(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119234005 A
(43)申请公布日 2024.12.31

(21)申请号 202380041134.5
(22)申请日 2023.03.28
(30)优先权数据
2022-056587 2022.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/012610 2023.03.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190562 JA 2023.10.05
(71)申请人 科巨希化学股份有限公司
地址 日本东京
(72)发明人 古庄晴香 冈田一步 安永笃史
(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
专利代理师 温剑 陈英俊
(51)Int.Cl.
C08F 290/06(2006.01)
B33Y 70/00(2020.01)
C08F 220/58(2006.01)
C09D 4/00(2006.01)
C09D 4/02(2006.01)
C09D 11/00(2014.01)
C09J 4/00(2006.01)
C09J 4/02(2006.01)
C09J 11/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书49页

(54)发明名称

含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺的固化性组合物

(57)摘要

【技术问题】提供一种固化性组合物、含有上述固化性组合物的涂布剂组合物、黏着剂组合物、接着剂组合物、油墨组合物、水性油墨组合物、三维造形用油墨组合物、水性涂料组合物、密封剂组合物、指甲化妆料、牙科材料、装饰涂布剂及它们的固化物、成形物,上述固化性组合物具有高的固化性及透明性,对于各种基材的密接性良好,无论在水系中还是在有机系中皆可用,并且适用于UV固化及/或热固化。【解决手段】一种固化性组合物,含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A);以及除(A)以外的聚合性化合物(B)。

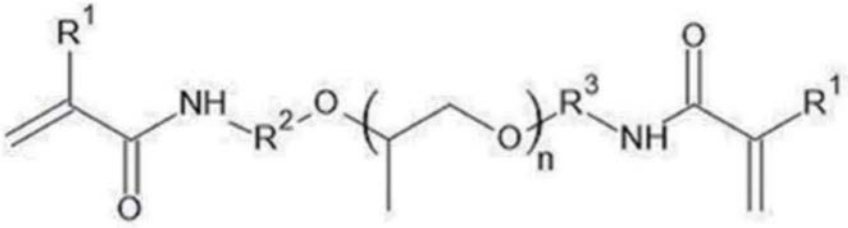
CN 119234005 A

1.一种固化性组合物,含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、及除(A)以外的聚合性化合物(B)。

2.如权利要求1所述的固化性组合物,其中多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的溶解性参数(SP值)为8.8$(cal/cm^3)^{1/2}$至11.0$(cal/cm^3)^{1/2}$,聚合性化合物(B)的溶解性参数(SP值)为8.5$(cal/cm^3)^{1/2}$至14.5$(cal/cm^3)^{1/2}$,A与B的SP值的差的绝对值为3.0以下。

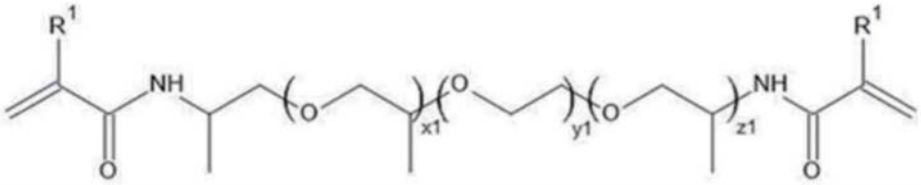
3.如权利要求1或2所述的固化性组合物,其中多官能(甲基)丙烯酰胺(A)为通式[1]至通式[4]所表示的化合物;

[化学式1]



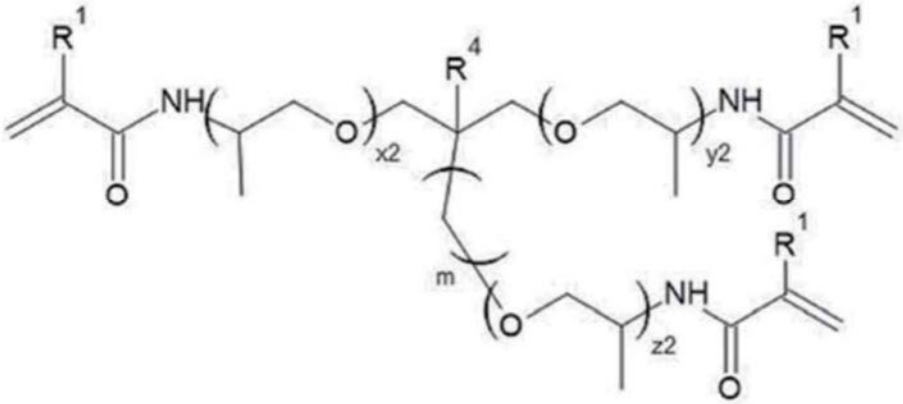
通式[1]

[化学式2]



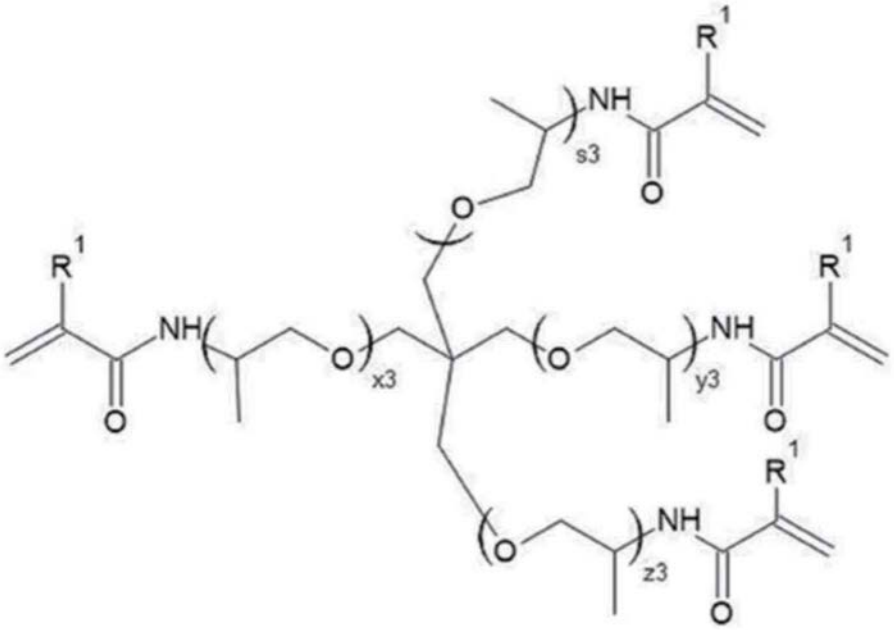
通式[2]

[化学式3]



通式[3]

[化学式4]



通式[4]

式[1]至式[4]中,R^1表示氢原子或甲基,可相同也可不同;R^2及R^3均表示碳数3的二价链式烃基,可为直链状也可为支链状结构,可相同也可不同;R^4表示氢原子或碳数1至2的链式烃基;n为1至70的整数,x1及z1分别独立地为1至10的整数,y1为1至40的整数,x2、y2及z2分别独立地为1至30的整数,s3、x3、y3及z3分别独立地为1至20的整数,m为0或1的整数。

4.如权利要求1至3中任一项所述的固化性组合物,其中相对于固化性组合物的总质量,多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的含量为1质量%至95质量%,聚合性化合物(B)的含量为5质量%至99质量%。

5.一种涂布剂组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

6.一种黏着剂组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

7.一种接着剂组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

8.一种油墨组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

9.一种水性油墨组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

10.一种三维造形用油墨组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

11.一种水性涂料组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

12.一种密封剂组合物,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

13.一种指甲化妆料,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

14.一种牙科材料,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

15.一种装饰涂布剂,含有如权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物。

含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺的固化性组合物

技术领域

[0001] 本公开涉及一种含有非水溶性多官能(甲基)丙烯酰胺的固化性组合物。

背景技术

[0002] 在分子中具有两个以上的(甲基)丙烯酰胺基的N-取代或N,N-二取代的(甲基)丙烯酰胺被称为多官能(甲基)丙烯酰胺,被广泛地用作紫外线(UV;Ultraviolet)或热固化型树脂的调配成分。多官能(甲基)丙烯酰胺根据其取代基的种类及数量而结构多种多样,能够广泛地覆盖从液体到固体、从亲水性(高极性)到疏水性(低极性)、从低黏度到高黏度等物性或功能,从而在油墨、黏着剂(日文:粘着剂)、接着剂(日文:接着剤)、各种涂布剂或涂料、指甲化妆料或牙科材料、隐形眼镜等化妆品或医疗材料、紫外线(UV)固化性树脂用反应性稀释剂、热聚合或光聚合用交联剂等极多领域中使用。

[0003] 近年来,作为大气污染的原因的一,挥发性有机化学物质(VOC;Volat ile Organic Compounds)被视为问题,而要求在各领域中抑制VOC的排出量。因此,不含有有机溶剂等而使用水作为溶剂的水性(水系)固化性组合物、或不含有有机溶剂及水的UV或EB(Electron Beam;电子束)等活性能量线固化性组合物受到关注。尤其是,使用水作为溶剂的水性固化性组合物需要极大量的能量来将水干燥,相对于此,活性能量线固化性组合物因节能且低环境负荷而备受期待。进而,水溶性或水分散性的水系UV固化性树脂通过活性能量线照射而进行聚合反应(固化),随之,利用所产生的热量使水蒸发,通过UV固化与干燥的同时进行而即便以少量的能量也能够迅速地获得固化膜,通过调节水的含量而能够调整组合物的黏度或抑制固化时的收缩(固化收缩),因此正在积极地进行上述组合物的研究。

发明内容

[0004] 发明所要解决的技术问题

[0005] 本公开提供一种固化性组合物,具有高的固化性及透明性,并且对于各种基材的润湿性、密接性良好,在常温下为液体,操作性优异,无论在水系中还是在有机系中皆可用,适用于UV固化及/或热固化。另外,提供一种含有该固化性组合物的涂布剂组合物、黏着剂(日文:粘着剂)组合物、接着剂(日文:接着剤)组合物、油墨组合物、水性油墨组合物、三维造形用油墨组合物、水性涂料组合物、密封剂组合物、指甲化妆料组合物、牙科材料组合物、装饰涂布剂组合物及它们的固化物、成形物。

[0006] 用于解决技术问题的技术手段

[0007] 发现通过使用含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、及除(A)以外的聚合性化合物(B)的固化性组合物,能够解决上述技术问题。

[0008] 发明效果

[0009] 本公开的固化性组合物含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),并具有高固化性。通过上述A与B的相互作用,潜在性地固化性组合物对于从低极性的树脂系材料到高极性的玻璃或金属材料等各种基材的润湿性及密接性高,与水及从低极

性到高极性的有机溶剂或多种多样的通用单体等的互溶性良好,并具有高透明性。固化性组合物在常温下为液体,操作性良好,且可根据用途将该固化性组合物的黏度从低黏度到高黏度无限制地进行调整。本公开的固化性组合物无论在水系中还是在有机系中皆可用,也可用于UV固化及/或热固化,从而可较佳地用于喷墨印刷、网版印刷、平版印刷、柔版印刷、凹版印刷等各种方式的印刷用油墨组合物、三维造形用油墨组合物、涂布剂组合物、黏着剂组合物、接着剂组合物、涂料组合物、密封剂组合物、指甲化妆料、装饰薄膜或装饰片等中所使用的装饰涂布剂、牙科材料等各种用途。

具体实施方式

[0010] 以下,对本公开的实施方式详细地进行说明,但本发明的范围并不限定于此所说明的实施方式,可在不脱离本发明的主旨的范围内进行各种变更。另外,关于特定的参数,记载有多个上限值及下限值的情况下,可将该等上限值及下限值中任意的上限值与下限值组合而设为优选的数值范围。

[0011] 本公开的一个实施方式是一种含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)的固化性组合物(D)。多官能(甲基)丙烯酰胺(A)是在分子中具有两个以上(甲基)丙烯酰胺基的化合物。A中的(甲基)丙烯酰胺基的数量优选为六个以下。若(甲基)丙烯酰胺基的数量超过六个,则丙烯酸当量变小,固化性组合物的固化时收缩变大,所获得的固化膜变得容易产生变形或裂痕。另外,通过(甲基)丙烯酰胺基彼此形成氢键而A的黏度及极性皆变高,A的操作或A与上述B的互溶性有可能变差。就同样的观点而言,A中的(甲基)丙烯酰胺基的数量更优选为4个以下。

[0012] 多官能(甲基)丙烯酰胺(A)虽单独为非水溶性,但具有两亲媒性的化合物。A通过与水溶性的聚合性化合物(B)共存而变得可溶解于水,另外,通过与非水溶性的聚合性化合物(B)共存而变得可溶解于低极性的有机溶剂。因此,含有A及B的固化性组合物(D)无论在水系中还是在有机系中皆可用,通过调整A及B的种类、含量等,与水及从低极性到高极性的有机溶剂或多种多样的通用单体等的互溶性良好,并具有高透明性。另外,在用作水性油墨、水性涂料等水系固化性组合物的情况下,干燥性及固化性皆良好,使水蒸发而干燥后的油墨皮膜(图像)或涂料皮膜等中,不产生图像的不均或白浊,而发挥维持透明性、平滑性、光泽性的效果。进而,多官能(甲基)丙烯酰胺(A)在分子中具有1个以上的(甲基)丙烯酰胺基,聚合性化合物(B)在分子中具有一个以上的聚合性基,因此含有A及B的固化性组合物(D)利用紫外线(UV)、电子束(EB)等活性能量线及/或热的固化性高,所获得的固化物的强度、硬度、耐热性等也优异。

[0013] 本公开的一个实施方式是多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的溶解性参数(S P值)为8.8$(cal/cm^3)^{1/2}$至11.0$(cal/cm^3)^{1/2}$的含有A及聚合性化合物(B)(除了(A)以外)的固化性组合物(D)。本公开中的溶解SP值是通过Polymer En gineer Science,Vol.14,P.147,Y.1974中所述的Fedors的方法来计算的,单位为$(cal/cm^3)^{1/2}$。SP值越高,则化合物的亲水性越高,SP值越低,则化合物的疏水性越高。多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的SP值为8.8至11.0(以下省略单位)的范围内,A具有呈现亲水性及疏水性的两亲媒性。通过(甲基)丙烯酰胺(A)的两亲媒性及源自(甲基)丙烯酰胺基的高凝聚性、对于基材的高密接性,使得固化性组合物(D)对于从低极性的树脂系材料到高极性的玻璃或金属材料等各种基材的润湿性及密接性、接着力

等高。含有固化性组合物(D)的涂布剂组合物、黏着剂组合物、油墨组合物等具有高的润湿性及密接性、黏着性,另外,含有D的接着剂组合物具有高接着力。

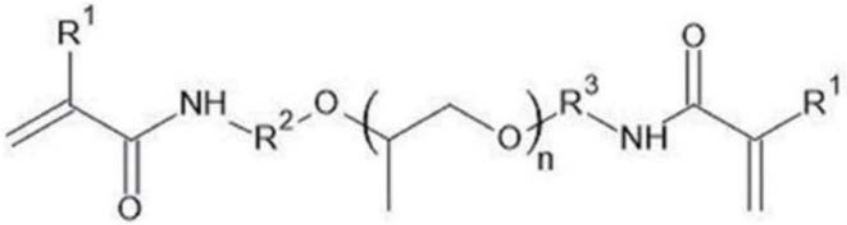
[0014] 本公开的一个实施方式是聚合性化合物(B)(除了多官能(甲基)丙烯酰胺(A)以外)的SP值为8.5至14.5的上述固化性组合物(D)。聚合性化合物(B)的SP值在此范围内,B根据种类而具有亲水性、疏水性或亲水与疏水的两亲媒性。因此,聚合性化合物(B)与多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的互溶性良好,含有A及B的固化性组合物(D)的透明性高,使D固化而获得的固化物的透明性也高。另外,固化性组合物(D)对于水或各种有机溶剂的溶解性良好,无论在水系中还是在有机系中皆可较佳地使用。本公开中,水系固化性组合物、水性油墨组合物、或水性涂料组成中的水系及水性是指在各种组合物中挥发性成分总质量中的水占60质量%以上,同样地,有机系固化性组合物、有机性油墨组合物、或有机性涂料组成中的有机系及有机性是指在各种组合物中挥发性成分总质量中的有机性成分占60质量%以上。此外,以下未记载为水系或水性的情况下,是指有机系或有机性。含有此种固化性组合物(D)的上述各种组合物无论有机系还是水系皆可获取,尤其是水性油墨组合物、水性涂料组合物中,固化性组合物(D)的颜料分散性良好,排出稳定性及印字清晰度等油墨组合物的印刷特性、表面平滑性、表面光泽性等使涂料组合物固化而获得的涂膜的表面特性优异。

[0015] 本公开的一个实施方式是多官能(甲基)丙烯酰胺(A)与聚合性化合物(B)的SP值的差的绝对值为3.0以下的上述各种固化性组合物(D)。由于A与B的SP值越接近,则A与B的亲水性或疏水性越接近,因此A与B的互溶性更高,并且固化性组合物(D)及D的固化物的透明性优异。就此观点而言,A与B的SP值的差的绝对值优选为2.5以下,更优选为1.5以下。可获得含有固化性组合物(D)的无色、透明的透明型的涂布剂组合物、黏着剂组合物、接着剂组合物、油墨组合物、三维造形用油墨组合物、涂料组合物、密封材料组合物、指甲化妆料、牙科材料、装饰涂布剂及该等材料的无色、透明的固化物、成形品,可较佳地用作光学构件或电子设备等的材料。此外,在固化性组合物使用两种以上的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及/或聚合性化合物(B)的情况下,A的SP值是基于全部的A的重量比率进行加权平均所得的值,B的SP值是基于全部的B的重量比率进行加权平均所得的值,另外,在A或B的结构中具有重复单元的情况下,A及B的SP值是进行加权平均所得的值。

[0016] 本公开的一个实施方式是多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的丙烯酸当量为180以上的上述各种固化性组合物(D)。本公开中的丙烯酸当量是每一个(甲基)丙烯酰胺基相当的分子量,也即,是将分子量除以丙烯酰基的个数所得的值。若丙烯酸当量低,则(甲基)丙烯酰胺基的密度高,固化性高,但耐固化收缩性低。若多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的丙烯酸当量未达180,则A分子中的作为亲水性官能基的(甲基)丙烯酰胺基的密度过高,A有在常温下成为固体的可能性或成为水溶性的可能性,有不易操作的方面或所获得的固化性组合物、固化物产生白浊、不均等问题。此外,本公开中的常温是指5℃至35℃的温度范围。多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的丙烯酸当量越高,则越容易获取亲水性与疏水性的平衡,故而优选,但若超过3000,则有可能A的分子量及黏度皆变高,并且操作性及固化性变差。就这些观点而言,A的丙烯酸当量优选为190至2500,更优选为200至2000。

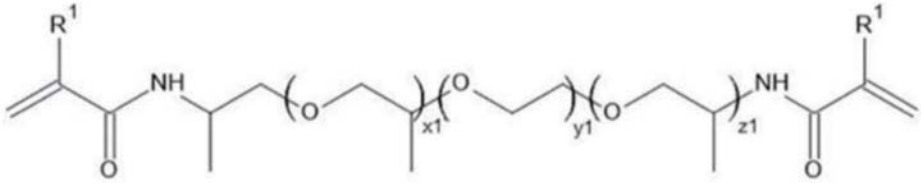
[0017] 本公开的一个实施方式是多官能(甲基)丙烯酰胺(A)为通式[1]至通式[4]所表示的化合物的上述各种固化性组合物(D)。

[0018] [化学式1]

[0019] 

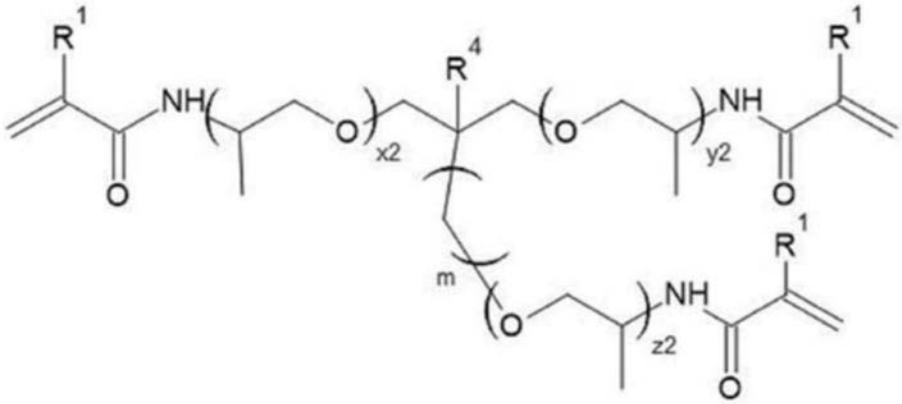
通式[1]

[0020] [化学式2]

[0021] 

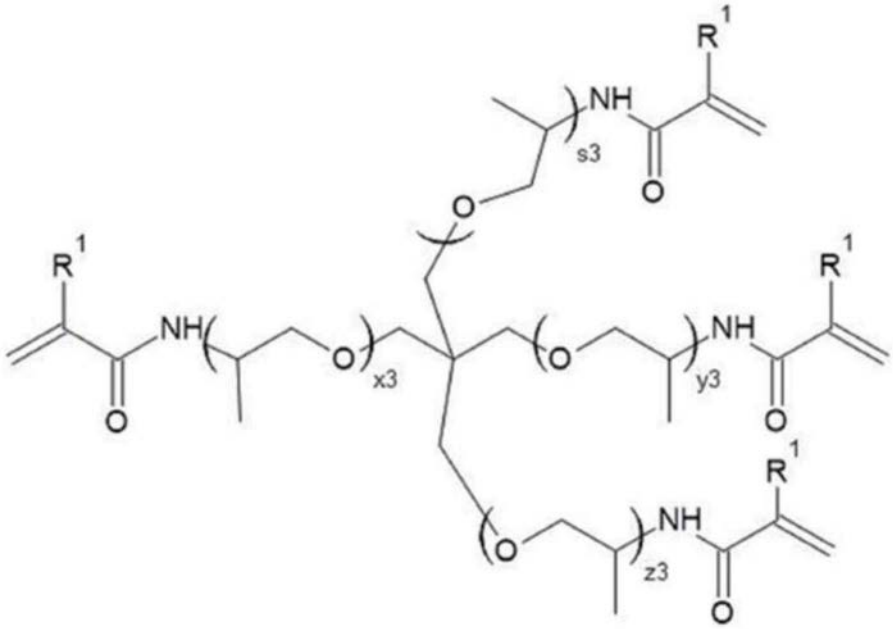
通式[2]

[0022] [化学式3]

[0023] 

通式[3]

[0024] [化学式4]

[0025] 

通式[4]

[0026] 通式[1]至通式[4]中,R^1表示氢原子或甲基。R^2及R^3均表示碳数3的二价链式烃基,可为直链状也可为支链状结构,可相同也可不同。R^4表示氢原子或碳数1至2的链式烃基。n为1至70的整数,m为0或1。x1及z1分别独立地为1至10的整数,y1为1至40的整数,x2、y2及z2分别独立地为1至30的整数,s3、x3、y3及z3分别独立地为1至20的整数。

[0027] 通式[1]至通式[4]所示的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)具体而言可例举:聚亚丙氧基二(甲基)丙烯酰胺、聚亚丙氧基聚亚乙氧基二(甲基)丙烯酰胺、三羟甲基丙烷聚亚丙氧基三(甲基)丙烯酰胺、新戊四醇聚亚丙氧基四(甲基)丙烯酰胺等。这些化合物所具有的亚丙氧基、亚乙氧基的重复单元的个数为1至30的情况下,容易调整A的丙烯酸当量与黏度的平衡。也即,具有适当的丙烯酸当量、且在常温下为液体或蜡状,并且操作性良好,故而优选。就这些观点而言,重复单元的个数更优选为1至20,特别优选为2至10。

[0028] 在多官能(甲基)丙烯酰胺(A)为具有通式[1]至通式[4]所示的结构的化合物的情况下,在分子中具有多个醚基,具有防止因氧所致的对光自由基聚合的阻碍的效果,故而优选。另外,通过具有亚异丙氧基的重复单元,A为亲水性,并且含有A的固化性组合物的固化物可获得能够充分地令人满意的耐水性。另外,通式[1]至通式[4]所示的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)虽为非水溶性,但通过(A)与水溶性固化性化合物(B)的组合而能够调制水溶性或水分散性的水系固化性组合物。这是因为,(A)含有多个亲水性的(甲基)丙烯酰胺基,因此容易与水溶性的B以分子等级互溶。进而,通式[3]及通式[4]的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)为三官能及四官能,但由于具有支链结构,故而与通式[1]及通式[2]的双官能的(A)同样地,具有伴随固化的收缩性低的特征。

[0029] 本公开的一个实施方式是相对于固化性组合物的总质量而言,多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的含量为1质量%至95质量%,聚合性化合物(B)的含量为5质量%至99质量%的固化性组合物(D)。若A及B的含量在这些范围内,则所获得的固化性组合物能够满足低黏度、低固化收缩、高透明性、高固化性、高润湿性及密接性等物性、特性的全部,同时能够溶解或分散于有机溶剂及水,能够获得有机系、水系、乳液等各种形态的固化性组合物(D)。多官能(甲基)丙烯酰胺(A)虽为非水溶性,但通过与水溶性的聚合性化合物(B)共存而变得可溶解于水,从而能够容易地获得水系的固化性组合物。本公开中,可溶解于水(水溶性),是指在25℃下在100g的水中溶解1g以上而能够获取稳定的水溶液。另外,就可根据各种用途而容易地调整使固化性组合物(D)固化而获得的固化物的强度、硬度、耐热性等的观点而言,D中的A及B的含量优选分别为2质量%至90质量%及10质量%至98质量%,更优选分别为5质量%至80质量%及20质量%至95量%。

[0030] 本公开的一个实施方式是聚合性化合物(B)在分子中具有选自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基、乙烯醚基、甲基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基、马来酰亚胺基、α取代马来酰亚胺基、α,β取代马来酰亚胺基所组成的组中的一种且一个以上的聚合性基的上述各种固化性组合物(D)。此外,B是除多官能(甲基)丙烯酰胺(A)以外的化合物。聚合性化合物(B)的聚合性基具有乙烯性不饱和键,通过光或热等能量赋予而能够进行聚合,另外,通过与多官能(甲基)丙烯酰胺(A)一起进行聚合反应而能够获得交联性聚合物(固化物)。就聚合性高的观点而言,B的聚合性基优选为(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基及乙烯基。就具有利用光等活性能量线照射的自光聚合起始效果的观点而言,优选为乙烯醚基、甲基乙烯醚基、(甲基)烯丙醚基、马来酰亚胺基、α取代马来酰亚胺基、α,β取代马来酰亚胺基。聚合性化合物(B)的聚合性基的选定可根据固化性组合物(D)及使D固化而获得的固化物的优选的物性或特性来进行调整、设计。

[0031] 本公开的一个实施方式是聚合性化合物(B)含有单官能聚合性化合物(b1)及/或多官能聚合性化合物(b2)的上述各种固化性组合物(D)。相对于固化性组合物的总质量而

言,(b1)的含量为0质量%至80质量%,(b2)的含量为0质量%至40质量%。通过含有b1或b2,能够获得含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),固化性及透明性皆高,并且对于各种基材的润湿性及密接性皆良好的固化性组合物。另外,通过含有b1及b2,能够获得在常温下为液体,操作性优异,无论在水系中还是在有机系中皆可用的固化性组合物。就单官能聚合性化合物(b1)使固化性组合物(D)的黏度降低而能够改善操作性的观点而言,b1的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,特别优选为20质量%以上。另一方面,若b1的含量超过80质量%,则固化性组合物(D)中的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)与多官能聚合性化合物(b2)的合计未达20质量%,根据D的用途,有时所获得的固化物的表面硬度及强度无法充分令人满意。就多官能聚合性化合物(b2)能够提升固化性组合物(D)的固化性的观点而言,b2的含量优选为2质量%以上,更优选为5质量%以上,特别优选为10质量%以上。另一方面,若b2的含量超过40质量%,则固化性组合物(D)中的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)与多官能聚合性化合物(b2)的合计超过41质量%,D的固化收缩变高,所获得的固化物有可能产生变形或裂痕。

[0032] 单官能聚合性化合物(b1)及多官能聚合性化合物(b2)具有从上述各种聚合性基的组中任意选择的一种以上的聚合性基。另外,就聚合性、固化性及亲水性高的观点而言,b1及b2的聚合性基优选为(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基。进而,在水系的固化性组合物中,特别优选为使用水溶性的b1及/或b2。

[0033] 关于单官能聚合性化合物(b1),作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可例举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸十三基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基六乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、(甲基)丙烯酸羟基己酯等。

[0034] 关于单官能聚合性化合物(b1),作为单官能(甲基)丙烯酰胺,可例举:N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基(甲基)丙烯酰胺、N-异丁基(甲基)丙烯酰胺、N-己基(甲基)丙烯酰胺等N-烷基(碳数1至18的饱和或不饱和的直链或支链结构的链)(甲基)丙烯酰胺;N-烷氧基(碳数1至6的直链或支链结构的链)烷基(碳数1至6的直链或支链结构的链)(甲基)丙烯酰胺;N-甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-甲氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-乙氧基乙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺等N-烷氧基(碳数1至6的直链或支链结构的链)烷基(碳数1至6的直链或支链结构的链)(甲基)丙烯酰胺;N-异丁氧基甲基

(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯吡咯啶酮、N-乙烯基己内酰胺、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(3-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺等羟基烷基(碳数1至6的直链或支链结构的链)(甲基)丙烯酰胺;N-[3-(二甲基氨基)]丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丁基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丁基(甲基)丙烯酰胺、N-(甲基)丙烯酰吗啉、烯丙基(甲基)丙烯酰胺、2-乙基己基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺等。这些单官能聚合性化合物(b1)可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0035] 关于多官能聚合性化合物(b2),作为多官能(甲基)丙烯酸酯,可例举:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,7-庚二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊酯、己内酯改性二(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、环氧乙烷改性磷酸二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸酯(二恶烷二醇二丙烯酸酯)、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯等单体及低聚物。

[0036] 关于多官能聚合性化合物(b2),作为多官能(甲基)丙烯酰胺,可例举:亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、亚乙基双(甲基)丙烯酰胺、N,N'-(2-甲基丙烷-1,1-二基)二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-环己基亚甲基二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-(戊烷-1,1-二基)二(甲基)丙烯酰胺、N,N'-(3-甲基丁烷-1,1-二基)二(甲基)丙烯酰胺、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、1,4-双(丙烯酰基)哌嗪、二-三羟甲基丙烷四丙烯酰胺、二季戊四醇六甲基丙烯酰胺等。这些多官能聚合性化合物(b2)可单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0037] 本公开的一个实施方式是进一步含有聚合性聚合起始剂(C),并且相对于固化性组合物的总质量含有0.1质量%至20质量%的C的上述各种固化性组合物(D)。聚合性聚合起始剂(C)是在分子中具有一个以上的聚合性基及一个以上的聚合起始性官能基(起始基)的除多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)以外的化合物。C的聚合性基是选自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基、乙烯醚基、甲基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基、马来酰亚胺基、α取代马来酰亚胺基、α,β取代马来酰亚胺基所组成的组中的一种以上的基。C的起始基只要通过光照射或加热而产生属于生长活性种的自由基、阳离子、阴离子等,则并无特别限定。例如在UV、EB等活性能量线固化反应的情况下,可例举:吸收UV等光后通过分子内裂解而产生自由基的分子内裂解型、通过氢或电子的交换而产生自由基的夺氢型及供电子型的起始基。更具体而言,分子内裂解型的起始基可例举:安息香衍生物、苯偶酰缩酮、α-羟基苯乙酮、α-氨基苯乙酮、酰基氧化膦、二茂钛类及O-酰基肟型。夺氢型的起始基可例举:二苯基酮、烷基二氨基二苯基酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯基酮、4-苯甲酰

基-4'-甲基二苯硫醚等具有二芳基酮骨架的二苯基酮衍生物、2-羟基噻吨酮等具有噻吨酮骨架的噻吨酮衍生物。可使用自这些起始基中选出一种或两种以上,并使用与上述的一种或两种以上的聚合性基组合的化合物。其中,夺氢型的起始基于自由基产生反应后不会副产低分子化合物或残留于固化物中,故而优选。另外,更优选为具有将夺氢型的起始基与属于聚合性高的聚合性基的(甲基)丙烯酸酯基或(甲基)丙烯酰胺基组合而成的结构。进而,在水系的固化性组合物中,特别优选为使用水溶性或亲水性的聚合性聚合起始剂(C)。

[0038] 聚合性聚合起始剂(C)的含量根据起始基的结构或聚合性基的种类、固化性组合物的组成等而不同,但若相对于固化性组合物的总质量含有0.1质量%以上,则能够立即开始热聚合、光聚合或活性能量线固化等,能够使固化性组合物充分固化。另外,(C)具有聚合性基,因此若(C)的含量为20质量%以下,则固化性组合物迅速固化,同时固化物的物性不会降低。为了根据各种用途较佳地调整固化物的物性,相对于固化性组合物整体的聚合性聚合起始剂(C)的含量优选为0.5质量%至15质量%,更优选为1质量%至10质量%。

[0039] 本公开的一个实施方式是进一步含有四级盐单体的上述各种固化性组合物(D)。四级盐单体是除多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)以外的化合物,是在分子中一并具有聚合性基及四级盐结构的化合物,可为单官能,也可为多官能。四级盐单体的聚合性基是选自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基、乙烯醚基、甲基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基、马来酰亚胺基、α取代马来酰亚胺基、α,β取代马来酰亚胺基所组成的组中的一种以上的基。四级盐结构可为阳离子性、阴离子性、阳离子与阴离子的两性。四级盐单体可使用将选自由铵盐、咪唑鎓盐、胆碱盐、鏻盐、吡唑鎓盐(pyrazolium salt)、恶唑鎓盐(oxazolium salt)、啶盐、吡咯烷盐、鏻盐、羧酸盐、磺酸盐及磷酸盐等所组成的组中的一种以上的一个以上的阳离子性基及/或阴离子性基、与选自上述各种聚合性基中的一种以上的基组合而成的化合物。其中,第四级铵盐单体具有抗静电性、抗菌性,具有促进油墨组合物中的颜料溶解或分散的效果,故而特别优选。这些四级盐单体可单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0040] 四级盐单体相对于固化性组合物(D)的总质量为0.1质量%至30质量%。四级盐单体有水溶性的四级盐单体及非水溶性的四级盐单体,但由于亲水性均高,故而在有机系的固化性组合物中含有30质量%以下的情况下,所获得的固化物的耐水性不会降低,故而优选。在水系的固化性组合物中,若含有0.1质量%以上,则固化性组合物的水溶性、水分散性显著提升,故而优选。另外,就这些观点而言,固化性组合物中的四级盐单体含量优选为0.5质量%至25质量%,更优选为1质量%至20质量%。

[0041] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的涂布剂组合物(以下也称为涂布剂)。作为涂布剂组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制涂布剂组合物时追加添加。优选为相对于涂布剂组合物的总质量而言,A的含量为1质量%至60质量%,B的含量为20质量%至99质量%。通过将两亲媒性的A与亲水性或疏水性或者两亲媒性的B组合,能够获得亲水性或疏水性或者两亲媒性的涂布剂组合物。另外,A虽为非水溶性,但通过与水溶性的B组合,能够获取水溶性涂布剂组合物或能够稳定且均匀地分散于水中的乳液状态的涂布剂组合物。此种涂布剂组合物能够容易地调整A及B的种类及含量,因此对于除A及B以外的从疏水性到水溶性的广范围的化合物的互溶性优异,对于从有机系到无机系

等各种材料的润湿性高,使涂布剂组合物固化而获得的固化膜(涂布膜)无不均(mura)而均匀且透明性及表面平滑性皆高。另外,A具有多个亚异丙氧基,因此能够对所获得的固化膜赋予耐水性,也可根据用途来调整固化膜的外观或表面硬度。例如,A通过与作为B的单官能聚合性化合物(b1)并用而在固化膜的表面不产生凹凸,表面平滑性等外观得到改善,通过与作为聚合性化合物(B)的多官能聚合性化合物(b2)并用而固化膜的表面硬度显著提升。此种涂布剂组合物可较佳地用于硬涂用途、车辆用途、室内或室外建材用途等各种涂布用途。

[0042] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的黏着剂组合物(以下也称为黏着剂)。作为黏着剂组合物的必需构成成分的(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制黏着剂组合物时追加添加。优选为相对于黏着剂组合物的总质量而言,A的含量为2质量%至50质量%,B的含量为10质量%至90质量%。A为两亲媒性,且具有多个(甲基)丙烯酰胺基,通过源自两亲媒性的润湿性与(甲基)丙烯酰胺基的凝聚性的相互作用,黏着剂组合物对于各种基材(从有机系材料到无机系材料)的密接性及耐污染性(能够再剥离的二次加工(rework)性)皆优异。另外,A为两亲媒性,含有多个具有高耐水解性的(甲基)丙烯酰胺基及具有高耐水性及耐固化收缩性的亚异丙氧基,通过A与B的组合使黏着剂组合物固化而获得的黏着层或黏着片、经由黏着层积层而成的积层体中,具有良好的耐黄变性(包含透明性)及耐久性(耐湿热性)。另外,本实施方式的黏着剂组合物可进而含有聚合性聚合起始剂、非聚合性聚合起始剂、光聚合起始剂、热聚合起始剂等聚合起始剂、从低极性到高极性的各种溶剂或通用单体、各种添加剂,可根据用途而在从低黏度到高黏度的范围内进行调整。此种黏着剂组合物也可较佳地用于光学构件用黏着剂、黏着层、黏着片等光学领域。另外,所获得的黏着层及由上述黏着层及各种基材所构成的积层体可用作电子材料用途、光学构件用途、汽车构件用途的黏着膜或黏着片。

[0043] 本实施方式的黏着剂组合物涂布或成形于隔离膜(separator)或基材后,通过活性能量线照射使其固化,借此能够形成黏着层。另外,在黏着剂组合物中含有有机溶剂的情况下,也可涂布或成形于隔离膜或基材,照射活性能量,一边使有机溶剂蒸发(干燥)一边使其固化,但由于可获得透明性更高的黏着层,故而优选为在60℃至120℃的温度下加热1分钟至30分钟使其干燥后,再进行活性能量固化。黏着剂组合物的涂布可使用旋转涂布法、喷雾涂布法、刮刀涂布法、浸渍法、凹版辊、逆辊法、网版印刷法、棒式涂布机法等通常的涂膜形成法。

[0044] 另外,使用由黏着剂组合物所构成的黏着层,与各种基材积层,借此获得积层体。积层方法可例举转印法或辊对辊法。积层体中的黏着层的厚度根据各种用途而不同,因此并无特别限定,但通常为4μm至150μm,在用于汽车构件的情况下,优选为20μm至120μm左右,在用于电子材料用途或光学构件的情况下,30μm至100μm左右是适宜的。

[0045] 本实施方式的黏着剂组合物及由上述黏着剂组合物所获得的黏着层对于各种材料呈现高密接性,因此作为要黏着的基材、要积层的基材,可使用从低极性材料到高极性材料的有机系基材、无机系基材及由有机/无机复合材料所构成的材料等多种多样的材料。例如可例举:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯等聚酯树脂、作为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的ABS树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂及聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂、钢、不锈钢、铜及铝等金属类、玻璃类、以及使属于无机系材料的二氧化硅微

粒子分散于作为有机系材料的聚酰亚胺中而成的混合材料等。所获得的各种积层体的用途并无特别限定,例如可例举电子材料用途、光学构件用途或汽车构件用途等。

[0046] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的接着剂组合物(以下也称为接着剂)。作为接着剂组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制接着剂组合物时追加添加。优选为相对于接着剂组合物的总质量而言,A的含量为2质量%至70质量%,B的含量为20质量%至90质量%。A为两亲媒性,且具有多个(甲基)丙烯酰胺基,通过源自两亲媒性的润湿性与(甲基)丙烯酰胺基的凝聚性的相互作用,接着剂组合物能够无不均而均匀地密接于各种基材(从有机系材料到无机系材料),固化后的接着力高,无论在同种材料的接着中还是在异种材料的接着中皆可较佳地使用。另外,A具有多个亚异丙氧基及(甲基)丙烯酰胺基,含有A的接着剂组合物的固化物(接着剂层、接着积层体等)具有良好的耐水解性及耐水性。A通过与单官能聚合性化合物(b1)并用而能够容易地调整接着剂组合物的黏度,可根据用途而制作薄型至厚型接着层,通过与多官能聚合性化合物(b2)并用而能够使固化物的耐热性及耐冷热冲击显著提升。进而,含有两亲媒性的A与各种B及聚合性或非聚合性聚合起始剂等的接着剂组合物的透明性高,使上述接着剂组合物固化而获得的接着层也维持高透明性,因此此种接着剂组合物也可较佳地用于光学构件用接着剂等光学领域。

[0047] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的油墨组合物(以下也称为油墨)。作为油墨组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制油墨组合物时追加添加。优选为相对于油墨组合物的总质量而言,A的含量为3质量%至50质量%,B的含量为20质量%至85质量%。A为两亲媒性,通过与从亲水性到疏水性的各种极性的B混合,各种无机颜料、有机颜料的分散性优异,且对于各种印刷基板呈现优异的涂布性,所获得的印刷物的印字清晰度优异。油墨组合物通过含有A,而具有高固化性,所获得的印刷面的表面干燥性良好。另外,通过将A与多官能聚合性化合物(b2)并用,由油墨组合物所获得的印刷面的表面干燥性进一步提升。通过将A与单官能聚合性化合物(b1)并用,能够获取从低黏度到高黏度的油墨组合物。本实施方式的油墨组合物可根据各种用途或印刷方式而较佳地调整黏度,印刷时的排出稳定性及印字精度(包含印字清晰度)皆高。油墨组合物的黏度在25℃优选为1000mPa·s以下,更优选为500mPa·s以下,就较佳地用于喷墨方式的观点而言,特别优选为100mPa·s以下。将油墨组合物印刷于基材后,通过活性能量线照射或热而固化,以形成印刷面(油墨层或印字层)。进而,四级盐单体与颜料的互溶性优异,因此通过在油墨组合物中含有四级盐单体,促进颜料的溶解或分散。就能够以平衡良好的方式呈现油墨组合物的黏度、颜料分散性、固化性、排出稳定性及所获得的印刷面的表面干燥性及清晰度等印刷特性的观点而言,油墨组合物优选为含有3质量%至50质量%的A、30质量%至80质量%的b1、5质量%至40质量%的b2。此种油墨组合物可较佳地用于喷墨印刷或平版印刷、网版印刷、柔版印刷等各种印刷方法。例如,平版印刷是利用作为油性的平版印刷用油墨组合物排斥水的性质的印刷方式,但通过含有A及疏水性的B,使得油墨组合物呈现高疏水性及高固化性,从而能够实现高速且高精度的印刷。另外,在含有具有多个亚异丙氧基的A及亲水性的B的油墨组合物中,所获得的印刷物的耐水性也能够充分地令人满意。

[0048] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的水性油墨组合物(以下也

称为水性油墨)。作为油墨组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制水性油墨组合物时追加添加。优选为相对于水性油墨组合物的总质量而言,A的含量为1质量%至60质量%,B的含量为5质量%至89质量%,水的含量为10质量%至50质量%。A为非水溶性且为两亲媒性,因此与水溶性的B的互溶性良好,与水溶性的B混合而获得的固化性组合物可用作水性油墨组合物。此种油墨组合物相对于水呈现优异的溶解性或与水的优异的互溶性,另外,对于水溶性颜料等呈现良好的溶解性或分散性,作为不含有颜料的透明油墨,具有高的保存稳定性,作为含有颜料的油墨,具有高的颜料分散性及保存稳定性。另外,水性油墨组合物含有A,因此具有高的固化性,所获得的印刷面的耐水性优异。A与B的互溶性及含有A及B的D与水或水溶性颜料等添加剂的互溶性高,可根据目的而调制多种多样的油墨,例如具有适用于喷墨印刷的黏度范围的油墨组合物等。另外,喷墨印刷时的油墨组合物的排出稳定性也良好,能够表现出高的印刷特性。进而,在含有0.1质量%以上的四级盐单体的情况下,A对于水的溶解性显著提升,水性油墨组合物及作为其固化物的印刷物的上述各种特性也进一步得到改善,故而优选。本实施方式的水性油墨组合物可为溶解于水的水溶液的状态,也可为分散于水的乳液等水分散的状态。另外,水的含量相对于水性油墨组合物的总质量为10质量%以上,优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上。水优选为离子交换水或蒸馏水等不含离子性杂质的水。

[0049] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的三维造形用油墨组合物(以下也称为造形用油墨组合物或造形用油墨)。作为造形用油墨组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制造形用油墨组合物时追加添加。相对于造形用油墨组合物的总质量而言,A的含量为1质量%至60质量%,B的含量为20质量%至99质量%。A具有多个(甲基)丙烯酰胺基及亚异丙氧基,造形用油墨组合物的固化性高,所获得的造形物(固化物)的强度、韧性(耐冲击性)及耐水性良好。通过含有作为B的单官能聚合性化合物(b1),可根据用于造形的装置的规格而较佳地调整造形用油墨组合物的黏度,操作性也得到改善。通过含有作为B的多官能聚合性化合物(b2),能够进一步提高造形用油墨组合物的固化性、所获得的造形物的强度、硬度等。在A与B的SP值的差值的绝对值为3.0以下的情况下,A与B的互溶性高,造形用油墨组合物的透明性,并且造形时的油墨排出稳定性高。另外,在A的丙烯酸当量为180以上的情况下,造形用油墨组合物的耐固化收缩性更高,可获得优异的造形精度的造形物。

[0050] 造形用油墨组合物通过在形成为预定的形状图案的同时或刚形成之后通过活性能量线照射或热使其固化而形成薄膜,通过积层上述薄膜而能够获取三维造形物。造形方式并无特别限定,例如可例举通过喷墨方式排出并通过活性能量线照射而固化的光造形法。在此情形时,就排出稳定性的观点而言,造形用油墨组合物在25℃的黏度优选为1mPa·s至200mPa·s,排出温度优选为20℃至100℃的范围。就所获得的三维造形物能够以平衡良好的方式呈现强度、造形精度及耐冲击性的观点而言,更优选为造形用油墨组合物含有5质量%至60质量%的A、10质量%至70质量%的b1、5质量%至50质量%的b2。

[0051] 本公开的一个实施方式是含有上述各种固化性组合物的水性涂料组合物(以下也称为水性涂料)。作为水性涂料组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合

性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制水性涂料组合物时追加添加。优选为相对于水性涂料组合物的总质量,A的含量为1质量%至50质量%,B的含量为5质量%至79质量%,水的含量为20质量%至80质量%。A为非水溶性且为两亲媒性,因此与水溶性的B的互溶性良好,与水溶性的B混合而获得的固化性组合物可用作水性涂料组合物。此种涂料组合物呈现对于水的优异的溶解性或与水的优异的互溶性,另外,对于水溶性颜料等呈现良好的溶解性或分散性,作为不含有颜料的透明油墨,具有高的保存稳定性,作为含有颜料的油墨,具有高度的颜料分散性及保存稳定性。另外,水性涂料组合物含有A,因此具有高的固化性,所获得的涂膜的耐水性优异。A与B的互溶性及含有A及B的D与水或水溶性颜料等添加剂的互溶性高,且A一并具有多个(甲基)丙烯酰胺基及亚异丙氧基,因此对于木材、金属、混凝土、橡胶、陶器、塑胶、纸、纤维、无纺布等各种基材的润湿性及密接性高,可用于多材料的涂装。进而,在含有0.1质量%以上的四级盐单体的情况下,A对于水的溶解性显著提升,在水性涂料组合物及作为其固化物的涂膜中,上述各种特性进一步得到改善,故而优选。本实施方式的水性涂料组合物可为溶解于水的水溶液的状态,也可为分散于水的乳液等水分散的状态。另外,水的含量相对于水性涂料组合物的总质量为20质量%以上,优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上。水优选为离子交换水或蒸馏水等不含离子性杂质的水。

[0052] 本实施方式的水性涂料组合物可视需要含有有机溶剂,该有机溶剂的含量相对于挥发性成分(有机溶剂与水的合计)总质量中而言为40质量%以下,且优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下。可将水性涂料组合物涂布、涂料或成膜于隔离膜或基材后,照射UV或EB等活性能量,以一边使有机溶剂及水蒸发(干燥)一边使其固化,但由于可获得透明性更高的涂膜,故而优选为在60℃至120℃的温度下加热1分钟至30分钟使其干燥后,再进行活性能量固化。水性涂料组合物的涂布可使用旋转涂布法、喷雾涂布法、刮刀涂布法、浸渍法(dipping)、液浸法(dip)、凹版辊、逆辊法、网版印刷法、棒式涂布机法等通常的涂膜形成法,另外,也可较佳地用于利用辊刷或刷子、抹刀等的人工作业的涂装。

[0053] 本公开的一个实施方式是密封剂组合物(以下也称为密封剂)。作为密封剂组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制密封剂组合物时追加添加。优选为相对于密封剂组合物的总质量而言,A的含量为1质量%至60质量%,B的含量为10质量%至99质量%。A的(甲基)丙烯酰胺基无论对于活性能量线还是对于热皆具有高的固化性,将A与B并用而获得的密封剂组合物也呈现高固化性。另外,A为多官能,因此在使密封剂组合物固化而成的密封层或密封剂等固化物中未固化的聚合性化合物(残留单体)极少,固化物的耐排气性及耐湿热黄变性、耐腐蚀性等高,作为密封剂能够表现出优异的密封效果。A与B的互溶性高,密封剂组合物及使密封剂组合物固化而成的密封层等固化物具有良好的透明性,也可合适地用于光学用途。A的多个亚异丙氧基具有使所获得的固化物具有耐水性及耐固化收缩性的效果,进而通过A与单官能聚合性化合物(b1)的并用而密封剂组合物的操作性得到改善,通过A与多官能聚合性化合物(b2)的并用而密封剂组合物组合物的固化性、所获得的固化物的强度及耐热密封性得到提升。

[0054] 本公开的一个实施方式是指甲化妆料组合物(以下也称为指甲化妆料)。作为指甲化妆料组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述

各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制指甲化妆料组合物时追加添加。优选为相对于指甲化妆料组合物的总质量而言,A的含量为1质量%至40质量%,B的含量为10质量%至99质量%。A具有多个(甲基)丙烯酰胺基,所获得的指甲化妆料组合物的固化性、以及对于指甲的密接性高,所获得的固化物(也称为固化膜或指甲)的强度也高。A与B的互溶性及A与B及颜料等其他成分的互溶性皆高,因此不含有颜料的指甲化妆料组合物及其固化膜的透明性及表面光泽性高,另外,含有颜料的指甲化妆料组合物的颜料分散性(均匀性)高,所获得的固化膜的表面光泽性高,利用重叠涂布或修复作业所形成的固化膜几乎不会产生不均。另外,在A的丙烯酸当量为180以上的情况下,指甲化妆料组合物的耐固化收缩性更优异,在固化膜的表面不产生凹凸,指甲的外观良好。通过适宜地调整A及单官能聚合性化合物(b1)及/或多官能聚合性化合物(b2)的种类及含量,能够获得可用于天然指甲、人工指甲、指甲用膜或指甲片等各种基材的指甲化妆料组合物。

[0055] 本公开的一个实施方式是牙科材料组合物(以下也称为牙科材料)。作为牙科材料组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,也可视需要在调制牙科材料组合物时追加添加。优选为相对于牙科材料组合物的总质量而言,A的含量为0.5质量%至50质量%,B的含量为5质量%至99质量%。A具有多个(甲基)丙烯酰胺基,牙科材料组合物的固化性及密接性皆高,在用作接着用牙科材料时可获得高接着力。另外,在A的丙烯酸当量为180以上的情况下,牙科材料组合物的耐固化收缩性高,未见固化后的经时变形或表面的凹凸,表面平滑性也良好。A与B的互溶性高,白色颜料或无机系填料的分散性优异,作为用于治疗或修复天然牙齿的复合树脂、填充物或覆盖物,也可合适地用作义齿、牙桥、植体等人工齿制作中所使用的牙科材料。进而,A通过与单官能聚合性化合物(b1)的并用而能够容易地调整牙科材料用组合物的黏度,能够改善操作性。A通过与多官能聚合性化合物(b2)的并用而使牙科材料用组合物的固化性变得更高,且所获得的固化物的硬度也变高。

[0056] 本公开的一个实施方式是装饰涂布剂组合物(以下也称为装饰涂布剂)。作为装饰涂布剂组合物的必需构成成分的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)可由上述各实施方式的固化性组合物(D)带入,另外,可视需要在调制装饰涂布剂组合物时追加添加。优选为相对于装饰涂布剂组合物的总质量而言,A的含量为1质量%至50质量%,B的含量为20质量%至99质量%。A具有多个(甲基)丙烯酰胺基,所获得的装饰涂布剂组合物的固化性高,所获得的装饰涂层、装饰膜、装饰薄膜等固化物的表面硬度及耐刮伤性良好。另外,A具有多个亚异丙氧基,所获得的固化物显示柔韧性,装饰涂层或装饰膜、装饰薄膜的耐弯折性优异。A为两亲媒性,与B的互溶性高,含有A及B的D中可进而溶解有低聚物或聚合物等,由此种组合物所获得的固化物的伸长率变得更高。

[0057] 在本公开的各实施方式中,固化性组合物(D)中也可视需要含有上述以外的成分作为任意成分。作为任意成分,可视需要使用有机溶剂或各种添加剂。作为有机溶剂,可例举:乙醇、正丙醇、异丙醇等醇类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;烷二醇类;聚烷二醇类;二醇醚类;二醇酯类;苯、甲苯、乙苯、二甲苯等芳香族烃类;己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环己烷等脂肪族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸2-羟基乙酯等酯类;乙腈、N,N-二甲基甲酰胺。这些有机溶剂可分别单独使用一种或混合使用两种以上。尤其是,在有机系的固化性组合物中,就在涂布、制膜、成形时或成形后,通过干燥等方法而容易去除的观点而言,更优选

为低沸点的乙酸乙酯、甲基乙基酮、丙酮等,在水性的固化性组合物中,更优选为低沸点的水溶性的乙醇、正丙醇、异丙醇等。另外,在含有有机溶剂的情况下,该有机溶剂的含量相对于固化性组合物的总质量而言,优选为1.0质量%至50质量%,更优选为5质量%至30质量%。若为此范围内,则不会给本公开的各实施方式的组合物及使这些组合物固化而获得的固化物所期待的特性造成不良影响。

[0058] 作为本公开中所使用的添加剂,可例举:聚合起始剂(除了聚合性聚合起始剂(C)以外)、热聚合抑制剂、抗老化剂、抗氧化剂、紫外线增感剂、防腐剂、磷酸酯系及其他阻燃剂、界面活性剂、湿润分散材料、抗静电剂、着色剂、塑化剂、表面润滑剂、调平剂、软化剂、颜料、有机填料、无机填料、二氧化硅粒子等。这些添加剂的添加量只要为不会给本公开的各实施方式的组合物及使该等组合物固化而获得的固化物所期待的特性造成不良影响的程度,则并无特别限定。相对于固化性组合物总质量而言,优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下。

[0059] 在本公开的各实施方式中,可视需要进而含有非聚合性成分。非聚合性成分是在分子中不含有上述聚合性基的化合物。关于非聚合性成分,若按照分子量(重均分子量(Mw))进行分类,则在Mw为1,000以上至未达10,000的情况下,设为非聚合性低聚物,在Mw为10,000以上的情况下,设为非聚合性聚合物。作为非聚合性低聚物及非聚合性聚合物,可例举:热塑性树脂、松香系树脂或这些树脂的混合物等。作为上述热塑性树脂,例如可例举:(甲基)丙烯酸树脂、环状聚烯烃树脂、纤维素树脂、聚酯树脂、聚氨基甲酸乙酯树脂、聚磺酸树脂、作为丙烯腈与丁二烯及苯乙烯的共聚物的ABS树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂。另外,松香系树脂可例举:脂松香等天然松香、及使天然松香改性而获得的氢化松香、歧化松香、松香改性酚树脂、马来酸改性松香树脂、马来酸化松香、酯化橡胶等改性松香树脂。这些非聚合性低聚物及非聚合性聚合物可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0060] 非聚合性成分的含量优选为相对于固化性组合物的总质量而言为0.1质量%至20质量%。非聚合性成分具有:调整固化性组合物的黏度的作用;黏着剂组合物及接着剂组合物对于基材的密接性改善;黏着层的黏着力或接着剂的接着力提升;对涂布剂组合物、油墨组合物及三维造形用油墨组合物的固化物、密封剂组合物、装饰涂布剂组合物的固化物赋予韧性的效果。就这些观点而言,非聚合性成分的含量更优选为0.5质量%至15质量%,特别优选为1质量%至10质量%。

[0061] 本公开的各实施方式的固化性组合物可通过UV或EB等活性能量线及/或热而固化,能够获取可较佳地用于各种用途的固化物。例如,作为黏着剂组合物,将固化性组合物涂布于隔离膜或各种基材后,通过活性能量线而固化,借此能够形成黏着层。本公开中,通过活性能量线及热使固化性组合物固化的情形也称为混合固化。在混合固化中,可按照活性能量线、热的顺序进行固化,也可按照热、活性能量线的顺序进行固化,也可进行利用活性能量线固化中所产生的热量的热固化,也即进行活性能量线与热的同时固化。

[0062] 作为上述活性能量线,定义为能够使产生活性种的化合物(光聚合起始剂)分解而产生活性种的能量线。作为此种活性能量线,例如可例举:可见光线、紫外线、红外线、α射线、β射线、γ射线、X射线、电子束(EB)等。在使用电子束作为活性能量线的情况下,也可不使用光聚合起始剂。另一方面,在使用紫外线或可见光线等的情况下,优选为使用光聚合起始剂。活性能量线的照射优选为在氮气或二氧化碳等惰性气体氛围下或使氧浓度降低的氛

围下进行,但本公开的各实施方式的固化性组合物具有多官能的(甲基)丙烯酰胺(A),因此固化性良好,即便在通常的空气氛围下也能够充分地固化。活性能量线的照射温度优选为10℃至200℃,照射时间优选为1秒至60分钟。

[0063] 作为非聚合性光聚合起始剂,根据活性能量线反应性成分的种类,只要为通过照射可引起该成分的聚合反应的适当波长的紫外线而生成自由基的物质(也即,光自由基聚合起始剂)即可。此种光聚合起始剂只要从苯乙酮系、安息香系、二苯基酮系、噻吨酮系等通常的光聚合起始剂中适宜选择即可,作为市售品,可使用IGM Resins BV公司制造的商品名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、Omnipol2702、Omnipol910、Omnipol9210、Omnipol2702、Omnipok BP、Omnipol TP、Omnipol TX等、A rkema公司制造的商品名Speed Cure 7005、Speed Cure 7010等、富士胶片和光纯药股份有限公司制造的商品名FOM-03011等、UCB公司制造的商品名EBECR YL P36等。这些非聚合性光聚合起始剂可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0064] 作为非聚合性光自由基聚合起始剂,并无特别限制,例如可例举:安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、大茴香醚甲醚等安息香类;4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、α-羟基-α,α'-二甲基苯乙酮、甲氧基苯乙酮、2,2'-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2-羟基-2-环已基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环已基苯基酮、4-苯氧基二氯苯乙酮、4-叔丁基二氯苯乙酮等苯乙酮类;2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-4'-异丙基-2-甲基苯丙酮等苯丙酮类;二苯基酮、甲基二苯基酮、对氯二苯基酮、对二甲基氨基二苯基酮等二苯基酮类;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、十二烷基噻吨酮等噻吨酮类;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二正丁氧基苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基苯基氧化膦等酰基氧化膦类;苯偶酰、二苯并环庚酮、α-酰基肟酯等。这些非聚合性光自由基聚合起始剂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0065] 非聚合性光聚合起始剂的含量相对于本公开的各实施方式的固化性组合物的总质量而言为0.1质量%至20质量%,优选为0.5质量%至10质量%,更优选为1质量%至5重量%。若非聚合性光聚合起始剂的含量未达0.1重量%,则无法获得充分的固化性,若超过20质量%,则有时固化物的强度等性能降低。另外,可并用聚合性光聚合起始剂(C)与非聚合性光聚合起始剂。

[0066] 本公开的各实施方式的固化性组合物的热固化可在热聚合起始剂的存在下通过公知的方法进行,例如可利用乳化聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、块状聚合法等方法,能够获取交联性固化物。在采用溶液聚合法的情况下,可使用的溶剂可例举:甲苯、乙苯、二甲苯等芳香族烃类;己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环已烷等脂肪族烃类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸2-羟基乙酯等酯类;乙醇、正丙醇、异丙醇等脂肪族醇类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;乙腈、N,N-二甲基甲酰胺等。这些溶剂可单独使用1种,也可并用两种以上。尤其是,就从固化物容易去除的观点而言,优选为使用低沸点的乙酸乙酯、甲基乙基酮、丙酮等。热聚合的温度或时间根据所采用的热聚合法及所使用的热聚合起始剂而不同,通常根据起始

剂的半衰期来计算,温度通常优选为60℃至120℃,时间通常优选为2小时至20小时,更优选为5小时至10小时。

[0067] 作为热聚合起始剂,可例举热自由基聚合起始剂,可使用偶氮双异丁腈、偶氮双戊腈、偶氮双(异丁酸)二甲酯、2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物、2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]等偶氮化合物系催化剂、或过氧化苯甲酰、过氧化氢等过氧化物系催化剂、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐系催化剂等。热聚合起始剂的含量相对于固化性组合物的总质量而言为0.01质量%至10质量%左右。进而,可应用利用链转移剂的分子量的调整等通常的自由基聚合技术。

[0068] [实施例]

[0069] 以下举出实施例及比较例更详细地说明本公开,但本公开并不限定于以下的实施例。实施例及比较例中所述的各成分的简称如下所述。另外,以下,只要无特别记载,则"份"及"%"全部以质量为基准。此外,省略SP值的单位$(cal/cm^3)^{1/2}$。

[0070] 实施例及比较例中所述的各种化合物、材料如下所述。

[0071] (1)多官能(甲基)丙烯酰胺(A)

[0072] A-1:聚亚丙氧基二甲基丙烯酰胺(D400)(n=1至2的整数、SP值=10.6、平均分子量=366、丙烯酸当量=183)

[0073] A-2:聚亚丙氧基二丙烯酰胺(D400)(n=2至3的整数、SP值=10.4、平均分子量=400、丙烯酸当量=200)

[0074] A-3:聚亚丙氧基二丙烯酰胺(D2000)(n=33、SP值=9.0、平均分子量=2100、丙烯酸当量=1050)

[0075] A-4:聚亚丙氧基二丙烯酰胺(D4000)(n=67、SP值=8.8、平均分子量=4100、丙烯酸当量=2050)

[0076] A-5:三羟甲基丙烷聚亚丙氧基三丙烯酰胺(D600)(x2=1至2的整数、y2=1至2的整数、z2=1至2的整数、x2+y2+z2=5至6、m=1、SP值=10.5、平均分子量=600、丙烯酸当量=200)

[0077] A-6:三羟甲基丙烷聚亚丙氧基三丙烯酰胺(D3000)(x2=1至20的整数、y2=1至10的整数、z2=1至20的整数、x2+y2+z2=50、m=0、SP值=9.0、平均分子量=3200、丙烯酸当量=1067)

[0078] A-7:三羟甲基丙烷聚亚丙氧基三丙烯酰胺(D5000)(x2=1至30的整数、y2=1至25的整数、z2=1至30的整数、x2+y2+z2=84、m=0、SP值=8.9、平均分子量=5200、丙烯酸当量=1733)

[0079] A-8:聚亚丙氧基聚亚乙氧基二丙烯酰胺(D700)(x1=1至2的整数、y1=1至9的整数、z1=1至2的整数、x1+z1=2至4的整数、SP值=10.0、平均分子量=700、丙烯酸当量=350)

[0080] A-9:聚亚丙氧基聚亚乙氧基二丙烯酰胺(D1000)(x1=1至3的整数、y1=1至13的整数、z1=1至3的整数、x1+z1=2至6的整数、SP值=9.7、平均分子量=1000、丙烯酸当量=500)

[0081] A-10:聚亚丙氧基聚亚乙氧基二丙烯酰胺(D2000)(x1=1至3的整数、y1=1至39的整数、z1=1至3的整数、x1+z1=2至6的整数、SP值=9.5、平均分子量=2100、丙烯酸当量=

1050)

[0082] A-11:季戊四醇聚亚丙氧基四丙烯酰胺(D800)(x3＝1至3的整数、y3＝1至3的整数、z3＝1至3、s3＝1至3的整数、x3+y3+z3+s3＝8、SP值＝10.7、平均分子量＝813、丙烯酸当量＝203)

[0083] (2)聚合性化合物(B)

[0084] (2-1)单官能聚合性化合物(b1)

[0085] b1-1:丙烯酰吗啉(注册商标“Kohshylmer”及“ACMO”、SP值＝11.2、水溶性)

[0086] b1-2:N-羟基乙基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”及“HEAA”、SP值＝14.4、水溶性)

[0087] b1-3:二甲基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”及“DMAA”、SP值＝10.6、水溶性)

[0088] b1-4:二乙基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”及“DEAA”、SP值＝10.1、水溶性)

[0089] b1-5:异丙基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”及“NIPAM”、SP值＝10.6、水溶性)

[0090] b1-6:双丙酮丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”、SP值＝10.7、水溶性)

[0091] b1-7:N,N-二甲基酰胺丙基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”及“DMA PAA”、SP值＝10.3、水溶性)

[0092] b1-8:N-羟基乙基甲基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”、SP值＝13.8、水溶性)

[0093] b1-9:N-甲基-N-羟基乙基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”、SP值＝13.3、水溶性)

[0094] b1-10:N-辛基丙烯酰胺(注册商标“Kohshylmer”、SP值＝9.9、非水溶性)

[0095] b1-11:丙烯酸异冰片酯(SP值＝8.7、非水溶性)

[0096] b1-12:丙烯酸4-叔丁基环己酯(注册商标“Kohshylmer”、SP值＝8.7、非水溶性)

[0097] b1-13:丙烯酸丁酯(SP值＝8.8、非水溶性)

[0098] b1-14:丙烯酸2-乙基己酯(SP值＝8.6、非水溶性)

[0099] b1-15:丙烯酸四氢糠酯(SP值＝9.5、水溶性)

[0100] b1-16:丙烯酸羟基乙酯(SP值＝12.5、水溶性)

[0101] b1-17:丙烯酸4-羟基丁酯(SP值＝11.7、水溶性)

[0102] b1-18:丙烯酸苯氧基乙酯(SP值＝10.1、非水溶性)

[0103] b1-19:丙烯酸(SP值＝11.1、水溶性)

[0104] b1-20:甲基丙烯酸异冰片酯(SP值＝8.7、非水溶性)

[0105] b1-21:丙烯酰基氨基乙基三甲基铵三氟甲磺酸盐(SP值＝8.3、非水溶性)

[0106] b1-22:丙烯酰基氨基丙基三甲基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(SP值＝11.1、非水溶性)

[0107] (2-1)多官能聚合性化合物(b1)

[0108] b2-1:1,6-己二醇二丙烯酸酯(SP值＝9.6、非水溶性)

[0109] b2-2:二季戊四醇六丙烯酸酯(SP值＝10.4、非水溶性)

[0110] b2-3:聚乙二醇400二丙烯酸酯(SP值＝9.6、水溶性)

[0111] b2-4:季戊四醇三丙烯酸酯(SP值＝11.5、非水溶性)

[0112] b2-5:2官能氨基甲酸乙酯丙烯酸酯UV-3000B(推定SP值＝10.0(参照聚氨基甲酸乙酯SP值)、非水溶性)

[0113] b2-6:2官能氨基甲酸乙酯丙烯酸酯UV-6640B(推定SP值＝10.0(参照聚氨基甲酸乙酯SP值)、非水溶性)

[0114] b2-7:亚甲基双丙烯酰胺(SP值＝13.4、水溶性)

[0115] (3)聚合性聚合起始剂(C)

[0116] C-1:丙烯酸2-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]乙酯(非水溶性)

[0117] C-2:丙烯酸2-苯基苯甲酰甲酯(非水溶性)

[0118] C-3:4-丙烯酰氧基二苯基酮(非水溶性)

[0119] C-4:Kohshyex -I 3002(高分子型、非水溶性)(注册商标「Kohshye x」、KJ Chemicals股份有限公司制造)

[0120] (4)其他成分(E)

[0121] (4-1)添加剂(非聚合性聚合起始剂、增感剂、颜料等)

[0122] E1-1:Omnirad 2595(水溶性光聚合起始剂)

[0123] E1-2:Omnirad TPO(非水溶性光聚合起始剂)

[0124] E1-3:Omnirad 1173(非水溶性光聚合起始剂)

[0125] E1-4:Tackifier KE-359(非聚合性氢化松香、荒川化学工业股份有限公司制造)

[0126] E1-5:碳黑(颜料、CI颜料黑7)

[0127] E1-6:Solsperse 6000(颜料分散剂、日本Lubrizol公司制造)

[0128] E1-7:2,4-二乙基噻吨酮(增感剂、Lambson公司制造)

[0129] E1-8:BYK-377(聚硅氧系表面调整剂、固形物成分100％、BYK-Chemie J apan公司制造)

[0130] E1-9:Antox MS60(磺酸酯系乳化剂、日本乳化剂股份有限公司制造)

[0131] E1-10:2,2'-偶氮双[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒]四水合物(水溶性、热聚合起始剂)

[0132] v1-11:颜料蓝15:4(水溶性颜料、TOYOCOLOR公司制造)

[0133] v1-12:BYKJET-9151(水溶性颜料分散剂、BYK公司制造)

[0134] v1-13:无机系填料(氧化钛)

[0135] (4-2)有机溶剂、四级盐单体等

[0136] E2-1:乙酸乙酯

[0137] E2-2:甲基乙基酮

[0138] E2-3:甲苯

[0139] E2-4:丙烯酰基氨基丙基三甲基铵对甲苯磺酸盐

[0140] E2-5:丙烯酰氧基乙基三甲基铵双(三氟甲磺酰基)酰亚胺

[0141] (5)水溶性多官能(甲基)丙烯酰胺及非水溶性多官能(甲基)丙烯酸酯

[0142] F-1:聚乙二醇二丙烯酰胺(n＝2)(分子量＝256、丙烯酸当量＝128、SP值＝11.8、水溶性)

[0143] F-2:N-[三(3-丙烯酰胺丙氧基甲基)甲基]丙烯酰胺(分子量＝508、丙烯酸当量＝127、SP值＝12.1、水溶性)

[0144] F-3:N,N'-[氧基双(2,1-乙烷二氧基-3,1-丙烷二基)]双丙烯酰胺(分子量＝328、丙烯酸当量＝164、SP值＝11.1、水溶性)

[0145] F-4:三丙二醇二丙烯酸酯(n＝3)(分子量＝300、丙烯酸当量＝150、SP值＝9.3、非水溶性)

[0146] (6)评价用基材的简称

[0147] PET:易接着聚对苯二甲酸乙二酯板及膜

[0148] PMMA:聚甲基丙烯酸甲酯板及膜

[0149] PC:聚碳酸酯板及膜

[0150] PVC:聚氯乙烯板及膜

[0151] ABS:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合成树脂板

[0152] GL:玻璃板

[0153] AL:铝板

[0154] 实施例1至实施例15及比较例1至比较例6(固化性组合物的调制及评价)

[0155] 按照表1所示的质量比称量多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)及其他成分,在35℃混合1小时,调制出实施例1至实施例15及比较例1至比较例6的固化性组合物。通过下述方法评价所获得的固化性组合物的透明性(互溶性)及活性能量线固化性,将结果示于表1。另外,将A与B的SP值及A与B的SP值的差值的绝对值汇总示于表1。

[0156] 固化性组合物的透明性(互溶性)评价

[0157] 将所获得的各种固化性组合物在23℃静置一晚,通过目视观察组合物的状态,将透明性如下所述分为4个等级进行评价。

[0158] ◎:透明性高而完全未确认到白浊或分离。

[0159] ○:透明性高,但略微可见白浊。

[0160] Δ:未发生层分离,但发生白浊。

[0161] ×:发生白浊,进而发生层分离。

[0162] 固化性组合物的活性能量线固化性评价

[0163] 使厚度100μ m的PET膜(东洋纺股份有限公司制造,聚酯膜COSMOSHINE A4100)的易接着面以成为表面的方式密接于水平设置的玻璃板上,使用棒式涂布机(No.12),以干燥后涂膜的厚度成为20μm的方式涂布各实施例及比较例的固化性组合物。在60℃加热两分钟后,照射紫外线(装置:Aitec System股份有限公司制造,桌上批次式UV-LED固化装置MUVBA-0.3×0.3×0.5,波长405nm,照度(UV-V)50mW/cm^2),使固化性组合物固化。然后,确认固化膜表面有无黏性,追加进行紫外线照射直至黏性消失,通过所需的积算光量依据下述基准评价固化性。

[0164] ◎:积算光量未达500mJ/cm^2时黏性消失。

[0165] ○:积算光量为500mJ/cm^2以上至未达1000mJ/cm^2时黏性消失。

[0166] Δ:积算光量为1000mJ/cm^2以上至未达2000mJ/cm^2时黏性消失。

[0167] ×:积算光量为2000mJ/cm^2以上时黏性仍残留。

[0168] [表1]

[0169]

		固化性组合物（质量%）										A的SP值	B的SP值	A与B的SP的差值的绝对值	透明性	固化性
		A		B				C		E						
		种类	质量（%）	种类	质量（%）	种类	质量（%）	种类	质量（%）	种类	质量（%）					
实施例	1	A-1	92	b1-1	7			C-1	1			10.6	11.2	0.6	◎	◎
	2	A-2	50	b1-2 b1-3	24 8	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 b1-12	40 15	b2-2	20	C-3	3	E1-3	2	8.8	9.9	1.1	◎	◎
	5	A-5	40	b1-5 b1-16	5 35	b2-3	15	C-2	5			10.5	11.5	1.0	◎	◎
	6	A-6	60	b1-7 b1-17	10 10	b2-2	10	C-2	10			9.0	10.8	1.8	◎	◎
	7	A-7	5	b1-6 b1-15	10 42	b2-4	40	C-1	2	E1-2	1	8.9	10.5	1.6	◎	◎
	8	A-8	80	b1-8 b1-20	2 15	b2-7	1			E1-3	2	10.0	9.5	0.5	◎	◎
	9	A-9	60	b1-9 b1-17	23 10			C-1 C-2	2 4.9	E1-8	0.1	9.7	12.8	3.1	○	◎
	10	A-10	10	b1-10 b1-11	5 75	b2-3	5	C-2	0.1	E1-3	4.9	9.5	8.8	0.7	◎	○
	11	A-11	1	b1-1 b1-17	43 14	b2-1	10 30	C-3	1.2	E1-4	0.8	10.7	10.6	0.1	◎	◎

[0170]

						b2-3										
	12	A-1	10			b2-1 b2-6	30 10	C-1	10	E2-2	40	10.6	9.7	0.9	◎	◎
	13	A-4 A-10	25 5	b1-10 b1-18	25 30	b2-4	10	C-3	1	E1-3	4	8.9	10.2	1.3	◎	◎
	14	A-5	15	b1-4 b1-14	40 10	b2-1 b2-6	25 7	C-1	3			10.5	9.8	0.7	◎	◎
	15	A-3	8	b1-3	50	b2-2	34			E1-1 E2-5	3 5	9.0	10.5	1.5	◎	◎
比较例	1	F-1	20	b1-4 b1-12	35 20	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 b1-14	40 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	-	×	△
				b1-18	20	b2-5	15									
	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 b1-15	20 60	b2-4	7	C-1	2.5	E1-2	0.5	9.3	9.9	0.6	×	×

[0171] 由表1的结果可明显看出,含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、以及除A以外的聚合性化合物(B)的固化性组合物(D)的透明性及固化性皆优异。A虽为非水溶性,但显示两亲媒性,因此能够与疏水性、亲水性及水溶性的B互溶。另外,在A的SP值为8.8至11.0、B的SP值为8.5至14.5、A与B的SP值的差值为3.0以下的情况下,所获得的D的透明性更高。可知通过相对于D的总质量,A的含量为1质量%至95质量%,B的含量为5质量%至99质量%,并且含有单官能聚合性化合物(b1)及/或多官能聚合性化合物(b2)作为B,D的透明性及固化性均良好,尤其是若A与b2的含量的合计超过15质量%,则D的固化性变得更高。另一方面,在仅含有A(比较例2)或仅含有B(比较例4)的情况下,A或B与聚合起始剂的互溶性不足,因此固化性组合物的透明性差。另外,在不含有A(比较例4)、含有水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(比较例1、比较例3及比较例5)、含有非水溶性的多官能丙烯酸酯(比较例6)的情况下,固化性组合物的透明性及固化性均无法令人满意。

[0172] 实施例16至实施例21及比较例7、比较例8(涂布剂组合物的调制及评价)

[0173] 按照表2所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)及其他成分,在35℃混合1小时,调制实施例16至实施例21及比较例7、比较例8的涂布剂组合物。通过下述方法评价所获得的涂布剂组合物对于各种基材的润湿性、活性能量线固化时的耐固化收缩性。另外,使用涂布剂组合物,通过下述方法在PET膜

上制作涂布膜(也称为固化膜、涂膜),通过下述方法对所获得的涂布膜的耐黏性、外观及表面硬度进行评价。将各种评价结果示于表2。

[0174] 涂布剂组合物的润湿性评价

[0175] 使用各实施例及比较例的涂布剂组合物,利用棒式涂布机(No.12)涂敷于表2所述的各种基材,利用目视观察涂敷液的涂布缩边情况。

[0176] ◎:无涂布缩边而为均匀的涂膜。

[0177] ○:极略微地存在涂布缩边,但为大致均匀的涂膜。

[0178] Δ:存在一些涂布缩边,但整体为大致均匀的涂膜。

[0179] ×:涂布缩边多而为不均匀的涂膜。

[0180] 涂布剂组合物的耐固化收缩性(耐卷曲性)评价

[0181] 使用各实施例及比较例的涂布剂组合物,利用棒式涂布机(No.12)涂布于厚度100μm的PET膜,照射紫外线(装置:EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置ECS-4011GX,金属卤素灯:EYE GRAPHICS制造的M04-L41,紫外线照度:700mW/cm^2,积算光量:1000mJ/cm^2),借此制作膜厚10μm的涂布膜。此外,在使用溶剂的情况下,涂布后在80℃干燥3分钟后照射紫外线。将所获得的涂布膜切成10cm见方,测定四角的隆起的平均,以评价耐固化收缩性(耐卷曲性)。隆起越大,则卷曲越大,耐固化收缩性越低。

[0182] ◎:存在0.5mm以下的隆起。

[0183] ○:存在1mm以下的隆起。

[0184] Δ:存在3mm以下的隆起。

[0185] ×:大幅卷曲。

[0186] 涂布膜的耐黏性评价

[0187] 使用各实施例及比较例的涂布剂组合物,使用棒式涂布机(No.6)以干燥后膜厚成为5μ m且与上述耐固化收缩性(耐卷曲性)评价同样的方式制作涂布膜。利用硅橡胶栓接触所获得的涂布膜的表面,按照下述基准评价黏腻情况(表面黏性),将结果示于表1。黏腻越严重,则耐黏性越低。

[0188] ◎:完全无黏腻。

[0189] ○:存在些许黏腻,但在表面未残留痕迹。

[0190] Δ:存在黏腻,在表面残留痕迹。

[0191] ×:黏腻严重,橡胶栓黏在表面。

[0192] 涂布膜的外观评价

[0193] 使用各实施例及比较例的涂布剂组合物,以与上述耐固化收缩性(耐卷曲性)评价同样的方式制作厚度10μ m的涂布膜。利用目视观察所获得的涂布膜的表面平滑性及透明性,按照下述基准评价涂布膜的外观。表面平滑性越高,涂布的透明性越高,则外观越良好。

[0194] ◎:表面平滑,涂布膜透明。

[0195] ○:表面平滑,涂布膜整体而言是透明但存在略微的白浊部分。

[0196] Δ:表面凹凸或涂布膜存在白浊部分。

[0197] ×:表面存在凹凸且涂布膜存在白浊。

[0198] 涂布剂组合物的表面硬度评价

[0199] 使用各实施例及比较例的固化性组合物,以与上述的耐固化收缩性(耐卷曲性)评

价同样的方式制作厚度10μ m的涂布膜。使用所获得的涂布膜,依据JIS K 5600,使铅笔以45°的角度划刮10mm左右后,将膜的表面未受损伤的最硬的铅笔设为铅笔硬度,如下所述评价表面硬度。

[0200] ◎:铅笔硬度为2H以上。

[0201] ○:铅笔硬度为HB至H。

[0202] Δ:铅笔硬度为3B至B。

[0203] ×:铅笔硬度为4B以下。

[0204] [表2]

[0205]

		涂布剂组合物								涂布剂组合物				涂布膜的物性			
		固化性组合物		A		B		其他		润湿性				耐固化收缩性	耐黏性	外观	表面硬度
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	PET	PVC	ABS	AL				
实施例	16	实施例2	60			b1-1 b1-11	13 25	C-1	2	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	17	实施例4	10			b1-1 b2-1	50 37	E1-2	3	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎
	18	实施例5	10	A-3	15	b1-3 b1-18 b2-1	20 25 25	C-2	5	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	19	实施例6	100							◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	20	实施例15	20	A-7	10	b1-1 b1-20 b2-1	20 25 15	C-3	10	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎
	21	实施例8	60			b1-2	30	C-4	10	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○
比较例	7	比较例1	100							△	×	△	△	×	△	×	△
	8	比较例5	10	F-4	20	b1-4 b1-20 b2-1	30 25 10	E1-3	5	△	×	△	△	△	△	×	△

[0206] 由表2的结果可明显看出,实施例的涂布剂组合物含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),具有高的固化性及耐固化收缩性,并且对于从塑胶基材(PET、PVC、ABS)到金属(铝)等各种基材显示良好的润湿性。由实施例的涂布剂组合物获得的涂布膜的外观良好,涂布膜的耐黏性及表面硬度均高。这些效果是由A与B的相互作用所带来。未同时含有A及B的比较例的涂布剂组合物未确认到同样的特性。

[0207] 实施例22至实施例27及比较例9、比较例10(黏着剂组合物的调制及评价)

[0208] 按照表3所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合1小时,调制实施例22至实施例27及比较例9、比较例10的黏着剂组合物。使用所获得的黏着剂组合物,通过下述方法制作黏着层、黏着片,评价黏着剂组合物的固化性、对于各种基材的密接性、及所获得的黏着层的黏着力、透明性、耐污染性(二次加工性)、耐黄变性及耐湿热性,将结果示于表3。

[0209] 黏着剂组合物的固化性评价

[0210] 使厚度75μ m的重剥离PET膜(东洋纺股份有限公司制造,聚酯膜E7001)密接于水

平设置的玻璃板上,设置厚度1mm、内部为60mm×100mm的间隔件,在间隔件的内侧填充所制备的各实施例、比较例的固化性黏着剂组合物后,进而在该组合物上重叠厚度50μ m的轻剥离PET膜(东洋纺股份有限公司制造,聚酯膜E7002),通过波长385nm、输出100mW/cm^2的UVLED灯以积算光量成为3000mJ/cm^2的方式进行照射,使黏着剂组合物固化。然后,移除两侧的剥离PET膜,用手指触碰所获得的固化物(黏着层)并按照下述基准将固化性分为三个等级进行评价。

[0211] ○:获得能够保持形状的固化物,在触碰固化物时可见黏性,但为液状的未固化物未附着的状态。

[0212] Δ:获得能够保持形状的固化物,在触碰固化物时可见黏性,但为液状的未固化物有附着的状态。

[0213] ×:固化不充分而无法获得能够保持形状的固化物,为可见液状的残留物大量附着的状态。

[0214] 黏着片制作及密接性评价

[0215] 将各实施例及比较例的黏着剂组合物涂布于板状的各种基材(基板)上,以轻剥离隔离膜(硅酮涂布PET膜)中不夹带气泡的方式使用桌上型辊式贴合机(RoyalSovereign制造的RSL-382S),以黏着层成为厚度5μm的方式贴合,照射紫外线(装置:EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置ECS-4011GX,金属卤素灯:EYE GRAPHICS制造的M04-L41,紫外线照度:700mW/cm^2,积算光量:5000mJ/cm^2)。然后,将轻剥离隔离膜剥离,获得由黏着层及基板所构成的黏着片。使用所获得的黏着片,依据JIS K 5600,制作100个1mm见方的格子,贴附透明胶带,计数一口气剥离时在基板侧残留有黏着层的格子的数量,通过下述基准评价密接性。所残留的格子的数量越多,则密接性越高。

[0216] ◎:所残留的格子的数量为100个。

[0217] ○:所残留的格子的数量为95个至99个。

[0218] Δ:所残留的格子的数量为70个至94个。

[0219] ×:所残留的格子的数量为0个至69个。

[0220] 黏着力评价

[0221] 在温度23℃、相对湿度50%的条件下,将上述的黏着层转印至膜状或板状的各种基材,使用重量2kg的压接辊往返两次,借此进行加压贴附,在相同的氛围下放置30分钟。然后,使用拉伸试验机(装置名:Tensilon RTA-100 O RIENTEC公司制造),依据JIS Z0237以剥离速度300mm/分钟测定180°剥离强度(N/25mm)。剥离强度越高,则黏着力越高。

[0222] ◎:30(N/25mm)以上。

[0223] ○:15(N/25mm)以上至未达30(N/25mm)。

[0224] Δ:8(N/25mm)以上至未达15(N/25mm)。

[0225] ×:未达8(N/25mm)。

[0226] 黏着层的透明性评价

[0227] 使用雾度计(日本电色工业公司制造,NDH-2000),依据JIS K 7105,测定玻璃基板的全部光线透射率。在温度23℃、相对湿度50%的条件下,将上述的黏着层转印至玻璃基板,测定玻璃基板及黏着层的全光线透射率。然后,减去玻璃板的透射率,算出黏着层本身的透射率,将透明性如下所述分为4个等级进行评价。透射率越高,则透明性越高。

[0228] ◎:透射率为90%以上。

[0229] ○:透射率为85%以上至未达90%。

[0230] Δ:透射率为50%以上至未达85%。

[0231] ×:透射率未达50%。

[0232] 黏着层的耐污染性(二次加工性)评价

[0233] 以与上述同样的方式制作黏着片,在80℃放置24小时。然后,通过目视观察剥离黏着层后的基材膜表面的污染(黏着层(糊剂)的残留状态)。糊剂残留越少,则耐污染性越高。

[0234] ◎:无污染(无糊剂残留)。

[0235] ○:极略微地存在污染。

[0236] Δ:略微地存在污染。

[0237] ×:存在污染(存在糊剂残留)。

[0238] 黏着层的耐黄变性评价

[0239] 以与上述同样的方式制作黏着片,设置于氙衰减仪(SC-700-WA:Suga TestInstruments公司制造),将70mW/cm^2的强度的紫外线照射120小时后,通过目视观察黏着片上的黏着层的变色。

[0240] ◎:利用目视完全无法确认到黄变。

[0241] ○:利用目视能够极略微地确认到黄变。

[0242] Δ:利用目视能够确认到黄变。

[0243] ×:利用目视能够确认到明显的黄变。

[0244] 黏着层的耐湿热性评价

[0245] 以与上述同样的方式制作黏着片,在温度85℃、相对湿度85%的条件下保持100小时后,通过目视观察黏着层有无产生隆起或剥离、气泡、白浊,并进行评价。

[0246] ◎:透明且隆起或剥离及气泡皆未产生。

[0247] ○:存在极略微的模糊,但隆起或剥离及气泡皆未产生。

[0248] Δ:存在略微的模糊或隆起或剥离、气泡。

[0249] ×:存在严重的模糊或隆起或剥离、气泡。

[0250] [表3]

[0251]

		黏着剂组合物								黏着剂涂膜的物性											
		固化性组合物		A		B		其他		固化性	密接性				黏着力			透明性	耐污染性	耐黄变性	耐湿热性
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)		PET	PMMA	ABS	玻璃	PET	PC	ABS				
实施例	22	实施例1	40			b1-14	58	E1-2	2	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	23	实施例3	22			b1-13 b1-14	30 40	C-2	8	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24	实施例6	10			b1-13 b1-14	45 35	C-4	10	△	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	○	◎	○
	25	实施例9	20	A-2	10	b1-13 b1-15	30 38	E1-3	2	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	26	实施例13	50			b1-13	40	C-4	10	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	27	实施例14	30			b1-13 b1-14	40 27	E1-1	3	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
	9	实施例5	40	F-2	12	b1-13	30	E1-2	2	△	△	×	×	×	×	×	×	×	△	×	△

[0252]

比较例						b1-14	16														
	10	实施例6	70			b1-13	25	C-3	5	×	△	×	×	×	×	×	×	△	×	△	×

[0253] 由表3的结果可明显看出,实施例的黏着剂组合物含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),通过这些成分的相互作用,黏着剂组合物显示高固化性,进而使黏着剂组合物固化而获得的黏着层的透明性高。另外,实施例的黏着剂组合物对于从通用的塑胶到无机系的玻璃等各种材料的密接性及黏着性(黏着力)良好。由实施例的黏着剂组合物获得的固化物(黏着层)维持高透明性,固化物自基板剥离时的耐污染性及固化物的耐黄变性及耐湿热性皆良好。另一方面,可知在比较例的组合物中,固化性、对于各种材料的密接性及黏着性均低,固化物的透明性、耐污染性、耐黄变性及耐湿热性均低。

[0254] 实施例28至实施例33及比较例11、比较例12(接着剂组合物的调制及评价)

[0255] 按照表4所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合1小时,调制实施例28至实施例33及比较例11、比较例12的接着剂组合物。通过下述方法评价所获得的接着剂组合物的透明性。另外,使用各实施例及比较例的接着剂组合物,通过下述方法使同种或异种的板状基材接着,制作接着剂试验片,进行接着力、耐水性及耐冲击性的评价,将结果示于表4。

[0256] 接着剂组合物的透明性评价

[0257] 将所获得的接着剂组合物在23℃静置一晚,通过目视观察状态,将透明性如下所述分为四个等级进行评价。

[0258] ◎:透明性高而完全未确认到白浊或分离。

[0259] ○:透明性高,但略微可见白浊。

[0260] Δ:未发生层分离,但发生白浊。

[0261] ×:发生白浊,进而发生层分离。

[0262] 接着剂试验片的制作

[0263] 使用纵100mm×横25mm×厚度1mm的两片同种或异种的板状基材,在任一片均匀地涂布接着剂组合物。此外,在接着剂组合物中含有溶剂的情况下,以干燥后的厚度成为与无溶剂时同程度的方式稍多地涂布混合物,在90℃干燥两分钟。然后,依据JIS K 6850,在涂布后的接着剂组合物载置另一片板状基材,以重叠区域成为纵12.5mm×横25mm的方式贴合,通过使用间隔件而将接着剂层的厚度调整为100μm,制作贴合的试验片。然后,从贴合的透明或半透明的基材的上表面进行紫外线(紫外线照射装置:EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置ECS-4011GX,金属卤素灯:EYE GRAPHICS制造的M04-L41,紫外线照度:700mW/cm^2,积算光量:5000mJ/cm^2)照射。使用照射后的试验片作为接着剂试验片。

[0264] 接着力评价

[0265] 使用所获得的接着剂试验片,依据JIS K 6850,使用Tensilon RTA-100(ORIENTEC公司制造)作为试验机,在拉伸速度10mm/分钟的条件下测定拉伸剪切强度。此外,拉伸剪切强度越高,则接着力越高。

[0266] ◎:拉伸剪切强度为20MPa以上。

[0267] ○:拉伸剪切强度为15MPa以上至未达20MPa。

[0268] Δ:拉伸剪切强度为10MPa以上至未达15MPa。

[0269] ×:拉伸剪切强度未达10MPa。

[0270] 接着剂试验片的耐水性

[0271] 使用所获得的接着剂试验片,在60℃的温水中浸渍48小时后,确认在同种或异种的板状基材的界面有无剥离,按照下述基准进行评价。

[0272] ◎:在界面无剥离(未达1mm)。

[0273] ○:在界面的一部分存在剥离(1mm以上至未达3mm)。

[0274] Δ:在界面的一部分存在剥离(3mm以上至未达5mm)。

[0275] ×:在界面存在剥离(5mm以上)。

[0276] 接着剂试验片的耐冲击性评价

[0277] 使用所获得的接着剂试验片,依据JIS K6855,使用冲击试验机No.511(MYS-TESTER公司制造),测定冲击剥离接着强度。此外,冲击剥离接着强度越高,则耐冲击性越高。

[0278] ◎:冲击剥离接着强度为20KJ/m^2以上。

[0279] ○:冲击剥离接着强度为15KJ/m^2以上至未达20KJ/m^2。

[0280] Δ:冲击剥离接着强度为10KJ/m^2以上至未达15KJ/m^2。

[0281] ×:冲击剥离接着强度未达10KJ/m^2。

[0282] [表4]

[0283]

		黏着剂组合物								黏着剂组合物的物性	接着层等的物性			
		固化性组合物		A		B		其他			接着力		耐水性	耐冲击性
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	透明性	基材/基材	接着力		
实施例	28	实施例4	20			b1-1 b1-13 b2-1	30 20 20	C-1	10	◎	PET/PMMA	○	○	○
	29	实施例6	80			b1-3 b2-2	10 10			◎	PET/PET	◎	◎	◎
	30	实施例8	80			b1-14 b2-4	10 8	E1-3	2	○	PET/PVC	◎	◎	◎
	31	实施例9	40	A-2	6	b1-1 b2-1	24 20	C-4	10	◎	PET/PC	◎	◎	◎
	32	实施例13	50			b1-2 b1-14 b2-4	20 20 8	E1-2	2	◎	PET/A1	◎	○	○
	33	实施例15	60	A-5	30	b1-1	8	E1-1	2	◎	ABS/ABS	◎	◎	◎
比较例	11	比较例1	80			b1-14 b2-4	10 8	E1-3	2	△	PET/PVC	△	×	△
	12	比较例5	100							×	PET/PET	×	△	△

[0284] 由表4的结果可明显看出,实施例的接着剂组合物含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),显示高透明性。另外,将实施例的接着剂组合物用于从塑胶基材(PET、PMMA、PC、PVC、ABS)到金属(铝)等各种同种或异种材料的接着,获得了能够充分令人满意的接着力。其原因在于,接着剂组合物对于各种材料的润湿性优异,并且固化后获得的接着剂的接着力高。另外,通过具有含有多个亚异丙氧基的A,实施例中所获得的接着剂的耐水性及耐冲击性皆良好,尤其是在导入有支链结构的亚异丙氧基的实施例29至实施例31中,确认到耐水性及耐冲击性的进一步提升。另一方面,未同时含有A及B的比较例的接着剂组合物及由这些组合物获得的接着剂未确认到同样的特性。

[0285] 实施例34至实施例39及比较例13、比较例14(固化性油墨组合物的调制及评价)

[0286] 按照表5所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合1小时,调制实施例34至实施例39及比较例13、比较例14的油墨组合物。使用所获得的油墨组合物,通过下述方法进行黏度测定,另外,分别评价不含有颜料的情形(透明油墨)的透明性、含有颜料的情形的颜料分散性。另外,评价油墨组合物的固化性、喷墨印刷时的排出稳定性,评价所获得的印刷物的清晰度。将它们的评价结果汇总示于表5。

[0287] 油墨组合物的黏度测定及评价

[0288] 依据JIS K5600-2-3,通过锥板型黏度计(东机产业股份有限公司制造的RE550型黏度计),测定所获得的油墨组合物在25℃的黏度。作为喷墨式印刷用油墨组合物,黏度如下所述分为四个等级进行评价。

[0289] ◎:5mPa·s以上至未达100mPa·s。

[0290] ○:100mPa·s以上至未达500mPa·s。

[0291] Δ:500mPa·s以上至未达2000mPa·s。

[0292] ×:2000mPa·s以上。

[0293] 颜料分散性评价

[0294] 使用所获得的油墨组合物,通过目视观察刚制备后及在室温下静置两个月后的颜料的凝聚或沉淀状态,颜料分散性通过下述基准进行评价。

[0295] ◎:在刚制备后及静置两个月后,皆完全未确认到颜料的凝聚或沉淀。

[0296] ○:在刚制备后完全未确认到,但在静置两个月后略微确认到颜料的凝聚或沉淀。

[0297] Δ:在刚制备后略微确认到颜料的凝聚或沉淀,或在静置两个月后明显确认到颜料的凝聚或沉淀。

[0298] ×:在刚制备后也明显确认到颜料的凝聚或沉淀。

[0299] 透明性评价(透明油墨)

[0300] 将所获得的油墨组合物装入至透明螺旋管,利用目视观察初始状态,在暗处室温下静置24小时。然后,利用目视观察油墨组合物的静置后状态,通过下述基准进行互溶性评价。

[0301] ◎:初始及静置后皆未见液体的层分离及白浊。

[0302] ○:初始未见液体的层分离及白浊,但在静置后略微可见层分离或白浊。

[0303] Δ:初始略微可见层分离或白浊,在静置后可见明显的层分离或白浊。

[0304] ×:初始也可见明显的层分离或白浊。

[0305] 利用活性能量线照射的印刷物的制作

[0306] 利用棒式涂布机(No.12)将油墨组合物涂布在厚度100μm的PET膜(干燥后膜厚10μm),进行紫外线照射(装置:EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置ECS-4011GX,金属卤素灯:EYE GRAPHICS制造的M04-L41,紫外线照度:700mW/cm^2,积算光量:1000mJ/cm^2),借此使其固化,制作印刷物。

[0307] 油墨组合物的固化性评价

[0308] 利用上述方法制作印刷物,测定油墨组合物至完全固化(不黏腻的状态)为止的积算光量,评价固化性。所需的积算光量越低,则固化性越高。

[0309] ◎:未达1000mJ/cm^2时完全固化。

[0310] ○:1000以上至未达2000mJ/cm^2时完全固化。

[0311] Δ:2000以上至未达5000mJ/cm^2时完全固化。

[0312] ×:至完全固化为止需要5000mJ/cm^2以上。

[0313] 喷墨印刷及油墨的排出稳定性评价

[0314] 将油墨组合物填充至市售喷墨打印机(富士胶片公司制造的LuxelJet UV350GTW)中,使用涂布纸,印刷实体图像,利用目视观察所获得的印刷物的印刷状态,通过下述基准评价排出稳定性。

[0315] ◎:无漏喷而良好地印刷。

[0316] ○:略微地存在漏喷。

[0317] Δ:广范围地存在漏喷。

[0318] ×:存在不排出。

[0319] 清晰度评价

[0320] 利用目视观察由调配有颜料的油墨组合物所获得的喷墨印刷的印刷物的图像清晰度。

[0321] ◎:完全未见油墨渗染而图像清晰。

[0322] ○:几乎无油墨渗染而图像良好。

[0323] Δ:可见些许的油墨渗染。

[0324] ×:可见显著的油墨渗染。

[0325] [表5]

[0326]

		油墨组合物								油墨组合物的物性			油墨固化物的物性		
		固化性组合物		A		B		其他							
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	黏度	颜料分散性	透明油墨透明性	固化性	排出稳定性	清晰度
实施例	34	实施例3	60			b1-3	20	E1-3	3	○	-	◎	◎	○	◎
						b2-2	17								
	35	实施例8	30	A-2	5	b1-1	27	E1-2	3	◎	◎	-	◎	◎	◎
						b1-15	15	E2-4	7						
						b2-4	10	E1-5	3						
								E1-6	0.5						
	36	实施例10	70			b1-1	10	C-1	10	◎	-	◎	○	◎	○
						b2-2	10								
	37	实施例11	50	A-5	30	b1-4	15	C-4	3	◎	◎	-	◎	◎	◎
								E1-5	2						
								E1-6	0.5						
	38	实施例13	60	A-9	10	b1-1	22	E1-5	2.5	◎	◎	-	◎	◎	◎
						b2-4	5	E1-6	0.5						
	39	实施例6	70			b1-2	20	C-4	10	◎	-	◎	◎	◎	◎
比较例	13	比较例3	100							◎	-	△	×	○	△
	14	比较例5	50			b1-2	25	E1-2	2	◎	×	-	○	×	×
						b1-15	20	E1-5	2.5						
								E1-6	0.5						

[0327] 由表5的结果可明显看出,实施例的油墨组合物含有互溶性高的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),具有高的透明性(透明油墨)或颜料分散性。另外,含有A及B的油墨组合物的固化性高,作为喷墨印刷用油墨组合物能够将黏度调制得低,排出稳定性及所获得的印刷物的印字清晰度皆良好。另一方面,比较例的油墨组合物的黏度、透明性、颜料分散性、固化性或排出稳定性均低,所获得的印刷物的印字清晰度无法令人满意。

[0328] 实施例40至实施例45及比较例15、比较例16(水性油墨组合物的调制及评价)

[0329] 按照表6所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)、水及其他成分,在35℃混合1小时,调制实施例40至实施例45及比较例15、比较例16的水性油墨组合物。使用所获得的水性油墨组合物,通过下述方法进行与水的互溶性(透明油墨)及水溶性颜料的分散性的评价。另外,测定初始黏

度,评价作为喷墨式印刷用油墨组合物的黏度适性。进而,在暗处40℃将所获得的水性油墨组合物保存一个月,保存后同样地测定黏度,通过下述式算出保存后的黏度相对于初始值的变动率,依据下述基准进行油墨的保存稳定性评价。评价水性油墨组合物的固化性、喷墨印刷时的排出稳定性,评价所获得的印刷物的表面干燥性及清晰度。将它们的评价结果汇总示于表6。

[0330] 黏度变动率(%)=(保存后黏度-初始黏度)/初始黏度×100%

[0331] 互溶性评价(透明油墨)

[0332] 将所获得的水性油墨组合物装入至透明螺旋管,利用目视观察初始状态,在暗处室温静置24小时。然后,利用目视观察水性油墨组合物的静置后状态,通过下述基准进行互溶性评价。

[0333] ◎:初始及静置后皆未见液体的层分离及白浊。

[0334] ○:初始未见液体的层分离及白浊,但在静置后略微可见层分离或白浊。

[0335] Δ:初始略微可见层分离或白浊,在静置后可见明显的层分离或白浊。

[0336] ×:初始也可见明显的层分离或白浊。

[0337] 水性油墨组合物的颜料分散性评价

[0338] 将所获得的含有水性颜料的水性油墨组合物装入至透明螺旋管,利用目视观察初始状态,在暗处室温静置24小时。然后,利用目视观察含有水性颜料的水性油墨组合物的静置后状态,通过下述基准进行颜料分散性评价。

[0339] ◎:初始及静置后皆完全未见颜料的沉淀。

[0340] ○:初始未见颜料的沉淀,但在静置后略微可见颜料的沉淀。

[0341] Δ:初始略微可见颜料的沉淀,在静置后可见明显的颜料的沉淀。

[0342] ×:初始也可见明显的颜料的沉淀。

[0343] 水性油墨组合物的黏度测定及评价

[0344] 依据JIS K5600-2-3,通过锥板型黏度计(东机产业股份有限公司制造的RE550型黏度计),测定所获得的水性油墨组合物的黏度。作为喷墨式印刷用油墨组合物,通过下述基准评价黏度适性。

[0345] ◎:5mPa·s以上至未达100mPa·s。

[0346] ○:100mPa·s以上至未达500mPa·s。

[0347] Δ:500mPa·s以上至未达2000mPa·s。

[0348] ×:2000mPa·s以上。

[0349] 水性油墨组合物的保存稳定性评价

[0350] 同样地测定在暗处40℃保存1个月后的水性油墨组合物的黏度,算出黏度的变动率,按照下述基准进行评价。

[0351] ◎:变动率未达±10%。

[0352] ○:变动率为±10%以上至未达±20%。

[0353] Δ:变动率为±20%以上至未达±30%。

[0354] ×:变动率为±30%以上。

[0355] 水性油墨组合物的印刷物制作及评价

[0356] 使用所获得的水性油墨组合物,利用喷墨评价装置(K-SOLUTION公司制造)对OK面

漆纸(王子制纸制造)进行印字,照射积算光量(200mJ/cm^2)的紫外线而使其固化,获得印刷物。通过下述基准评价水性油墨组合物的排出稳定性、所获得的印刷物的表面干燥性及耐水性。

[0357] 水性油墨组合物的排出稳定性评价

[0358] 通过目视评价所获得的印刷物的印刷状态。

[0359] ◎:无漏喷而良好地印刷。

[0360] ○:略微地存在漏喷。

[0361] Δ:广范围地存在漏喷。

[0362] ×:存在不排出。

[0363] 水性油墨组合物的固化性评价

[0364] 利用棉棒摩擦所获得的印刷物,按照下述基准评价固化性。

[0365] ◎:未残留利用棉棒摩擦的痕迹。

[0366] ○:略微地残留有摩擦的痕迹。

[0367] Δ:广范围地残留有摩擦的痕迹。

[0368] ×:利用棉棒获取到了印刷物。

[0369] 印刷物的表面干燥性评价

[0370] 将所获得的印刷物在室温23℃、相对湿度50%的环境中静置五分钟,在印刷面重叠道林纸,施加载荷1kg/cm^{2}的负荷一分钟,评价油墨向纸的转印程度。

[0371] ◎:油墨干燥,完全无向纸的转印。

[0372] ○:油墨干燥,略微地存在向纸的转印。

[0373] Δ:油墨大致干燥,存在向纸的转印。

[0374] ×:油墨几乎未干燥,向纸的转印多。

[0375] 水性油墨组合物的耐水性评价

[0376] 通过用水润湿的棉棒摩擦所获得的印刷物,按照下述基准评价耐水性。

[0377] ◎:即便往返40趟也未见油墨成分向棉棒的附着、印刷面的摩擦痕迹。

[0378] ○:在往返40趟时略微地存在油墨成分向棉棒的附着、印刷面的摩擦痕迹。

[0379] Δ:在往返11趟至39趟时即存在油墨成分向棉棒的附着、印刷面的摩擦痕迹。

[0380] ×:在往返10趟以下时即存在油墨成分向棉棒的附着、印刷面的摩擦痕迹。

[0381] [表6]

[0382]

		水性油墨组合物									水性油墨组合物的物性					印刷物等的物性	
		固化性组合物		A		B		水	其他		互溶性（透明油墨）	颜料分散性	黏度	保存稳定性	排出稳定性	表面干燥性	耐水性
		种类	质量（%）	种类	质量（%）	种类	质量（%）	质量（%）	种类	质量（%）							
实施例	40	实施例2	60					36	E1-11 E1-12	3.5 0.5	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	41	实施例4	30	A-3	10	b1-1 b1-2	20 17	20	E1-1	3	○	-	◎	◎	○	◎	◎
	42	实施例5	40			b1-1 b1-2	20 17	18	E1-1 E2-4	3 2	◎	-	◎	◎	◎	◎	◎
	43	实施例6	20			b1-1	18	40	E1-1 E2-1 E1-11 E1-12	2 17 2.5 0.5	-	◎	◎	◎	◎	○	◎
	44	实施例8	70			b1-1	15	12	E1-1	3	◎	-	○	◎	◎	◎	◎
	45	实施例11	60	A-1	2	b1-2	23	12	E1-1	3	◎	-	◎	◎	◎	○	○
比较例	15	比较例1	60			b1-1	7	30	E1-1	3	×	-	◎	×	△	×	×
	16	比较例5	40			b1-1 b1-2	20 10	23	E1-1 E1-11 E1-12	3 3.5 0.5	-	△	◎	△	×	△	△

[0383]

[0384] 由表6的结果可明显看出，实施例的水性油墨组合物为低黏度，且具有高的互溶性或颜料分散性，喷墨印刷中的排出稳定性良好。另外，实施例的水性油墨组合物具有良好的保存稳定性，且固化性高。获得此种结果的原因在于，实施例的水性油墨组合物含有非水溶性多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)，A与B的互溶性极高，颜料分散性及水溶性皆优异。可确认到使实施例的水性油墨组合物固化而获得的印刷物具有优异的表面干燥性及印字清晰度。另一方面，比较例的水性油墨组合物及这些水性油墨组合物的印刷物中，多项目的特性评价均无法令人满意。

[0385] 实施例46至实施例51及比较例17、比较例18(三维造形用油墨组合物的调制及评价)

[0386] 按照表7所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺

(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合一小时,调制实施例46至实施例51及比较例17、比较例18的三维造形油墨组合物。使用所获得的三维造形油墨组合物,利用下述方法制作三维造形物,评价三维造形油墨组合物的耐固化收缩性、所获得的固化物的强度、耐冲击性、耐水性及造形精度,将评价结果示于表7。

[0387] 三维造形物的制作及强度评价

[0388] 使厚度75μ m的重剥离PET膜(东洋纺股份有限公司制造,聚酯膜E7001)密接于水平设置的玻璃板上,设置厚度1mm、内部冲裁成依据JIS K6251的2号哑铃型的间隔件,在间隔件的内侧分别填充各实施例及比较例中所获得的三维造形用油墨组合物后,进而在该组合物上重叠厚度50um的轻剥离PET膜(东洋纺股份有限公司制造,聚酯膜E7002),自双面照射紫外线(装置:EYE GRA PHICS制造,变流式输送机装置ECS-4011GX,金属卤素灯:EYE GRAPHICS制造的M04-L41,紫外线照度200mW/cm2,积算光量1000mJ/cm^2),使三维造形用油墨组合物固化。然后,将两侧的剥离PET膜移除,获得强度评价用固化物的试验片。依据JIS K7161,使用桌上形精密万能试验机(岛津制作所股份有限公司制造的Autograph AGS-X),在25℃的温度环境下,在拉伸速度10mm/分钟、夹头间距离50mm的条件下测定拉伸强度,通过下述基准进行强度的评价。

[0389] ◎:拉伸强度为40MPa以上。

[0390] ○:拉伸强度为30MPa以上至未达40MPa。

[0391] Δ:拉伸强度为20MPa以上至未达30MPa。

[0392] ×:拉伸强度未达20MPa。

[0393] 三维造形用油墨组合物耐固化收缩性评价

[0394] 与上述的强度评价的试验片同样地制作固化物,依据JIS K5600 2-4,根据固化前的固化性组合物的比重(d0)及固化后所获得的片状固化物的比重(d1)由下述式求出固化收缩率,基于以下基准评价耐固化收缩性。固化收缩率越低,则耐固化收缩性越高。

[0395] 固化收缩率(%)＝(d1-d0)/d1×100%

[0396] ◎:未达2%。

[0397] ○:2%至未达5%。

[0398] Δ:5%至未达10%。

[0399] ×:10%以上。

[0400] 三维造形物的耐冲击性(韧性)评价

[0401] 以与上述的强度评价的试验片同样的方式准备厚度4mm、内部为10mm×80mm的间隔件,在间隔件的内侧分别填充厚度4mm的各实施例及比较例中所获得的三维造形用油墨组合物,同样地重叠轻剥离PET膜,自两侧照射紫外线,使油墨组合物固化。然后,移除两侧的剥离PET膜,进而以预定的积算光量照射紫外线(装置:Aitec System股份有限公司制造,桌上批次式UV-LED固化装置MUVBA-0.3×0.3×0.5,波长405nm,照度(UV-V)50mW/cm^2,积算光量5,000mJ/cm^2),进行后固化处理,使其完全固化。然后,使用所获得的固化物作为试验片,依据JIS K-7110测定艾氏冲击强度(有缺口),对耐冲击性进行了以下的评价。此外,使用安田精机制作所股份有限公司制造的艾氏-夏比冲击试验机“型号No.195-R”。冲击强度越高,则耐冲击性越高。

[0402] ◎:40J/m以上。

[0403] ○:30J/m以上至未达40J/m。

[0404] Δ:20J/m以上至未达30J/m。

[0405] ×:未达20J/m。

[0406] 三维造形物的耐水性评价

[0407] 使用厚度1mm、内部为10cm×1cm的间隔件,以与上述的强度评价的试验片制作同样的方式,制作长度10em×宽度1cm×厚度1mm的耐水性评价用固化物试验片。测定所获得的试验片的刚造形后的重量后,浸渍于装入有100ml的水的烧杯,在一天后测定浸渍后的重量。根据浸渍前的重量及浸渍后的重量由下述式求出吸水率,通过下述基准进行耐水性的评价。吸水率越低,则耐水性越高。

[0408] 吸水率(%)=(浸渍后的重量-浸渍前的重量)/浸渍前的重量×100%

[0409] ◎:吸水率未达2%。

[0410] ○:吸水率为2%以上至未达2.5%。

[0411] Δ:吸水率为2.5%以上至未达3%。

[0412] ×:吸水率为3%以上。

[0413] 造形精度评价

[0414] 以与上述的强度评价的试验片同样的方式准备厚度10mm、内部为10mm×10mm的间隔件,在间隔件的内侧填充厚度1mm的各实施例及比较例中所获得的三维造形用油墨组合物后,通过在60℃保温30秒钟而使表面平滑后,同样地照射紫外线,使三维造形用油墨组合物固化。然后,在所获得的固化物上以厚度1mm填充三维造形用油墨组合物,反复进行合计10次的固化,获得10mm×10mm×10mm的固化物。测定所获得的固化物的高度,目视观察侧面,通过下述基准评价造形精度。

[0415] ◎:高度10mm未达±0.1mm,且在侧面无凹凸。

[0416] ○:高度10mm±0.1mm以上至未达±0.2mm,或在侧面存在略微的凹凸。

[0417] Δ:高度10mm±0.2mm以上至未达±0.3mm,或在侧面存在些许的凹凸。

[0418] ×:高度10mm±0.3mm以上,或在侧面存在明显的凹凸。

[0419] [表7]

[0420]

		油墨组合物	造形物的物性

[0421]

		固化性组合物		A		B		其他		强度	耐固化收缩性	耐冲击性	耐水性	造形精度
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)					
实施例	46	实施例3	50			b1-18	30	C-1	5	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-1	15							
	47	实施例2	40			b1-12	18			◎	◎	◎	○	◎
		实施例10	30			b2-2	12							
	48	实施例8	15	A-1	35	b1-1	30	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-2	15							
	49	实施例14	35			b1-1	22	E1-2	3	◎	◎	◎	◎	◎
						b1-10	20							
						b2-7	20							
	50	实施例13	35			b1-2	30	C-4	5	◎	◎	◎	○	◎
						b1-4	10							
						b2-2	20							
	51	实施例6	90			b1-1	10			◎	◎	◎	◎	◎
比较例	17	比较例3	50			b1-13	20	E1-1	5	△	×	×	○	×
						b2-2	25							
	18	比较例5	75			b1-14	10	E1-2	5	×	△	△	×	×
						b2-5	10							

[0422] 由表7的结果可明显看出,实施例的三维造形用油墨组合物含有非水溶性多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),所获得的造形物的强度、耐冲击性、耐水性及造形精度均良好。尤其是含有具有支链结构的亚异丙氧基的A的实施例49及实施例51中,确认到三维造形用油墨组合物的耐固化收缩性及所获得的造形物的耐水性及耐冲击性进一步提升。另一方面,未同时含有A及B的比较例中,三维造形用油墨组合物的耐固化收缩性低,所获得的造形物的各种物性也低。

[0423] 实施例52至实施例57及比较例19、比较例20(水系涂料组合物的调制及评价)

[0424] 按照表8所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合一小时,调制实施例52至实施例57及比较例19、比较例20的水性涂料组合物。利用棒式涂布机(No.12)将所获得的水系涂料组合物涂布于ABS基板上(干燥后膜厚10μm),利用热风干燥机在80℃进行10分钟干燥。然后,通过紫外线照射(与上述同样的EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置,与上述同样的金属卤素灯,紫外线照度:300mW/cm^2,积算光量2000mJ/cm^2),使实施例52至实施例56及比较例19、比较例20中所获得的干燥涂膜固化,获得UV固化的固化物(固化涂膜)。另外,利用120℃的热风干燥机使实施例57中所获得的干燥涂膜加热固化10分钟,获得热固化的固化物(固化涂膜)。利用下述方法评价所获得的固化物的外观、密接性、耐温水性、耐化学品性,将结果示于表8。

[0425] 水性涂料固化涂膜的外观评价

[0426] 利用目视观察所获得的固化涂膜,通过固化涂膜的表面平滑性及透明性按照下述基准评价外观。

[0427] 涂膜外观:

[0428] ◎:表面平滑,涂膜透明。

[0429] ○:表面平滑,涂膜整体透明且存在略微的白浊部分。

[0430] Δ:表面凹凸或涂膜存在白浊部分。

[0431] ×:表面存在凹凸且涂膜存在白浊。

[0432] 水性涂料固化涂膜的密接性评价

[0433] 依据JIS K 5600,在固化涂膜制作100个1mm见方的格子,贴附黏着带,计数一口气剥离时残留于基板侧的固化膜的格子的数量,通过下述基准评价密接性。所残留的格子数越多,则密接性越高。

[0434] ◎:所残留的格子数为100。

[0435] ○:所残留的格子数为90以上至未达100。

[0436] Δ:所残留的格子数为50以上至未达90。

[0437] ×:所残留的格子数未达50。

[0438] 水性涂料固化涂膜的耐温水性评价

[0439] 将所获得的ABS基板上的固化膜与ABS板一起在80℃的温水中浸渍两小时,并取出后在25℃干燥两小时。然后,进行上述的密接性评价,计数所残留的格子的数量,通过下述基准评价耐温水性。所残留的格子数越多,则耐温水性越高。

[0440] ◎:所残留的格子数为100。

[0441] ○:所残留的格子数为90以上至未达100。

[0442] Δ:所残留的格子数为50以上至未达90。

[0443] ×:所残留的格子数未达50。

[0444] 水性涂料固化涂膜的耐化学品性评价

[0445] 将所获得的ABS基板上的固化膜与ABS板一起在pH9的NaOH水溶液中在60℃浸渍一小时,并取出后在25℃干燥两小时。然后,进行上述密接性评价,计数所残留的格子的数量,通过下述基准评价耐化学品性。所残留的格子数越多,则耐化学品性越高。

[0446] ◎:所残留的格子数为100。

[0447] ○:所残留的格子数为90以上至未达100。

[0448] Δ:所残留的格子数为50以上至未达90。

[0449] ×:所残留的格子数未达50。

[0450] [表8]

[0451]

		涂料组合物									涂膜的物性			
		固化性组合物		A		B		水	其他					
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	质量(%)	种类	质量(%)	外观	密接性	耐温水性	耐化学品性
实施例	52	实施例1	30			b1-2	7	60	E1-1 E1-8	2.8 0.2	◎	◎	◎	◎
	53	实施例2	40			b1-1	10	48	E1-1	2	◎	◎	◎	◎
	54	实施例6	10	A-4	10	b1-1	6	70	E1-1 E1-9	2 2	◎	◎	○	○
	55	实施例14	40			b1-2 b1-3	6 20	30	E1-1	4	◎	◎	○	◎
	56	实施例3	48					50	E1-1	2	◎	◎	◎	◎
	57	实施例15	35	A-5	5	b1-1	17	40	E1-10	3	◎	◎	○	◎
比较例	19	比较例1	30			b1-1 b1-6	20 7	40	E1-1	3	△	×	×	×
	20	比较例6	45			b1-5	3	50	E1-1 E1-8	1.8 0.2	×	×	△	△

[0452] 由表8的结果可明显看出,实施例的水系涂料组合物具有高密接性,通过UV(活性能量线)及热皆能够固化,能够获取具有高透明性及高表面平滑性、也即优异外观的固化涂膜。另外,所获得的固化涂膜的耐温水性及耐化学品性皆良好。这些性质是如上所述实施例的水系涂料组合物同时含有非水性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B)的结果。另一方面,比较例的水系涂料组合物未同时含有A及B,因此固化涂膜的物性无法令人满意。

[0453] 实施例58至实施例62及比较例21、比较例22(密封剂组合物的调制及评价)

[0454] 按照表9所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合一小时,调制实施例58至实施例62及比较例21、比较例22的密封剂组合物。使用所获得的密封剂组合物,通过下述方法制作密封剂固化物(密封层),如下所述进行所获得的密封层的物性评价。

[0455] 密封剂固化物(密封层)的制作

[0456] 在玻璃板(纵50mm×横50mm×厚度5mm)上设置硅酮制的间隔件(纵30mm×横15mm×厚度3mm),在间隔件的内部放入铜箔(纵5mm×横5m×厚度80μm),注入所调制的固化性密封剂组合物。充分脱气后,照射紫外线(与上述同样的EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置,与上述同样的金属卤素灯,紫外线照度:700mW/cm^2,积算光量:1000mJ/cm^2),获得密封剂固化物。利用下述方法评价所获得的固化物的特性,将结果示于表9。

[0457] 密封剂固化物的透明性评价

[0458] 从所获得的密封剂固化物切取不存在铜箔的部分,在温度23℃、相对湿度50%的氛围下静置24小时后,通过雾度计(日本电色工业公司制造,NDH-2000)测定固化物的透射率,通过下述基准评价透明性。透射率越高,则透明性越高。

[0459] ◎:透射率为90%以上。

[0460] ○:透射率为85%以上至未达90%。

[0461] Δ:透射率为50%以上至未达85%。

[0462] ×:透射率未达50%。

[0463] 密封剂固化物的耐水性评价

[0464] 从所获得的固化物切取1g,作为试验片设置于温度85℃×相对湿度95%的恒温恒湿机,静置48小时后,再次测定试验片的重量,通过下述式算出吸水率,通过下述基准评价耐水性。吸水率越低,则耐水性越高。

[0465] 吸水率(%)=(吸水后重量-吸水前重量)/吸水前重量×100%

[0466] ◎:吸水率未达1.0%。

[0467] ○:吸水率为1.0%以上至未达2.0%。

[0468] Δ:吸水率为2.0%以上至未达3.0%。

[0469] ×:吸水率为3.0%以上。

[0470] 耐排气性评价

[0471] 从所获得的固化物切取1g,作为试验片静置于设定温度为100℃的恒温槽,使干燥氮气气流流动24小时,然后再次测定试验片的重量,通过下述式算出排气的产生率,通过下述基准评价耐排气性。排气的产生率越低,则耐排气性越高。

[0472] 排气产生率(%)=(试验后重量-试验前重量)/试验前重量×100%

[0473] ◎:产生率未达0.1%。

[0474] ○:产生率为0.1%以上至未达0.3%。

[0475] Δ:产生率为0.3%以上至未达1.0%。

[0476] ×:产生率为1.0%以上。

[0477] 耐湿热黄变性评价

[0478] 将所获得的密封剂固化物在温度23℃、相对湿度50%的氛围下静置24小时后,通过透射色测定专用机(TZ-6000,日本电色工业股份有限公司制造)测定固化物的透射光谱,设为初始b值。然后,将固化物在设定为85℃、相对湿度85%的恒温恒湿机中静置500小时,进行耐湿热黄变性的加速试验。将试验后的固化物同样地在温度23℃、相对湿度50%的氛围下静置24小时,进行透射色测定,设为湿热后b值。湿热后b值与初始b值的差设为变化值Δb(Δb=湿热后b值-初始b值)。通过下述基准评价固化物的耐湿热黄变性。

[0479] ◎:初始b值、湿热后b值均为0.2以下,且Δb为0.1以下。

[0480] ○:初始b值、湿热后b值中的任一者或两者超过0.2,但均为0.5以下,且Δb为0.2以下。

[0481] Δ:初始b值、湿热后b值中的任一者或两者超过0.5,但均为1.0以下,且Δb为0.3以下。

[0482] ×:初始b值、湿热后b值中的任一者或两者超过1.0,或Δb超过0.3。

[0483] 耐热循环性评价

[0484] 将所获得的密封剂固化物在-40℃静置30分钟、继而在100℃静置30分钟,将上述操作设为一循环,反复进行100次,通过目视观察固化物的状态,通过下述基准评价耐热循环性。

[0485] ◎:完全未见变化。

[0486] ○:略微可见气泡的产生,但未见裂痕的产生。透明。

[0487] Δ:可见少许的气泡或裂痕的产生,为略微的模糊。

[0488] ×:整面产生气泡或裂痕,为半透明状态。

[0489] 耐腐蚀性评价

[0490] 上述的耐湿热黄变性试验后,利用目视观察铜箔的表面,将固化物的耐腐蚀性分为四个等级进行评价。

[0491] ◎:无腐蚀。

[0492] ○:略微腐蚀。

[0493] Δ:稍微腐蚀。

[0494] ×:显著腐蚀。

[0495] [表9]

[0496]

		密封剂组合物								透明性	耐水性	耐排气性	耐湿热黄变性	耐热循环性	耐腐蚀性
		固化性组合物		A		B		其他							
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)						
实施例	58	实施例3	50			b1-12	30	C-1	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-3	15								
	59	实施例4	70			b1-12	20	C-3	5	◎	◎	○	◎	◎	◎
						b2-2	5								
	60	实施例5	50	A-2	10	b1-20	15	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-2	20								
	61	实施例8	60	A-6	10	b1-1	12	E1-3	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-1	15								

[0497]

	62	实施例15	100							◎	○	○	○	◎	◎
比较例	21	比较例3	50			b1-13	20	C-1	5	×	△	×	△	△	◎
						b2-2	25								
	22	比较例5	75			b1-14	10	C-2	5	×	×	×	△	△	◎
						b2-5	10								

[0498] 由表9的结果可明显看出,实施例的密封剂组合物含有非水溶性多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),通过A的多个亚异丙氧基及(甲基)丙烯酰胺基,所获得的密

封剂固化物的耐水性高,所产生的排气少,且耐湿热黄变性、耐热循环性及耐腐蚀性均良好。另外,由于A与B的互溶性高,故而密封剂固化物的透明性也高。另一方面,由比较例的固化性组合物所获得的固化物的这些物性均无法令人满意。本公开的密封剂组合物可较佳地用作光学构件、电气设备等的密封剂。

[0499] 实施例63至实施例67及比较例23、比较例24(固化性指甲化妆料的调制及评价)

[0500] 按照表10所示的质量比称量表1中所获得的活性能量线固化性组合物、(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合一小时,调制实施例及比较例的指甲化妆料。使用所获得的指甲化妆料,通过下述方法进行固化性及所获得的固化膜的物性评价,将结果示于表10。

[0501] 指甲化妆料的固化性评价

[0502] 使用棒式涂布机(No.12)将所获得的固化性指甲化妆料以膜厚成为10μ m的方式涂布于尼龙6的试片(「SHT-N6(NC)」Toray Plastic Seiko股份有限公司制造)上,然后,通过凝胶指甲专用UV-LED灯(BEAUTY NAILER制造,波长405nm、48W)进行紫外线照射,测定触碰固化膜的表面时的黏性消失的时间,通过下述基准评价指甲化妆料的固化性。直至黏性消失为止所需的时间越短,则固化性越高。

[0503] ◎:在未达1分钟时黏性消失。

[0504] ○:在1分钟以上至未达3分钟时黏性消失。

[0505] Δ:在3分钟以上至未达10分钟时黏性消失。

[0506] ×:即便在10分钟以上而黏性也未消失。

[0507] 指甲化妆料的密接性评价

[0508] 使用所获得的固化性指甲化妆料,与上述同样地涂布于尼龙6的试片上,通过3分钟的光照射而制作固化膜。使用所获得的固化膜,依据JIS K 5600,利用截切刀在固化膜制作100个1mm见方的格子,使黏着带贴合后,计数一口气剥离时残留于试片上的格子的数量,通过下述基准评价指甲化妆料的密接性。所残留的格子的数量越多,则密接性越高。

[0509] ◎:所残留的格子的数量为100个。

[0510] ○:所残留的格子的数量为90个至99个。

[0511] Δ:所残留的格子的数量为60个至89个。

[0512] ×:所残留的棋盘格的个数未达60个。

[0513] 指甲化妆料固化膜的表面硬度评价

[0514] 以与密接性评价同样的方式制作各实施例、比较例的固化膜,利用硬度H B的铅笔在所获得的膜的表面施加750g的载荷进行涂画,通过目视确认有无产生剥离及有无刮伤,通过下述基准评价指甲化妆料固化膜的表面硬度。损伤或剥离的产生越少,则表面硬度越高。

[0515] ○:损伤及剥离皆未产生。表面硬度具有铅笔硬度HB以上。

[0516] Δ:未产生剥离,但产生损伤。

[0517] ×:产生剥离。

[0518] 指甲化妆料固化膜的表面光泽性评价

[0519] 以与密接性评价同样的方式制作各实施例、比较例的固化膜,通过目视观察固化膜的表面光泽,通过下述基准进行评价。

[0520] ○:有光泽。

[0521] Δ:能够确认到光的反射,但可见模糊。

[0522] ×:无法确认到光的反射,无光泽。

[0523] [表10]

[0524]

		指甲化妆料组合物								固化性	密接性	表面硬度	表面光泽性
		固化性组合物		A		B		其他					
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)				
实施例	63	实施例2	53			b1-1	12	C-1	5	◎	◎	○	○
						b1-3	15						
						b2-7	15						
	64	实施例3	50			b1-3	15	C-4	10	◎	◎	○	○
						b2-1	25						
	65	实施例6	30	A-4	15	b1-1	15	C-2	5	◎	◎	○	○
						b1-11	15						
						b2-2	20						
	66	实施例14	80			b1-2	17	E1-3	3	◎	◎	△	○
	67	实施例7	83			b1-2	15	E1-2	2	◎	○	○	△
比较例	23	比较例1	80			b1-2	15	C-1	5	×	△	×	×
	24	比较例5	70			b1-1	15	C-2	5	△	×	×	×
						b1-8	10						

[0526] 由表10的结果可明确,在使用市售的凝胶指甲专用UV灯的性能评价中,实施例的固化性指甲化妆料同时含有(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B),具有优异的固化性,并且对于尼龙基材(同样在蛋白质为主成分的指甲,具有多个酰胺基的材料)的密接性高。根据该结果可知,本公开的固化性指甲化妆料可合适地用作直接涂布于指甲的基底凝胶用凝胶指甲。另外,所获得的固化膜的表面硬度及表面光泽性皆良好,且也可合适地用作面涂层用凝胶指甲。另一方面,比较例的固化性组合物的固化性低,固化膜的表面硬度及表面光泽性低。

[0527] 实施例68至实施例72及比较例25、比较例26(固化性牙科材料的调制及评价)

[0528] 按照表11所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合一小时,调制实施例及比较例的固化性牙科材料。通过目视观察所获得的固化性牙科材料的溶解性或分散性(调配不溶性无机系填料的情形)。另外,使用固化性牙科材料,通过下述方法制作牙科材料固化物,评价固化性牙科材料的固化性、所获得的牙科材料固化物的表面平滑性、硬度、接着强度。将它们的评价结果示于表11。

[0529] 固化性牙科材料的溶解性或分散性的评价

[0530] ◎:所获得的组合物均匀且透明。

[0531] ○:所获得的组合物均匀且半透明。

[0532] Δ:所获得的组合物产生白浊而难以判断均匀性。

[0533] ×:所获得的组合物未完全混合。

[0534] 固化性牙科材料的固化性评价

[0535] 使用所获得的实施例及比较例的固化性牙科材料,在中心具有直径6mm的孔的聚四氟乙烯制的模具(20mm×20mm×10mm)中填充组合物,利用聚丙烯膜进行压接,使牙科用光照射器(Tokuso Power Light,Tokuyama Dental公司制造,光输出密度700mW/cm^2,照射面上的光强度640mW/cm^2至650mW/cm^2,光源为卤素灯,照射口径8mm)密接于聚丙烯膜而照射30秒钟,将聚丙烯膜剥离,用手触碰固化物,确认有无黏腻、未固化成分,通过下述基准评价固化性。

[0536] ◎:完全无黏腻(完全固化)。

[0537] ○:有些许的黏腻,但在表面未残留指痕(几乎完全固化,无需拭除未固化成分)。

[0538] Δ:有黏腻,在表面残留指痕(不完全固化,必须拭除未固化成分)。

[0539] ×:黏腻严重,在表面黏着手指(未固化成分大量残存,无法用作固化膜)。

[0540] 牙科材料固化物的表面平滑性

[0541] 利用目视观察上述固化性评价中所获得的固化物的表面,确认平滑性及光泽性,通过下述基准评价表面平滑性。

[0542] ◎:表面平滑且有光泽。

[0543] ○:表面大致平滑且隐约可见模糊或略微的凹凸。

[0544] Δ:表面整体模糊,确认到少许的凹凸或粒状物。

[0545] ×:表面整体模糊,由粒状物覆盖。

[0546] 牙科材料固化物的硬度评价

[0547] 使用将上述的固化性牙科材料的固化性评价中所获得的固化物的表面进行抛光研磨后的固化物,通过松泽精机制造的微小硬度计测定努氏硬度(10g、20秒的载荷、测定温度23℃)。努氏硬度越高,则牙科材料固化物的硬度越高。

[0548] ◎:努氏硬度为200KHN以上(相当于恒齿牙釉质)。

[0549] ○:努氏硬度为70KHN以上至未达200KHN(相当于象牙质)。

[0550] Δ:努氏硬度未达70KHN。

[0551] ×:由于未固化,故而无法测定。

[0552] 牙科材料固化物的接着强度(象牙质接着力)评价

[0553] 在注水下利用#1000的耐水研磨纸研磨牛下颌前齿,削取平坦的接着用象牙质面,喷附压缩空气10秒钟使其干燥,贴附空出直径3mm的孔的胶带,设定被黏着面。然后,通过公知的方法(参考日本特开2010-208964中的记载方法),制成接着试验片。接着试验片在37℃水中浸渍24小时后,利用Instron万能试验机(十字头速度2mm/min)测定拉伸接着强度,设为实施例及比较例中所获得的固化性牙科材料的牙釉质与象牙质的接着力。此外,拉伸接着强度的值是五个试验片的平均值。

[0554] ◎:牙釉质与象牙质的接着强度均为20Mpa以上。

[0555] ○:牙釉质与象牙质的接着强度中仅任一者为20Mpa以上。

[0556] Δ:牙釉质与象牙质的接着强度均为7Mpa以上。

[0557] ×:牙釉质与象牙质的接着强度均未达7Mpa。

[0558] [表11]

[0559]

		牙科用组合物								溶解性或分散性	固化性	表面平滑性	硬度	接着强度
		固化性组合物		A		B		其他						
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)					
实施例	68	实施例3	55			b1-1	20	E1-2	3	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-1	18	E1-13	4					
	69	实施例6	50	A-4	5	b1-1	25	C-4	10	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-1	10							
	70	实施例8	30			b1-1	15	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎
						b1-11	20							
						b2-2	30							
	71	实施例5	27			b1-2	40	E1-3	3	◎	◎	◎	◎	○
						b2-4	25	E1-13	5					
	72	实施例2	10			b1-1	40	C-4	10	◎	◎	○	◎	○
						b2-1	30							
						b2-5	10							
比较例	25	比较例1	50			b1-2	30	C-1	5	△	△	×	×	×
						b2-1	15							
	26	比较例6	80			b2-2	13	C-2	3	×	△	×	△	△
								E1-13	4					

[0560] 由表11的结果可明显看出,实施例的固化性牙科材料同时含有(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B),具有优异的溶解性或分散性,固化性高。另外,实施例中所获得的牙科材料固化物具有良好的硬度、表面平滑性及接着强度。另一方面,比较例的固化性牙科材料未同时含有A及B,溶解性或分散性低,无法进行充分的固化,所获得的固化物的硬度及表面平滑性皆低,接着强度不充分。

[0561] 实施例73至实施例77及比较例27、比较例28(固化性装饰涂布剂的调制及评价)

[0562] 按照表12所示的质量比称量表1中所获得的固化性组合物、多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始剂(C)及其他成分,在35℃混合一小时,调制实施例及比较例的固化性装饰涂布剂。使用所获得的装饰涂布剂,通过下述的装饰加工制作积层体,进行积层体的物性评价。

[0563] 积层体的制作

[0564] 使用棒式涂布机(No.6)将所获得的装饰涂布剂以干燥后膜厚成为5μ m的方式涂布于厚度180um的PC膜(“Panlite PC-2151”帝人公司制造)上,然后在80℃加热三分钟,进行紫外线照射(与上述同样的EYE GRAPHICS制造的变流式输送机装置,与上述同样的金属卤素灯,紫外线照度:700mW/cm^2,积算光量:1000mJ/cm^2)而使涂膜固化,获得具有硬涂层的积层体。切取所获得的积层体,通过下述方法评价积层体的硬涂层的耐表面黏性、表面硬度、耐划伤性及积层体的伸长率及耐弯折性,将结果示于表12。

[0565] 积层体的硬涂层的耐表面黏性评价

[0566] 使用所获得的积层体,用手指触碰硬涂层的表面,评价黏腻情况。

[0567] ◎:完全无黏腻。

[0568] ○:有些许的黏腻,但在表面未残留指痕。

[0569] Δ:有黏腻,在表面残留指痕。

[0570] ×:黏腻严重,在表面黏着手指。

[0571] 积层体的伸长率评价

[0572] 将所获得的积层体切割为长度50mm、宽度15mm,以夹头间距离25mm固定于Tensilon万能试验机RTA-100(Orientec公司制造),在设定温度为150℃的烘箱中以250mm/min的速度一边目视观察外观一边沿一方向拉伸,测定在涂层产生破裂或变白时的试验片的长度(mm)。通过下述方法算出伸长率,并通过下述基准进行评价。

[0573] 伸长率(%)=(试验后试样片长度/25)×100%

[0574] ◎:伸长率为200%以上。

[0575] ○:伸长率为150以上至未达200%。

[0576] Δ:伸长率为110%以上至未达150%。

[0577] ×:伸长率未达110%。

[0578] 积层体的硬涂层的表面硬度评价

[0579] 在积层体的硬涂层,依据JIS K 5600,用铅笔以45°的角度划刮10mm左右后,将积层体的表面未受损伤的最硬的铅笔作为铅笔硬度,通过下述基准评价表面硬度。

[0580] ◎:铅笔硬度为2H以上。

[0581] ○:铅笔硬度为HB至H。

[0582] Δ:铅笔硬度为3B至B。

[0583] ×:铅笔硬度为4B以下。

[0584] 积层体的硬涂层的耐划伤性评价

[0585] 以负荷200g使#0000的钢丝绒在积层体的硬涂层往返10趟,利用目视观察硬涂层的表面,通过下述基准评价耐划伤性。

[0586] ◎:未确认到膜产生剥离或损伤。

[0587] ○:在膜的一部分确认到略微细小的损伤。

[0588] Δ:在膜整体确认到筋状的损伤。

[0589] ×:产生膜的剥离。

[0590] 积层体的耐弯折性评价

[0591] 将积层体的试验片以硬涂面成为外侧的方式弯折180°,载置1kg的重物并放置10分钟,利用目视观察积层体的表面有无破裂,通过下述基准评价耐弯折性。

[0592] ◎:完全未见破裂。

[0593] ○:弯折部一部分变白。

[0594] Δ:在弯折部可见一部分破裂。

[0595] ×:在弯折部可见破裂。

[0596] [表12]

[0597]

		装饰涂布剂组合物								耐表面黏性	伸长率	铅笔硬度	耐划伤性	耐弯折性
		固化性组合物		A		B		其他						
		种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)	种类	质量(%)					
实施例	73	实施例3	65			b2-2	15	E1-2	2	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-6	18							
	74	实施例4	80	A-2	5	b2-1	13	E1-3	2	◎	◎	◎	◎	◎
	75	实施例5	25			b1-1	30	C-4	10	◎	◎	○	○	○
						b2-4	15							
						b2-5	20							
	76	实施例6	50			b1-4	25	E1-3	3	◎	◎	◎	◎	◎
						b2-4	22							
	77	实施例14	40			b1-1	40	C-3	5	◎	◎	○	○	◎
						b2-1	15							
比较例	27	比较例3	50	F-1	30	b1-1	10	C-1	5	×	△	×	×	△
						b2-1	5							
	28	比较例5	80			b2-2	20			○	×	△	△	×

[0598] 由表12的结果可明显看出,实施例的固化性装饰涂布剂含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),涂布于通用的塑胶基材的表面并进行固化,借此能够容易地获得具有装饰涂布层(装饰涂布膜)的积层体。所获得的积层体的表面(硬涂层等涂布面)具有耐黏性,硬度及耐划伤性皆高,所获得的积层体的耐弯折性良好。另一方面,比较例的固化性装饰涂布剂未确认到同样的装饰性能。本公开的装饰涂布剂可合适地用于装饰薄膜、装饰片、装饰涂层等多种多样的装饰成形、装饰加工、装饰印刷。

[0599] 本公开含有以下内容。

[0600] (1)一种固化性组合物,含有非水溶性的多官能(甲基)丙烯酰胺(A)、及除(A)以外的聚合性化合物(B)。

[0601] (2)如上述(1)所述的固化性组合物,其中多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的溶解性参数(SP值)为8.8$(cal/cm^3)^{1/2}$至11.0$(cal/cm^3)^{1/2}$。

[0602] (3)如上述(1)或(2)所述的固化性组合物,其中聚合性化合物(B)的溶解性参数(SP值)为8.5$(cal/cm^3)^{1/2}$至14.5$(cal/cm^3)^{1/2}$。

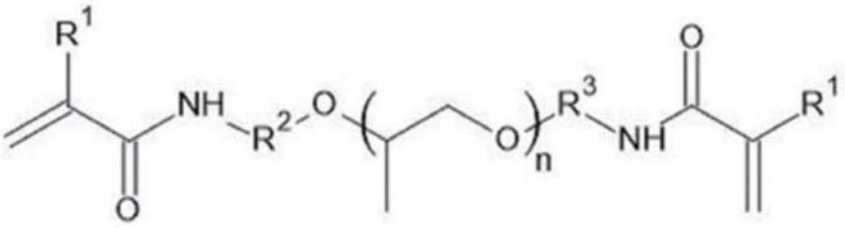
[0603] (4)如上述(1)至(3)中任一项所述的固化性组合物,其中多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的溶解性参数(SP值)与聚合性化合物(B)的溶解性参数(SP值)的差值的绝对值为3.0

$(cal/cm^3)^{1/2}$以下。

[0604] (5)如上述(1)至(4)中任一项所述的固化性组合物,其中多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的丙烯酸当量为180以上。

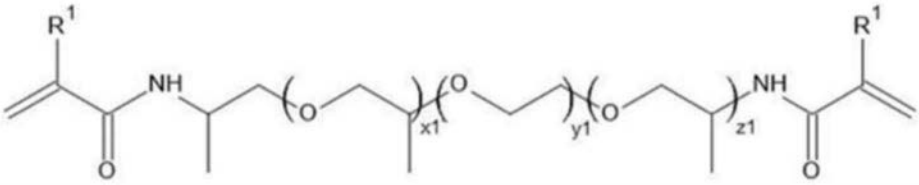
[0605] (6)如上述(1)至(5)中任一项所述的固化性组合物,其中多官能(甲基)丙烯酰胺(A)为通式[1]至通式[4]所表示的化合物。

[0606] [化学式1]

[0607] 

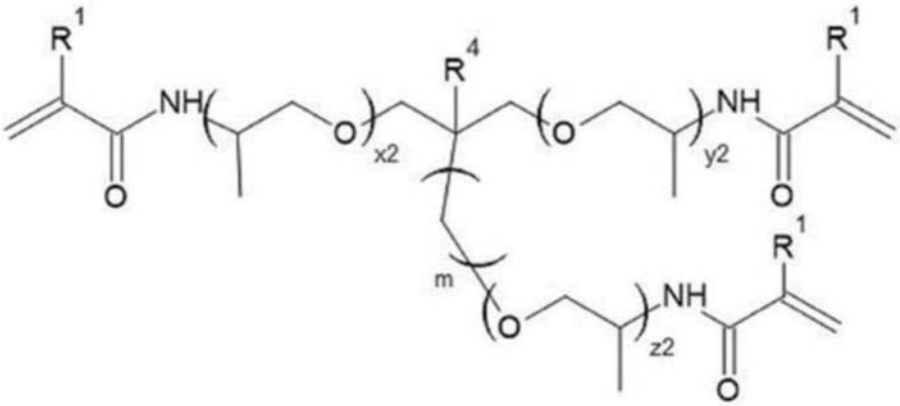
通式[1]

[0608] [化学式2]

[0609] 

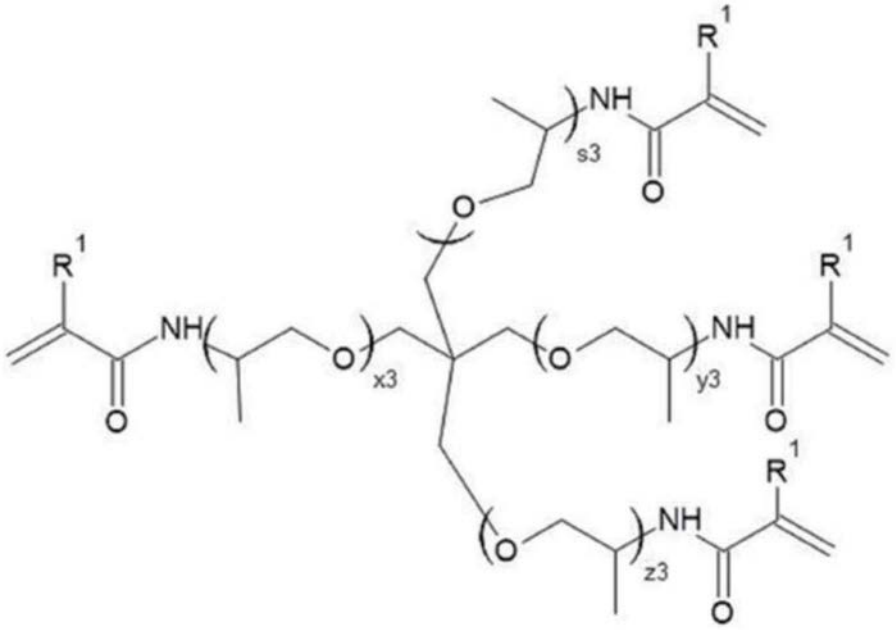
通式[2]

[0610] [化学式3]

[0611] 

通式[3]

[0612] [化学式4]

[0613] 

通式[4]

[0614] (式[1]至式[4]中,R^1表示氢原子或甲基,可相同也可不同。R^2及R^3均表示碳数3的二价链式烃基,可为直链状也可为支链状结构,可相同也可不同。R^4表示氢原子或碳数1至2的链式烃基。n为1至70的整数,x1及z1分别独立地为1至10的整数,y1为1至40的整数,x2、y2及z2分别独立地为1至30的整数,s3、x3、y3及z3分别独立地为1至20的整数,m为0或1的整数。)

[0615] (7)如上述(1)至(6)中任一项所述的固化性组合物,其中相对于固化性组合物的总质量而言,多官能(甲基)丙烯酰胺(A)的含量为1质量%至95质量%,聚合性化合物(B)的含量为5质量%至99质量%。

[0616] (8)如上述(1)至(7)中任一项所述的固化性组合物,其中聚合性化合物(B)在分子中具有选自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基、乙烯醚基、甲基乙烯醚基、烯丙基、(甲基)烯丙醚基、马来酰亚胺基、α取代马来酰亚胺基、α,β取代马来酰亚胺基所组成的组中的一种以上的聚合性基。

[0617] (9)如上述(1)至(8)中任一项所述的固化性组合物,其中聚合性化合物(B)含有单官能聚合性化合物(b1)及/或多官能聚合性化合物(b2),且相对于固化性组合物的总质量而言,(b1)的含量为5质量%至80质量%,(b2)的含量为0质量%至40质量%。

[0618] (10)如上述(1)至(9)中任一项所述的固化性组合物,其进一步含有聚合性聚合起始剂(C)((A)及(B)除外),且相对于固化性组合物的总质量而言,(C)的含量为0.1质量%至20质量%。

[0619] (11)如上述(1)至(10)中任一项所述的固化性组合物,其含有四级盐单体作为聚合性化合物(B),且上述四级盐单体的含量相对于固化性组合物的总质量为0.1质量%至30质量%。

[0620] (12)一种涂布剂组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0621] (13)一种黏着剂组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0622] (14)一种接着剂组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0623] (15)一种油墨组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0624] (16)一种水性油墨组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0625] (17)一种三维造形用油墨组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0626] (18)一种水性涂料组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0627] (19)一种密封剂组合物,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0628] (20)一种指甲化妆料,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0629] (21)一种牙科材料,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0630] (22)一种装饰涂布剂,其含有如上述(1)至(11)中任一项所述的固化性组合物。

[0631] [产业可利用性]

[0632] 如以上所说明,本公开的固化性组合物含有多官能(甲基)丙烯酰胺(A)及聚合性化合物(B),(A)为两亲媒性,能够与多种多样的(B)以广范围的比例混合。另外,根据需要可含有除(A)及(B)以外的聚合性的聚合起始剂、聚合性的化合物、非聚合性的成分及添加剂等,其结果为,可较佳地用于从通用品到各种特殊的涂布剂、黏着剂、接着剂、油墨、水性油墨、三维造形用油墨、水系涂料、密封剂、指甲化妆料、牙科材料、装饰涂布剂等用途。