイズ試験機社製）を使用し、衝撃はく離接着強さを測定した。なお、衝撃はく離接着強さが高い程、耐衝撃性が高い。

◎：衝撃はく離接着強さが20KJ/m²以上である。

○：衝撃はく離接着強さが15KJ/m²以上、20KJ/m²未満である。

△：衝撃はく離接着強さが10KJ/m²以上、15KJ/m²未満である。

×：衝撃はく離接着強さが10KJ/m²未満である。

[0088]

[表4]

	接着剤組成物								接着剤組成物の物性 透明性	接着層等の物性				
	硬化性組成物		A		B		その他			接着力		耐水性	耐衝撃性	
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)		基材/基材	接着力			
実施例	28	実施例4	20			b1-1	30	C-1	10	◎	PET/PMMA	○	○	
						b1-13	20							
						b2-1	20							
	29	実施例6	80				b1-3	10			◎	PET/PET	◎	◎
							b2-2	10						
	30	実施例8	80				b1-14	10	E1-3	2	○	PET/PVC	◎	◎
							b2-4	8						
31	実施例9	40	A-2	6		b1-1	24	C-4	10	◎	PET/PC	◎	◎	
						b2-1	20							
32	実施例13	50				b1-2	20	E1-2	2	◎	PET/Al	◎	○	
						b1-14	20							
						b2-4	8							
33	実施例5	60	A-5	30		b1-1	8	E1-1	2	◎	ABS/ABS	◎	◎	
比較例	11	比較例1	80			b1-14	10	E1-3	2	△	PET/PVC	△	×	
						b2-4	8							
12	比較例2	100								×	PET/PET	×	△	

[0089] 表4の結果から明らかなように、実施例の接着剤組成物が多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、高い透明性を示した。又実施例の接着剤組成物をプラスチック基材（PET、PMMA、PC、PVC、ABS）から金属（アルミニウム）まで様々な同種又は異種材料の接着に用いられ、十分満足できる接着力が得られた。これは、接着剤組成物が各種材料に対する濡れ性に優れると同時に硬化後して得る接着剤の接着力が高かったためである。又、多数のイソプロピレンオキシ基含有のAを有することでより、実施例で得られた接着剤の耐水性も耐衝撃性も良好であって、特に分岐構造のイソプロピレンオキシ基を導入した実施例29～31では、耐水性と耐衝撃性の更なる向上が確認された。一方で、AとBを同時に含有しない比較例の接着剤組成物及びそれらから得られる接着剤は同様な特性は確認されなかった。

[0090] 実施例34～39及び比較例13、14（硬化性インク組成物の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表5に示す質量比で秤

量し、35℃で1時間混合し、実施例34～39及び比較例13、14のインク組成物を調製した。得られ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、又顔料を含有しない場合（クリアインク）の透明性、顔料を含有する場合の顔料分散性をそれぞれ評価した。又インク組成物の硬化性、インクジェット印刷時の吐出安定性を評価し、得られた印刷物の鮮明度を評価した。これらの評価の結果を表5に纏めて示す。

[0091] インク組成物の粘度測定と評価

得られたインク組成物の25℃の粘度をJIS K 5600-2-3に準じて、コーンプレート型粘度計（東機産業（株）社製RE550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、粘度は下記の通り4段階分けて評価した。

◎：5以上、100 mPa・s未満

○：100以上、500 mPa・s未満

△：500以上、2000 mPa・s未満

×：2000 mPa・s以上

[0092] 顔料分散性評価

得られたインク組成物を用いて、調製直後及び室温で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、顔料分散性は下記基準により評価した。

◎：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か、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。

[0093] 透明性評価（クリアインク）

得られたインク組成物を透明なスクリー管に入れ、初期状態を目視で観

察し、暗所室温で24時間静置した。その後、目視でインク組成物の静置後状態を観察し、下記基準により相溶性評価を行った。

◎：初期も静置後も、液体の層分離及び白濁がみられなかった。

○：初期は液体の層分離及び白濁がみられなかったが、静置後わずかに層分離もしくは白濁がみられた。

△：初期はわずかに層分離もしくは白濁がみられ、静置後明瞭な層分離もしくは白濁がみられた。

×：初期も明瞭な層分離もしくは白濁がみられた。

[0094] 活性エネルギー線照射による印刷物の作製

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（No. 12）にて塗布し（乾燥後膜厚10 μ m）、紫外線照射（装置：アイグラフィックス製の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M04-L41、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：1000mJ/cm²）することにより硬化させ、印刷物を作製した。

[0095] インク組成物の硬化性評価

前記方法にて印刷物を作成し、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、硬化性を評価した。必要な積算光量が低い程、硬化性が高い。

◎：1000mJ/cm²未満で完全硬化

○：1000以上、2000mJ/cm²未満で完全硬化

△：2000以上、5000mJ/cm²未満で完全硬化

×：完全硬化までに5000mJ/cm²以上が必要

[0096] インクジェット印刷とインクの吐出安定性評価

インク組成物を市販インクジェットプリンター（富士フィルム社製LuxelJetUV350GTW）に充填し、コート紙を用いて、ベタ画像を印刷し、得られた印刷物の印刷状態を目視で観察し、吐出安定性を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。

[0097] 鮮明度評価

顔料を配合したインク組成物から得られたインクジェット印刷の印刷物の画像鮮明度を目視で観察した。

- ◎：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。

[0098] [表5]

	インク組成物								インク組成物の物性			インク硬化物の物性			
	硬化性組成物		A		B		その他		粘度	顔料分散性	クリアインク透明性	硬化性	吐出安定性	鮮明度	
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)							
実施例	34	実施例3	60			bl-3	20	E1-3	3	○	—	◎	◎	○	◎
						bl-2	17								
						bl-1	27	E1-2	3						
	35	実施例8	30	A-2	5	bl-15	15	E2-4	7	◎	◎	—	◎	◎	◎
						bl-4	10	E1-5	3						
								E1-6	0.5						
						bl-1	10	C-1	10	◎	—	◎	○	◎	○
					bl-2	10									
	36	実施例10	70			bl-1	10	C-4	3	◎	◎	—	◎	◎	◎
						bl-4	15	E1-5	2						
								E1-6	0.5						
	37	実施例11	50	A-5	30	bl-1	22	E1-5	2.5	◎	◎	—	◎	◎	◎
						bl-4	5	E1-6	0.5						
	38	実施例13	60	A-9	10	bl-2	20	C-4	10	◎	—	◎	◎	◎	◎
	39	実施例6	70							◎	—	△	×	○	△
比較例	13	比較例3	100							◎	—	△	×	○	△
						bl-2	25	E1-2	2						
						bl-15	20	E1-5	2.5	◎	×	—	○	×	×
								E1-6	0.5						

[0099] 表5の結果から明らかなように、実施例のインク組成物は、相溶性が高い多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）を含有し、高い透明性（クリアインク）又は顔料分散性を有した。又、AとBを含有するインク組成物の硬化性が高く、インクジェット印刷用のインク組成物として粘度を低く調製することができ、吐出安定性も得られた印刷物の印字鮮明度

も良好であった。一方、比較例のインク組成物は、いずれも粘度、透明性、顔料分散性、硬化性又は吐出安定性が低く、得られた印刷物の印字鮮明度が満足できなかった。

[0100] 実施例40～45及び比較例15、16（水性インク組成物の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）、水及びその他の成分を表6に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例40～45及び比較例15、16の水溶性インク組成物を調製した。得られた水性インク組成物を用いて、下記方法により水との相溶性（クリアインク）及び水溶性顔料の分散性の評価を行った。又初期粘度を測定し、インクジェット式印刷用インク組成物としての粘度適性を評価した。更に暗所40℃で得られた水性インク組成物を1ヶ月保存し、保存後粘度を同様に測定、保存後の粘度が初期の値に対して変動率を下記式により算出し、下記基準に準じてインクの保存安定性評価を行った。水性インク組成物の硬化性、インクジェット印刷時の吐出安定性を評価し、得られた印刷物の表面乾燥性と鮮明度を評価した。これらの評価の結果を表6に纏めて示す。

$$\text{粘度変動率（\%）} = (\text{保存後粘度} - \text{初期粘度}) / \text{初期粘度} \times 100\%$$

[0101] 相溶性評価（クリアインク）

得られた水性インク組成物を透明なスクリー管に入れ、初期状態を目視で観察し、暗所室温で24時間静置した。その後、目視で水性インク組成物の静置後状態を観察し、下記基準により相溶性評価を行った。

◎：初期も静置後も、液体の層分離及び白濁がみられなかった。

○：初期は液体の層分離及び白濁がみられなかったが、静置後わずかに層分離もしくは白濁がみられた。

△：初期はわずかに層分離もしくは白濁がみられ、静置後明瞭な層分離もしくは白濁がみられた。

×：初期も明瞭な層分離もしくは白濁がみられた。

[0102] 水性インク組成物の顔料分散性評価

得られた水性顔料含有水性インク組成物を透明なスクリー管に入れ、初期状態を目視で観察し、暗所室温で24時間静置した。その後、目視で水性顔料含有水性インク組成物の静置後状態を観察し、下記基準により顔料分散性評価を行った。

◎：初期も静置後も、顔料の沈殿は全くみられなかった。

○：初期は顔料の沈殿はみられなかったが、静置後わずかに顔料の沈殿がみられた。

△：初期はわずかに顔料の沈殿がみられ、静置後明瞭な顔料の沈殿がみられた。

×：初期も明瞭な顔料の沈殿がみられた。

[0103] 水性インク組成物の粘度測定と評価

得られた水性インク組成物の粘度をJIS K5600-2-3に準じて、コーンプレート型粘度計（東機産業（株）社製RE550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、下記基準により粘度適性を評価した。

◎：5 mPa・s以上、かつ100 mPa・s未満

○：100 Pa・s以上、かつ500 mPa・s未満

△：500 Pa・s以上、かつ2000 mPa・s未満

×：2000 mPa・s以上

[0104] 水性インク組成物の保存安定性評価

暗所40℃で1ヶ月保存後の水性インク組成物の粘度を同様に測定し、粘度の変動率を算出し、下記の基準で評価を行った。

◎：変動率±10%未満

○：変動率±10%以上、かつ±20%未満

△：変動率±20%以上、かつ±30%未満

×：変動率±30%以上

[0105] 水性インク組成物の印刷物作製と評価

得られた水性インク組成物を用いて、インクジェット評価装置（K-SO

LUTION社製)にてOKトップコート紙(王子製紙製)に印字を行い、積算光量(200mJ/cm²)の紫外線を照射して硬化させ、印刷物を得た。水性インク組成物の吐出安定性、得られた印刷物の表面乾燥性と耐水性を下記基準により評価した。

[0106] 水性インク組成物の吐出安定性評価

得られた印刷物の印刷状態を目視により評価した。

- ◎：ノズル抜けなく、良好に印刷された。
- ：わずかにノズル抜けがあった。
- △：広い範囲にてノズル抜けがあった。
- ×：不吐出があった。

[0107] 水性インク組成物の硬化性評価

得られた印刷物を綿棒で擦り、下記の基準で硬化性を評価した。

- ◎：綿棒で擦った跡が残らなかった。
- ：わずかに擦った跡が残った。
- △：擦った跡が広い範囲で残った。
- ×：印刷物が綿棒で取られた。

[0108] 印刷物の表面乾燥性評価

得られた印刷物を室温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。

[0109] 水性インク組成物の耐水性評価

得られた印刷物を水で湿らせた綿棒で擦り、下記の基準で耐水性を評価した。

- ◎：40往復しても綿棒へのインク成分の付着、印刷面の擦り痕がみられな

かった。

○：40往復した際にわずかに綿棒へのインク成分の付着、印刷面の擦り痕があった。

△：11～39往復で綿棒へのインク成分の付着、印刷面の擦り痕があった。

×：10往復以下で綿棒へのインク成分の付着、印刷面の擦り痕があった。

[0110] [表6]

	水性インク組成物								水性インク組成物の物性					印刷物等の物性			
	硬化性組成物		A		B		水		その他		相溶性 (クリア インク)	顔料 分散 性	粘 度	保存 安定 性	吐出 安定 性	表面 乾燥 性	耐 水 性
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	質量 (%)	種類	質量 (%)								
実施例	40	実施例2	60					36	E1-11	3.5	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
									E1-12	0.5							
	41	実施例4	30	A-2	10	bf-1	20	20	E1-1	3	○	—	◎	◎	○	◎	◎
						bf-2	17										
	42	実施例5	40			bf-1	20	18	E1-1	3	◎	—	◎	◎	◎	◎	◎
						bf-2	17		E2-4	2							
実施例	43	実施例6	20			bf-1	18	40	E1-1	2	—	◎	◎	◎	◎	○	◎
									E2-1	17							
									E1-11	2.5							
									E1-12	0.5							
44	実施例8	70			bf-1	15	12	E1-1	3	◎	—	○	◎	◎	◎	◎	◎
45	実施例11	60	A-1	2	bf-2	23	12	E1-1	3	◎	—	◎	◎	◎	○	○	
比較例	15	比較例1	60			bf-1	7	30	E1-1	3	×	—	◎	×	△	×	×
						bf-1	20		E1-1	3							
比較例	16	比較例5	40			bf-2	10	23	E1-11	3.5	—	△	◎	△	×	△	△
									E1-12	0.5							

[0111] 表6の結果から明らかなように、実施例の水性インク組成物は、低粘度であり、又高い相溶性又は顔料分散性を有し、インクジェット印刷における吐出安定性が良好であった。又、実施例の水性インク組成物は良好な保存安定性を有しながら、硬化性が高かった。このような結果が得られる理由は、実施例の水性インク組成物は非水溶性多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、AとBの相溶性が極めて高く、顔料分散性や水溶性にも優れたためである。実施例の水性インク組成物を硬化して得られる印刷物は優れる表面乾燥性と印字鮮明度を有することが確認できた。一方、比較例の水性インク組成物及びそれらの印刷物において、いずれも多項目の特性評価が満足できなかった。

[0112] 実施例46～51と比較例17、18（三次元造形用インク組成物の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及びその他の成分を表7に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例46～51及び比較例17、18の三次元造形インク組成物を調製した。得られた三次元造形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、三次元造形インク組成物の耐硬化収縮性、得られた硬化物の強度、耐衝撃性、耐水性と造形精度を評価し、評価結果を表7に示す。

[0113] 三次元造形物の作製と強度評価

水平に設置したガラス板上に厚さ75 μ m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 μ m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（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M04-L41、紫外線照度200mW/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、両側の剥離PETフィルムを取り除いて、強度評価用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AGS-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、下記基準により強度の評価を行った。

◎：引張強度が40MPa以上であった。

○：引張強度が30MPa以上、かつ40MPa未満であった。

△：引張強度が20MPa以上、かつ30MPa未満であった。

×：引張強度が20MPa未満であった。

[0114] 三次元造形用インク組成物耐硬化収縮性評価

前記の強度評価の試験片と同様に硬化物を作製し、JIS K5600 2-4 に準拠して、硬化前の硬化性組成物の比重（ d_0 ）と硬化後得られたシート状硬化物の比重（ d_1 ）から下記の式より硬化収縮率を求め、耐硬化収縮性を以下基準に基づき評価した。硬化収縮率が低い程、耐硬化収縮性が高い。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = (d_1 - d_0) / d_1 \times 100\%$$

◎：2%未満

○：2%～5%未満

△：5%～10%未満

×：10%以上

[0115] 三次元造形物の耐衝撃性（靱性）評価

前記の強度評価の試験片と同様に厚さ4mm、内部が10×80mmのスペーサーを準備し、スペーサーの内側に4mm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、同様に軽剥離PETフィルムを重ね、紫外線を両側より照射し、インク組成物を硬化させた。その後、両側の剥離PETフィルムを取り除き、更に紫外線を所定の積算光量にて照射し（装置：株式会社アイテックシステム製、卓上バッチ式UV-LED硬化装置MUVBA-0.3×0.3×0.5、波長405nm、照度（UV-V）50mW/cm²、積算光量5,000mJ/cm²）、ポストキュアを行い、完全に硬化させた。その後、得られた硬化物を試験片として用いて、JIS K-7110に準じてアイゾット衝撃強度（ノッチ有）を測定し、耐衝撃性について、以下の評価を行った。なお、株式会社安田精機製作所製のアイゾット・シャルピー衝撃試験機「型式No. 195-R」を使用した。衝撃強度が高い程、耐衝撃性が高い。

◎：40J/m以上

○：30J/m以上40J/m未満

△：20J/m以上30J/m未満

×：20J/m未満

[0116] 三次元造形物の耐水性評価

厚さ1mm、内部が10cm×1cmのスペーサーを用いて、前記の強度評価の試験片作製と同様に、長さ10cm×幅1cm×厚さ1mmの耐水性評価用硬化物試験片を作製した。得られた試験片の造形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。浸漬前の重量と浸漬後の重量から下記の式より吸水率を求め、下記の基準により耐水性の評価を行った。吸水率が低い程、耐水性が高い。

$$\text{吸水率 (\%)} = (\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}) / \text{浸漬前の重量} \times 100\%$$

- ◎：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

[0117] 造形精度評価

前記の強度評価の試験片と同様に厚さ10mm、内部が10×10mmのスペーサーを準備し、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、同様に紫外線を照射し、三次元造形用インク組成物を硬化させた。その後、得られた硬化物の上に三次元造形用インク組成物を1mm厚で充填、硬化を計10回繰り返し、10×10×10mmの硬化物を得た。得られた硬化物の高さを測定し、側面を目視観察し、下記の基準により造形精度を評価した。

- ◎：高さ10mm±0.1mm未満、かつ、側面に凹凸がない。
- ：高さ10mm±0.1mm以上±0.2mm未満、又は、側面に僅かな凹凸がある。
- △：高さ10mm±0.2mm以上±0.3mm未満、又は、側面に若干凹凸がある。
- ×：高さ10mm±0.3mm以上、又は、側面に明らかな凹凸がある。

[0118] [表7]

	インク組成物								造形物の物性					
	硬化性組成物		A		E		その他		強度	耐硬化収縮性	耐衝撃性	耐水性	造形精度	
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)						
実施例	46	実施例3	50			b1-18	30	C-1	5	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-1	15							
	47	実施例2	40			b1-12	18			◎	◎	◎	○	◎
		実施例10	30			b2-2	12							
	48	実施例8	15	A-1	35	b1-1	30	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-2	15							
	49	実施例4	35			b1-1	22	E1-2	3	◎	◎	◎	◎	◎
					b1-10	20								
					b2-7	20								
50	実施例3	35			b1-2	30	C-4	5	◎	◎	◎	○	◎	
					b1-4	10								
					b2-2	20								
51	実施例6	90			b1-1	10			◎	◎	◎	◎	◎	
比較例	17	比較例3	50			b1-13	20	E1-1	5	△	×	×	○	×
						b2-2	25							
18	比較例5	75			b1-14	10	E1-2	5	×	△	△	×	×	
					b2-5	10								

[0119] 表7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が非水溶性多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、得られた造形物の強度、耐衝撃性、耐水性も造形精度が何れも良好であった。特に分岐構造のイソプロピレンオキシ基を有するAを含有する実施例49と51では、三次元造形用インク組成物の耐硬化収縮性及び得られた造形物の耐水性と耐衝撃性の更なる向上が確認された。一方で、AとBを同時に含有しない比較例において、三次元造形用インク組成物の耐硬化収縮性が低く、得られた造形物の各種物性も低かった。

[0120] 実施例52～57及び比較例19、20（水系塗料組成物の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及びその他の成分を表8に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例52～57及び比較例19、20の水性塗料組成物を調製した。得られた水系塗料組成物をABS基板上にバーコーター（No. 12）にて塗布し（乾燥後膜厚10μm）、熱風乾燥機で80℃、10分間乾燥を行った。その後、実施例52～56及び比較例19、20で得られた乾燥塗膜を紫外線照射（前記同様のアイグラフィック

ス製インバーター式コンベア装置、前記同様のメタルハライドランプ、紫外線照度：300mW/cm²、積算光量2000mJ/cm²)により硬化させ、UV硬化の硬化物（硬化塗膜）を得た。又、実施例57で得られた乾燥塗膜を120℃の熱風乾燥機で10分間加熱硬化させ、熱硬化の硬化物（硬化塗膜）を得た。得られた硬化物の外観、密着性、耐温水性、耐薬品性を下記方法で評価し、結果を表8に示す。

[0121] 水性塗料硬化塗膜の外観評価

得られた硬化塗膜を目視で観察し、硬化塗膜の表面平滑性と透明性により外観を下記基準により評価した。

塗膜外観：

- ◎：表面は平滑であり、塗膜は透明であった。
- ：表面は平滑であり、塗膜は全体的に透明でわずかな白濁部分があった。
- △：表面は凹凸であり又は塗膜は白濁部分があった。
- ×：表面は凹凸があり、かつ塗膜は白濁があった。

[0122] 水性塗料硬化塗膜の密着性評価

JIS K 5600に準拠して、硬化塗膜を1mm角のマス目100個を作製し、粘着テープを貼り付け、一気に剥がした時に基板側に残存する硬化膜のマス目の数を数えて、下記基準により密着性を評価した。残ったマス目数が多い程、密着性が高い。

- ◎：残ったマス目数100
- ：残ったマス目数90以上100未満
- △：残ったマス目数50以上90未満
- ×：残ったマス目数50未満

[0123] 水性塗料硬化塗膜の耐温水性評価

得られたABS基板上の硬化膜をABS板とともに80℃の温水に2時間浸漬した後、取り出して25℃で2時間乾燥した。その後、前記の密着性評価を行い、残存するマス目の数を数えて、耐温水性を下記基準により評価した。残ったマス目数が多い程、耐温水性が高い。

- ◎：残ったマス目数100
- ：残ったマス目数90以上100未満
- △：残ったマス目数50以上90未満
- ×：残ったマス目数50未満

[0124] 水性塗料硬化塗膜の耐薬品性評価

得られたABS基板上の硬化膜をABS板とともにpH9のNaOH水溶液中に60℃で1時間浸漬した後、取り出して25℃で2時間乾燥した。その後、前記の密着性評価を行い、残存するマス目の数を数えて、耐薬品性を下記基準により評価した。残ったマス目数が多い程、耐薬品性が高い。

- ◎：残ったマス目数100
- ：残ったマス目数90以上100未満
- △：残ったマス目数50以上90未満
- ×：残ったマス目数50未満

[0125] [表8]

	塗料組成物									塗膜の物性				
	硬化性組成物		A		B		水	その他		外観	密着性	耐温水性	耐薬品性	
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	質量 (%)	種類	質量 (%)					
実施例	52	実施例1	30			b1-2	7	60	E1-1	28	◎	◎	◎	◎
									E1-8	0.2				
	53	実施例2	40			b1-1	10	48	E1-1	2	◎	◎	◎	◎
	54	実施例3	10	A-4	10	b1-1	6	70	E1-1	2	◎	◎	○	○
									E1-9	2				
	55	実施例4	40			b1-2	6	30	E1-1	4	◎	◎	○	◎
					b1-3	20								
56	実施例3	48					50	E1-1	2	◎	◎	◎	◎	
57	実施例5	35	A-5	5	b1-1	17	40	E1-10	3	◎	◎	○	◎	
比較例	19	比較例1	30			b1-1	20	40	E1-1	3	△	×	×	×
						b1-6	7							
20	比較例6	45			b1-5	3	50	E1-1	1.8	×	×	△	△	
								E1-8	0.2					

[0126] 表8の結果から明らかなように、実施例の水系塗料組成物は高い密着性を有し、UV（活性エネルギー線）でも熱でも硬化することができ、高透明性と高表面平滑性、即ち優れた外観を有する硬化塗膜が取得できた。又、得られた硬化塗膜は耐温水性も耐薬品性も良好であった。これらは、前述した

とおり、実施例の水系塗料組成物が非水性の多官能（メタ）アクリルアミド（A）及び重合性化合物（B）を同時に含有した結果である。一方、比較例の水系塗料組成物はAとBを同時に含有しかなかったため、硬化塗膜の物性は満足できたものではなかった。

[0127] 実施例58～62と比較例21、22（封止剤組成物の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）及びその他の成分を表9に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例58～62及び比較例21、22の封止剤組成物を調製した。得られた封止剤組成物を用いて、下記方法により封止剤硬化物（封止層）を作製し、得られた封止層の物性評価を下記とおり行った。

[0128] 封止剤硬化物（封止層）の作製

ガラス板（縦50mm×横50mm×厚さ5mm）上にシリコン製のスペーサー（縦30mm×横15mm×厚さ3mm）をセットし、スペーサーの内部に銅箔（縦5mm×横5mm×厚み80μm）を入れ、調製した硬化性封止剤組成物を注入した。十分に脱気した後、紫外線を照射（前記同様のアイグラフィックス製インバーター式コンベア装置、前記同様のメタルハライドランプ、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：1000mJ/cm²）し、封止剤硬化物を得た。得られた硬化物の特性を下記方法で評価し、結果を表9に示す。

[0129] 封止剤硬化物の透明性評価

得られた封止剤硬化物から銅箔の入っていない部分を切り取って、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、24時間を静置した後、ヘイズメーター（日本電色工業社製、NDH-2000）により硬化物の透過率を測定し、透明性を下記の基準により評価した。透過率が高い程、透明性が高い。

◎：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

[0130] 封止剤硬化物の耐水性評価

得られた硬化物から1gを切り取って、試験片として温度85℃×相対湿度95%の恒温恒湿機にセットし、48時間静置後、再び試験片の重量を測定し、下記の式により吸水率を算出し、耐水性を下記基準により評価した。吸水率が低い程、耐水性が高い。

$$\text{吸水率 (\%)} = (\text{吸水後重量} - \text{吸水前重量}) / \text{吸水前重量} \times 100\%$$

◎：吸水率は1.0%未満

○：吸水率は1.0%以上、かつ2.0%未満

△：吸水率は2.0%以上、かつ3.0%未満

×：吸水率は3.0%以上

[0131] 耐アウトガス性評価

得られた硬化物から1gを切り取って、試験片として温度100℃に設定した恒温槽に静置し、乾燥窒素気流を24時間流して、その後再び試験片の重量を測定し、下記の式によりアウトガスの発生率を算出し、耐アウトガス性を下記基準により評価した。アウトガスの発生率が低い程、耐アウトガス性が高い。

$$\text{アウトガス発生率 (\%)} = (\text{試験後重量} - \text{試験前重量}) / \text{試験前重量} \times 100\%$$

◎：発生率は0.1%未満

○：発生率は0.1%以上、かつ0.3%未満

△：発生率は0.3%以上、かつ1.0%未満

×：発生率は1.0%以上

[0132] 耐湿熱黄変性評価

得られた封止剤硬化物を温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、24時間を静置した後、硬化物の透過スペクトルを透過色測定専用機（TZ-6000、日本電色工業(株)製）により測定し、初期b値とした。その後、硬化物を85℃、相対湿度85%に設定した恒温恒湿機に500時間を静置し

、耐湿熱黄変性の加速試験を行った。試験後の硬化物を同様に温度 23℃、相対湿度 50%の雰囲気下で 24 時間を静置し、透過色測定し、湿熱後 b 値とした。湿熱後 b 値と初期 b 値の差は変化値 Δb とした ($\Delta b = \text{湿熱後 b 値} - \text{初期 b 値}$)。硬化物の耐湿熱黄変性を下記基準により評価した。

◎：初期 b 値、湿熱後 b 値は共に 0.2 以下、かつ、 Δb は 0.1 以下である。

○：初期 b 値、湿熱後 b 値は何れか一つ又は共に 0.2 を超えるが、共に 0.5 以下であり、かつ、 Δb は 0.2 以下である。

△：初期 b 値、湿熱後 b 値は何れか一つ又は共に 0.5 を超えるが、共に 1.0 以下であり、かつ、 Δb は 0.3 以下である。

×：初期 b 値、湿熱後 b 値は何れか一つ又は共に 1.0 を超え、或いは、 Δb は 0.3 を超える。

[0133] 耐ヒートサイクル性評価

得られた封止剤硬化物を -40℃で 30 分間、次に 100℃で 30 分間静置を 1 サイクルとして 100 回繰り返す、硬化物の状態を目視によって観察し、耐ヒートサイクル性を下記基準により評価した。

◎：全く変化が見られない。

○：わずかに気泡の発生が見られるが、クラックの発生が見られない。透明である。

△：多少の気泡或いはクラックの発生が見られ、わずかな曇りである。

×：気泡又はクラックが全面的に発生し、半透明状態である。

[0134] 耐腐食性評価

前記の耐湿熱黄変性試験後、銅箔の表面を目視で観察し、硬化物の耐腐食性を 4 段階分けて評価した。

◎：腐食なし

○：僅かに腐食

△：少し腐食

×：著しい腐食

[0135] [表9]

		封止剤組成物							透 明 性	耐 水 性	耐ア ウ ト ガ ス 性	耐湿 熱 黄 変 性	耐ヒ ー ト サ イ ク ル 性	耐腐 食 性		
		硬化性組成物		A		B		その他								
		種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類							質量 (%)	
実 施 例	58	実施例3	50			b1-12	50	b2-3	15	C-1	5	◎	◎	◎	◎	◎
	59	実施例4	70			b1-12	20	b2-2	5	C-3	5	◎	◎	○	◎	◎
	60	実施例5	50	A-2	10	b1-20	15	b2-2	20	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎
	61	実施例8	60	A-6	10	b1-1	12	b2-1	15	E1-3	3	◎	◎	◎	◎	◎
	62	実施例5	100									◎	○	○	○	◎
比 較 例	21	比較例3	50			b1-13	20	b2-2	25	C-1	5	×	△	×	△	△
	22	比較例5	75			b1-14	10	b2-5	10	C-2	5	×	×	×	△	△

[0136] 表9の結果から明らかなように、実施例の封止剤組成物が非水溶性多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、Aの多数のイソプロピレンオキシ基及び（メタ）アクリルアミド基により、得られる封止剤硬化物は耐水性が高く、発生するアウトガスが少なく、又耐湿熱黄変性、耐ヒートサイクル性と耐腐食性がいずれも良好であった。又、AとBの相溶性が高いため、封止剤硬化物の透明性も高かった。一方で、比較例の硬化性組成物から得られる硬化物にはこれらの物性がいずれも満足できなかった。本開示の封止剤組成物は、光学部材、電気機器等の封止剤として好適に用いることができる。

[0137] 実施例63～67と比較例23、24（硬化性爪化粧料の調製と評価）

表1で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表10に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例及び比較例の爪化粧料を調製した。得られた爪化粧料を用いて、下記方法により硬化性及び得られた硬化膜の物性評価を行い、結果を表10に示す。

[0138] 爪化粧料の硬化性評価

得られた硬化性爪化粧料をナイロン6のテストピース（「SHT-N6（NC）」東レプラスチック精工株式会社製）上にバーコーター（No. 12

)を用い、膜厚が10 μ mとなるように塗布し、その後、ジェルネイル専用UV-LEDランプ(ビューティーネイラー製、波長405nm、48W)により紫外線照射を行い、硬化膜の表面に触れた際のタックがなくなる時間を測って、下記基準により爪化粧料の硬化性を評価した。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。

[0139] 爪化粧料の密着性評価

得られた硬化性爪化粧料を用いて、前記同様にナイロン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、JIS K 5600に準拠し、カッターナイフで硬化膜を1mm角のマス目100個を作製し、粘着テープを貼りあわせた後、一気に剥がした時にテストピース上に残ったマス目の数を数えて、下記基準により爪化粧料の密着性を評価した。残ったマス目の数が多い程、密着性が高い。

◎：残ったマス目の数が100個であった。

○：残ったマス目の数が90~99個であった。

△：残ったマス目の数が60~89個であった。

×：残存した基盤目の個数が60個未満であった。

[0140] 爪化粧料硬化膜の表面硬度評価

密着性評価と同様に各実施例、比較例の硬化膜を作製し、得られた膜の表面を硬度HBの鉛筆で750gの荷重をかけて引き、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、爪化粧料硬化膜の表面硬度を下記基準により評価した。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。

[0141] 爪化粧料硬化膜の表面光沢性評価

密着性評価と同様に各実施例、比較例の硬化膜を作製し、硬化膜の表面光沢を目視により観察し、下記基準により評価を行った。

○：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。

[0142] [表10]

	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		A		B		その他						
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)					
実施例	63	実施例2	53			b1-1	12	C-1	5	◎	◎	○	○
						b1-3	15						
						b2-7	15						
	64	実施例3	50			b1-3	15	C-4	10	◎	◎	○	○
						b2-1	25						
	65	実施例6	30	A-4	15	b1-1	15	C-2	5	◎	◎	○	○
						b2-2	20						
66	実施例14	80			b1-2	17	E1-3	3	◎	◎	△	○	
67	実施例7	83			b1-2	15	E1-2	2	◎	○	○	△	
比較例	23	比較例1	80			b1-2	15	C-1	5	×	△	×	×
	24	比較例5	70			b1-1	15	C-2	5	△	×	×	×
				b1-8	10								

[0143] 表10の結果から明らかなように、市販のジェルネイル専用UVランプを用いた性能評価において、実施例の硬化性爪化粧料は（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）を同時に含有し、優れた硬化性を有しながら、ナイロン基材（タンパク質が主成分である爪と同様に多数のアミド基を有する材料）に対する密着性が高かった。この結果から、本開示の硬化性爪化粧料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った。又、得られた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、比較例の硬化性組成物は硬化性が低く、硬化膜の表面硬度と表面光沢性が低かった。

[0144] 実施例 68～72 と比較例 25、26（硬化性歯科材料の調製と評価）

表 1 で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表 11 に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例及び比較例の硬化性歯科材料を調製した。目視により得られた硬化性歯科材料の溶解性又は分散性（不溶性無機系フィラーを配合する場合）を観察した。又、硬化性歯科材料を用いて、下記方法により歯科材料硬化物を作製し、硬化性歯科材料の硬化性、得られた歯科材料硬化物の表面平滑性、硬度、接着強度を評価した。これらの評価結果を表 11 に示す。

[0145] 硬化性歯科材料の溶解性又は分散性の評価

◎：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。

[0146] 硬化性歯科材料の硬化性評価

得られた実施例及び比較例の硬化性歯科材料を用い、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物を手で触って、べたつき、未硬化成分の有無を確認し、硬化性を下記基準により評価した。

◎：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）。

△：べたつきがあり、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）。

[0147] 歯科材料硬化物の表面平滑性

実施例及び比較例の硬化性歯科材料を用い、中心に直径6 mmの孔を有するポリテトラ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、表面平滑性を下記基準により評価した。

◎：表面が平滑で、光沢がある。

○：表面がほぼ平滑で、うっすらと曇り又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。

[0148] 歯科材料硬化物の硬度評価

前記の硬化性歯科材料の硬化性評価で得られた硬化物の表面をバフ研磨したものをを用い、松沢精機製微小硬度計によりヌーブ硬度を測定した（10 g、20秒の荷重、測定温度23℃）。ヌーブ硬度が高い程、歯科材料硬化物の硬度が高い。

◎：ヌーブ硬度は200 KHN以上（永久歯エナメル質相当）。

○：ヌーブ硬度は70 KHN以上、200 KHN未満（象牙質相当）。

△：ヌーブ硬度は70 KHN未満。

×：硬化しなかったため、測定はできなかった。

[0149] 歯科材料硬化物の接着強度（象牙質接着力）評価

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3 mm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2010-208964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37℃水中に24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/min）で引張接着強度を測定し、実施例及び比較例で得られた硬化性歯科材料のエナメル質と象牙質の接着力とした。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20Mpa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20Mpa以上。
- △：エナメル質と象牙質の接着強度は共に7Mpa以上。
- ×：エナメル質と象牙質の接着強度はいずれも7Mpa未満。

[0150] [表11]

	歯科用組成物								溶解性 or 分散性	硬化性	表面平滑性	硬度	接着強度	
	硬化性組成物		A		B		その他							
	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)						
実施例	68	実施例3	55			bl-1	20	E1-2	3	◎	◎	◎	◎	◎
						k2-1	18	E1-13	4					
	69	実施例6	50	A-4	5	bl-1	25	C-4	10	◎	◎	◎	◎	◎
						k2-1	10							
	70	実施例3	30			bl-1	15	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎
						bl-11	20							
						k2-2	30							
	71	実施例5	27			bl-2	40	E1-3	3	◎	◎	◎	◎	○
						k2-4	25	E1-13	5					
	72	実施例2	10			bl-1	40	C-4	10	◎	◎	○	◎	○
k2-1						30								
k2-5						10								
比較例	25	比較例1	50			bl-2	30	C-1	5	△	△	×	×	×
						k2-1	15							
比較例	26	比較例6	80			k2-2	13	C-2	3	×	△	×	△	△
								E1-13	4					

[0151] 表11の結果から明らかなように、実施例の硬化性歯科材料は（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）を同時に含有し、優れた溶解性又は分散性を有し、硬化性が高かった。又実施例で得られた歯科材料硬化物は、良好な硬度、表面平滑性と接着強度を有した。一方、比較例の硬化性歯科材料は、AとBを同時に含有せず、溶解性又は分散性が低く、十分な硬化が進行できず、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。

[0152] 実施例73～77と比較例27、28（硬化性加飾コート剤の調製と評価）

表1で得られた硬化性組成物、多官能（メタ）アクリルアミド（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表12に示す質量比で秤量し、35℃で1時間混合し、実施例及び比較例の硬化性加飾コート剤を調製した。得られた加飾コート剤を用いて、下記の加飾加工により積層体を

作製し、積層体の物性評価を行った。

[0153] 積層体の作製

得られた加飾コート剤を厚さ180 μ mのPCフィルム（「パンライトPC-2151」帝人社製）上にバーコーター（No. 6）を用い、乾燥後膜厚が5 μ mとなるように塗布した後、80 $^{\circ}$ Cにて3分間加熱し、紫外線照射（前記同様のアイグラフィックス製インバーター式コンベア装置、前記同様のメタルハイドランプ、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：1000mJ/cm²）して塗膜を硬化させ、ハードコート層を有する積層体を得た。得られた積層体を切り取り、積層体のハードコート層の耐表面タック性、表面硬度、耐傷性及び積層体の伸び率と耐折り曲げ性を下記方法により評価し、結果を表12に示す。

[0154] 積層体のハードコート層の耐表面タック性評価

得られた積層体を用いて、ハードコート層の表面を指で触り、べたつき具合を評価した。

◎：べたつきが全くない。

○：若干のべたつきがあるが、表面に指の跡が残らない。

△：べたつきがあり、表面に指の跡が残る。

×：べたつきがひどく、表面に指が貼りつく。

[0155] 積層体の伸び率評価

得られた積層体を長さ50mm、幅15mmにカットし、テンシロン万能試験機RTA-100（オリエンテック社製）にチャック間距離25mmにて固定し、温度150 $^{\circ}$ Cに設定したオープン中にて250mm/minの速度にて、外観を目視観察しながら一方向に引張り、コート層に割れ又は白化を生じたときの試験片の長さ（mm）を測定した。伸び率は下記方法により算出し、下記機銃により評価を行った。

$$\text{伸び率 (\%)} = (\text{試験後試料片長さ} / 25) \times 100\%$$

◎：伸び率が200%以上

○：伸び率が150%以上200%未満

△：伸び率が110%以上150%未満

×：伸び率が110%未満

[0156] 積層体のハードコート層の表面硬度評価

積層体のハードコート層に、JIS K 5600に準拠して、鉛筆を45°の角度で10mm程度引っ掻いた後、積層体の表面に傷の付かない最も硬い鉛筆を鉛筆硬度として、表面硬度を下記基準により評価した。

◎：鉛筆硬度が2H以上であった。

○：鉛筆硬度がHB～Hであった。

△：鉛筆硬度が3B～Bであった。

×：鉛筆硬度が4B以下であった。

[0157] 積層体のハードコート層の耐傷性評価

積層体のハードコート層を#0000のスチールウールを加重200gにて10往復し、ハードコート層の表面に目視にて観察し、耐傷性を下記基準により評価した。

◎：膜の剥離や傷の発生は認められない。

○：膜の一部にわずかな細かい傷が認められる。

△：膜全体に筋上の傷が認められる。

×：膜の剥離が生じる。

[0158] 積層体の耐折り曲げ性評価

積層体の試験片をハードコート面が外側になるように180°に折り曲げ、1kgの重しを載せて10分間放置し、積層体の表面の割れの有無を目視にて観察し、耐折り曲げ性を下記基準により評価した。

◎：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。

[0159]

[表12]

		加飾コート剤組成物								耐表面 タック性	伸 び 率	鉛筆 硬 度	耐傷 性	耐折 り 曲 げ 性
		硬化性組成物		A		B		その他						
		種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)	種類	質量 (%)					
実 施 例	73	実施例3	65			k2-2	15	E1-2	2	◎	◎	◎	◎	◎
						k2-6	18							
	74	実施例4	80	A-2	5	k2-1	13	E1-3	2	◎	◎	◎	◎	◎
	75	実施例5	25			b1-1	30	C-4	10	◎	◎	○	○	○
						k2-4	15							
						k2-5	20							
76	実施例6	50			b1-4	25	E1-3	3	◎	◎	◎	◎	◎	
					k2-4	22								
77	実施例4	40			b1-1	40	C-3	5	◎	◎	○	○	◎	
					k2-1	15								
比 較 例	27	比較例3	50	F-1	30	b1-1	10	C-1	5	×	△	×	×	△
						k2-1	5							
	28	比較例5	80			k2-2	20			○	×	△	△	×

[0160] 表12の結果から明らかなように、実施例の硬化性加飾コート剤は多官能（メタ）アクリルアミド（A）と重合性化合物（B）を含有し、汎用のプラスチック基材の表面に塗布、硬化することにより容易に加飾コート層（加飾コート膜）を有する積層体を得ることができた。得られた積層体の表面（ハードコート等のコート面）は耐タック性を有し、硬度も耐傷性が高く、得られた積層体の耐折り曲げ性が良好であった。一方、比較例の硬化性加飾コート剤は同様な加飾性能が確認されなかった。本開示の加飾コート剤は加飾フィルム、加飾シート、加飾コーティング等多種多様な加飾成形、加飾加工、加飾印刷に好適に用いられる。

[0161] 本開示は、以下の内容を含有する。

(1) 非水溶性の多官能（メタ）アクリルアミド（A）と、（A）以外の重合性化合物（B）を含有する硬化性組成物。

(2) 多官能（メタ）アクリルアミド（A）の溶解性パラメーター（SP値）は8.8～11.0 (cal/cm³)^{1/2}である前記（1）に記載の硬化性組成物。

(3) 重合性化合物（B）の溶解性パラメーター（SP値）は8.5～14.5 (cal/cm³)^{1/2}である前記（1）又は（2）に記載の硬化性組成物

。

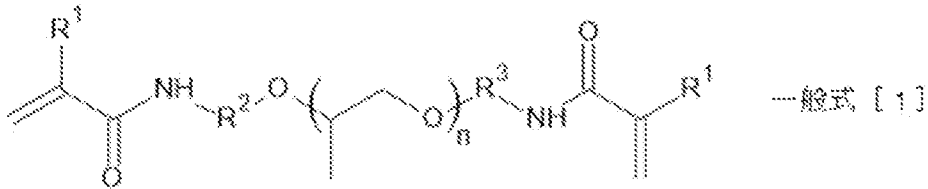
(4) 多官能(メタ)アクリルアミド(A)の溶解性パラメーター(SP値)と重合性化合物(B)の溶解性パラメーター(SP値)の差の絶対値は $3.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である前記(1)~(3)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

(5) 多官能(メタ)アクリルアミド(A)のアクリル当量は180以上である前記(1)~(4)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

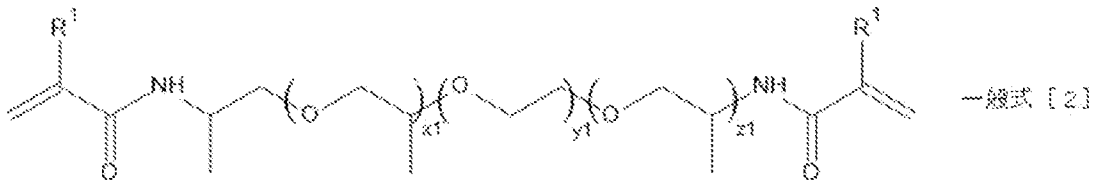
(6) 多官能(メタ)アクリルアミド(A)は一般式[1]~[4]で表される化合物である前記(1)~(5)のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

。

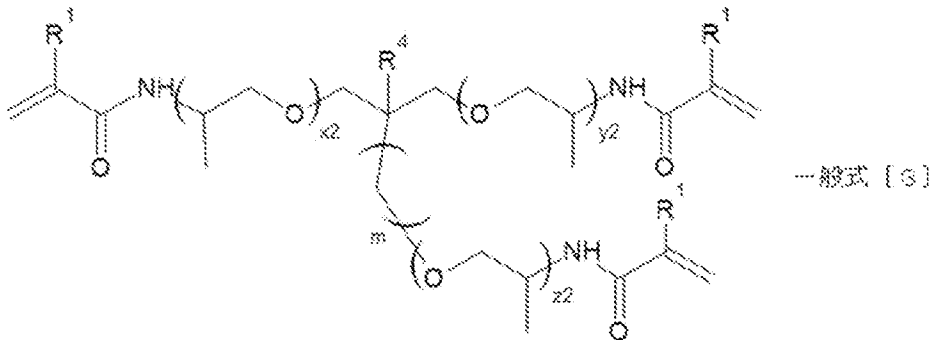
[化1]



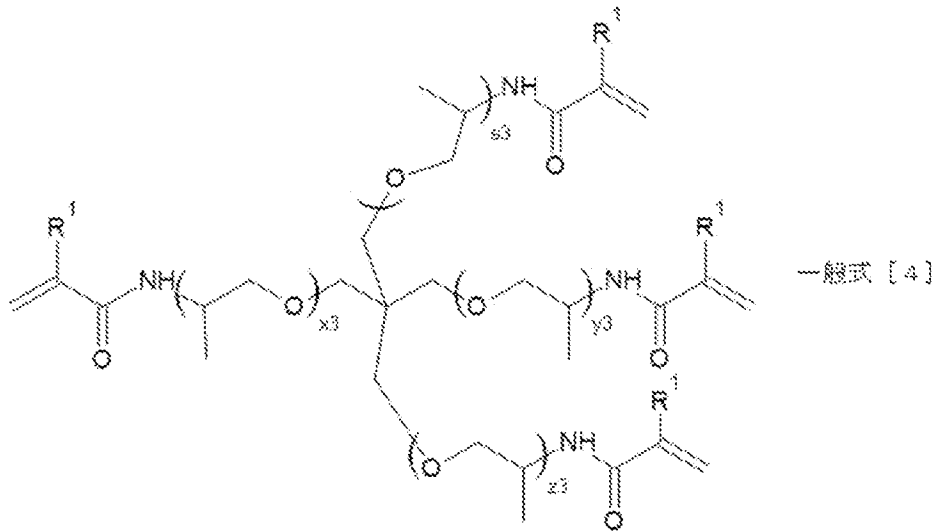
[化2]



[化3]



[化4]



(式 [1] ~ [4] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、同一であっても異なってもよい。 R^2 と R^3 は共に炭素数 3 の 2 価の鎖式炭化水素基を示し、直鎖状であっても分岐状構造であってもよく、同一であっても異なってもよい。 R^4 は水素原子又は炭素数 1 ~ 2 の鎖式炭化水素基を示す。 n は 1 ~ 70 の整数、 x_1 と z_1 はそれぞれ独立して 1 ~ 10 の整数、 y_1 は 1 ~ 40 の整数、 x_2 、 y_2 と z_2 はそれぞれ独立して 1 ~ 30 の整数、 s_3 、 x_3 、 y_3 と z_3 はそれぞれ独立して 1 ~ 20 の整数、 m は 0 又は 1 の整数である。)

(7) 硬化性組成物の全質量に対して、多官能 (メタ) アクリルアミド (A) の含有量は 1 ~ 95 質量%、重合性化合物 (B) の含有量は 5 ~ 99 質量%である前記 (1) ~ (6) のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

(8) 重合性化合物 (B) は分子中に、(メタ) アクリレート基、(メタ) アクリルアミド基、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、マレイミド基、 α 置換マレイミド基、 α 、 β 置換マレイミド基から群により選択される 1 種以上かつ 1 つ以上の重合性基を有する、前記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

(9) 重合性化合物 (B) は単官能重合性化合物 (b1) 及び/又は多官能

重合性化合物（b 2）を含有し、硬化性組成物の全質量に対して（b 1）の含有量は5～80質量%、（b 2）の含有量は0～40質量%である前記（1）～（8）のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

（10）更に重合性重合開始剤（C）（（A）と（B）を除く）を含有し、硬化性組成物の全質量に対して（C）の含有量は0.1～20質量%である前記（1）～（9）のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

（11）重合性化合物（B）として四級塩モノマーを含有し、その含有量は硬化性組成物の全質量に対して0.1～30質量%である前記（1）～（10）のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

（12）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有するコーティング剤組成物。

（13）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する粘着剤組成物。

（14）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する接着剤組成物。

（15）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有するインク組成物。

（16）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する水性インク組成物。

（17）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有するは三次元造形用インク組成物。

（18）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する水性塗料組成物。

（19）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する封止剤組成物。

（20）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する爪化粧料。

（21）前記（1）～（11）のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有

する歯科材料。

(22) 前記(1)～(11)のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する加飾コート剤。

産業上の利用可能性

[0162] 以上説明してきたように、本開示の硬化性組成物は多官能(メタ)アクリルアミド(A)と重合性化合物(B)を含有し、(A)が両親媒性であって、多種多様な(B)と広範囲の比例で混合することができる。又、必要に応じて、(A)及び(B)以外の重合性の重合開始剤、重合性の化合物、非重合性の成分と添加剤等を含有することが可能であり、その結果は汎用品から各種特殊なコーティング剤、粘着剤、接着剤、インク、水性インク、三次元造形用インク、水系塗料、封止剤、爪化粧料、歯科材料、加飾コート剤等の用途に好適に用いることができる。

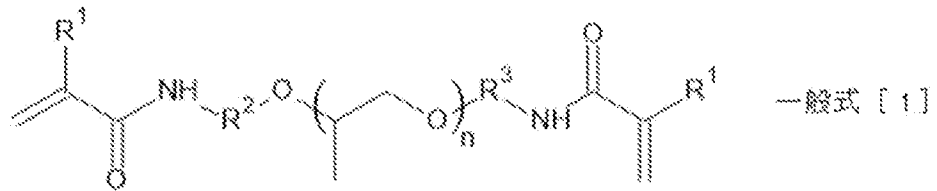
請求の範囲

[請求項1] 非水溶性の多官能（メタ）アクリルアミド（A）と、（A）以外の重合性化合物（B）を含有する硬化性組成物。

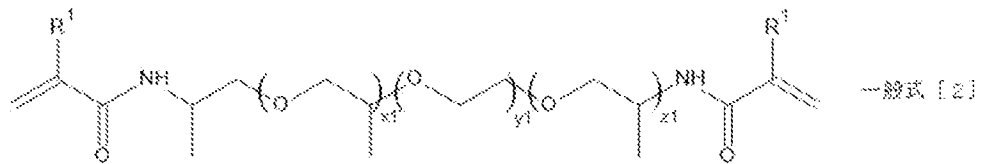
[請求項2] 多官能（メタ）アクリルアミド（A）の溶解性パラメーター（SP値）は8.8～11.0（cal/cm³）^{1/2}、重合性化合物（B）の溶解性パラメーター（SP値）は8.5～14.5（cal/cm³）^{1/2}、AとBのSP値の差の絶対値は3.0以下である請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 多官能（メタ）アクリルアミド（A）は一般式[1]～[4]で表される化合物である請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

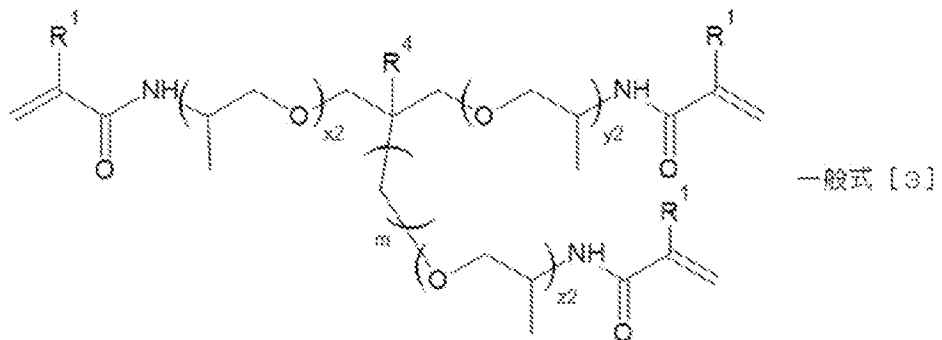
[化1]



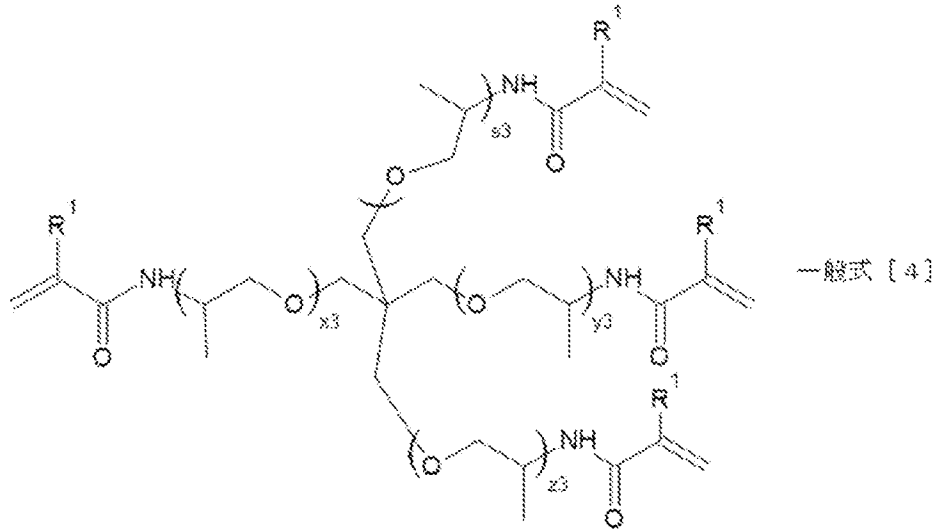
[化2]



[化3]



[化4]



(式 [1] ~ [4] 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、同一であっても異なってもよい。 R^2 と R^3 は共に炭素数3の2価の鎖式炭化水素基を示し、直鎖状であっても分岐状構造であってもよく、同一であっても異なってもよい。 R^4 は水素原子又は炭素数1~2の鎖式炭化水素基を示す。 n は1~70の整数、 x_1 と z_1 はそれぞれ独立して1~10の整数、 y_1 は1~40の整数、 x_2 、 y_2 と z_2 はそれぞれ独立して1~30の整数、 s_3 、 x_3 、 y_3 と z_3 はそれぞれ独立して1~20の整数、 m は0又は1の整数である。)

[請求項4] 硬化性組成物の全質量に対して、多官能(メタ)アクリルアミド(A)の含有量は1~95質量%、重合性化合物(B)の含有量は5~99質量%である請求項1~3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 請求項1~4のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含むコーティング剤組成物。

[請求項6] 請求項1~4のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含む粘着剤組成物。

[請求項7] 請求項1~4のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含む接着剤組成物。

[請求項8] 請求項1~4のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含むインク

組成物。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する水性インク組成物。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する三次元造形用インク組成物。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する水性塗料組成物。
- [請求項12] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する封止剤組成物。
- [請求項13] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する爪化粧料。
- [請求項14] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する歯科材料。
- [請求項15] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含有する加飾コート剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 290/06</i> (2006.01)i; <i>B33Y 70/00</i> (2020.01)i; <i>C08F 220/58</i> (2006.01)i; <i>C09D 4/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 4/02</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/00</i> (2014.01)i; <i>C09J 4/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 4/02</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i FI: C08F290/06; C08F220/58; C09J4/02; C09J4/00; C09J11/06; C09D4/02; C09D4/00; C09D11/00; B33Y70/00		
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) C08F290/06; B33Y70/00; C08F220/58; C09D4/00; C09D4/02; C09D11/00; C09J4/00; C09J4/02; C09J11/06		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 1-163166 A (SOKEN CHEMICAL & ENGINEERING CO., LTD.) 27 June 1989 (1989-06-27) claims, p. 3, upper right column, line 6 from the bottom to the last line	1-6, 8-9, 11
A		7, 10, 12-15
X	JP 2013-43946 A (FUJIFILM CORP.) 04 March 2013 (2013-03-04) claims, paragraphs [0030]-[0034], examples, table 1	1-2, 4-6, 8-10
A		3, 7, 11-15
X	WO 2013/008626 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 January 2013 (2013-01-17) claims, examples, in particular, paragraphs [0123]-[0130], table 1	1-2, 4-6, 8-10
A		3, 7, 11-15
X	JP 2020-100602 A (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 02 July 2020 (2020-07-02) claims, examples	1-2, 4-7, 14
A		3, 8-13, 15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 May 2023		Date of mailing of the international search report 06 June 2023
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/JP2023/012610

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	1-163166	A	27 June 1989	(Family: none)	
JP	2013-43946	A	04 March 2013	US 2013/0050365 A1 claims, paragraphs [0050]- [0052], examples, table 1	
				CN 102952429 A	
WO	2013/008626	A1	17 January 2013	US 2014/0132685 A1 claims, examples, in particular, paragraphs [0217]-[0231], table 1	
				EP 2730625 A1	
				CN 103635545 A	
JP	2020-100602	A	02 July 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 290/06(2006.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i; C08F 220/58(2006.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; C09D 11/00(2014.01)i; C09J 4/00(2006.01)i; C09J 4/02(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i FI: C08F290/06; C08F220/58; C09J4/02; C09J4/00; C09J11/06; C09D4/02; C09D4/00; C09D11/00; B33Y70/00</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F290/06; B33Y70/00; C08F220/58; C09D4/00; C09D4/02; C09D11/00; C09J4/00; C09J4/02; C09J11/06</p> <p>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</p> <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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年																
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <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 A</td> <td>JP 1-163166 A (綜研化学株式会社) 27.06.1989 (1989 - 06 - 27) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄下から第6行-最終行</td> <td>1-6, 8-9, 11 7, 10, 12-15</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2013-43946 A (富士フイルム株式会社) 04.03.2013 (2013 - 03 - 04) 特許請求の範囲, [0030]-[0034], 実施例, 表 1</td> <td>1-2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-15</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>WO 2013/008626 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2013 (2013 - 01 - 17) 請求の範囲, 実施例, 特に[0123]-[0130]表 1</td> <td>1-2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-15</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2020-100602 A (クラレノリタケデンタル株式会社) 02.07.2020 (2020 - 07 - 02) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-2, 4-7, 14 3, 8-13, 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 A	JP 1-163166 A (綜研化学株式会社) 27.06.1989 (1989 - 06 - 27) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄下から第6行-最終行	1-6, 8-9, 11 7, 10, 12-15	X A	JP 2013-43946 A (富士フイルム株式会社) 04.03.2013 (2013 - 03 - 04) 特許請求の範囲, [0030]-[0034], 実施例, 表 1	1-2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-15	X A	WO 2013/008626 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2013 (2013 - 01 - 17) 請求の範囲, 実施例, 特に[0123]-[0130]表 1	1-2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-15	X A	JP 2020-100602 A (クラレノリタケデンタル株式会社) 02.07.2020 (2020 - 07 - 02) 特許請求の範囲, 実施例	1-2, 4-7, 14 3, 8-13, 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 A	JP 1-163166 A (綜研化学株式会社) 27.06.1989 (1989 - 06 - 27) 特許請求の範囲, 第3頁右上欄下から第6行-最終行	1-6, 8-9, 11 7, 10, 12-15															
X A	JP 2013-43946 A (富士フイルム株式会社) 04.03.2013 (2013 - 03 - 04) 特許請求の範囲, [0030]-[0034], 実施例, 表 1	1-2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-15															
X A	WO 2013/008626 A1 (富士フイルム株式会社) 17.01.2013 (2013 - 01 - 17) 請求の範囲, 実施例, 特に[0123]-[0130]表 1	1-2, 4-6, 8-10 3, 7, 11-15															
X A	JP 2020-100602 A (クラレノリタケデンタル株式会社) 02.07.2020 (2020 - 07 - 02) 特許請求の範囲, 実施例	1-2, 4-7, 14 3, 8-13, 15															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.05.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.06.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保 道弘 4J 4514</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																

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/JP2023/012610

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 1-163166 A	27.06.1989	(ファミリーなし)	
JP 2013-43946 A	04.03.2013	US 2013/0050365 A1 特許請求の範囲, [0050]- [0052], 実施例, 表 1 CN 102952429 A	
WO 2013/008626 A1	17.01.2013	US 2014/0132685 A1 特許請求の範囲, 実施例, 特に[0217]-[0231]表 1 EP 2730625 A1 CN 103635545 A	
JP 2020-100602 A	02.07.2020	(ファミリーなし)	