

(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
2019年1月31日(31.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/021932 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *C09D 11/30* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027109
- (22) 国際出願日: 2018年7月19日(19.07.2018)
- (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 2017-147078 2017年7月28日(28.07.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 水田 智也 (MIZUTA, Tomoya); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 井上 慶三 (INOUE, Keizo); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

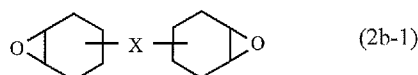
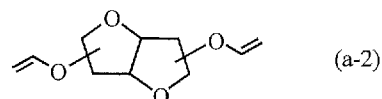
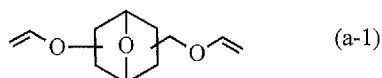
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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: MONOMER MIXTURE AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: モノマー混合物、及びそれを含む硬化性組成物



(57) Abstract: Provided is a monomer mixture which has the ability to cure quickly, and forms a cured product having a high hardness and excellent alkali resistance and adhesion to a base material. This monomer mixture according to the present invention contains: a compound represented by formula (a-1) and/or a compound represented by (a-2); a compound (2B) having two cationically polymerizable groups per molecule, at least one of the cationically polymerizable groups being an epoxy group; and a compound (3B) having three or more cationically polymerizable groups per molecule, at least one of the cationically polymerizable groups being an epoxy group. The total contained amount of the compound represented by formula (a-1) and the compound represented by formula (a-2) is 1-20 wt% of the entire amount of the monomer mixture, the compound (2B) contains a compound represented by formula (2b-1), the contained amount of the compound represented by formula (2b-1) is 5 wt% or more of the monomer mixture, and the ratio of the contained amounts of the compound (2B)/the compound (3B) is 5-20.

(57) 要約：速硬化性を有し、高硬度で、耐アルカリ性及び基材密着性に優れた硬化物を形成するモノマー混合物を提供する。本発明のモノマー混合物は、式 (a-1) 及び／又は (a-2) で表される化合物、カチオン重合性基を 1 分子中に 2 個有し前記カチオン重合性基の少なくとも 1 個がエポキシ基である化合物 (2 B)、及びカチオン重合性基を 1 分子中に 3 個以上有し前記カチオン重合性基の少なくとも 1 個がエポキシ基である化合物 (3 B) を含有するモノマー混合物であって、前記式 (a-1) で表される化合物と前記式 (a-2) で表される化合物の合計含有量がモノマー混合物全量の 1 ～ 20 重量％であり、前記化合物 (2 B) が式 (2b-1) で表される化合物を含有し、前記式 (2b-1) で表される化合物の含有量がモノマー混合物の 5 重量％以上であり、且つ前記化合物 (2 B) ／化合物 (3 B) の含有量の比が 5 ～ 20 である。

明 細 書

発明の名称：モノマー混合物、及びそれを含む硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、モノマー混合物及びそれを含む硬化性組成物に関する。前記硬化性組成物は紫外線硬化型インクジェット用インクに好適に使用される。本願は、2017年7月28日に日本に出願した、特願2017-147078号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] インク小滴を記録媒体に飛翔させ記録ドットを形成することにより印字を行うインクジェット方式は、原版が不要なため多品種を少量ずつ印刷する用途に好適に使用される。このインクジェット方式による印刷に使用されるインク、すなわちインクジェット用インクとしては、カチオン硬化型インクとラジカル硬化型インクが知られている。

[0003] 前記ラジカル硬化型インクは速硬化性を有し、モノマーの種類が豊富である等の理由から多用されてきた。しかし、酸素により硬化反応が阻害されることが問題であった。特にインクジェット方式では、インクを小さな液滴として吐出して印字するため、酸素に曝されやすく、大気中からインクに酸素が拡散・進入し易い。そのため酸素による硬化阻害が顕著であり、滲みが発生したり、臭気の原因となる未反応モノマーが多く残留する。また、基材密着性が低く、インクの密着性を向上させるため基材表面に加工を施す必要があることも問題であった。

[0004] 一方、カチオン硬化型インクは酸素による硬化阻害を受けることがない。また、ラジカル硬化型インクに比べて基材密着性に優れている。特許文献1～3には、硬化性化合物と硬化触媒とを含むカチオン硬化型インクについて、硬化性化合物として環状エーテル骨格を有するビニルエーテル化合物を全硬化性化合物の30重量%以上含有すると、硬化性と基材密着性に優れたインク被膜を形成できることが記載されている。

[0005] しかし、環状エーテル骨格を有するビニルエーテル化合物は水分を吸収しやすいため、これを上記範囲で含有するカチオン硬化型インクは、水分による硬化阻害を受け易く、湿度が高い時期に使用した場合や、保存過程で空気中の水分を取り込んだ場合に硬化不良が生じるため実用に適さなかった。

[0006] 上記問題を解決する方法として、特許文献4には、環状エーテル骨格を有するビニルエーテル化合物の含有量を制限し、それに代わるカチオン重合性化合物を組み合わせて配合することにより、酸素や水分の存在下でも速やかに硬化するモノマー混合物が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-211098号公報

特許文献2：特開2007-211099号公報

特許文献3：特開2005-154734号公報

特許文献4：特開2016-27127号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、上記特許文献4に記載のモノマー混合物の硬化物は、硬度の点で未だ不十分であることが分かった。また、耐アルカリ性の点でも不十分であり、上記特許文献4に記載のモノマー混合物を含む紫外線硬化型インクの印字は、アルカリ性薬品等で払拭すると消え易いことが分かった。

[0009] 従って、本発明の目的は、酸素や水分の存在下でも速やかに硬化して、高硬度で、耐アルカリ性に優れ、幅広い基材に対して優れた密着性を有する硬化物を形成することができるモノマー混合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記モノマー混合物と硬化触媒を含む硬化性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、紫外線硬化型インクジェット用インクとして使用できる硬化性組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記硬化性組成物の硬化物若しくは成形物を提供することにある。

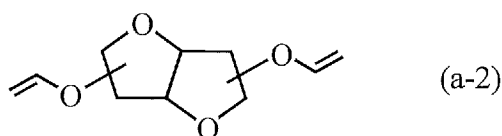
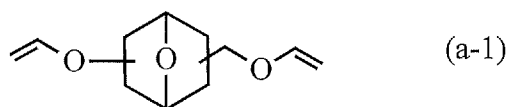
本発明の他の目的は、基板上に前記硬化性組成物の硬化物を備えた構造物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、カチオン重合性化合物として、環状エーテル骨格を有する特定のジビニルエーテル化合物と特定の脂環式エポキシ化合物とを特定の割合で含有し、且つカチオン重合性を1分子中に2個有する化合物であって、前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物（2 B）と、カチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物（3 B）とを特定の割合で含有するモノマー混合物は、これに硬化触媒を添加すると、優れた硬化感度を有し、紫外線を照射することにより、酸素や水分の存在下でも速やかに硬化して、高硬度で、耐アルカリ性に優れ、幅広い基材に対して優れた密着性を有する（すなわち、幅広い基材選択性を有する）硬化物を形成することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0011] すなわち、本発明は、下記式（a-1）及び／又は（a-2）

[化1]



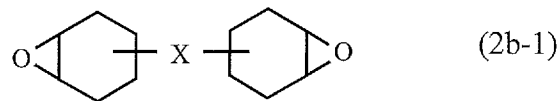
で表される化合物、カチオン重合性基を1分子中に2個有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物（2 B）、及びカチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって前記

カチオン重合性基の少なくとも 1 個がエポキシ基である化合物（3 B）を少なくとも含有するモノマー混合物であって、

前記式（a-1）で表される化合物と前記式（a-2）で表される化合物の合計含有量がモノマー混合物全量の 1 ～ 20 重量%であり、

前記化合物（2 B）が下記式（2b-1）

[化2]



（式中、Xは単結合、アルキレン基、炭素－炭素二重結合の一部若しくは全部がエポキシ化されたアルケニレン基、又はアルキレン基の 2 個以上がエーテル結合を介して連結した基を示す）

で表される化合物を少なくとも含有し、前記式（2b-1）で表される化合物の含有量がモノマー混合物全量の 5 重量%以上であり、且つ前記化合物（2 B）／化合物（3 B）の含有量の比が 5 ～ 20 である、モノマー混合物を提供する。

[0012] 本発明は、また、前記化合物（2 B）と化合物（3 B）の合計含有量がモノマー混合物全量の 45 重量%以上である、前記のモノマー混合物を提供する。

[0013] 本発明は、また、前記化合物（2 B）が下記化合物（2 b）であり、前記化合物（3 B）が下記化合物（3 b'）である、前記のモノマー混合物を提供する。

化合物（2 b）：脂環を構成する隣接する 2 個の炭素原子と、酸素原子とで構成される基を 1 分子中に 2 個有する化合物

化合物（3 b'）：グリシジルエーテル基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物

[0014] 本発明は、また、更に、カチオン重合性基としてオキセタニル基を 1 分子中に少なくとも 1 個有する化合物（エポキシ基を有する化合物を除く）（C）をモノマー混合物全量の 15 ～ 50 重量%含有する、前記のモノマー混合

物を提供する。

[0015] 本発明は、また、ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を1分子中に1個のみ有する化合物の含有量がモノマー混合物全量の30重量%以下である、前記のモノマー混合物を提供する。

[0016] 本発明は、また、前記のモノマー混合物と硬化触媒とを含有する硬化性組成物を提供する。

[0017] 本発明は、また、増感剤、又は増感剤と増感助剤とを含有する前記の硬化性組成物を提供する。

[0018] 本発明は、また、色材を含有する、前記の硬化性組成物を提供する。

[0019] 本発明は、また、分散剤を含有する、前記の硬化性組成物を提供する。

[0020] 本発明は、また、紫外線硬化型インクジェット用インクである、前記の硬化性組成物を提供する。

[0021] 本発明は、また、前記の硬化性組成物の硬化物を提供する。

[0022] 本発明は、また、前記の硬化物から成る成形物を提供する。

[0023] 本発明は、また、前記の硬化性組成物を、インクジェット方式で吐出し、その後、吐出された硬化性組成物を硬化させる工程を経て、前記硬化性組成物の硬化物から成る成形物を得る、成形物の製造方法を提供する。

[0024] 本発明は、また、基材表面に前記の硬化物を備えた構造物を提供する。

発明の効果

[0025] 上記構成を有する本発明のモノマー混合物は、これに硬化触媒を添加すると、紫外線を照射する前は低粘度で塗布性若しくは吐出性に優れ、紫外線を照射することにより、酸素や水分の存在下でも速やかに硬化して、高硬度で、耐アルカリ性に優れ、幅広い基材に対して優れた密着性を有する硬化物を形成することができる硬化性組成物が得られる。また、前記硬化性組成物は、保存過程において空気中の水分を取り込んでも硬化性が損なわれることがない。すなわち、保存安定性に優れる。更に、前記硬化性組成物は硬化性に優れ、未反応モノマーの残留を抑制することができるため、未反応モノマー

が原因の臭気の発生を著しく低減することができる。そのため、前記硬化性組成物は、紫外線硬化型インクジェット用インクとして好適に使用することができる。

[0026] また、前記硬化性組成物を紫外線硬化型インクジェット用インクとして使用すれば、空気雰囲気下で、湿度条件や被印刷物を特に限定することなく、且つ臭気を発生することなく、非常に高精細、高硬度で、且つ耐アルカリ性に優れ、アルカリ性薬品等で払拭しても消えにくいインク被膜を形成することができる。そのため、前記硬化性組成物は、広範囲の産業分野において紫外線硬化型インクジェット用インクとして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

[0027] [モノマー混合物]

本発明のモノマー混合物は、カチオン重合性化合物（すなわち、カチオン重合性基を有する化合物）として、上記式（a-1）及び／又は（a-2）で表される化合物、カチオン重合性基を1分子中に2個有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物（2B）、及びカチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物（3B）を少なくとも含有する。

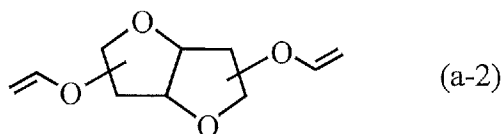
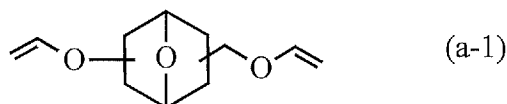
[0028] 本発明のモノマー混合物は、上記化合物以外にも他のカチオン重合性化合物（カチオン重合性基として、ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択される基を1種又は2種以上含有する化合物）を含有していてもよい。

[0029] （ビニルエーテル化合物（A））

本発明における化合物（A）は、カチオン重合性基としてビニルエーテル基を1分子中に少なくとも1個有する化合物（エポキシ基やオキセタニル基を有する化合物を除く）である。

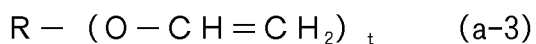
[0030] 前記化合物（A）は、下記式（a-1）及び／又は（a-2）で表される化合物を少なくとも含む。

[化3]



[0031] 上記式 (a-1) 及び (a-2) で表される化合物は、公知の方法を利用して製造することができる。例えば、上記式 (a-1) で表される化合物は、遷移金属化合物の存在下、2-ヒドロキシ-6-ヒドロキシメチル-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタンと、ビニルエステル化合物（例えば、プロピオン酸ビニル）とを反応させることにより製造することができる。また、式 (a-2) で表される化合物（＝イソソルビドジビニルエーテル）は、2-ヒドロキシ-6-ヒドロキシメチル-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタンに代えてイソソルビドを使用する以外は上記と同様の方法により製造することができる。

[0032] 本発明のモノマー混合物は、化合物 (A) として、上記式 (a-1) で表される化合物及び上記式 (a-2) で表される化合物以外の化合物（以後、「他の化合物 (A)」と称する場合がある）を含有していてもよい。他の化合物 (A) としては、例えば、下記式 (a-3) で表される化合物が挙げられる。



（式中、R は、t 価の炭化水素基、複素環式基、又はこれらが単結合若しくは連結基を介して結合した基を示し、t は 1 以上の整数を示す）

[0033] 前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が含まれる。

[0034] 1 価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、デシル基、ドデシル基等の炭素数 1～20（好ましくは 1～10、特に好ましくは 1～3）程度のアルキル基；ビニル

基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の炭素数2~20（好ましくは2~10、特に好ましくは2~3）程度のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の炭素数2~20（好ましくは2~10、特に好ましくは2~3）程度のアルキニル基等が挙げられる。t 価の脂肪族炭化水素基としては、前記1 価の脂肪族炭化水素基の構造式から更に（t - 1）個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0035] 前記脂環式炭化水素基を構成する脂環には、単環式炭化水素環及び多環式炭化水素環が含まれ、前記多環式炭化水素環には、スピロ炭化水素環、環集合炭化水素環、架橋環式炭化水素環、縮合環式炭化水素環、架橋縮合環式炭化水素環が含まれる。t 価の脂環式炭化水素基としては、前記脂環の構造式からt 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0036] 前記単環式炭化水素環としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のC₃₋₁₂シクロアルカン環；シクロペンテン、シクロヘキセン等のC₃₋₁₂シクロアルケン環等が挙げられる。

[0037] 前記スピロ炭化水素環としては、例えば、スピロ[4.4]ノナン、スピロ[4.5]デカン、スピロビスシクロヘキサン等のC₅₋₁₆スピロ炭化水素環等が挙げられる。

[0038] 前記環集合炭化水素環としては、例えば、ビスシクロヘキサン等のC₅₋₁₂シクロアルカン環を2 個以上含む環集合炭化水素環等が挙げられる。

[0039] 前記架橋環式炭化水素環としては、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ノルボルネン、ビスシクロヘプタン、ビスシクロヘプテン、ビスシクロオクタン（ビスシクロ[2.2.2]オクタン、ビスシクロ[3.2.1]オクタン等）等の2 環式炭化水素環；ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン等の3 環式炭化水素環；テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ド

デカン、パーヒドロ-1, 4-メタノ-5, 8-メタノナフタレン等の4環式炭化水素環等が挙げられる。

[0040] 前記縮合環式炭化水素環としては、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン等の5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環が挙げられる。

[0041] 前記架橋縮合環式炭化水素環には、ジエン類の二量体（例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン等のシクロアルカジエンの二量体）や、その水素添加物等が挙げられる。

[0042] 1価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14（好ましくは6～10）程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。t価の芳香族炭化水素基としては、前記1価の芳香族炭化水素基の構造式から更に（t-1）個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0043] 上記炭化水素基は、種々の置換基〔例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基等）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基等〕を有していてもよい。前記ヒドロキシル基やカルボキシル基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。また、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基の環には芳香族性又は非芳香属性の複素環が縮合していてもよい。

[0044] 前記複素環式基を構成する複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、γ-ブチロラクトン環等の5員環；4-オキソ-4H-ピラン環、テトラヒドロピラン環、モルホリン環等の6員環；ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、4-オキソ-4H-クロメン環、クロ

マン環、イソクロマン環等の縮合環；3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オン環、3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン環等の橋かけ環）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環等の5員環；4-オキソ-4H-チオピラン環等の6員環；ベンゾチオフェン環等の縮合環等）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環等の5員環；ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の6員環；インドール環、インドリン環、キノリン環、アクリジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、プリン環等の縮合環等）等が挙げられる。上記複素環式基は、前記炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基等のC₁₋₄アルキル基等）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基等）等を有していてもよい。t 個の複素環式基としては、前記複素環の構造式から t 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0045] 前記連結基としては、例えば、カルボニル基（-C(=O)-）、エーテル結合（-O-）、チオエーテル結合（-S-）、エステル結合（-C(=O)O-）、アミド結合（-CONH-）、カーボネート結合（-OC(=O)O-）、シリル結合（-Si-）、及びこれらが複数個連結した基等が挙げられる。

[0046] 前記 t は 1 以上の整数であり、例えば 1～20、好ましくは 1～10 である。

[0047] 他の化合物（A）の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、アリルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、イソペンチルビニルエーテル、tert-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、n-ヘプチルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル

、ノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、エトキシメチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、2-ブトキシエチルビニルエーテル、アセトキシメチルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル、3-アセトキシプロピルビニルエーテル、4-アセトキシブチルビニルエーテル、4-エトキシブチルビニルエーテル、2-(2-メトキシエトキシ)エチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールエチルビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ブチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルジメタノールモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、ペンタエリスリトールモノビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールモノビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、シクロヘキシルエチルビニルエーテル、メンチルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、ノルボルネニルビニルエーテル、1-アダマンチルビニルエーテル、2-アダマンチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、1-ナフチルビニルエーテル、2-ナフチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ジエチレングリコールエチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコール

ジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ノナンジオールジビニルエーテル、ハイドロキノンジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパンジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等が挙げられる。

[0048] 他の化合物（A）としては、なかでも、脂肪族骨格を有するビニルエーテル化合物〔例えば、式（a-3）中のRが脂肪族炭化水素基、又は2個以上の脂肪族炭化水素基が連結基を介して結合した基であるビニルエーテル化合物〕が、速硬化性を有し、強靱性に優れた硬化物を形成することができる点で好ましい。

[0049] 上記式（a-1）で表される化合物、上記式（a-2）で表される化合物、及び前記脂肪族骨格を有するビニルエーテル化合物の含有量の和は、本発明のモノマー混合物に含まれる化合物（A）全量の例えば70重量%以上、好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。尚、上限は100重量%である。

[0050] (エポキシ化合物 (B))

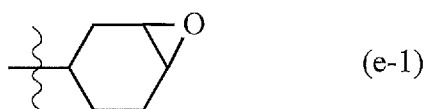
本発明における化合物 (B) は、カチオン重合性基としてエポキシ基を 1 分子中に少なくとも 1 個有する化合物である。尚、エポキシ基とは、3 員の環状エーテル構造 (オキシラン環構造) を有する基である。

[0051] 本発明のモノマー混合物は、化合物 (B) として、カチオン重合性基を 1 分子中に 2 個有する化合物であって、前記カチオン重合性基の少なくとも 1 個がエポキシ基である化合物 (2 B) と、カチオン重合性基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物であって、前記カチオン重合性基の少なくとも 1 個がエポキシ基である化合物 (3 B) とを含有する。前記化合物 (2 B)、化合物 (3 B) は、カチオン重合性基としてエポキシ基以外にも他のカチオン重合性基 (例えば、ビニルエーテル基、オキセタニル基等) を有していてもよい。

[0052] 本発明のモノマー混合物は、化合物 (B) として、上記化合物 (2 B) と化合物 (3 B) 以外にも、カチオン重合性基としてエポキシ基を 1 分子中に 1 個有し、エポキシ基以外にカチオン重合性基を有さない化合物を含有していてもよい。

[0053] 前記エポキシ基には、下記式 (e-1) で表されるシクロヘキセンオキシド基などの、脂環 (例えば、3 ~ 8 員の脂環) を構成する隣接する 2 個の炭素原子と、酸素原子とで構成される基 (以後、「脂環式エポキシ基」と称する場合がある) や、下記式 (e-2) で表されるエチレンオキシド基が含まれる。下記式中、 R^1 は水素原子又は C_{1-3} アルキル基を示す。

[化4]

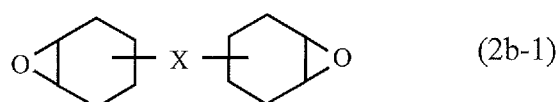


[0054] 前記化合物 (2 B) はカチオン重合性基を 1 分子中に 2 個有する化合物で

あって、前記カチオン重合性基の少なくとも 1 個がエポキシ基である化合物であり、なかでもエポキシ基を 1 分子中に 2 個有する化合物（2 B'）が好ましく、特に好ましくは脂環エポキシ基を 1 分子中に 2 個有する化合物（2 b）、最も好ましくはシクロヘキセンオキシド基を 1 分子中に 2 個有する化合物（2 b'）である。

[0055] 前記化合物（2 B）（好ましくは前記化合物（2 B'））、特に好ましくは前記化合物（2 b）、最も好ましくは前記化合物（2 b'））は、下記式（2 b-1）で表される化合物を含む。

[化5]



（式中、Xは単結合、アルキレン基、炭素－炭素二重結合の一部若しくは全部がエポキシ化されたアルケニレン基、又はアルキレン基の 2 個以上がエーテル結合を介して連結した基を示す）

[0056] 上記式（2b-1）中、Xは単結合、アルキレン基、炭素－炭素二重結合の一部若しくは全部がエポキシ化されたアルケニレン基、又はアルキレン基の 2 個以上がエーテル結合を介して連結した基を示す。

[0057] 上記アルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の、炭素数 1 ～ 18 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。

[0058] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1－ブテニレン基、2－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数 2 ～ 8 の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素

数 2 ～ 4 のアルケニレン基である。

[0059] 上記式 (2b-1) 中のシクロヘキセンオキシド基には、置換基が結合していても良く、前記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、 C_{1-10} アルキル基、 C_{1-10} アルコキシ基、 C_{2-10} アルケニルオキシ基、 C_{6-14} アリールオキシ基、 C_{7-18} アラルキルオキシ基、 C_{1-10} アシルオキシ基、 C_{1-10} アルコキシカルボニル基、 C_{6-14} アリールオキシカルボニル基、 C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基、 C_{1-10} アシル基、イソシアナート基、スルホ基、カルバモイル基、オキソ基等が挙げられる。

[0060] 上記式 (2b-1) で表される化合物の代表的な例としては、例えば、(3, 4, 3', 4' -ジエポキシ) ビシクロヘキシル、ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、1, 2 -エポキシ - 1, 2 -ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキサノール - 1 -イル) エタン、2, 2 -ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキサノール - 1 -イル) プロパン、1, 2 -ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキサノール - 1 -イル) エタン等が挙げられる。

[0061] 前記化合物 (2 B) は、上記式 (2b-1) で表される化合物以外にも、例えば、エチレンオキシド基又は脂環式エポキシ基を 1 分子中に 1 個と、ビニルエーテル基又はオキセタニル基を 1 分子中に 1 個有する化合物；上記式 (2b-1) 中の X がエステル結合、又はエステル結合を含む 2 価の基である化合物 (例えば、3, 4 -エポキシシクロヘキシルメチル (3, 4 -エポキシ) シクロヘキサノールカルボキシレート) 等の脂環式エポキシ基を 1 分子中に 2 個有する化合物；ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 -ヘキサジオールジグリシジルエーテル等のエチレンオキシド基 (特に、グリシジルエーテル基) を 1 分子中に 2 個有する化合物；1, 2 : 8, 9 -ジエポキシリモネン等のエチレンオキシド基と脂環式エポキシ基とを 1 分子中に 1 個ずつ有する化合物等を 1

種又は2種以上含んでも良い。

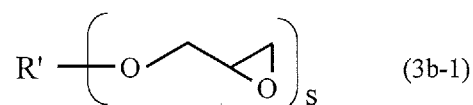
[0062] 前記化合物(2B)としては、なかでも、高硬度で基材密着性に優れ、且つ耐アルカリ性に優れた硬化物を形成することができる点で、化合物(2b)を、化合物(2B)全量の例えば70重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。尚、上限は100重量%である。

[0063] また、前記化合物(2B)は、得られる硬化物の耐アルカリ性を更に向上させることができる点で、上記式(2b-1)で表される化合物を、化合物(2B)全量の例えば30重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは45重量%以上、特に好ましくは50重量%以上、最も好ましくは55重量%以上、とりわけ好ましくは65重量%以上である。尚、上限は100重量%である。

[0064] 前記化合物(3B)はカチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって、前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物であり、なかでもエポキシ基を1分子中に3個以上有する化合物(3B')が好ましく、特にエチレンオキシド基を1分子中に3個以上有する化合物(3b)が好ましく、とりわけグリシジルエーテル基を1分子中に3個以上有する化合物(3b')が好ましい。

[0065] 前記化合物(3b')は、例えば下記式(3b-1)で表される。

[化6]



(式中、R'は、s個の炭化水素基、又は2個以上の炭化水素基がエーテル結合を介して結合したs個の基を示し、sは3以上の整数を示す)

[0066] R'における炭化水素基としては、上記式(a-3)中のRと同様の例が挙げられる。sは3以上の整数を示し、例えば3~6の整数が好ましい。尚、R'における炭化水素基は種々の置換基を有していてもよく、前記置換基としては、上記式(a-3)中のRが有していてもよい置換基や、エポキシ基含有基

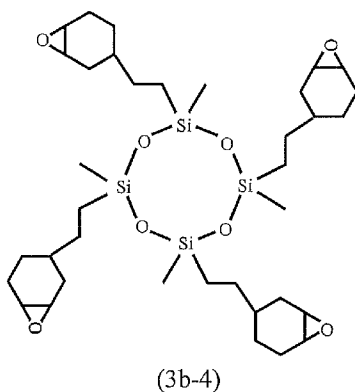
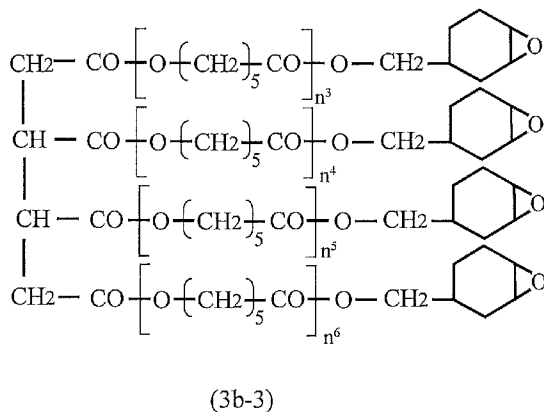
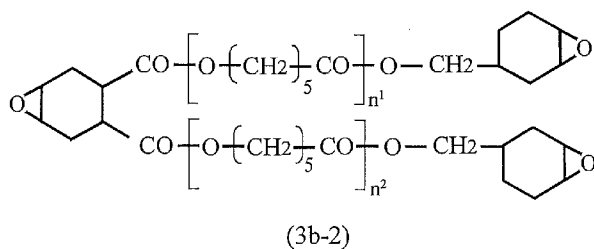
、オキセタニル基含有基が挙げられる。

[0067] 前記化合物 (3 b') としては、例えば、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0068] また、前記化合物 (3 B) には、上記化合物 (3 b) (特に、化合物 (3 b')) 以外にも、例えば、脂環式エポキシ基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物や、グリシジルエーテル基等のエチレンオキシド基と脂環式エポキシ基とを 1 分子中に合計 3 個以上有する化合物等を含有していても良いが、上記化合物 (3 b) (特に、化合物 (3 b')) の含有量は、化合物 (3 B) 全量の例えば 70 重量%以上であることが好ましく、より好ましくは 80 重量%以上、特に好ましくは 90 重量%以上、最も好ましくは 95 重量%以上である。尚、上限は 100 重量%である。

[0069] 前記脂環式エポキシ基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物としては、例えば、下記式 (3b-2) で表される化合物や下記式 (3b-3) で表される化合物等の、ポリエステル骨格若しくはポリカプロラクトン骨格を有する脂環式エポキシ化合物や、下記式 (3b-4) で表される化合物等の、脂環式エポキシ変性シロキサン化合物等が挙げられる。尚、下記式 (3b-2)、(3b-3) 中の $n^1 \sim n^6$ は、同一又は異なって 1 ~ 30 の整数を示す。

[化7]

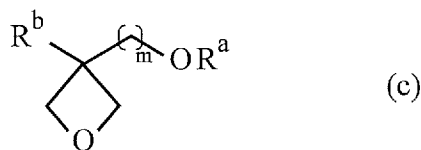


[0070] (オキセタン化合物 (C))

本発明における化合物 (C) は、カチオン重合性基としてオキセタニル基を 1 分子中に少なくとも 1 個有する化合物 (エポキシ基を有する化合物を除く) である。前記化合物 (C) は、カチオン重合性基としてオキセタニル基以外にも他のカチオン重合性基 (例えば、ビニルエーテル基) を有していてもよい。尚、オキセタニル基とは、4 員の環状エーテル構造 (トリメチレンオキシド環構造) を有する基である。

[0071] 化合物 (C) は、例えば、下記式 (c) で表される。

[化8]



(式中、 R^a は1価の有機基を示し、 R^b は水素原子又はエチル基を示す。 m は0以上の整数を示す)

[0072] 前記 R^a における1価の有機基には1価の炭化水素基、1価の複素環式基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基等）、置換カルバモイル基（N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基等）、アシル基（アセチル基等の脂肪族アシル基；ベンゾイル基等の芳香族アシル基等）、及びこれらの2以上が単結合又は連結基を介して結合した1価の基が含まれる。

[0073] 前記1価の炭化水素基には、1価の脂肪族炭化水素基、1価の脂環式炭化水素基、及び1価の芳香族炭化水素基が含まれる。これらの基としては、上記式(a-3)中の R における1価の基と同様の例が挙げられる。また、これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては上記式(a-3)中の R が有していてもよい置換基と同様の例が挙げられる。

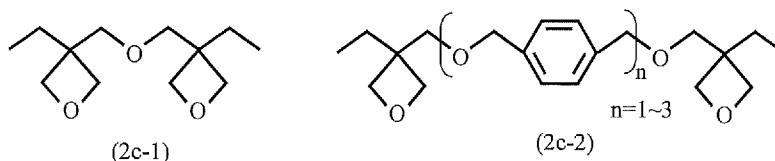
[0074] 前記1価の複素環式基を構成する複素環としては、上記式(a-3)中の R における複素環と同様の例の他、オキセタン環も挙げられる。前記連結基としては、上記式(a-3)中の R における連結基と同様の例が挙げられる。

[0075] 前記 m は0以上の整数を示し、例えば0～20、好ましくは0～1である。

[0076] 化合物(C)としては、なかでも、1分子中にオキセタニル基を2個以上有する化合物(2c)が好ましい。前記化合物(2c)としては、例えば、下記式(2c-1)で表される化合物や下記式(2c-2)で表される化合物等が挙げられる。本発明においては、例えば、「アロンオキセタンOXT-121」、「アロンオキセタンOXT-221」（以上、東亜合成（株）製）等の市販

品を使用することができる。

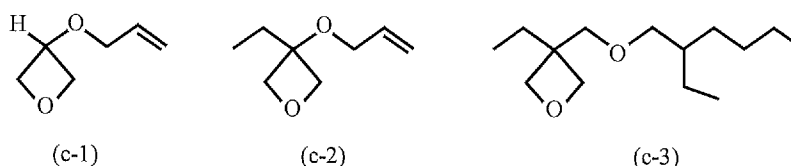
[化9]



[0077] また、化合物（C）として、上記化合物（2c）の他にも、硬化感を損なうことなく、且つ得られる硬化物の耐アルカリ性を損なうことなくモノマー混合物の粘度を低下させて、良好な塗布性を付与することができる化合物を1種又は2種以上含有することが好ましい。前記化合物としては25℃における粘度が10 mPa・s以下である化合物が好ましい。更に、前記化合物は、常圧下における沸点が例えば80℃以上〔特に好ましくは100℃以上、最も好ましくは120℃以上。尚、沸点の上限は例えば200℃、好ましくは180℃、特に好ましくは150℃〕であることが、室温～塗布時温度環境下において揮発するのを抑制してモノマー混合物の粘度を一定に保持することができる点で好ましい。

[0078] 前記化合物としては、例えば、下記式（c-1）（c-2）（c-3）で表される化合物等の、1分子中にオキセタニル基を1個有する化合物が挙げられる。

[化10]



[0079] [モノマー混合物]

本発明のモノマー混合物は、上記式（a-1）及び／又は（a-2）で表される化合物、化合物（2B）、及び化合物（3B）を少なくとも含有し、前記化合物（2B）として少なくとも化合物（2b-1）を含有する。また、本発明のモノマー混合物は、上記化合物以外にも他のカチオン重合性化合物を1種又

は2種以上含有していても良い。

[0080] 本発明のモノマー混合物における前記式 (a-1) で表される化合物と式 (a-2) で表される化合物の合計含有量は、モノマー混合物全量 (モノマー混合物に含まれる全モノマー) の1～20重量%であり、下限は好ましくは3重量%、特に好ましくは5重量%、最も好ましくは10重量%である。上限は好ましくは18重量%、特に好ましくは15重量%である。上記式 (a-1) 及び／又は (a-2) で表される化合物の含有量が上記範囲を上回ると、水分存在下では硬化速度が著しく低下し、硬化困難となる場合が発生するため好ましくない。一方、上記式 (a-1) 及び／又は (a-2) で表される化合物の含有量が上記範囲を下回ると、速硬化性が得られないため好ましくない。

[0081] 本発明のモノマー混合物における化合物 (2b-1) の含有量は、化合物 (B) 全量の例えば20重量%以上であることが好ましく、より好ましくは30重量%以上、特に好ましくは40重量%以上、最も好ましくは50重量%以上である。尚、上限は例えば95重量%、好ましくは93重量%である。また、化合物 (2b-1) の含有量は、モノマー混合物全量の5重量%以上であり、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、更に好ましくは20重量%超、特に好ましくは25重量%以上、最も好ましくは30重量%超である。尚、上限は例えば90重量%、好ましくは80重量%、より好ましくは70重量%、特に好ましくは60重量%、最も好ましくは55重量%である。

[0082] 本発明のモノマー混合物は、カチオン重合性基を1分子中に2個有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物 (2B) と、カチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物 (3B) とを、化合物 (2B) / 化合物 (3B) の重量比が5～20となる範囲で含有する。前記重量比の下限值は好ましくは6、特に好ましくは8、最も好ましくは9である。また、前記重量比の上限値は好ましくは18、特に好ましくは16、最も好ましくは15、とりわけ好ましくは13である。前記

重量比が上記範囲を上回ると、化合物（３Ｂ）の含有量が低下することにより、得られる硬化物の架橋密度が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0083] 本発明のモノマー混合物は、なかでも、エポキシ基を１分子中に２個有する化合物（２Ｂ'）と、エポキシ基を１分子中に３個以上有する化合物（３Ｂ'）とを、化合物（２Ｂ'）／化合物（３Ｂ'）の重量比が５～２０となる範囲で含有することが好ましい。前記重量比の下限値はより好ましくは６、特に好ましくは８、最も好ましくは９である。また、前記重量比の上限値はより好ましくは１８、特に好ましくは１６、最も好ましくは１５、とりわけ好ましくは１３である。前記重量比が上記範囲を上回ると、化合物（３Ｂ'）の含有量が低下することにより、得られる硬化物の架橋密度が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0084] 本発明のモノマー混合物は、特に、脂環エポキシ基を１分子中に２個有する化合物（２ｂ）と、エチレンオキシド基を１分子中に３個以上有する化合物（３ｂ）とを、化合物（２ｂ）／化合物（３ｂ）の重量比が５～２０となる範囲で含有することが好ましい。前記重量比の下限値はより好ましくは６、特に好ましくは８、最も好ましくは９である。また、前記重量比の上限値はより好ましくは１８、特に好ましくは１６、最も好ましくは１５、とりわけ好ましくは１３である。前記重量比が上記範囲を上回ると、化合物（３ｂ）の含有量が低下することにより、得られる硬化物の架橋密度が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0085] 本発明のモノマー混合物は、なかでも、脂環エポキシ基を１分子中に２個有する化合物（２ｂ）と、グリシジルエーテル基を１分子中に３個以上有する化合物（３ｂ'）とを、化合物（２ｂ）／化合物（３ｂ'）の重量比が５～２０となる範囲で含有することが好ましい。前記重量比の下限値はより好ましくは６、特に好ましくは８、最も好ましくは９である。また、前記重量比の上限値はより好ましくは１８、特に好ましくは１６、最も好ましくは１５、とりわけ好ましくは１３である。前記重量比が上記範囲を上回ると、化合物（３ｂ'）の含有量が低下することにより、得られる硬化物の架橋密度

が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0086] 本発明のモノマー混合物は、とりわけ、シクロヘキセンオキシド基を1分子中に2個有する化合物化合物(2b')と、グリシジルエーテル基を1分子中に3個以上有する化合物(3b')を、化合物(2b')／化合物(3b')の重量比が5～20となる範囲で含有することが好ましい。前記重量比の下限値はより好ましくは6、特に好ましくは8、最も好ましくは9である。また、前記重量比の上限値はより好ましくは18、特に好ましくは16、最も好ましくは15、とりわけ好ましくは13である。前記重量比が上記範囲を上回ると、化合物(3b')の含有量が低下することにより、得られる硬化物の架橋密度が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0087] 本発明のモノマー混合物は、とりわけ、化合物(2b-1)と、グリシジルエーテル基を1分子中に3個以上有する化合物(3b')を、化合物(2b-1)／化合物(3b')の重量比が5～20となる範囲で含有することが好ましい。前記重量比の下限値はより好ましくは6、特に好ましくは8、最も好ましくは9である。また、前記重量比の上限値はより好ましくは18、特に好ましくは16、最も好ましくは15、とりわけ好ましくは13である。前記重量比が上記範囲を上回ると、化合物(3b')の含有量が低下することにより、得られる硬化物の架橋密度が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0088] 本発明のモノマー混合物における、化合物(2B)と化合物(3B)の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば45重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上である。尚、上限は例えば70重量%、好ましくは65重量%、特に好ましくは60重量%である。

[0089] 本発明のモノマー混合物における、化合物(2B')と化合物(3B')の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば45重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上である。尚、上限は例えば70重量%、好ましくは65重量%、特に好ましくは60重量%である。

- [0090] 本発明のモノマー混合物における、化合物（2 b）と化合物（3 b）の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば45重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上である。尚、上限は例えば70重量%、好ましくは65重量%、特に好ましくは60重量%である。
- [0091] 本発明のモノマー混合物における、化合物（2 b）と化合物（3 b'）の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば45重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上である。尚、上限は例えば70重量%、好ましくは65重量%、特に好ましくは60重量%である。
- [0092] 本発明のモノマー混合物における、化合物（2 b'）と化合物（3 b'）の合計含有量は、モノマー混合物全量の、例えば45重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上である。尚、上限は例えば70重量%、好ましくは65重量%、特に好ましくは60重量%である。
- [0093] 本発明のモノマー混合物における、化合物（2b-1）と化合物（3 b'）の合計含有量は、モノマー混合物全量の、例えば45重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上である。尚、上限は例えば70重量%、好ましくは65重量%、特に好ましくは60重量%である。
- [0094] 本発明のモノマー混合物における、化合物（C）の含有量はモノマー混合物全量の例えば15～50重量%であり、上限は好ましくは45重量%、特に好ましくは40重量%、最も好ましくは35重量%である。下限は好ましくは20重量%、特に好ましくは25重量%である。化合物（C）の含有量が過剰になると、揮発による臭気の発生や粘度上昇（粘度が上昇すると、インクジェット方式による印刷が困難となる場合がある）、硬化感度の低下、得られる硬化物の基材に対する密着性の低下が生じる場合がある。
- [0095] 本発明のモノマー混合物における、化合物（2c）と、1分子中に少なくと

も1個のオキセタニル基を有する化合物であって、25℃における粘度が10 mPa・s以下である化合物の合計含有量はモノマー混合物全量の例えば15～50重量%であり、上限は好ましくは45重量%、特に好ましくは40重量%、最も好ましくは35重量%である。下限は好ましくは20重量%、特に好ましくは25重量%である。前記化合物の合計含有量が過剰になると、揮発による臭気の発生や粘度上昇（粘度が上昇すると、インクジェット方式による印刷が困難となる場合がある）、硬化感度の低下、得られる硬化物の基材に対する密着性の低下が生じる場合がある。

[0096] 本発明のモノマー混合物における、化合物(2c)と、1分子中に少なくとも1個のオキセタニル基を有する化合物であって、25℃における粘度が10 mPa・s以下であり、且つ常圧下における沸点が例えば80℃以上である化合物の合計含有量はモノマー混合物全量の例えば15～50重量%であり、上限は好ましくは45重量%、特に好ましくは40重量%、最も好ましくは35重量%である。下限は好ましくは20重量%、特に好ましくは25重量%である。前記化合物の合計含有量が過剰になると、揮発による臭気の発生や粘度上昇（粘度が上昇すると、インクジェット方式による印刷が困難となる場合がある）、硬化感度の低下、得られる硬化物の基材に対する密着性の低下が生じる場合がある。

[0097] 本発明のモノマー混合物における、ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を1分子中に1個のみ有する化合物（すなわち、単官能モノマー）の合計含有量は、モノマー混合物全量の例えば30重量%以下であり、好ましくは25重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。単官能モノマーの含有量が上記範囲を上回ると、高硬度を有する硬化物を得ることが困難となる傾向がある。

[0098] 本発明のモノマー混合物全量における、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物と化合物(2B)と化合物(3B)の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば46重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も好ましくは

60重量%以上である。尚、上限は例えば80重量%、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%である。

[0099] 本発明のモノマー混合物全量における、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物と化合物(2B')と化合物(3B')の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば46重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。尚、上限は例えば80重量%、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%である。

[0100] 本発明のモノマー混合物全量における、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物と化合物(2b)と化合物(3b)の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば46重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。尚、上限は例えば80重量%、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%である。

[0101] 本発明のモノマー混合物全量における、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物と化合物(2b)と化合物(3b')の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば46重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。尚、上限は例えば80重量%、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%である。

[0102] 本発明のモノマー混合物全量における、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物と化合物(2b')と化合物(3b')の合計含有量はモノマー混合物全量の、例えば46重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。尚、上限は例えば80重量%、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%である。

[0103] 本発明のモノマー混合物全量における、式(a-1)で表される化合物と式(a-2)で表される化合物と化合物(2b-1)と化合物(3b')の合計含有量は

モノマー混合物全量の、例えば46重量%以上であることが好ましく、より好ましくは50重量%以上、特に好ましくは55重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。尚、上限は例えば80重量%、好ましくは75重量%、特に好ましくは70重量%である。

[0104] 本発明のモノマー混合物全量における、ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を1分子中に2個有する化合物の合計含有量は、モノマー混合物全量の例えば30重量%以上であり、好ましくは40重量%以上、特に好ましくは50重量%以上、最も好ましくは60重量%以上である。尚、上限は、例えば90重量%、好ましくは80重量%である。

[0105] 本発明のモノマー混合物全量における、ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物の合計含有量は、モノマー混合物全量の例えば1重量%以上であり、好ましくは3重量%以上、特に好ましくは5重量%以上である。尚、上限は、例えば10重量%である。前記化合物の含有量が上記範囲を下回ると、得られる硬化物の架橋密度が低下して、硬度が低下する傾向がある。

[0106] 本発明のモノマー混合物は上記化合物以外にも、他のモノマーを含有していてもよいが、他のモノマーの含有量はモノマー混合物全量の例えば30重量%以下であり、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下、最も好ましくは5重量%以下、とりわけ好ましくは1重量%以下である。

[0107] 本発明のモノマー混合物は、上記式(2b-1)中のXがエステル結合、又はエステル結合を含む2価の基である化合物を含有していてもよいが、前記化合物の含有量はモノマー混合物全量の例えば20重量%以下であり、好ましくは18重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下、とりわけ好ましくは5重量%以下である。前記化合物の含有量を上記範囲とすると、耐アルカリ性を飛躍的に向上する効果が得られる点で好ましい。

[0108] 本発明のモノマー混合物は、上記式 (a-1) 及び／又は (a-2) で表される化合物、化合物 (2b-1) を少なくとも含む化合物 (2 B)、化合物 (3 B)、及び必要に応じてその他のモノマーを、自公転式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、3本ロールミル、ビーズミル等の一般的に知られる混合用機器を使用して均一に混合することにより製造することができる。尚、各成分は、同時に混合してもよいし、逐次混合してもよい。

[0109] 上記構成を有するモノマー混合物は、これに硬化触媒を混合することにより硬化性組成物を形成することができ、前記硬化性組成物は、紫外線を照射することにより、酸素や水分の存在下でも速やかに硬化して、高硬度で耐アルカリ性に優れ、幅広い基材に対して優れた密着性を有する硬化物を形成することができる。

[0110] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、上記モノマー混合物と硬化触媒を含有する。

[0111] 上記モノマー混合物の含有量は、本発明の硬化性組成物全量 (100重量%) の、例えば50～99.9重量%程度、好ましくは70～98重量%である。

[0112] 前記硬化触媒には、公知乃至慣用の光カチオン重合開始剤、及び光ラジカル重合開始剤が含まれる。本発明の硬化性組成物は、硬化触媒として少なくとも光カチオン重合開始剤を含有することが好ましく、特に光カチオン重合開始剤と光ラジカル重合開始剤を共に含有することが、硬化性組成物の硬化反応をより効率的に進行させることができ、とりわけ高硬度を有する硬化物が得られる点で好ましい。

[0113] 前記光カチオン重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩系化合物、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、ホスホニウム塩系化合物、セレニウム塩系化合物、オキソニウム塩系化合物、アンモニウム塩系化合物、臭素塩系化合物等が挙げられる。本発明においては、例えば、商品名「CPI-101A」、「CPI-100P」、「CPI-110P」(以上、サンアプロ(株)製)、商品名「CYRACURE UVI-6990」

、「CYRACURE UVI-6992」（以上、ダウ・ケミカル社製）、商品名「UVACURE 1590」（ダイセル・オルネクス（株）製）、商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」（以上、米国サートマー製）；商品名「イルガキュア-264」（BASF製）、商品名「CIT-1682」（日本曹達（株）製）、商品名「PHOTOINITIATOR 2074」（ローディアジャパン（株）製）等の市販品を好ましく使用することができる。これらは、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0114] 前記光ラジカル重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、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、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、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-n-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサソソ、2-クロロチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2,4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、2,4-ジクロロチオキサソソ、2,4-ジエチルチオキサソソ、2,4-ジイソプロピルチオキサソソ、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、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、カンファーキノン等が挙げられる。本発明においては、例えば、商品名「イルガキュア-184」、「イルガキュア-127」、「イルガキュア-149」、「イルガキュア-261」、「イルガキュア-369」、「イルガキュア-500」、「イルガキュ

アー 6 5 1」、イルガキュアー 7 5 4」、イルガキュアー 7 8 4」、イルガキュアー 8 1 9」、イルガキュアー 9 0 7」、イルガキュアー 1 1 1 6」、イルガキュアー 1 1 7 3」、イルガキュアー 1 6 6 4」、イルガキュアー 1 7 0 0」、イルガキュアー 1 8 0 0」、イルガキュアー 1 8 5 0」、イルガキュアー 2 9 5 9」、イルガキュアー 4 0 4 3」、ダロキュアー 1 1 7 3」、ダロキュアー M B F」(B A S F 製)等の市販品を好ましく使用することができる。これらは、1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0115] 光カチオン重合開始剤の使用量は、モノマー混合物 1 0 0 重量部に対して、例えば 0. 1 ~ 1 0 重量部程度が好ましく、より好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量部、特に好ましくは 1 ~ 8 重量部、最も好ましくは 3 ~ 8 重量部である。

[0116] また、硬化触媒として光ラジカル重合開始剤を光カチオン重合開始剤と共に使用する場合、光ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー混合物 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ~ 5 重量部が好ましく、特に好ましくは 0. 5 ~ 3 重量部、最も好ましくは 0. 5 ~ 2 重量部である。

[0117] 本発明の硬化性組成物はモノマー混合物と硬化触媒以外にも必要に応じて他の成分を含有していても良い。前記他の成分としては、例えば、周知慣用の増感剤（例えば、アクリジン化合物、ベンゾフラビン類、ペリレン類、アントラセン類、チオキサントン化合物類、レーザ色素類等）、増感助剤、酸化防止剤、アミン類等の安定化剤等が挙げられる。特に、本発明の硬化性組成物を U V - L E D を照射して硬化させる用途に使用する場合には、増感剤、及び必要に応じて増感助剤を含有することが、硬化触媒の光吸収率を向上して硬化性を向上することができる点で好ましく、これらの含有量（2 種以上含有する場合はその総量）は、モノマー混合物 1 0 0 重量部に対して、例えば 0. 0 5 ~ 1 0 重量部程度、好ましくは 0. 1 ~ 5 重量部である。更に、本発明の硬化性組成物は、溶剤を含有してもよく、含有しなくてもよい。溶剤を含有するか否かは、塗布条件等に応じて適宜調整することができる。

[0118] 本発明の硬化性組成物を紫外線硬化型インクジェット用インクのカラーインクとして使用する場合は、更に、色材を含有することが好ましい。色材には顔料及び染料が含まれる。尚、色材を含有しない場合は、クリアインクとして好適に使用することができる。

[0119] (顔料)

顔料としては、一般に顔料として知られている色材であって、硬化性組成物中に分散可能なものであれば、特に制限なく使用することができる。顔料の平均粒子径は、例えば300nm以下であることが吐出性、インク飛翔性、及び印字再現性に優れる点で好ましい。顔料は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0120] 顔料は、発色・着色性に加えて、磁性、蛍光性、導電性、又は誘電性等を併せて有するものであってもよい。

[0121] 使用可能な顔料としては、例えば、土製顔料（例えば、オーカー、アンバー等）、ラピスラズリ、アズライト、白亜、胡粉、鉛白、バーミリオン、ウルトラマリン、ビリジャン、カドミウムレッド、炭素顔料（例えば、カーボンブラック、カーボンリファインド、カーボンナノチューブ等）、金属酸化物顔料（例えば、鉄黒、コバルトブルー、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄等）、金属硫化物顔料（例えば、硫化亜鉛等）、金属硫酸塩、金属炭酸塩（例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）、金属ケイ酸塩、金属リン酸塩、金属粉末（例えば、アルミニウム粉末、ブロンズ粉末、亜鉛粉末等）等の無機顔料；不溶性アゾ顔料（例えば、モノアゾイエロー、モノアゾレッド、モノアゾバイオレット、ジスアゾイエロー、ジスアゾオレンジ、ピラゾロン顔料等）、溶性アゾ顔料（例えば、アゾイエローレーキ、アゾレーキレッド等）、ベンズイミダゾロン顔料、 β -ナフトール顔料、ナフトールAS顔料、縮合アゾ顔料、キナクリドン顔料（例えば、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ等）、ペリレン顔料（例えば、ペリレンレッド、ペリレンスカーレット等）、ペリノン顔料（例えば、ペリノンオレンジ等）、イソインドリノン顔料（例えば、イソインドリノンイエロー、イソイ

ンドリノンオレンジ等)、イソインドリン顔料(例えば、イソインドリンイエロー等)、ジオキサジン顔料(例えば、ジオキサジンバイオレット等)、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料(例えば、キノフタロンイエロー等)、金属錯体顔料、ジケトピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料(例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等)、染料レーキ顔料等の有機顔料;無機蛍光体や有機蛍光体等の蛍光顔料等が挙げられる。

[0122] (染料)

前記染料としては、例えば、ニトロアニリン系、フェニルモノアゾ系、ピリドンアゾ系、キノフタロン系、スチリル系、アントラキノン系、ナフタルイミドアゾ系、ベンゾチアゾリルアゾ系、フェニルジスアゾ系、チアゾリルアゾ系染料等が挙げられる。

[0123] 色材の含有量(2種以上含有する場合はその総量)は、モノマー混合物100重量部に対して、例えば0.5~20重量部程度、好ましくは1~15重量部である。

[0124] 更に、本発明の硬化性組成物を紫外線硬化型インクジェット用インクとして使用する場合は、上記色材の分散性を向上するために分散剤を含有することが好ましい。分散剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、イオン系界面活性剤、帯電剤、高分子系分散剤(例えば、商品名「Solspers e24000」、「Solspers e32000」、以上、アビシア社製、「アジスパーPB821」、「アジスパーPB822」、「アジスパーPB824」、「アジスパーPB881」、「アジスパーPN411」、「アジスパーPN411」、以上、味の素ファインテクノ(株)製)等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0125] 上記分散剤の含有量は、色材100重量部に対して、例えば1~50重量部程度、好ましくは3~30重量部、特に好ましくは5~10重量部である。

- [0126] 本発明の硬化性組成物の表面張力（25℃、1気圧下における）は、例えば10～50mN/m程度、好ましくは15～40mN/m、特に好ましくは15～30mN/mである。尚、組成物の表面張力は、例えば高精度表面張力計「DY-700」（協和界面科学（株）製）を使用し、Wilhelmy法（プレート法）にて測定することができる。
- [0127] 本発明の硬化性組成物の粘度〔25℃、せん断速度100（1/s）における〕は、例えば1～1000mPa・s程度であり、上限は、好ましくは400mPa・s、より好ましくは100mPa・s、特に好ましくは50mPa・s、最も好ましくは30mPa・s、とりわけ好ましくは20mPa・sである。また、下限は、好ましくは3mPa・s、特に好ましくは5mPa・s、最も好ましくは10mPa・sである。そのため、本発明の硬化性組成物は流動性に優れ、例えばインクジェット方式のプリンターを用いて吐出（若しくは、噴出）する場合は吐出性に優れる。
- [0128] また、本発明の硬化性組成物は、酸素や水分の存在下でも、紫外線を照射することにより速やかに硬化して硬化物を形成することができる。そのため、紫外線硬化型インクジェット用インクとして使用した場合は、滲みや臭気の発生を防止することができ、印字品質に優れたインク被膜を形成することができる。
- [0129] 前記紫外線の光源としては、例えば、UV-LED、低、中、高圧水銀ランプのような水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ、アーク灯、エキシマランプ、エキシマレーザ、半導体レーザ、YAGレーザ、レーザと非線形光学結晶とを組み合わせたレーザシステム、高周波誘起紫外線発生装置等を使用することができる。紫外線照射量（積算光量）は、例えば10～5000mJ/cm²程度である。
- [0130] 本発明の硬化性組成物は、紫外線を照射した後に、更に加熱処理を施しても良い。加熱処理を施すことにより、硬化度をより一層向上させることができる。加熱処理を施す場合、加熱温度は40～200℃程度であり、加熱時間は1分～15時間程度である。また、紫外線を照射した後に、室温（20

℃) で 1 ～ 4 8 時間程度静置することでも硬化度を向上させることができる。

[0131] 本発明の硬化性組成物は、幅広い基材〔例えば、ガラス、金属（例えば、アルミニウム箔、銅箔等）、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート、ABS樹脂等）、天然ゴム、ブチルゴム、発泡体（例えば、ポリウレタン、ポリクロロプレンゴム等）、木材、織布、不織布、布、紙（例えば、上質紙、グラシン紙、クラフト紙、和紙等）、シリコンウェハ、セラミック等、及びこれらの複合体等〕に対して優れた密着性を有する硬化物を形成することができる。尚、前記基材は、その表面に公知の表面処理（オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理等）が施されたものであってもよい。

[0132] また、本発明の硬化性組成物は、耐酸性、耐中性に優れるのはもちろんのこと、耐アルカリ性にも優れた硬化物や、その成形物、並びに前記硬化物を備えた構造物を形成することができる。

[0133] 尚、本明細書において、耐アルカリ性とは、アルカリ性物質（例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、2-アミノエタノール、及びピリジン等のルイス塩基等から選択される少なくとも1種）が存在する条件下（pHは、例えば8～14）における耐性（例えば、耐溶解性）を示し、耐酸性とは、酸性物質（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、クエン酸、及び塩化アルミニウム等のルイス酸等から選択される少なくとも1種）が存在する条件下（pHは、例えば1～6）における耐性（例えば、耐溶解性）を示す。

[0134] 更に、本発明の硬化性組成物は、高硬度（鉛筆硬度（JIS K5600-5-4 準拠）は、例えばB以上である）を有する硬化物を形成することができる。

[0135] 従って、本発明の硬化性組成物は、紫外線硬化型インクジェット用インク材料、接着剤、封止材、土木建築材料、積層板等の電気電子部品、フォトレジスト、ソルダーレジスト、多層配線板用層間構成材、絶縁材料、コンクリ

ート建造物の補修材、注型用材料、シーラント、光造形用材料、レンズや光導波路等の光学材料等として好適に使用することができる。

[0136] 本発明の硬化性組成物を紫外線硬化型インクジェット用インクとして使用すれば、空気雰囲気下で、湿度条件や被印刷物を特に限定することなく、且つ臭気を発生することなく、非常に高精度のインク被膜を形成することができる。また、前記インク被膜は紫外線を照射することにより速やかに硬化させることができ、高硬度で、幅広い基材に対して優れた密着性を有し、アルカリ性薬品で払拭しても、溶解したり白濁したりすることがない硬化物を形成することができる。すなわち、本発明の硬化性組成物を紫外線硬化型インクジェット用インクとして使用すれば、精度良く、高硬度の印字を形成することができ、前記印字はアルカリ性薬品で払拭しても、消えたり白濁したりすることがない。

[0137] [成形物、及びその製造方法]

本発明の成形物は、上記硬化性組成物の硬化物から成る。本発明の成形物は、上記硬化性組成物を、インクジェット方式で吐出し、その後、吐出された硬化性組成物を硬化させる工程を経て、製造することができる。

[0138] 三次元の成形物は、上記硬化性組成物の硬化物に切削等を施すことにより製造しても良く、上記硬化性組成物を金型成形することにより製造しても良いし、更に、インクジェット方式による三次元プリンター等を使用して製造しても良い。

[0139] 成形物の形状、厚みは、用途に応じて適宜調整することができる。

[0140] 上記硬化性組成物は速硬化性を有するため、成形物（例えば、三次元の成形物）の形成に用いると、所望の形状の成形物を、容易且つ効率よく製造することができる。

[0141] 本発明の成形物は上記硬化性組成物の硬化物から成るため、耐酸性、耐中性に優れるのはもちろんのこと、耐アルカリ性にも優れる。また、高硬度（鉛筆硬度（J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 準拠）は、例えばB以上である）を有し、傷が付きにくい（すなわち、耐擦傷性に優れる）。

[0142] [構造物、及びその製造方法]

本発明の構造物は、基材表面に上記硬化性組成物の硬化物を備えた構成を有する。当該構造物は、例えば、上記硬化性組成物を、基材表面にインクジェット方式で吐出し、その後、吐出された硬化性組成物を硬化させる工程を経て、製造することができる。

[0143] 基材としては、上述の基材を特に制限されることなく使用することができる。本発明の構造物は、上記硬化性組成物を用いて形成されるため、基材と硬化物が優れた密着性を有する。

[0144] 硬化物の形状、厚みは、用途に応じて適宜調整することができる。

[0145] 上記硬化性組成物は速硬化性を有するため、構造物（例えば、基材表面に、上記硬化性組成物の硬化物から成る印字や塗膜を有する構造物）を、効率よく製造することができる。また、上記硬化性組成物の硬化物は高硬度（鉛筆硬度（J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 準拠）は、例えばB以上である）を有するため、本発明の構造物は硬化物表面に傷が付きにくい（すなわち、耐擦傷性に優れる）。更に、上記硬化性組成物の硬化物は耐アルカリ性に優れるため、例えば、本発明の構造物が、基材表面に上記硬化性組成物の硬化物から成る印字を有する構造物である場合、前記印字はアルカリ性薬品等で払拭しても消えにくい特性を有する。

実施例

[0146] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0147] 調製例1 [(3, 4, 3', 4'-ジエポキシ)ビスクロヘキシルの調製]

95重量%硫酸70g(0.68モル)と1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)55g(0.36モル)を攪拌混合して脱水触媒を調製した。

攪拌機、温度計、および脱水剤が充填され且つ保温された留出配管を具備した3Lのフラスコに、水添ビフェノール(=4,4'-ジヒドロキシビス

クロヘキシル) 1000 g (5.05 モル)、上記で調製した脱水触媒 125 g (硫酸として 0.68 モル)、プソイドクメン 1500 g を入れ、フラスコを加熱した。内温が 115℃ を超えたあたりから水の生成が確認された。さらに昇温を続けてプソイドクメンの沸点まで温度を上げ (内温 162 ~ 170℃)、常圧で脱水反応を行った。副生した水は留出させ、脱水管により系外に排出した。なお、脱水触媒は反応条件下において液体であり反応液中に微分散していた。3 時間経過後、ほぼ理論量の水 (180 g) が留出したため反応終了とした。

反応終了後、反応器内の液について、10 段のオールダーショウ型の蒸留塔を用い、プソイドクメンを留去した後、内部圧力 10 Torr (1.33 kPa)、内温 137 ~ 140℃ にて蒸留し、731 g のビスクロヘキシル-3, 3'-ジエンを得た。

[0148] 得られたビスクロヘキシル-3, 3'-ジエン 243 g、酢酸エチル 730 g を反応器に仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、且つ、反応系内の温度を 37.5℃ になるようにコントロールしながら約 3 時間かけて 30 重量% 過酢酸の酢酸エチル溶液 (水分率 0.41 重量%) 274 g を滴下した。滴下終了後、40℃ で 1 時間熟成し反応を終了した。さらに 30℃ で反応終了時の粗液を水洗し、70℃ / 20 mmHg で低沸点化合物の除去を行い、化合物 270 g を得た。得られた化合物のオキシラン酸素濃度は 15.0 重量% であった。また $^1\text{H-NMR}$ の測定では、 δ 4.5 ~ 5 ppm 付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、 δ 3.1 ppm 付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。以上より、得られた化合物は、(3, 4, 3', 4'-ジエポキシ) ビスクロヘキシルであることが確認された。

[0149] 実施例 1

表 1 (単位は重量部) に記載の処方通りに各成分を混合して、インクを得た。得られたインクの 25℃、せん断速度 100 (1/s) における粘度を、E 型粘度計 (商品名「VISCOMETER TV-25」、東機産業 (株) 製) を用いて

測定したところ、 $15.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0150] 実施例2～18、比較例1～5

表1、2（単位は重量部）に記載の通りに処方を変更した以外は実施例1と同様にしてインクを得た。尚、実施例4～18では、各成分を混合した後、 $1 \mu\text{m}$ のPTFEフィルターを用いて濾過を行った。

[0151] （水分存在下での硬化性評価）

実施例又は比較例で得られたインクを水非含有インクとした。

また、実施例又は比較例で得られたインク100重量部に水5重量部を添加し、攪拌して水含有インクを調製した。

水非含有インク、又は水含有インクをガラス板に塗布し（塗膜厚み： $5 \mu\text{m}$ ）、空気雰囲気下、LED照射器を用いて 365 nm の光を照射して、タック性がなくなるまで（具体的には、塗膜表面をキムワイプ（登録商標）で擦った際に、べとついたり、ガラス板から剥がれたりしない状態となるまで）の積算光量（ mJ / cm^2 ）を測定し、下記式から水添加による積算光量の増加率を算出し、下記基準で評価した。

積算光量の増加率（％）＝ $\{ (\text{水含有インクの硬化に要する積算光量} / \text{水非含有インクの硬化に要する積算光量}) - 1 \} \times 100$

<水分存在下における硬化性の評価基準>

積算光量の増加率が20％以上：硬化性不良（×）

積算光量の増加率が20％未満：硬化性良好（○）

[0152] （硬度評価）

ABS基材（商品名「ヒシプレート296」、三菱樹脂（株）製）に、実施例又は比較例で得られたインクを、バーコーターを用いて約 $10 \mu\text{m}$ 厚みに塗布し、LED照射器を用いて 365 nm の光を、タック性がなくなるまで照射して硬化させ、硬化物／ABS基材積層体を得た。得られた積層体には、更に、オープンを使用して、 80°C の温度で30分間加熱処理を施した。これをサンプルとして使用した。

サンプルの硬化物側表面の鉛筆硬度を、JIS K5600-5-4（I

ISO/DIN 15184) に準拠した方法で測定した。

[0153] (耐薬品性評価)

上記硬度評価と同様にしてサンプルを得た。

得られたサンプルを下記中性、酸性、又はアルカリ性薬品中に20日間浸漬し、浸漬開始直後から20日間、外観変化を目視で観察し、下記基準で評価した。

中性薬品：純水＋N，N-ジメチルドデシルアミン N-オキシド1重量%

酸性薬品：9.5%塩酸水溶液（pH＝1）＋N，N-ジメチルドデシルアミン N-オキシド1重量%

アルカリ性薬品：4%次亜塩素酸ナトリウム＋1%NaOH含有水溶液（pH＝13）＋N，N-ジメチルドデシルアミン N-オキシド1重量%

[0154] <耐薬品性の評価基準>

浸漬開始後20日の間にサンプルの硬化物部分に白濁が無く、溶解も無し：
耐薬品性とりわけ良好（◎）

浸漬開始後8日～19日の間にサンプルの硬化物部分が白濁したが、溶解は無し：耐薬品性極めて良好（○○）

浸漬開始後4日～7日の間にサンプルの硬化物部分が白濁したが、溶解は無し：耐薬品性良好（○）

浸漬開始後3日までにサンプルの硬化物部分が白濁したが、溶解は無し：
耐薬品性やや不良（△）

サンプルの硬化物部分の少なくとも一部が溶解：耐薬品性不良（×）

[0155] (基材密着性評価)

上記耐薬品性評価において、サンプルの硬化物部分が溶解しなかったものを、密着性試験（クロスカット法；JIS K5600-5-6（ISO 2409）に準拠）に付し、切片25片のうち、剥離せずABS基材に残存した切片の数から基材への密着性を評価した。

[0156] 結果を下記表にまとめて示す。

[表1]

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
モノマー混合物	ISBDVE	10	10	10	10	10	10	10	25	50
	HEVE	5	5	5	5	5	5	5	-	-
	2b-1-1	50	30	20	20	-	-	-	-	-
	セロキサイト'2021P	-	20	30	30	45	-	20	25	20
	セロキサイト'3000	-	-	-	-	-	50	30	-	-
	YH300	5	5	5	5	10	5	5	-	-
硬化触媒増感剤	化合物(2B)/化合物(3B)	10	10	10	10	4.5	10	10	-	-
	OXT121	15	15	15	15	15	15	15	-	30
	ALOX	15	15	15	15	15	15	15	50	-
	GPI-110P	5	5	5	5	5	5	5	5	5
色材	UVS1331	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Pigment Blue 154	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pigment Red 122	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pigment Yellow 155	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pigment Black 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pigment White 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
分散剤										
水存在下での硬化性										
耐薬品性	硬度	B	B	B	B	B	3B	2B	3B	B
	耐中性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	△	×	×	×	×
基材密着性	中性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
	酸性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
	アルカリ性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	-	-	-	-
総合評価										

[0157]

[表2]

		実施例															
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
モノマー 混合物	ISBDVE	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	HEVE	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	2b-1-1	50	30	20	50	30	20	50	30	20	50	30	20	50	30	20	
	セロキサイト'2021P	-	20	30	-	20	30	-	20	30	-	20	30	-	20	30	
	セロキサイト'3000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	YH300	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
硬化触媒 増感剤	化合物(2B)/化合物(3B)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	OXT121	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	ALOX	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	CPI-110P	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	UVS1331	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Pigment Blue 154	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
色材	Pigment Red 122	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Pigment Yellow 155	-	-	-	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	-	
	Pigment Black 7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	-	-	-	
	Pigment White 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	
	分散剤	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	水存在下での硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐薬品性	硬度	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
	耐中性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	耐アルカリ性	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○	◎	○○	○	
	中性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
	酸性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
基材密着性	アルカリ性	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	
	総合評価	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	

[0158] 尚、表中の略号を以下に説明する。

<ビニルエーテル化合物>

ISBDVE : イソソルビドジビニルエーテル、商品名「ISB-DVE

」、(株)ダイセル製

H E V E : エチレングリコールモノビニルエーテル

<エポキシ化合物>

2b-1-1 : 調製例1で得られた(3, 4, 3', 4'-ジエポキシ)ビスクロヘキシルを使用した。

セロキサイド2021P : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、商品名「セロキサイド2021P」、(株)ダイセル製

セロキサイド3000 : 1, 2 : 8, 9-ジエポキシリモネン、商品名「セロキサイド3000」、(株)ダイセル製

Y H 3 0 0 : トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル

<オキセタン化合物>

O X T 1 2 1 : 1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、25℃において固体、商品名「アロンオキセタン O X T - 1 2 1」、東亜合成(株)製

A L O X : 3-アリルオキシオキセタン、沸点146℃/760mmHg、25℃における粘度 : 9 m P a · s

<硬化触媒>

C P I - 1 1 0 P : 光カチオン重合開始、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム ヘキサフルオロホスファートおよびチオジ- p - フェニレンビス(ジフェニルスルホニウム) ビス(ヘキサフルオロホスファート)の混合物(99.5/0.5)、商品名「C P I - 1 1 0 P」、サンアプロ(株)製

<増感剤>

U V S 1 3 3 1 : 9, 10-ジブトキシアントラセン、商品名「アントラキユアー U V S - 1 3 3 1」、川崎化成工業(株)製

<分散剤>

商品名「アジスパー」、高分子系顔料分散剤、味の素ファインテクノ(株)

）製

[0159] 以上のまとめとして、本発明の構成及びそのバリエーションを以下に付記する。

[1] 下記式 (a-1) 及び／又は (a-2) で表される化合物、カチオン重合性基を1分子中に2個有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物 (2 B)、及びカチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物 (3 B) を少なくとも含有するモノマー混合物であって、前記式 (a-1) で表される化合物と前記式 (a-2) で表される化合物の合計含有量がモノマー混合物全量の1～20重量%であり、前記化合物 (2 B) が式 (2b-1) で表される化合物を少なくとも含有し、前記式 (2b-1) で表される化合物の含有量がモノマー混合物全量の5重量%以上であり、且つ前記化合物 (2 B) ／化合物 (3 B) の含有量の比が5～20である、モノマー混合物。

[2] 更に、脂肪族骨格を有するビニルエーテル化合物（特に好ましくは、脂肪族骨格を有するモノビニルエーテル化合物） (a-3) を含有する、[1] に記載のモノマー混合物。

[3] 式 (a-1) で表される化合物と式 (a-2) で表される化合物と脂肪族骨格を有するビニルエーテル化合物（特に好ましくは、脂肪族骨格を有するモノビニルエーテル化合物） (a-3) の合計含有量が、モノマー混合物に含まれるビニルエーテル基を1分子中に少なくとも1個有する化合物全量の70重量%以上（好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上）である、[2] に記載のモノマー混合物。

[4] 前記式 (2b-1) で表される化合物が (3, 4, 3', 4' -ジエポキシ) ビシクロヘキシル、ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキシルメチル) エーテル、1, 2 -エポキシ - 1, 2 -ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキサン - 1 -イル) エタン、2, 2 -ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキサン - 1 -イル) プロパン、及び1, 2 -ビス (3, 4 -エポキシシクロヘキサ

ン-1-イル) エタンから選択される少なくとも1種である、[1]～[3]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[5] 前記化合物(2B)と化合物(3B)の合計含有量がモノマー混合物全量の45重量%以上である、[1]～[4]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[6] 前記化合物(2B)が下記化合物(2b)であり、前記化合物(3B)が下記化合物(3b')である、[1]～[5]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

化合物(2b)：脂環を構成する隣接する2個の炭素原子と、酸素原子とで構成される基を1分子中に2個有する化合物

化合物(3b')：グリシジルエーテル基を1分子中に3個以上有する化合物

[7] 化合物(2B)全量における、化合物(2b)の占める割合が70重量%以上(好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上)である、[6]に記載のモノマー混合物。

[8] 化合物(3B)全量における、エチレンオキシド基を1分子中に3個以上有する化合物の占める割合が70重量%以上(好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上)である、[1]～[7]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[9] 化合物(3B)全量における、化合物(3b')の占める割合が70重量%以上(好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上)である、[6]～[8]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[10] 更に、カチオン重合性基としてオキセタニル基を1分子中に少なくとも1個有する化合物(エポキシ基を有する化合物を除く)(C)をモノマー混合物全量の15～50重量%含有する、[1]～[9]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[11] 化合物(C)が1分子中にオキセタニル基を2個以上有する化合

物 (2c) を含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[12] 化合物 (C) が 1 分子中にオキセタニル基を 2 個以上有し、且つ芳香環を有する化合物 (2c) を含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[13] 化合物 (C) が 25℃における粘度が 10 mPa・s 以下である化合物を含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[14] 化合物 (C) が常圧下における沸点が例えば 80℃以上 [好ましくは 100℃以上、特に好ましくは 120℃以上] である化合物を含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[15] 化合物 (C) が 25℃における粘度が 10 mPa・s 以下であり、且つ常圧下における沸点が例えば 80℃以上 [好ましくは 100℃以上、特に好ましくは 120℃以上] である化合物を含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[16] 化合物 (C) が 25℃において固体である化合物と 25℃における粘度が 10 mPa・s 以下である化合物とを含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[17] 化合物 (C) が 1 分子中にオキセタニル基を 2 個以上有する化合物 (2c) と 1 分子中にオキセタニル基を 1 個以上有する化合物 (2c) とを含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[18] 化合物 (C) が式 (2c-2) で表される化合物と式 (c-1) で表される化合物とを含有する、[10] に記載のモノマー混合物。

[19] ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を 1 分子中に 2 個有する化合物の合計含有量がモノマー混合物全量の 30 重量%以上 (好ましくは 40 重量%以上、特に好ましくは 50 重量%以上、最も好ましくは 60 重量%以上) である、[1] ~ [18] の何れか 1 つに記載のモノマー混合物。

[20] ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を 1 分子中に 3 個以上有する化合物の合計含有量がモ

ノマー混合物全量の1重量%以上（好ましくは3重量%以上、特に好ましくは5重量%以上）である、[1]～[19]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[21] ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を1分子中に1個のみ有する化合物の含有量がモノマー混合物全量の30重量%以下である、[1]～[20]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[22] 式(2b-1)で表される化合物であって、式中のXがエステル結合、又はエステル結合を含む2価の基である化合物の含有量がモノマー混合物全量の20重量%以下（好ましくは18重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下、とりわけ好ましくは5重量%以下）である、[1]～[21]の何れか1つに記載のモノマー混合物。

[23] [1]～[22]の何れか1つに記載のモノマー混合物と硬化触媒とを含有する硬化性組成物。

[24] 増感剤、又は増感剤と増感助剤とを含有する[23]に記載の硬化性組成物。

[25] 色材を含有する、[23]又は[24]に記載の硬化性組成物。

[26] 分散剤を含有する、[23]～[25]の何れか1つに記載の硬化性組成物。

[27] 紫外線硬化型インクジェット用インクである、[23]～[26]の何れか1つに記載の硬化性組成物。

[28] [23]～[27]の何れか1つに記載の硬化性組成物の硬化物。

[29] [28]に記載の硬化物から成る成形物。

[30] [23]～[27]の何れか1つに記載の硬化性組成物を、インクジェット方式で吐出し、その後、吐出された硬化性組成物を硬化させる工程を経て、前記硬化性組成物の硬化物から成る成形物を得る、成形物の製造方法。

〔 3 1 〕 基材表面に〔 2 8 〕に記載の硬化物を備えた構造物。

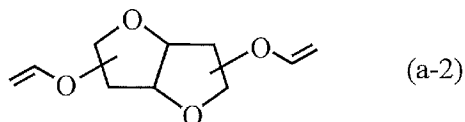
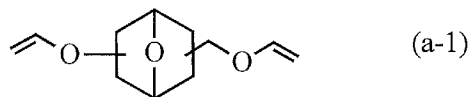
産業上の利用可能性

[0160] 本発明のモノマー混合物に硬化触媒を配合して得られる硬化性組成物は、紫外線を照射する前は低粘度で塗布性若しくは吐出性に優れ、紫外線を照射することにより、酸素や水分の存在下でも速やかに硬化して、高硬度で、耐アルカリ性に優れ、幅広い基材に対して優れた密着性を有する硬化物を形成することができる。また、保存安定性に優れる。更に、硬化性に優れ、臭気の発生を著しく低減することができる。そのため、紫外線硬化型インクジェット用インクとして好適に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (a-1) 及び／又は (a-2)

[化1]

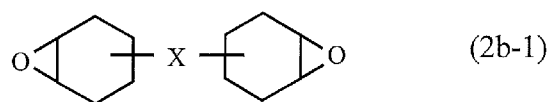


で表される化合物、カチオン重合性基を1分子中に2個有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物(2B)、及びカチオン重合性基を1分子中に3個以上有する化合物であって前記カチオン重合性基の少なくとも1個がエポキシ基である化合物(3B)を少なくとも含有するモノマー混合物であって、

前記式(a-1)で表される化合物と前記式(a-2)で表される化合物の合計含有量がモノマー混合物全量の1～20重量%であり、

前記化合物(2B)が下記式(2b-1)

[化2]



(式中、Xは単結合、アルキレン基、炭素-炭素二重結合の一部若しくは全部がエポキシ化されたアルケニレン基、又はアルキレン基の2個以上がエーテル結合を介して連結した基を示す)

で表される化合物を少なくとも含有し、前記式(2b-1)で表される化合物の含有量がモノマー混合物全量の5重量%以上であり、且つ前記化合物(2B)／化合物(3B)の含有量の比が5～20である、モノマー混合物。

- [請求項2] 前記化合物（2 B）と化合物（3 B）の合計含有量がモノマー混合物全量の45重量%以上である、請求項1に記載のモノマー混合物。
- [請求項3] 前記化合物（2 B）が下記化合物（2 b）であり、前記化合物（3 B）が下記化合物（3 b'）である、請求項1又は2に記載のモノマー混合物。
- 化合物（2 b）：脂環を構成する隣接する2個の炭素原子と、酸素原子とで構成される基を1分子中に2個有する化合物
- 化合物（3 b'）：グリシジルエーテル基を1分子中に3個以上有する化合物
- [請求項4] 更に、カチオン重合性基としてオキセタニル基を1分子中に少なくとも1個有する化合物（エポキシ基を有する化合物を除く）（C）をモノマー混合物全量の15～50重量%含有する、請求項1～3の何れか1項に記載のモノマー混合物。
- [請求項5] ビニルエーテル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択されるカチオン重合性基を1分子中に1個のみ有する化合物の含有量がモノマー混合物全量の30重量%以下である、請求項1～4の何れか1項に記載のモノマー混合物。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか1項に記載のモノマー混合物と硬化触媒とを含有する硬化性組成物。
- [請求項7] 増感剤、又は増感剤と増感助剤とを含有する請求項6に記載の硬化性組成物。
- [請求項8] 色材を含有する、請求項6又は7に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] 分散剤を含有する、請求項6～8の何れか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 紫外線硬化型インクジェット用インクである、請求項6～9の何れか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 請求項6～10の何れか1項に記載の硬化性組成物の硬化物。
- [請求項12] 請求項11に記載の硬化物から成る成形物。

[請求項13] 請求項 1 0 に記載の硬化性組成物を、インクジェット方式で吐出し、その後、吐出された硬化性組成物を硬化させる工程を経て、前記硬化性組成物の硬化物から成る成形物を得る、成形物の製造方法。

[請求項14] 基材表面に請求項 1 1 に記載の硬化物を備えた構造物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/20 (2006.01) i, C09D11/30 (2014.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G59/20, C09D11/30

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/094809 A1 (DAICEL CORPORATION) 08 June 2017, claims, examples & TW 201738291 A	1-14
A	JP 2017-115072 A (DAICEL CORPORATION) 29 June 2017, claims, examples (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19.09.2018	Date of mailing of the international search report 02.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027109

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-27127 A (DAICEL CORPORATION) 18 February 2016, claims, examples & US 2017/0158812 A1, claims, examples & WO 2015/199093 A1 & EP 3162830 A1 & TW 201605997 A & CN 106459382 A	1-14
A	WO 2015/111525 A1 (DAICEL CORPORATION) 30 July 2015, claims, examples & KR 10-2016-0011228 A & CN 105557068 A & TW 201533144 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/20, C09D11/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/094809 A1（株式会社ダイセル）2017.06.08, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 201738291 A	1-14
A	JP 2017-115072 A（株式会社ダイセル）2017.06.29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-27127 A (株式会社ダイセル) 2016. 02. 18, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2017/0158812 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2015/199093 A1 & EP 3162830 A1 & TW 201605997 A & CN 106459382 A	1 — 1 4
A	WO 2015/111525 A1 (株式会社ダイセル) 2015. 07. 30, 特許請求の範囲, 実施例 & KR 10-2016-0011228 A & CN 105557068 A & TW 201533144 A	1 — 1 4