(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0096630
(43) 공개일자 2024년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 220/02 (2006.01) *C08F 220/34* (2006.01)
C08F 220/54 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C09D 11/101* (2014.01)
C09D 11/30 (2014.01) *C09D 4/00* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) *C09J 4/00* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 220/02 (2013.01)
C08F 220/34 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2024-7018287
(22) 출원일자(국제) 2022년11월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월30일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/042300
(87) 국제공개번호 WO 2023/090302
국제공개일자 2023년05월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-187434 2021년11월17일 일본(JP)
JP-P-2021-187438 2021년11월17일 일본(JP)

(71) 출원인
케이제이 케미칼즈 가부시키가이샤
일본국 1030023 도쿄토 츄오쿠 니혼바시혼쵸 3쵸메 3반 6고
(72) 발명자
히라타 메이리
일본국 도쿄토 츄오쿠 니혼바시혼쵸 3쵸메 3반 6고 케이제이 케미칼즈 가부시키가이샤 혼샤 나이
야스나가 아츠시
일본국 구마모토켄 야츠시로시 고우코쿠마치 1-3 케이제이 케미칼즈 가부시키가이샤 야츠시로고죠 나이
다스 아스밋
일본국 구마모토켄 야츠시로시 고우코쿠마치 1-3 케이제이 케미칼즈 가부시키가이샤 야츠시로고죠 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **활성 에너지선 경화성 조성물**

(57) 요 약

(과제) 활성 에너지선 경화성 조성물에 요구되고 있는 다종 다양한 특성을 갖고, 특히 종래 병립시키는 것이 곤란하였던 높은 투명성, LED 광선에 대한 높은 경화성과 내경화 수축성을 병립할 수 있는 활성 에너지선 경화성 조성물을 제공하는 것, 및 종래 병립시키는 것이 곤란하였던 투명성, 내열성, 내충격성, 내마모성, 내 습열 황변성, 내수성, 내구성을 병립할 수 있는 경화물을 제공하는 것을 과제로 한다.

(해결 수단) 분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와, 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합성 화합물 (B) (A 를 제외한다) 을 함유하고, 또한, 중합성 화합물 (B) 로서 적어도 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 포함하는 활성 에너지선 경화성 조성물.

(52) CPC특허분류
C08F 220/54 (2013.01)
C08F 222/1006 (2022.08)
C08F 290/067 (2013.01)
C09D 11/101 (2013.01)
C09D 11/30 (2013.01)
C09D 4/00 (2013.01)
C09D 5/00 (2019.08)
C09J 4/00 (2013.01)
C09K 3/10 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와,

분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합성 화합물 (B) (A 를 제외한다) 을 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물로서,

중합성 화합물 (B) 은 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 포함하는 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 (A) 는 고리형 치환기로서 포화 또는 불포화의 다고리형의 지방족 고리, 단고리형 또는 다고리형의 방향족 고리, 포화 또는 불포화의 지방족 복소 고리, 방향족 복소 고리에서 선택되는 1 개 이상의 치환기인 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 (A) 는 (메트)아크릴레이트기와 고리형 치환기의 사이에 아미드기를 갖는 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

중합성 화합물 (B) 은 에틸렌성 불포화기로서, (메트)아크릴아미드기, (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기에서 선택되는 1 종 이상의 기를 갖는 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

(메트)아크릴레이트 (A) 의 함유량은 0.1 ~ 99.5 질량%, 중합성 화합물 (b1) 의 함유량은 0.3 ~ 80 질량%, 중합성 화합물 (b2) 의 함유량은 0.2 ~ 70 질량% 인 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

경화 수축률이 5 % 이하인 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

활성 에너지선 경화성 조성물의 경화물에 있어서의 포화 흡수율이 10 % 이하인 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 잉크 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 이차원 또는 삼차원 조

형용 잉크 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 점착제 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 접착제 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 도료 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 봉지제 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 손발톱 화장료.

청구항 15

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 가식 코트제.

청구항 16

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 치과 재료.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 활성 에너지선 경화성 조성물, 그것을 함유하는 경화성 잉크 조성물, 점착제 조성물, 접착제 조성물, 봉지제 조성물, 도료 조성물, 손발톱 화장료, 가식 코트제, 치과 재료 및 그것들을 경화하여 이루어지는 경화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 활성 에너지선 경화성 조성물은, 일반적으로 복수의 중합성 성분과 광중합 개시제로 구성되고, 자외선 (UV) 이나 전자선 (EB) 등의 활성 에너지선을 조사함으로써, 실온에서 액체로부터 단시간에 고형화 (경화) 하는 것이고, 코팅제나 도료, 점착제나 접착제, 엘라스토머계의 재료, 플렉시블 디스플레이용의 재료, 잉크젯 잉크, 실링용 재료나 봉지제, 치과 위생 재료, 광학용 재료 등 폭넓은 분야에 사용되고 있다. 특히 임의의 장소나 형상으로 경화 가능한 점에서, 젤 네일 등의 손발톱 화장료로서의 이용이나 이차원 또는 삼차원 광조형용의 재료로서의 활용이 확산되고 있다.

[0003] 활성 에너지선 경화성 조성물은, 사용되는 분야, 환경에 따라, 다양한 성능이 요구되고 있고, 그에 대응하기 위해, 다품종의 중합성 성분을 조합할 필요가 있다. 일반적으로 우레탄아크릴레이트나 에폭시아크릴레이트 등의 중합성 올리고머 (프레폴리머), 다관능 모노머, 단관능 모노머와 광중합 개시제가 주된 성분으로서 배합되고, 용도에 따라 필러류, 안료나 염료, 레벨링제, 점도 조정제, 중합 금지제 등의 첨가제를 더할 수 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 단관능 모노머로서 지환식 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트, N-치환 (메트)아크릴아미드, 탄소수 8 ~ 18 의 직사슬 또는 분기 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 중합성 올리고머로서 우레탄기를 갖는 (메트)아크릴레이트, 및 광중합 개시제를 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물이 기재되어 있다. 이들 성분을 특정한 비례로 배합함으로써, 높은 신장과 높은 탄성률을 높은 수준으로 양립할 수 있는 경화물을 제공하는 것이 제안되었다. 그 특허문헌에는, 경화물의 신장 및 탄성률의 관점에서 지환식 골격을 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트와 탄소수 8 ~ 18 의 직사슬 또는 분기 알킬기를 갖는 단관능 (메트)아크릴레이트가 바람직하고, 경화성의 관점에서 디메틸이나 디에틸 등의 극히 단쇄 알킬기를 갖는 N-치환 (메트)아크릴아미드 등이 바람직하고, 경화물의 신장의 관점에서 1 ~ 2 개의 (메트)아크릴기를 갖는 우레탄 (메트)아

크릴레이트가 바람직하다고 개시되었지만, 경화성 조성물의 투명성 및 얻어지는 경화물의 투명성, 내열성이나 내충격성, 내구성, 내수성 등에 대해, 기재되어 있지 않은 것이다. 지환식 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트와 탄소수 8 ~ 18 의 직사슬 또는 분기 알킬기를 갖는 (메트)아크릴레이트는 모두 소수성이 높고, 입체적 장해성이 높기 때문에 경화성이 낮은 특징이 있고, 반면에 단쇄 알킬기를 갖는 N-치환 (메트)아크릴아미드는 친수성도 경화성도 높은 것이 알려져 있다. 이와 같은 성분의 조합에서는, 경화성 조성물 및 그 경화물이 양호한 투명성을 나타내는 것을 기대할 수 없고, 광학 부재 등 광학 분야에 사용되기 어려운 문제가 있었다. 또, 경화성의 차이에 의해, 얻어지는 경화물의 분자 레벨 구조가 불균일해져, 경화시의 수축이 크고, 얻어지는 경화물의 내부 응력이나 변형이 일어나기 쉬워져, 도료, 점착제, 접착제, 전자 재료, 치과 재료, 삼차원 조형물 등으로서 충분한 내구성, 내충격성과 내열성을 제공할 수 없는 문제가 있었다.

[0004] 특허문헌 2 에는 (메트)아크릴로일기를 갖는 다고리형 카르복사미드를 함유하는 활성 에너지선 경화성 수지 조성물이 기재되어 있다. 또, 그 특허문헌에 기재된 경화성 수지 조성물은 UV 경화성이 좋고, 얻어진 경화막은 하드 코트로서 표면 경도가 양호하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2021-123720호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2018-95626호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 활성 에너지선 경화성 조성물에 요구되고 있는 다종 다양한 특성을 갖고, 특히 종래 병립시키는 것이 곤란하였던 높은 투명성, LED 광선에 대한 높은 경화성과 내경화 수축성을 병립할 수 있는, 신규한 활성 에너지선 경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또, 본 발명은, 활성 에너지선 경화성 조성물의 경화물에 요구되고 있는 다종 다양한 특성을 갖고, 특히 종래 병립시키는 것이 곤란하였던 투명성, 내열성, 내충격성, 내수성, 내구성과 내충격성을 병립할 수 있는 경화물을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와, 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합성 화합물 (B) (A 를 제외한다) 을 함유하고, 또한, 중합성 화합물 (B) 로서 적어도 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 포함하는 것을 특징으로 하는 활성 에너지선 경화성 조성물이, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉 본 발명은, 하기 구성을 기본으로 하는 것이다.

[0010] (1) 분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와,

[0011] 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합성 화합물 (B) (A 를 제외한다) 을 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물로서,

[0012] 중합성 화합물 (B) 은 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 포함하는 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0013] (2) (메트)아크릴레이트 (A) 는 고리형 치환기로서 포화 또는 불포화의 다고리형의 지방족 고리, 단고리형 또는 다고리형의 방향족 고리, 포화 또는 불포화의 지방족 복소 고리, 방향족 복소 고리에서 선택되는 1 개 이상의 치환기인 상기 (1) 에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0014] (3) (메트)아크릴레이트 (A) 는 (메트)아크릴레이트기와 고리형 치환기의 사이에 아미드기를 갖는 상기 (1) 또

는 (2) 에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0015] (4) 중합성 화합물 (B) 은 에틸렌성 불포화기로서, (메트)아크릴아미드기, (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기에서 선택되는 1 종 이상의 기를 갖는 상기 (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0016] (5) 활성 에너지선 경화성 조성물 전체에 대한 (메트)아크릴레이트 (A) 의 함유량은 0.1 ~ 99.5 질량%, 중합성 화합물 (b1) 의 함유량은 0.3 ~ 80 질량%, 중합성 화합물 (b2) 의 함유량은 0.2 ~ 70 질량% 인 상기 (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0017] (6) 경화 수축률이 5 % 이하인 상기 (1) ~ (5) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0018] (7) 활성 에너지선 경화성 조성물의 경화물에 있어서의 포화 흡수율이 10 % 이하인 상기 (1) ~ (6) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0019] (8) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 잉크 조성물.

[0020] (9) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 이차원 또는 삼차원 조형용 잉크 조성물.

[0021] (10) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 점착제 조성물.

[0022] (11) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 접착제 조성물.

[0023] (12) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 도료 조성물.

[0024] (13) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 봉지제 조성물.

[0025] (14) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 손발톱 화장료.

[0026] (15) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 가식 코트제.

[0027] (16) 상기 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 활성 에너지선 경화성 조성물을 함유하는 치과 재료.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의하면, 특정한 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 A 를 제외한 중합성 화합물 (B) 을 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물은, A 의 균형 잡힌 양친매성과 높은 경화성에 의해, 소수성으로부터 친수성까지, 단관능으로부터 다관능까지 다양한 B 와 양호한 상용성을 나타내고, 높은 투명성과 경화성을 갖는다. 또 (메트)아크릴레이트 (A) 의 분자 내에 고리형 치환기를 갖고, 중합성 화합물 (B) 로서 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 을 함유함으로써, A 유래의 고리형 치환기의 사이나 주위에 b1 유래의 사슬형 치환기를 충전이나 배치하기 쉬워져, 활성 에너지선 경화성 조성물의 경화 과정에 있어서의 체적의 수축을 낮게 억제할 수 있었다. 활성 에너지선 경화성 조성물이 중합성 화합물 (B) 로서 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 함유하는 경우, (메트)아크릴레이트 (A) 도 b2 도 벌키한 고리형 치환기를 갖기 때문에, 경화 과정에 있어서의 체적의 수축이 낮고, 얻어지는 경화물의 투명성도 내열성도 우수하다.

또한, 중합성 화합물 (b1) 과 중합성 화합물 (b2) 을 동시에 함유함으로써, (메트)아크릴레이트 (A) 와 b2 의 고리형 치환기의 입체적 장해가 b1 의 사슬형 치환기에 의해 해소되고, A 와 b1 및 b2 를 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물은, 경화성이 높고, 경화 수축이 낮고, 양호한 상용 상태가 유지되기 쉽고, 얻어지는 경화물의 투명성, 내열성과 내구성이 양호하다.

[0029] (메트)아크릴레이트 (A) 는 분자 내에 고리형 치환기를 갖고, 높은 굴절률을 갖는다. 그 고리형 치환기와 분자 내에 갖는 아미드기의 상호 작용에 의해, (메트)아크릴레이트 (A) 의 호모폴리머의 유리 전이 온도 (Tg) 가 통상적인 고리형 폴리머보다 높은 특징을 갖는다. 이와 같은 특정 구조의 (메트)아크릴레이트 (A) 와, 중합성 화합물 (B) 을 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화물에 있어서, 높은 투명성, 내열성, 내구성과 내충격성을 실현할 수 있었다. 또, (메트)아크릴레이트 (A) 의 아미드기와 고리형 치환기의 상호 작용의 이질 효과로서, 통상 착색되기 쉽고, 내수성이 낮다고 인식되고 있는 아미드기를 가지면서, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화물의 내황변성도 내수성도 높았다. (메트)아크릴레이트 (A) 는 불포화의 다고리형 지방족 고리 및/또는 불포화의 지방족 복소 고리를 갖는 경우, 고리의 불포화 결합이 활성 에너지선 조사에 의해 부분적으로 중합 반응이 일어나기 때문에, A 는 단관능과 다관능의 사이의

특수 모노머가 되어, 얻어지는 경화물의 내충격성이 우수하다.

[0030] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물은, 범용의 UV 잉크 경화용 메탈할라이드 램프의 광선 (파장 범위 250 ~ 450 ㎚) 에 대해서도, 고안전성 LED 광선 (파장 365 ㎚, 385 ㎚, 395 ㎚, 405 ㎚) 에 대해서도, 높은 경화성을 갖고, 경화성 조성물의 액점도를 용도에 따라 저점도로부터 고점도까지 거의 무제한으로 조정할 수 있고, 잉크젯 인쇄, 스크린 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소 인쇄 등 인쇄용 경화성 잉크 조성물, 이차원 또는 삼차원 조형용 경화성 잉크 조성물로서 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물은, 저극성의 플라스틱으로부터 고극성의 유리나 금속까지 여러 기재에 대한 젖음성이나 밀착성이 높고, 경화성 점착제 조성물이나 접착제 조성물, 도료 조성물, 봉지제 조성물, 손발톱 화장료, 가식 필름이나 가식 시트 등에 사용되는 가식 코트제, 치과 재료 등으로서 제공할 수 있다. 또한, (메트)아크릴레이트 (A) 는 불포화의 다고리형 지방족 고리 및/또는 불포화의 지방족 복소 고리를 갖는 경우, 광중합으로 (메트)아크릴레이트기를 중합시킨 후, 열중합으로 이들 불포화기를 중합시킬 수 있고, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물은 금속 등의 불투명성 재료의 접착이나 이종 재료의 접착 등에 바람직하게 사용된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에, 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다.

[0032] 본 발명의 제 1 ~ 제 5 실시형태 (이하는 아울러 본 실시형태라고도 칭한다.) 는, 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 이다. 본 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) (이하, 간단히「경화성 조성물 (E)」이라고도 칭한다.) 은, 분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와, 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합성 화합물 (B) (A 를 제외한다) 을 함유하고, B 로서 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 함유한다.

[0033] (메트)아크릴레이트 (A) 를 함유함으로써, 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 은, 높은 경화성을 가지면서, E 를 경화할 때의 경화 수축이 억제된다. A 와 B 의 상호 작용에 의해, E 의 투명성이 향상되고, E 의 경화 수축이 보다 저감되고, 또 E 의 경화물은 높은 내황변성과 내수성을 갖는다. 또, E 는, A 와 상기 b2 를 함유함으로써, E 의 경화물은 높은 내열성과 내구성을 갖는다.

[0034] 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 의 전체 질량에 대해, (메트)아크릴레이트 (A) 의 함유량은 0.1 ~ 99.5 질량%, 중합성 화합물 (b1) 의 함유량은 0.3 ~ 80 질량%, 중합성 화합물 (b2) 의 함유량은 0.2 ~ 70 질량% 인 것이 바람직하고, b1 과 b2 의 함유량의 합계는 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. A, b1, b2 의 함유량이 이들 범위 내이면, E 의 투명성, 경화성 및 내경화 수축성을 병립할 수 있고, 얻어지는 경화물의 투명성, 내열성, 내황변성, 내구성과 내수성을 병립할 수 있다. 또, E 와 그 경화물에 있어서, 상기 각종 특성과 고성능을 유지하면서 병립하는 관점에서, A 의 함유량은 1 ~ 95 질량%, b1 의 함유량은 5 ~ 70 질량%, b2 의 함유량은 2 ~ 60 질량% 인 것이 보다 바람직하고, A 의 함유량은 5 ~ 90 질량%, b1 의 함유량은 10 ~ 60 질량%, b2 의 함유량은 5 ~ 50 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0035] 분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 는, 분자 내에 아미드기를 1 개 이상 및 고리형 치환기를 1 개 이상 갖고, 또한 메타크릴레이트기 및/또는 아크릴레이트기를 1 개 이상 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다. 고리형 치환기로는, 단고리형 또는 다고리형의 지방족 고리, 단고리형 또는 다고리형의 방향족 고리, 지방족 복소 고리, 방향족 복소 고리에서 선택되는 1 개 이상의 치환기이며, 또 이들 치환기는 포화 고리여도 되고, 불포화 고리여도 되고, 예를 들어, 시클로헥실기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 보르닐기, 이소보르닐기, 아다만틸기, 노르보르난기, 노르보르넨기, 옥사노르보르난기, 옥사노르보르넨기, 아자노르보르난기, 아자노르보르넨기, 트리시클로데칸기, 페닐기, 나프탈렌기, 트리페닐렌기, 피렌기, 페릴렌기, 인다센기, 비페닐렌기, 아세나프틸렌기, 페날렌기, 안트라센기, 시클로헥실페닐기, 4-모르폴리노페닐기, 각종 비스페놀기, 비스옥사졸린기 등을 들 수 있다. 이들 고리형 치환기는 1 종류만을 가져도 되고, 2 종류 이상 가져도 된다.

[0036] (메트)아크릴레이트 (A) 는, 그 고리형 치환기에 추가로 치환기 (R) 를 가져도 된다. 치환기 R 은, 에틸렌성 불포화 결합으로 치환되어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형의 알킬기 혹은 하이드록시알킬렌기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 혹은 알킬렌옥시알킬기, 탄소수 3 ~ 6 의 분기형의 알킬기이며, 또 R 중의 에틸렌성 불포화기는 (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 기이다. A 의 고리형

치환기는 포화 고리여도 되고, 불포화 고리여도 된다. A 의 고리형 치환기는 불포화 고리인 것, 및/또는 치환기 R 이 에틸렌성 불포화기를 갖는 것이 바람직하다. 이 바람직한 경우에는, A 는 분자 내에 불포화기 2 개 이상을 갖고, 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 의 경화성이 보다 높아져, 얻어지는 경화물의 내열성, 내구성, 내수성 등을 보다 향상시킬 수 있다. 또, A 의 불포화 고리의 불포화기 및/또는 치환기 R 의 에틸렌성 불포화기는, (메트)메타크릴레이트기 이외의 기인 것이 보다 바람직하다. 이보다 바람직한 경우에는, A 는 분자 내에 상이한 구조의 불포화기 2 개 이상을 갖고, 활성 에너지선의 종류나 강도 등을 조정함으로써, 2 개 이상의 상이한 불포화기를 차례로 경화시킬 수 있고, 경화 수축률을 억제하면서, 경화물의 가교율을 단계적으로 높이는 것이 가능해져, 우수한 내충격성을 갖는 경화물을 얻을 수 있다.

[0037] (메트)아크릴레이트 (A) 의 아미드기는, 제 2 급 아미드기 (N-치환 아미드), 제 3 급 아미드기 (N,N-2 치환 아미드), 디아세트아미드기, N-치환 디아세트아미드기 등을 들 수 있다. A 는, 그 아미드기를 (메트)아크릴레이트기와 고리형 치환기의 사이에 갖는 것이 바람직하다. 그 경우, 아미드기와 (메트)아크릴레이트기의 상호 작용 및/또는 아미드기와 고리형 치환기의 상호 작용의 효과가, 이들 기 각각 단독으로 작용하는 경우에 비해, 보다 효율적으로 발현할 수 있다. A 는, 그 (메트)아크릴레이트기와 아미드기가 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 또는 분기형의 알킬렌기 (제 1 연결기) 로 연결되고, 그 아미드기와 고리형 치환기가 직접적으로 연결 혹은 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형 또는 분기형의 알킬렌기 (제 2 연결기) 로 연결되어 있는 것이 바람직하다. 또, (메트)아크릴레이트기와 아미드기가 탄소수 2 ~ 4 의 직사슬형의 알킬렌기로 연결되고, 아미드기와 고리형 치환기가 직접 연결되는 경우, (메트)아크릴레이트기의 활성 에너지선에 대한 경화성이 향상되고, 아미드기에서 기인하는 경화물의 경시적 황변이 저감되어, 보다 바람직하다. 또한, 고리형 치환기는 불포화 고리인 경우, 활성 에너지선에 대한 경화성이 보다 향상되기 때문에, 특히 바람직하다.

[0038] (메트)아크릴레이트 (A) 는 공지된 방법으로 합성할 수 있고, 일반적으로는, 고리형 치환기를 갖는 카르복실산, 카르복실산에스테르, 카르복실산클로라이드와 카르복실산 무수물 등은, 알칸올아민 등의 하이드록시기 및 아미노기를 갖는 화합물과 아미드화 반응에 의해, 하이드록시기 및 고리형 치환기를 갖는 카르복사미드 화합물을 얻고, 그 후 (메트)아크릴산 무수물이나 (메트)아크릴산과 에스테르화 반응 혹은 저급 알킬(메트)아크릴산에스테르와 에스테르 교환 반응에 의해 얻는 방법이나, 하이드록시기를 갖는 고리형 치환기로 치환된 N-치환 아미드 또는 N,N-2 치환 아미드와 (메트)아크릴산 무수물이나 (메트)아크릴산과 에스테르화 반응 혹은 저급 알킬(메트)아크릴산에스테르와 에스테르 교환 반응에 의해 얻는 방법을 들 수 있다.

[0039] (메트)아크릴레이트 (A) 는, (메트)아크릴로일옥시메틸렌노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시에틸렌노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)프로필렌노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)부틸렌노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)아밀렌노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)헥실렌노르보르난카르복시아미드 등의 (메트)아크릴로일옥시알킬렌노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시메틸렌노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시에틸렌노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)프로필렌노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)부틸렌노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)아밀렌노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)헥실렌노르보르넨카르복시아미드 등의(메트)아크릴로일옥시알킬렌노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시메틸렌옥사노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시에틸렌옥사노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)프로필렌옥사노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)부틸렌옥사노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)아밀렌옥사노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)헥실렌옥사노르보르난카르복시아미드 등의 (메트)아크릴로일옥시알킬렌옥사노르보르난카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시메틸렌옥사노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시에틸렌옥사노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)프로필렌옥사노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)부틸렌옥사노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)아밀렌옥사노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시(이소)헥실렌옥사노르보르넨카르복시아미드 등의 (메트)아크릴로일옥시알킬렌옥사노르보르넨카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 노르보르넨-2-알킬 (탄소수 1 ~ 6) -2-카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 디시클로펜테닐카르복시 아미드, (메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 디시클로펜타닐카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소 1 ~ 6), 알킬 (탄소 1 ~ 6), 디시클로펜타닐디카르복시아미드, 비스(메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 디시클로펜타닐디카르복시아미드, (메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 이소보르난카르복시아미드, 비스(메트)아크릴로일옥시알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 시클로헥산디카르복시아미드 등을 들 수 있다.

[0040] 중합성 화합물 (B) 은 (메트)아크릴레이트 (A) 를 제외하고, 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는

화합물이다. B 가 갖는 에틸렌성 불포화기는 (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기에서 선택되는 1 종 이상의 기이며, 또 활성 에너지선에 대해 높은 경화성을 갖는 관점에서, 아크릴아미드기와 아크릴레이트기인 것이 바람직하다. B 는 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) (A 및 b1 을 제외한다) 을 함유하고, b1 과 b2 는 모두 분자 내에 1 개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 단관능 중합성 화합물 (이하, 단관능 모노머라고도 칭한다) 과 분자 내에 2 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 다관능 중합성 화합물 (이하, 다관능 모노머라고도 칭한다) 을 포함하고, 또 b1 과 b2 를 제외하고, 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 중합성 화합물 (b3) 도 함유할 수 있다.

[0041] 본 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 은 중합성 화합물 (b1) 또는 중합성 화합물 (b2) 을 함유하고, 또 각종 물성을 보다 향상시킬 수 있는 관점에서 b1 과 b2 를 모두 함유하는 것이 바람직하다. E 는, b1 과 b2 를 함유함으로써, 예를 들어, 잉크젯용 잉크 조성물에 있어서의 점도, 안료 분산성, 인쇄 적성 등, 삼차원 광조형용 경화성 조성물에 있어서의 조형 정밀도, 조형물 강도 등, 점착제 조성물에 있어서의 밀착성, 리워크성, 내황변성 등, 접착제 조성물에 있어서의 접착력, 내충격성 등, 도료 조성물에 있어서의 기재에 대한 젖음성, 얻어지는 도막의 표면 경도 등, 각종 용도에 따라 최적화할 수 있다. 이 관점에서, b1 과 b2 의 함유량의 질량비는, 30/1 ~ 1/10 인 것이 보다 바람직하고, 10/1 ~ 1/5 인 것이 특히 바람직하다.

[0042] 중합성 화합물 (b1) 은 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기 및 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖고, 그 사슬형 치환기는 직사슬이어도 되고 분기 사슬이어도 되고, 포화의 알킬기여도 불포화의 알케닐기여도 되고, 또 그것들에 수산기, 제 1 급 아미노기, 제 2 급 아미노기, 제 3 급 아미노기, 티올기, 에테르기, 에스테르기, 케톤기, 카르복실산기, 아미드기, 술폰산기 등을 가져도 되고, 치환되어도 된다. b1 이 갖는 에틸렌성 불포화기는 (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 에틸렌성 불포화기이며, 또 활성 에너지선에 대해 높은 경화성을 갖는 관점에서, 아크릴아미드기와 아크릴레이트기인 것이 바람직하다.

[0043] 상기 b1 중에, 아크릴아미드기를 갖는 단관능 중합성 화합물로서, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N-치환 알킬아크릴아미드, N,N-2 치환 디알킬아크릴아미드, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N-치환 알케닐아크릴아미드, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N,N-2 치환 디알케닐아크릴아미드, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N,N-2 치환 알킬알케닐아크릴아미드 ; 1 개 이상의 하이드록시기, 제 1 급 ~ 제 3 급 아미노기, 티올기, 에테르기, 에스테르기, 케톤기, 카르복실산기, 아미드기, 술폰산기 등을 갖는 혹은 치환된, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N-치환 알킬아크릴아미드, N,N-2 치환 디알킬아크릴아미드, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N-치환 알케닐아크릴아미드, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N,N-2 치환 디알케닐아크릴아미드, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 N,N-2 치환 알킬알케닐아크릴아미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업품을 용이하게 입수할 수 있는 등의 관점에서, 디메틸아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드, 이소프로필아크릴아미드, t-부틸아크릴아미드, 에틸헥실아크릴아미드, n-옥틸아크릴아미드, t-옥틸아크릴아미드, 올레일아크릴아미드, 메톡시부틸아크릴아미드, 부톡시메틸아크릴아미드, N-(2-하이드록시에틸)아크릴아미드, N-(2-하이드록시프로필)아크릴아미드, N-[3-(디메틸아미노)]프로필아크릴아미드, 다이아세톤아크릴아미드가 바람직하다. 이들 아크릴아미드기를 갖는 단관능 중합성 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0044] 상기 b1 중에, 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물로서, 메틸렌비스(메트)아크릴아미드, 에틸렌비스(메트)아크릴아미드, 디알릴(메트)아크릴아미드, N-[트리스(3-(메트)아크릴아미드프로폭시메틸)메틸](메트)아크릴아미드, N,N-비스(2-(메트)아크릴아미드에틸)(메트)아크릴아미드, 4,7,10-트리옥사-1,13-트리데칸비스(메트)아크릴아미드, N,N'-1,2-에탄딜비스[N-(2-(메트)아크릴아미드에틸)](메트)아크릴아미드 등의 모노머 타입의 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물, 고리형 치환기를 갖지 않는 폴리우레탄디아크릴아미드 등의 올리고머 타입의 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물을 들 수 있다. 이들 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0045] 상기 b1 중에, 아크릴레이트기를 갖는 단관능 중합성 화합물로서, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 알킬아크릴레이트, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 알케닐아크릴레이트 ; 1 개 이상의 하이드록시기, 제 1 급 ~ 제 3 급 아미노기, 티올기, 에테르기, 에스테르기, 케톤기, 카르복실산기, 아미드기, 술폰산기 등을 갖는 혹은 치환된, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 알킬아크릴레이트, 탄소수 1 ~ 36 의 직사슬 또는 분기 사슬의 알케닐아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업품을 용이하게 입수할 수 있는 등의 관점에서, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에

틸아크릴레이트, 하이드록시에틸아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0046] 상기 b1 중에, 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물로서, 예를 들어, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 메톡시디프로필렌글리콜아크릴레이트, 메톡시트리프로필렌글리콜아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올에틸렌옥사이드 변성 디아크릴레이트, 하이드록시피발산네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 글리세린디아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르디아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 모노머 타입의 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 폴리에테르디아크릴레이트, 폴리우레탄디아크릴레이트, 폴리에스테르디아크릴레이트 등의 올리고머 타입의 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물을 들 수 있다. 이들 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0047] 중합성 화합물 (b2) 은 분자 내에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기 및 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖고, 그 고리형 치환기는 단고리형 또는 다고리형의 지방족 고리, 방향족 고리, 지방족 복소 고리, 단고리형 또는 다고리형의 방향족 복소 고리에서 선택되는 1 개 이상의 치환기이며, 또 지방족 고리와 지방족 복소 고리는 포화의 고리여도 되고, 불포화의 고리여도 된다. b2 가 갖는 에틸렌성 불포기는 (메트)아크릴레이트기, (메트)아크릴아미드기, 비닐기, 비닐에테르기, 알킬비닐에테르기, 알릴기, (메트)알릴에테르기와 말레이미드기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 에틸렌성 불포화기이며, 또 활성 에너지선에 대해 높은 경화성을 갖는 관점에서, 아크릴아미드기와 아크릴레이트기인 것이 바람직하다. 또한, b2 가 갖는 에틸렌성 불포기는 (메트)아크릴레이트기인 경우, 분자 내에 아미드기를 갖지 않는다. 또, b2 가 갖는 에틸렌성 불포기는 (메트)아크릴아미드기인 경우, 분자 내에 (메트)아크릴레이트기를 갖지 않는다.

[0048] 상기 b2 중에, 아크릴아미드기를 갖는 단관능 중합성 화합물로서, N-시클로헥실아크릴아미드, N,N-디시클로헥실아크릴아미드, N-시클로헥실-N-메틸아크릴아미드, N-시클로헥실-N-에틸아크릴아미드, N-시클로헥실-N-프로필아크릴아미드, N-시클로헥실-N-부틸아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N-아크릴로일모르폴린, N-아크릴로일피페리딘, N-아크릴로일-2-메틸피페리딘, N-아크릴로일-3-메틸피페리딘, N-아크릴로일-4-메틸피페리딘, N-아크릴로일-2,6-디메틸피페리딘, N-아크릴로일-3,5-디메틸피페리딘, N-아크릴로일-3,3-디메틸피페리딘, N-아크릴로일-4,4-디메틸피페리딘, N-아크릴로일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, N-아크릴로일-2-메틸-5-에틸피페리딘, N-아크릴로일-4-메틸-4-에틸피페리딘, N-아크릴로일-2-에틸피페리딘, N-아크릴로일-3-에틸피페리딘, N-아크릴로일-4-에틸피페리딘, N-아크릴로일-2-프로필피페리딘, N-아크릴로일-3-프로필피페리딘, N-아크릴로일-4-프로필피페리딘, N-아크릴로일-3-이소프로필피페리딘, N-아크릴로일-4-이소프로필피페리딘, N-아크릴로일헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-2-메틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-3-메틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-4-메틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-2-에틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-3-에틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-4-에틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-3-프로필헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-4-프로필헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-3-이소프로필헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-4-이소프로필헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-3,5-디메틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일-4,4-디메틸헥사메틸렌이민, N-아크릴로일헵타메틸렌이민, N-아크릴로일옥타메틸렌이민, N-아크릴로일데카메틸렌이민, 도파민아크릴아미드, 3-아크릴아미드페닐보론산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업품을 용이하게 입수할 수 있는 등의 관점에서, N-시클로헥실아크릴아미드, N,N-디시클로헥실아크릴아미드, N-시클로헥실-N-메틸아크릴아미드, N-아크릴로일모르폴린, N-아크릴로일피페리딘, N-아크릴로일-2-메틸피페리딘, N-아크릴로일-4-메틸피페리딘, N-아크릴로일-2,6-디메틸피페리딘, N-아크릴로일-3,5-디메틸피페리딘, N-페닐아크릴아미드, 도파민아크릴아미드, 3-아크릴아미드페닐보론산이 바람직하다.

[0049] 상기 b2 중에, 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물로서, 고리형 치환기를 갖는 올리고머 타입의 폴리우레탄디아크릴아미드 등의 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물을 들 수 있다. 이들 아크릴아미드기를 갖는 다관능 중합성 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0050] 상기 b2 중에, 아크릴레이트기를 갖는 단관능 중합성 화합물로서, 페녹시에틸아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, tert-부틸시클로헥실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐아크릴레이트, 보르닐아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 공업품을 용이하게 입수할 수 있는 등의

관점에서, 페녹시에틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, tert-부틸시클로헥실아크릴레이트, 디시클로펜타닐아크릴레이트, 디시클로펜테닐아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트가 바람직하다.

[0051] 상기 b2 중에, 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물로서, 디시클로펜타닐디아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디시클로펜테닐디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 비스페놀 A 형 디아크릴레이트, 프로필렌옥사이드 변성 비스페놀 A 형 디아크릴레이트, 시클로헥산디메탄올디아크릴레이트 등의 모노머 타입의 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물, 고리형 치환기를 갖는 폴리우레탄디아크릴레이트, 고리형 치환기를 갖는 폴리에스테르디아크릴레이트, 고리형 치환기를 갖는 폴리에테르디아크릴레이트 등의 올리고머 타입의 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물을 들 수 있다. 이들 아크릴레이트기를 갖는 다관능 중합성 화합물은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0052] 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 중의 단관능 중합성 화합물은, (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 을 포함하여, E 전체에 대해 5 ~ 99 질량% 인 것이 바람직하다. 또, E 중의 다관능 중합성 화합물은, A 와 B 를 포함하여, E 전체에 대해 1 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하다. E 중의 단관능 중합성 화합물과 다관능 중합성 화합물은 이들 범위 내이면, 목적에 따라 상이한 구조를 갖는 각각의 화합물을 용이하게 조합하는 것이 가능해지고, E 는 각종 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 이 관점에서, E 중의 단관능 중합성 화합물의 합계는 10 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 80 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 또, E 중의 다관능 중합성 화합물의 합계는 5 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 80 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0053] 본 발명의 제 6 실시형태는, 활성 에너지선 조사에 있어서의 경화 과정에서 생기는 체적 수축률 (경화 수축률) 이 5 % 이하인 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 이다. 이와 같은 E 는, E 전체에 대해 (메트)아크릴레이트 (A) 를 5 질량% 이상, 중합성 화합물 (B) 로서 다관능 중합성 화합물을 60 질량% 이하 함유하는 것이 바람직하고, 또 A 를 8 % 이상, B 로서 다관능 중합성 화합물을 50 질량% 이하 함유하는 것이 보다 바람직하다.

또한, E 전체에 대해, B 로서 올리고머 타입의 다관능 중합성 화합물을 5 질량% 이상 및/또는 폴리머 타입의 다관능 중합성 화합물을 2 질량% 이상 함유하는 것이, 경화 수축률이 낮게 유지되면서, 얻어지는 경화물의 내충격성을 부여할 수 있어, 특히 바람직하다.

[0054] 본 발명의 제 7 실시형태는, 활성 에너지 경화성 조성물의 경화물에 있어서의 포화 흡수율이 10 % 이하인 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 이다. 이와 같은 E 는, E 전체에 대해 (메트)아크릴레이트 (A) 를 5 질량% 이상, 중합성 화합물 (B) 로서 탄소수 6 이상의 사슬형 혹은 고리형 치환기를 갖는 화합물을 20 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 또 상기 A 를 10 % 이상, B 로서 탄소수 6 이상의 사슬형 치환기를 갖는 상기 b1 혹은 상기 b2 를 25 질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, E 전체에 대해, B 로서 올리고머 타입의 탄소수 6 이상의 사슬형 혹은 고리형 치환기를 갖는 화합물을 8 질량% 이상 및/또는 폴리머 타입의 탄소수 6 이상의 사슬형 치환기를 갖는 상기 b1 혹은 상기 b2 를 3 질량% 이상 함유하는 것이, 얻어지는 경화물의 흡수율이 낮고, 동시에 경화물의 내구성이 향상되는 경향이 확인되어 특히 바람직하다.

[0055] 본 발명의 제 8 실시형태는 잉크 조성물 (이하, 잉크라고도 칭한다) 이다. 그 잉크 조성물은 제 1 ~ 제 7 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 을 함유한다. 잉크 조성물은 E 의 구성 성분인 (메트)아크릴레이트 (A) 를 3 ~ 50 질량%, 중합성 화합물 (b1) 을 20 ~ 80 질량%, 중합성 화합물 (b2) 을 0 ~ 70 질량% 함유하는 것이 바람직하다. A 를 함유함으로써, 잉크 조성물이 높은 경화성을 갖고, 얻어지는 인쇄면의 표면 건조성이 양호하다. 또, b1 을 함유함으로써, 잉크 조성물의 점도를 용이하게 조정할 수 있고, 안료를 배합하는 경우의 안료 분산성이 좋고, 인쇄시에 있어서의 잉크 조성물의 토출 안정성이 높다. b1 로서 다관능성 화합물을 사용하는 경우, b2 를 함유하지 않아도, 잉크 조성물이 충분한 경화성을 갖지만, b2 를 함유함으로써, 잉크 조성물의 경화성과 얻어지는 인쇄면의 표면 건조성이 함께 개선된다. 또한, 상기 A, b1 과 b2 를 조합함으로써, 잉크 조성물의 점도를 인쇄 방식에 따라 바람직하게 조정할 수 있고, 얻어지는 인쇄면의 인자 선명도가 우수하다. 잉크 조성물을 기재에 도포하는 방법은, 종래 공지된 방법을 사용할 수 있다.

25 ℃ 에 있어서의 잉크 조성물의 점도는 500 mPa·s 미만인 것이 바람직하고, 잉크젯 방식에 의해 기재에 도포할 수 있는 관점에서 100 mPa·s 미만인 것이 보다 바람직하다. 잉크 조성물은 기재에 도포된 후, 활성 에너지선 조사에 의해 경화되어, 인쇄면 (잉크층 또는 인자층) 을 형성한다. 잉크 조성물의 점도, 안료 분산성, 경화성, 토출 안정성 및 얻어지는 인쇄면의 표면 건조성과 선명도 등의 인쇄 특성을 균형있게 발현할 수 있는 관점에서, 잉크 조성물은, A 를 8 ~ 45 질량%, b1 을 30 ~ 80 질량%, b2 를 5 ~ 65 질량% 함유하는 것이 바람직하고, A 를 10 ~ 40 질량%, b1 을 40 ~ 60 질량%, b2 를 10 ~ 50 질량% 함유하는 것이 보다

바람직하다.

[0056] 본 발명의 제 9 실시형태는 이차원 또는 삼차원 조형용 잉크 조성물 (이하, 조형용 잉크 조성물이나 조형용 잉크라고도 칭한다) 이다. 그 조형용 잉크 조성물은 제 1 ~ 제 7 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 을 함유한다. 조형용 잉크 조성물은 E 의 구성 성분인 (메트)아크릴레이트 (A) 를 5 ~ 60 질량%, 중합성 화합물 (b1) 을 15 ~ 80 질량%, 중합성 화합물 (b2) 을 10 ~ 80 질량% 함유하는 것이 바람직하다. A 를 함유함으로써, 조형용 잉크 조성물의 경화 수축이 낮기 때문에 조형 정밀도가 좋고, 또 얻어지는 조형물의 강도, 내수성이 양호하고, 특히 조형물의 내열성과 내충격성이 우수하다. b1 을 함유함으로써 조형용 잉크 조성물의 점도를 용이하게 조정할 수 있기 때문에, 조형시의 안정성과 조형 정밀도가 높고, b2 를 함유함으로써, 조형용 잉크 조성물의 경화성이 높고, 얻어지는 조형물의 강도가 높다. b2 로서 올리고머 타입이나 폴리머 타입의 다관능성 화합물을 함유하는 경우, 얻어지는 조형물의 내수성과 내충격성이 함께 개선된다.

또한, A, b1 과 b2 를 조합함으로써, 조형용 잉크 조성물의 점도를 조형 방식에 따라 바람직하게 조정할 수 있고, 얻어지는 조형물의 정밀도가 우수하다. 조형용 잉크 조성물은 소정의 형상 패턴으로 형성됨과 동시에 또는 형성된 직후에 활성 에너지선 조사에 의해 경화됨으로써 박막을 형성하고, 그 박막을 적층함으로써 이차원 또는 삼차원 조형물을 조형한다. 조형 방식은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 잉크젯 방식에 의해 토출하여 활성 에너지선 조사에 의해 경화하는 광조형법을 들 수 있다. 이 경우, 안정 토출의 관점에서, 조형용 잉크 조성물의 25 ℃ 에 있어서의 점도는 1 ~ 200 mPa·s 인 것이 바람직하고, 토출 온도는 20 ~ 100 ℃ 의 범위가 바람직하다. 얻어진 이차원 또는 삼차원 조형물은 내열성, 내충격성, 내수성, 고강도와 우수한 조형 정밀도를 균형있게 발현할 수 있는 관점에서, 조형용 잉크 조성물은, A 를 5 ~ 50 질량%, b1 을 20 ~ 70 질량%, b2 를 15 ~ 75 질량% 함유하는 것이 바람직하고, A 를 10 ~ 40 질량%, b1 을 30 ~ 60 질량%, b2 를 20 ~ 60 질량% 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0057] 본 발명의 제 10 실시형태는, 점착제 조성물이다 (이하, 점착제라고도 칭한다). 그 점착제 조성물은, 제 1 ~ 제 7 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 을 함유한다. 점착제 조성물이 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 및 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 E 로부터 반입할 수 있고, 또 점착제 조성물을 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 점착제 조성물은, A 의 함유량을 합계로 2 ~ 60 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 5 ~ 75 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 10 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 점착제 조성물로서 충분한 응집력이나 점착력을 갖고, 각종 기재에 대한 밀착성, 내오염성이 양호한 것 외에, 경화 수축이 낮기 때문에 얻어지는 점착층이나 점착 적층체의 내구성이 우수하다. 또, b1 및/또는 b2 를 함유함으로써, 점착제 조성물의 점도와 경화성을 목적에 따라 조정하기 쉬워지고, 점착제 조성물 및 그것을 경화시켜 얻는 점착층과 점착 적층체의 투명성이 좋고, 특히 올리고머 타입 또는 폴리머 타입의 다관능성 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 을 5 ~ 50 질량% 함유하는 경우, 활성 에너지선 경화 후의 점착층의 점착력과 내구성이 높아, 보다 바람직하다. 한편, 점착제 조성물을, 가교제를 사용하여, 하기 가교 방법 (1) ~ (3) 에 의해 가교함으로써, 보다 내오염성, 내구성이 우수한 점착층과 점착 적층체를 얻을 수도 있다.

[0058] 제 10 실시형태의 가교 방법은, (1) 점착제 조성물에, 반응성 관능기 (수산기나 아미노기, 카르복실기, 옥사졸린기 등) 를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 및/또는 중합성 화합물 (B) 을 함유시켜, 가교점을 도입하고, 이들 반응성 관능기와 반응 가능한 관능기 (이소시아네이트기나 카르복실기 등) 를 갖는 화합물 (가교제) 을 추가로 함유시키고, 가교 반응에 의해 가교시키는 방법, (2) 점착제 조성물에, 다관능성 화합물 (모노머 타입, 올리고머 타입 또는 폴리머 타입) 을 함유시키고, 활성 에너지선 조사에 의해 가교시키는 방법, (3) 점착제 조성물에, 다관능성 화합물 및 가교점을 도입할 수 있는 A 또는 B 를 함유시키고, 활성 에너지선 조사 및 가교 반응에 의해 가교시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, (3) 은, (1) 과 (2) 의 가교 방법을 적절히 조합한 방법이다.

또, 본 발명에 있어서, 가교제는, 분자 내에 2 개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트, 분자 내에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 폴리에폭시, 분자 내에 2 개 이상의 아지리딘기를 갖는 폴리아지리딘, 분자 내에 2 개 이상의 카르복실기를 갖는 폴리카르복실산, 분자 내에 2 개 이상의 옥사졸린기를 갖는 폴리옥사졸린 등을 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 다른 실시형태에 있어서의 가교 방법은 동일하다.

[0059] 제 10 실시형태에 관련된 점착제 조성물은, 세퍼레이터나 기재에 도포 또는 성형된 후, 활성 에너지선 조사에 의해 경화됨으로써 점착층을 형성할 수 있다. 또, 점착제 조성물 중에 유기 용매를 함유하는 경우에는, 세퍼레이터나 기재에 도포 또는 성형되어, 활성 에너지를 조사하고, 유기 용매를 증발 (건조) 시키면서 경화시켜도 되지만, 60 ~ 120 ℃ 의 온도에서 1 ~ 30 분간 가열하여 건조시킨 후, 활성 에너지 경화를 실시하는 것이 보다 고투명성의 점착층이 얻어져, 바람직하다. 점착제 조성물을 세퍼레이터나 기재에 도포하는 방법은, 종

래 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 나이프 코트법, 디핑법, 그라비어 롤, 리버스 롤법, 스크린 인쇄법, 바코터 법 등 통상적인 도막 형성법이 사용된다.

[0060] 제 10 실시형태에 관련된 점착제 조성물로 이루어지는 점착층과 각종 기재를 적층시킴으로써 적층체가 얻어진다. 점착층과 각종 기재를 적층시키는 방법은, 전사법이나 롤 투 롤법을 들 수 있다. 적층체에 있어서의 점착층의 두께는, 각종 용도에 따라 상이하기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 통상, 4 ~ 150 ㎛ 이며, 자동차 부재에 사용되는 경우에는 20 ~ 120 ㎛ 정도가 적당하고, 전자 재료용이나 광학 부재에 사용되는 경우에는 30 ~ 100 ㎛ 정도가 적당하다.

[0061] 기재로는, 그 용도에 따라, 저극성으로부터 고극성까지의 폭넓은 극성을 갖는, 유기계 기재, 무기계 기재 및 유기·무기 복합 재료로 이루어지는 기재와 같은 각종 기재를 들 수 있고, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트 등의 폴리에스테르 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체인 ABS 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드 수지 및 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴 수지, 강, 스테인리스, 구리 및 알루미늄 등의 금속류, 유리류 외에, 무기계 재료인 실리카 미립자를 유기계 재료인 폴리이미드에 분산시킨 하이브리드 재료 등을 들 수 있다. 얻어지는 각종 적층체의 용도는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 전자 재료용, 광학 부재용이나 자동차 부재용 등을 들 수 있다.

[0062] 제 10 실시형태에 관련된 점착제 조성물은, 구성 성분인 (메트)아크릴레이트 (A) 가 저극성 기재에 대한 젖음성을 나타내는 소수성의 고리형 치환기와 고극성 기재에 대한 젖음성을 나타내는 친수성의 아미드기를 분자 내에 갖고, 저극성 기재로부터 고극성 기재까지 양호한 밀착성을 부여할 수 있다. 또, A 의 분자간에 있어서의 아미드기끼리의 수소 결합에서 유래하는 강한 응집력을 발현함으로써, 높은 점착력과 내오염성을 제공할 수 있다. 또한, A 의 굴절률이 높고, A 와 중합성 화합물 (B) 의 상용성이 좋고, 점착제 조성물은 높은 투명성과 내황변성을 갖기 때문에, 얻어지는 점착층도 높은 투명성과 내황변성을 갖고, 광학 부재용 점착제, 점착 시트 등의 광학 분야에도 바람직하게 사용된다. 이와 같은 특성을 갖는 점착층과 각종 기재로 이루어지는 적층체는, 전자 재료용, 광학 부재용, 자동차 부재용의 점착 필름 또는 점착 시트로서 응용할 수 있다. A 는 이종의 에틸렌성 불포화기를 갖는 경우, 활성 에너지선 조사에 의해 일부의 에틸렌성 불포화 결합을 광경화 반응시키고 나서, 가열에 의해 나머지의 에틸렌성 불포화 결합을 열중합 반응시킬 수 있다. 이와 같은 하이브리드 경화 방식은, 활성 에너지선에 의해 점착층 또는 점착 적층체를 제조 후, 가열에 의해 가교 반응이 더욱 진행되어, 박리나 리워크, 리사이클 등을 실시할 수 있고, 또 활성 에너지선 조사 후에 금속 등의 불투명성 기재와 첩합하여 가열함으로써 반투명성, 불투명성 기재의 활성 에너지선을 이용한 점착을 실현할 수 있어, 이종 재료로부터 성형되는 점착 적층체도 얻을 수 있다.

[0063] 본 발명의 제 11 실시형태는 접착제 조성물 (이하, 접착제라고도 칭한다) 이다. 그 접착제 조성물은, 제 1 ~ 제 7 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 을 함유한다. 본 실시형태에 있어서, 가교제를 함유할 수 있고, 또 상기 각종 가교 방법에 의해 가교시킬 수 있다. 접착제 조성물은, 상기 점착제 조성물과 마찬가지로, (메트)아크릴레이트 (A) 를 함유함으로써, 저극성 기재로부터 고극성 기재까지 양호한 밀착성을 부여할 수 있고, 또 A 와 중합성 화합물 (B) 의 조합에 의해 유기계 기재, 무기계 기재 및 유기·무기 복합 재료로 이루어지는 여러 기재를 여러 경화 방법으로 접착할 수 있고, 경화 후의 접착층이 높은 접착력과 내충격성을 발현할 수 있어, 동종 또는 이종 재료용 접착제 조성물로서 사용할 수 있다. 또한, 전술한 수지 재료, 금속 재료, 유리류 및 하이브리드 재료와 같은 각종 재료 가운데, 2 종 이상의 동일한 종류의 재료는 동종 재료, 2 종 이상의 상이한 종류의 재료는 이종 재료인 것을 가리킨다.

[0064] 접착제 조성물이 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 활성 에너지선 조성물 (E) 로부터 반입할 수 있고, 또 접착제 조성물을 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 접착제 조성물은, A 의 함유량을 합계로 2 ~ 65 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 0 ~ 75 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 5 ~ 90 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 접착제 조성물로서 충분한 응집력 및 각종 기재에 대한 밀착성을 갖고, 경화 후 접착층의 접착력이 높은 것 외에, 접착성 조성물의 경화 수축이 낮고, 얻어지는 접착층 및 접착 적층체의 내충격성이 우수하다. 또, 사용되는 기재나 경화 방법에 따라, 접착제 조성물의 점도나 B 로서 단관능 중합성 화합물과 다관능 화합물의 함유량을 용이하게 조정할 수 있다. 접착제 조성물 중의 B 로서 단관능 중합성 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 의 함유량은 25 ~ 60 질량% 인 경우 접착제 조성물의 점도를 조정하기 쉽고, 경화 수축이 억제하기 쉽기 때문에, 바람직하다. 나아가 B 로서 다관능 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 의 합계 함유량은 15 ~ 60 질량% 인 경우, 높은 내충격성을 유지하면서 접착력이 높기 때문에, 보다 바람직하다.

[0065] 제 12 실시형태에 관련된 도료 조성물 (이하, 도료라고도 칭한다) 에 있어서, 도료 조성물이 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 활성 에너지선 조성물 (E) 로부터 반입할 수 있고, 또 도료 조성물을 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 도료 조성물은, A 의 함유량을 합계로 5 ~ 60 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 5 ~ 65 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 10 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 도료제 조성물의 각종 기재에 대한 젖음성이 높고, 또 경화 후 도막의 내마모성이 높은 것 외에, 도료 조성물의 경화 수축이 낮고, 얻어지는 경화 도막의 표면에 요철이 발생하지 않고, 외관이 우수하다. 또, 사용되는 기재나 경화 방법에 따라, 도료 조성물의 점도나 B 로서 단관능 중합성 화합물과 다관능 화합물의 함유량을 용이하게 조정할 수 있다. 도료 조성물은 저점도로부터 고점도까지 점도값을 폭넓게 조정할 수 있는 관점에서, B 로서 단관능 중합성 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 의 함유량은 0 ~ 60 질량%, B 로서 올리고머 타입이나 폴리머 타입의 중합성 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 의 함유량은 5 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하다. 또한, B 로서 다관능 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 의 함유량은 15 ~ 85 질량% 인 경우, 경화 도막의 우수한 외관을 유지하면서 내마모성이 높기 때문에, 보다 바람직하다. 또한, 활성 에너지선으로서 UV 선과 EB 선의 2 단계 조사는, 경화 도막 중에 모노머가 잔존하는 일이 없고, 경화 도막의 외관이 경시적으로 변화 (열화) 하지 않는다. 특히, A 의 고리형 치환기에 불포화 결합을 갖는 경우, UV 선과 EB 선에 의해, A 의 (메트)아크릴레이트기와 고리형 치환기의 불포화 결합을 단계적으로 광경화 반응시킬 수 있어, 얻어지는 경화 도막의 내마모성이 보다 향상된다.

[0066] 제 13 실시형태에 관련된 봉지제 조성물에 있어서, 봉지제 조성물이 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 활성 에너지선 조성물 (E) 로부터 반입할 수 있고, 또 봉지제 조성물을 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 봉지제 조성물은, A 의 함유량을 합계로 5 ~ 60 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 0 ~ 70 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 10 ~ 70 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 봉지제 조성물의 경화 수축이 낮고, 얻어지는 봉지제의 내 히트시일성 (내 히트 사이클성) 이 우수하다. 또, b1 및/또는 b2 를 함유함으로써, 목적에 따라 봉지제 조성물의 점도와 경화 방법이나 경화성을 조정하기 쉬워져, 경화시켜 얻는 봉지제의 봉지 효과가 높고, 내 습열 황변성과 내 부식성이 좋아, 바람직하다. 특히 올리고머 타입 또는 폴리머 타입의 다관능성 화합물 (b1 과 b2 의 합계) 을 2 ~ 45 질량% 함유하는 경우, 활성 에너지선 경화 후의 봉지제의 흡수율이 낮고, 내 아웃 가스성이 높아, 보다 바람직하다.

[0067] 제 14 실시형태에 관련된 손발톱 화장료에 있어서, 손발톱 화장료가 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 활성 에너지선 조성물 (E) 로부터 반입할 수 있고, 또 손발톱 화장료를 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 손발톱 화장료는, A 의 함유량을 합계로 1 ~ 30 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 10 ~ 65 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 5 ~ 70 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 손발톱 화장료의 경화 수축이 낮고, 얻어지는 경화막의 밀착성과 표면 경도가 우수하다. 또, b1 및/또는 b2 를 함유함으로써, 목적에 따라 손발톱 화장료의 점도와 경화 방법이나 경화성을 조정하기 쉬워지고, 얻어지는 손발톱 화장료 경화막의 표면 광택성이 높아, 보다 바람직하다.

[0068] 제 15 실시형태에 관련된 가식 코트제에 있어서, 가식 코트제가 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 활성 에너지선 조성물 (E) 로부터 반입할 수 있고, 또 가식 코트제를 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 가식 코트제는, A 의 함유량을 합계로 1 ~ 50 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 10 ~ 60 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 15 ~ 70 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 가식 코트제의 경화 수축이 낮고, 얻어지는 가식 코트막의 신장률과 내절곡성이 우수하다. 또, b1 및/또는 b2 의 함유량을 적절히 조정함으로써, 얻어지는 가식 코트막의 내택성과 연필 경도를 높일 수 있다. 또한, 활성 에너지선 경화 후 및/또는 경화막을 연신 등의 가식 성형 후, 가열 처리에 의한 잔존 모노머의 열중합, 특히 A 의 고리형 치환기에 불포화 결합을 갖는 경우, 그 불포화 결합의 열중합에 의한 가식 코트막 가교율이 높아져, 코트막의 내흠집성과 내자외선 차단제성이 보다 향상된다.

[0069] 제 16 실시형태에 관련된 치과 재료에 있어서, 치과 재료가 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 은, A 와 B 를 함유하는 활성 에너지선 조성물 (E) 로부터 반입할 수 있고, 또 치과 재료를 조제할 때에 직접 첨가할 수 있다. 치과 재료는, A 의 함유량을 합계로 0.5 ~ 50 질량%, B 로서 b1 의 함유량을 합계로 5 ~ 70 질량%, B 로서 b2 의 함유량을 합계로 10 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하다. A 는 아미드기와 고리형 치환기를 함유함으로써, 치과 재료의 경화 수축성이 낮고, 얻어지는 치과 재료 경화물의 표면 평활성과 접착 강도가 우수하다. 또, b1 및/또는 b2 의 함유량을 적절히 조정함으로써, 치과 재료의 용해성이나 분산성, 경화성과 경화물의 경도를 높일 수 있다. 또한, 활성 에너지선 경화 후, 가열 처리에 의한 잔존 모노머의

열중합, 특히 A 의 고리형 치환기에 불포화 결합을 갖는 경우, 그 불포화 결합의 열중합에 의한 치과 재료 경화물의 접착 강도를 보다 높일 수 있다.

[0070] 본 발명의 제 1 ~ 제 7 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 에는, 필요에 따라, 전술한 것 이외의 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제로는, 열중합 금지제, 산화 방지제, 자외선 증감제, 방부제, 인산에스테르계 및 그 밖의 난연제, 계면 활성제, 대전 방지제, 안료, 염료 등의 착색제, 향료, 소포제, 충전제, 실란 커플링제, 표면 장력 조정제, 가소제, 표면 윤활제, 레벨링제, 연화제, 유기 필러, 무기 필러, 실리카 입자 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 첨가제의 함유량은, E 의 각종 성형품이 발현하는 특성에 악영향을 주지 않는 정도이면 특별히 한정되지 않지만, E 의 전체 중량에 대해 5 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 제 8 ~ 제 16 실시형태에 관련된 각종 조성물에는, 필요에 따라, 전술한 것 이외의 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 첨가제로는, 열중합 금지제, 산화 방지제, 자외선 증감제, 방부제, 인산에스테르계 및 그 밖의 난연제, 계면 활성제, 대전 방지제, 안료, 염료 등의 착색제, 향료, 소포제, 충전제, 실란 커플링제, 표면 장력 조정제, 가소제, 표면 윤활제, 레벨링제, 연화제, 유기 필러, 무기 필러, 실리카 입자 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 첨가제의 함유량은, 각종 조성물로부터 얻는 각종 성형품이 발현하는 특성에 악영향을 주지 않는 정도이면 특별히 한정되지 않지만, 조성물의 전체 질량에 대해 30 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또, 필요에 따라, 물, 유기 용제 및 그들의 혼합물을 용매나 희석제로서 사용할 수 있다. 이와 같은 용매의 함유량은, 각종 조성물로부터 얻는 각종 성형품이 발현하는 특성에 악영향을 주지 않는 정도이면 특별히 한정되지 않지만, 조성물의 전체 중량에 대해 95 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0072] 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 은, 중합 개시제를 추가로 함유해도 된다. 이 경우, E 는, 활성 에너지선 조사에 의한 경화성이 보다 향상되고, 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성의 잉크 조성물, 이차원 또는 삼차원 조형용 조성물, 점착제 조성물, 접착제 조성물, 도료 조성물, 봉지제 조성물, 손발톱 화장료, 가식 코트제, 치과 재료, 내수성 도료 조성물, 차량용 코팅제, 옥내 및/또는 옥외 건재용 코팅제 등으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0073] 본 명세서에 있어서, 활성 에너지선으로는, 활성종을 발생하는 화합물 (광중합 개시제) 을 분해하여 활성종을 발생시킬 수 있는 에너지선이라고 정의된다. 이와 같은 활성 에너지선으로는, 예를 들어, 가시광선, 자외선, 적외선, α 선, β 선, γ 선, X 선, 전자선 (EB) 등을 들 수 있다. 활성 에너지선으로서 전자선을 사용하는 경우, 광중합 개시제를 사용하지 않아도 된다. 한편, 자외선이나 가시광선 등을 사용하는 경우, 광중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 활성 에너지선의 조사는, 질소 가스나 탄산 가스 등의 불활성 가스 분위기하 또는 산소 농도를 저하시킨 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 각 실시형태에 관련된 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 및 E 를 함유하는 각종 용도에 사용하는 경화성 조성물은, (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 을 갖기 때문에 경화성이 좋고, 통상적인 공기 분위기하에서도 충분히 경화시킬 수 있다. 활성 에너지선의 조사 온도는, 바람직하게는 10 ℃ ~ 200 ℃ 이며, 조사 시간은, 바람직하게는 1 초 ~ 60 분이다.

[0074] 광중합 개시제로는, 활성 에너지선을 조사함으로써 라디칼을 생성하는 물질 (즉, 광 라디칼 중합 개시제) 이면 된다. 예를 들어, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 아니솔메틸에테르 등의 벤조인류, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐(2-하이드록시-2-프로필)케톤, α-하이드록시-α,α'-디메틸아세토페논, 메톡시아세토페논, 2,2'-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-하이드록시-2-시클로헥실아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 4-페녹시디클로로아세토페논, 4-t-부틸-디클로로아세토페논 등의 아세토페논류, 2-하이드록시-2-메틸프로피오페논, 2-하이드록시-4'-이소프로필-2-메틸프로피오페논 등의 프로피오페논류, 벤조페논, 메틸벤조페논, p-클로르벤조페논, p-디메틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류, 티오크산톤, 2-클로르티오크산톤, 2-에틸티오크산톤, 2-이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 도데실티오크산톤 등의 티오크산톤류, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-2,4-디-n-부톡시페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸페닐포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드류, 벤질, 디벤조수베론, α-아실옥심에스테르 등을 들 수 있다. 또, 시판품으로는 IGM Resins B. V. 사 제조, 상품명 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 등, UCB

사 제조, 상품명 유베크릴 P36 등을 사용할 수 있다. 이들 광중합 개시제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0075] 광중합 개시제의 함유량은, 본 발명의 각 실시형태에 관련된 각종 경화성 조성물의 전체 질량에 대해, 통상 0.1 ~ 30 질량% 이며, 0.5 ~ 20 질량% 인 것이 바람직하고, 0.5 ~ 3 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 광중합 개시제의 종류와 활성 에너지선의 종류나, 조도 등에 따라 달라지지만, 그 함유량이 0.1 질량% 미만이면 충분한 경화성이 얻어지지 않고, 30 질량% 를 넘으면 경화물의 강도 등의 성능이 저하되는 경우가 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 분자 내에 광중합 개시 기능의 관능기와 에틸렌성 불포화기를 동시에 갖는 화합물을 중합성 광중합 개시제로서 사용할 수 있다. 거기에 함유되는 에틸렌성 불포화기의 수에 따라, 단관능 중합성 광중합 개시제 또는 다관능 중합성 광중합 개시제로 한다. 중합성 광중합 개시제를 함유하는 경우, 단독 사용해도 시판품의 광중합 개시제를 병용해도 된다.

[0076] 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 은, 비중합성 올리고머 및/또는 비중합성 폴리머를 추가로 함유해도 된다. 본 명세서에 있어서, 분자 내에 에틸렌성 불포화기를 갖지 않고, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 1,000 이상, 10,000 미만인 것을 비중합성 올리고머로, Mw 가 10,000 이상인 것을 비중합성 폴리머로 분류한다. 비중합성 올리고머 및 비중합성 폴리머로는, 열가소성 수지, 로진계 수지 또는 그들의 혼합물 등을 들 수 있다. 열가소성 수지로는, (메트)아크릴 수지, 고리형 폴리올레핀 수지, 셀룰로오스 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리술폰산 수지, ABS 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지를 들 수 있다. 또, 로진계 수지는 검 로진 등의 천연 로진과, 천연 로진을 변성하여 얻는 수소 첨가 로진, 불균화 로진, 로진 변성 페놀 수지, 말레산 변성 로진 수지, 말레화 로진, 에스테르화 검 등의 변성 로진 수지를 들 수 있다. 이들 비중합성 올리고머 및/또는 비중합성 폴리머는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0077] 비중합성 올리고머와 비중합성 폴리머의 합계 함유량은, 본 발명의 각 실시형태에 관련된 각종 경화성 조성물의 전체 질량에 대해, 통상 0.1 ~ 20 질량% 이며, 0.5 ~ 15 질량% 인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 질량% 인 것이 보다 바람직하다. 비중합성 올리고머와 비중합성 폴리머를 함유함으로써, 활성 에너지선 경화성 조성물 (E) 및 그것을 함유하는 각 용도에 사용하는 경화성 조성물의 경화 수축률 저감, 점도 조정, 기재에 대한 젖음성 향상과 밀착성 향상, 얻어지는 경화막이나 경화물의 표면 경도, 인장 강도, 내수성, 내열성, 내충격성 내구성, 내마모성 등의 개선 효과가 인정되는 경우가 있고, 목적에 따라 바람직하게 사용할 수 있다.

[0078] 실시예

[0079] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예에 기재하는 각 구성 성분의 약칭은 이하와 같다. 또, 이하에 있어서「부」및「%」는 특기하지 않는 한 모두 질량 기준이다.

[0080] (1) (메트)아크릴레이트 (A)

[0081] 실시예에 사용되는 (메트)아크릴레이트 (A-1) ~ (A-15) 를 표 1 에 나타낸다.

[0082] (2) 중합성 화합물 (B)

[0083] <탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1)>

[0084] b1-1 : 디메틸아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」,「DMAA」)

[0085] b1-2 : 디에틸아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」,「DEAA」)

[0086] b1-3 : 이소프로필아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」,「NIPAM」)

[0087] b1-4 : N-(2-하이드록시에틸)아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」,「HEAA」)

[0088] b1-5 : N-[3-(디메틸아미노)]프로필아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」,「DMAPAA」)

[0089] b1-6 : 다이아세톤아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」)

[0090] b1-7 : 2-에틸헥실아크릴레이트

[0091] b1-8 : 2-(2-에톡시에톡시)에틸아크릴레이트

[0092] b1-9 : 4-하이드록시부틸아크릴레이트

[0093] b1-10 : 펜타에리트리톨트리아크릴레이트

[0094] b1-11 : 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

[0095] b1-12 : 1,6-헥산디올디아크릴레이트

[0096] b1-13 : 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트

[0097] <탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2)>

[0098] b2-1 : N-시클로헥실아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」)

[0099] b2-2 : N-아크릴로일모르폴린 (등록상표「Kohshylmer」,「ACMO」)

[0100] b2-3 : N-페닐아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」)

[0101] b2-4 : 도파민아크릴아미드 (등록상표「Kohshylmer」)

[0102] b2-5 : 3-아크릴아미드페닐보론산 (등록상표「Kohshylmer」)

[0103] b2-6 : tert-부틸시클로헥실아크릴레이트 (등록상표「Kohshylmer」)

[0104] b2-7 : 이소보르닐아크릴레이트

[0105] b2-8 : 테트라하이드로푸르푸릴아크릴레이트

[0106] b2-9 : 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트

[0107] b2-10 : UV-3000B : 2 관능 우레탄아크릴레이트 (자광, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조)

[0108] b2-11 : UV-6640B : 2 관능 우레탄아크릴레이트 (자광, 미츠비시 케미컬 주식회사 제조)

[0109] b2-12 : Quick Cure7100 : UV 경화성 우레탄 올리고머 (등록상표「Quick Cure」, KJ 케미컬즈사 제조)

[0110] b2-13 : Quick Cure8100 : UV 경화성 우레탄 올리고머 (등록상표「Quick Cure」, KJ 케미컬즈사 제조)

[0111] <중합성 화합물 (b3) (상기 A, b1 및 b2 를 제외한다)>

[0112] b3-1 : 메타크릴산글리시딜

[0113] b3-2 : 2-비닐-2-옥사졸린

[0114] b3-3 : 아크릴로니트릴

[0115] b3-4 : 아크릴산

[0116] (3) 광중합 개시제 (C)

[0117] C-1 : Omnirad 184 (광중합 개시제, IGM Resins B. V. 사 제조)

[0118] C-2 : Omnirad 1173 (광중합 개시제, IGM Resins B. V. 사 제조)

[0119] C-3 : Omnirad TPO (광중합 개시제, IGM Resins B. V. 사 제조)

[0120] (4) 기타

[0121] D-1 : 수소 첨가 로진 (비중합성 폴리머, 택키파이어 KE-359, 아라카와 화학공업 제조)

[0122] D-2 : 아크릴 수지 (비중합성 폴리머, VS-1057, 세이코 PMC 사 제조)

[0123] D-3 : 블렘머 (비중합성 올리고머, PME-4000, 니치유사 제조)

[0124] D-4 : BYK-331 (레벨링제, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산, BYK Chemie 사 제조)

[0125] D-5 : 안료 분산액 (NX-061 그린, 다이니치세이카공업 주식회사 제조)

[0126] D-6 : 헥사메틸렌디이소시아네이트

[0127] D-7 : 무기계 필러 (산화티탄)

[0128] (5) 기재

[0129] PP : 폴리프로필렌판 및 필름

[0130] PC : 폴리카보네이트판 및 필름

[0131] PMMA : 폴리메틸메타크릴레이트판 및 필름

[0132] PET : 접착 용이 폴리에틸렌테레프탈레이트판 및 필름

[0133] ABS : 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 합성 수지판

[0134] SPCC : 냉간 압연 강판

[0135] SUS : 스테인리스판

[0136] Al : 알루미늄판

[0137] Cu : 구리판

[0138] PO : 폴리올레핀 시트

[0139] PVC : 폴리염화비닐판

[0140] HDF : 목질판 (고밀도 섬유판)

[0141] ＜활성 에너지선 경화성 조성물의 조제와 평가＞

[0142] 실시예 1 ~ 16 및 비교예 1 ~ 4

[0143] 본 실시형태에 사용하는 (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B) (사슬형 치환기를 갖는 b1 과 고리형 치환기를 갖는 b2), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 2 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 경화성 조성물을 조제하였다. 얻어진 경화성 조성물의 투명성 (상용성), 경화성, 내경화 수축성을 하기 방법에 의해 평가하고, 결과를 표 2 에 나타낸다. 또, 각 실시예와 비교예에서 얻어진 경화물의 내수성을 하기 방법에 의해 평가하고, 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0144] ＜경화성 조성물의 투명성 (상용성) 평가＞

[0145] 각 실시예와 비교예에서 조제한 활성 에너지선 경화성 조성물의 상태를 육안으로 관찰하고, 투명성 (상용성) 을 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0146] ◎ : 투명성이 높고, 탁함이나 분리가 전혀 확인되지 않는다.

[0147] ○ : 투명성은 높지만, 탁함이 약간 보인다.

[0148] △ : 상분리는 되어 있지 않지만, 탁함이 있다.

[0149] × : 탁함이나 상분리가 있다.

[0150] ＜경화성 (365 ㎚, 385 ㎚ 와 405 ㎚) 평가＞

[0151] 각 실시예와 비교예에서 조제한 활성 에너지선 경화성 조성물을 두께 100 ㎛ 의 PET 필름 (「코스모샤인 A-4100」토요보 제조) 접착 용이 처리면 상에 바코터를 사용하고, 막두께가 20 ㎛ 가 되도록 도포한 후, 자외선을 조사하여 도막을 경화시키고, 경화물에 접촉했을 때의 택이 없어지는 적산 광량을 구하고, 경화성을 4 단계로 나누어 평가하였다. 또한, 자외선 조사용 램프는 하기 1) ~ 3) 의 3 종류를 사용하였다. 또, 택이 없어지기 (완전 경화) 까지 필요한 적산 광량이 낮을수록, 경화성이 높다.

[0152] 1) UVLED 램프 : 파장 365 ㎚, 출력 100 ㎽/㎠

[0153] 2) UVLED 램프 : 파장 385 ㎚, 출력 100 ㎽/㎠

[0154] 3) UVLED 램프 : 파장 405 ㎚, 출력 100 ㎽/㎠

[0155] ◎ : 적산 광량 200 ㎽/㎠ 미만에서 택이 소실

[0156] ○ : 적산 광량 200 ㎽/㎠ 이상, 500 ㎽/㎠ 미만에서 택이 소실

[0157] △ : 적산 광량 500 ㎽/㎠ 이상, 1000 ㎽/㎠ 미만에서 택이 소실

[0158] × : 적산 광량 1000 mJ/㎠ 이상에서 택이 소실 (택이 소실되지 않는 경우를 포함한다)

[0159] <내경화 수축성 평가>

[0160] 유리판 (세로 50 ㎜ × 가로 50 ㎜ × 두께 5 ㎜) 상에 실리콘 제의 스페이서 (세로 30 ㎜ × 가로 15 ㎜ × 두께 1 ㎜) 를 세트하고, 스페이서의 내부에 각 실시예와 비교예에서 조제한 활성 에너지선 경화성 조성물을 흘려 넣고, 자외선 조사 (장치 : 아이그래픽스 제조 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 : 700 ㎽/㎠, 적산 광량 : 1000 mJ/㎠) 로 경화시켜, 경화 시트를 제작하였다.

[0161] 경화 수축률은 JIS K5600 2-4 에 따라서, 하기 계산식 (1) 에 나타내는 바와 같이 활성 에너지선 경화성 조성물의 경화 전후의 밀도 변화에 의해 구하였다. 경화성 조성물의 경화 전후의 밀도에 관해서는, 전자 비중계 (알파미라지 주식회사 제조의 MDS-300) 에 의해, JIS K 7112 에 따라서 측정하였다. 상기 제작한 경화 시트의 밀도는 경화성 조성물의 경화 후의 밀도로 하고, 경화 수축률로부터 이하의 평가를 실시하였다.

[0162] (경화 수축률) = (Ds-Dl)/Dl×100 · · · 계산식 (1)

[0163] (식 중, Ds 는 경화성 조성물의 경화 후의 밀도이며, Dl 은 경화성 조성물의 경화 전의 밀도이다.)

[0164] ◎ : 경화 수축률은 3 % 이하이다.

[0165] ○ : 경화 수축률은 3 % 를 초과하지만, 5 % 이하이다.

[0166] △ : 경화 수축률은 5 % 를 초과하지만, 8 % 이하이다.

[0167] × : 경화 수축률은 8 % 를 초과한다.

[0168] <경화물의 내수성 평가>

[0169] 상기 내경화 수축성 평가와 마찬가지로 경화 시트를 제작하고, 얻어진 시트를 가로세로 3 ㎝ 로 잘라내고, 60 ℃ 의 진공하에서 24 시간 건조시켜, 건조 시트로서 정확하게 칭량하고, 경화물의 건조 상태의 중량으로 하였다. 건조 시트를 30 ℃ 의 탈이온수 중에 침지하고, 24 시간과 48 시간 시간 경과한 후, 탈이온수로부터 꺼낸 직후의 중량을 칭량하고, 시트가 포화 흡수 상태에 이른 것을 확인하고, 경화물의 포화 흡수 상태의 중량으로 하였다. 포화 흡수율을 하기 식에 따라서 산출하고, 경화물의 내수성을 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가를 실시하였다.

[0170] 포화 흡수율 (%) = (포화 흡수 상태의 중량 - 건조 상태의 중량)/건조 상태의 중량 × 100 %

[0171] ◎ : 포화 흡수율은 8 % 이하이다.

[0172] ○ : 포화 흡수율은 8 % 를 초과하지만, 10 % 이하이다.

[0173] △ : 포화 흡수율은 10 % 를 초과하지만, 20 % 이하이다.

[0174] × : 포화 흡수율은 20 % 를 초과한다.

[0175] 표 2 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 각 실시예의 활성 에너지선 경화성 조성물은 분자 내에 아미드기와 고리형 치환기를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 탄소수 1 ~ 36 의 사슬형 치환기를 함유하는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 탄소수 3 ~ 20 의 고리형 치환기를 함유하는 중합성 화합물 (b2) 을 가짐으로써, 양호한 투명성 (상용성) 을 가짐과 함께, 365 ㎚, 385 ㎚ 와 405 ㎚ 어느 광선에 대한 경화성이 높고, 경화시의 경화 수축률이 낮았다. 또, 얻어지는 경화물이 우수한 내수성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 1 ~ 4 에 있어서, (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) (b1 및/또는 b2) 를 동시에 함유하지 않음으로써, 경화성 조성물의 투명성, 경화성과 내경화 수축성을 모두 만족할 수 있는 것이 없었다. 또 비교예의 경화물의 내수성이 열등하였다. 이와 같은 실시예와 비교예의 상이한 물성은, 전술한 바와 같이, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물에 함유하는 A 와 B 의 상호 작용에 의한 것이라고 생각된다.

[0176] <활성 에너지선 경화성 잉크 조성물의 조제와 평가>

[0177] 실시예 17 ~ 22 및 비교예 5 ~ 8

[0178] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 3 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 잉크

조성물을 조제하였다. 조제한 잉크 조성물을 사용하여, 하기 방법에 의해 점도 측정을 실시하고, 또 안료 분산액을 함유하는 경우의 안료 분산성 평가를 실시하였다. 잉크 조성물의 활성 에너지선 경화성과 얻어진 경화막의 표면 건조성을 평가하고, 나아가 잉크젯 인쇄를 실시하고, 인쇄 적성으로서 잉크 토출 안정성과 인쇄물의 선명도의 평가를 실시하였다. 이들 평가의 결과를 표 3 에 정리하여 나타냈다. 또한, 실시예 18 은, 자외선 대신에 전자선 (EB) 을 조사하여 경화시키는 예이다. EB 조사 장치로서, 닛신하이볼테이지 주식회사 제조의 큐어트론 EBC-200-AA3 을 사용하였다 (가속 전압 : 200 kV, 조사선량 20 kGy).

[0179] <점도 측정과 평가>

[0180] 잉크 조성물의 점도를 JIS K 5600-2-3 에 준하여, 콘 플레이트형 점도계 (토키 산업 (주) 사 제조 RE550 형 점도계) 에 의해 측정하였다. 잉크젯식 인쇄용의 잉크 조성물로서, 점도는 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0181] ◎ : 5 이상, 100 mPa·s 미만

[0182] ○ : 100 이상, 500 mPa·s 미만

[0183] △ : 500 이상, 2000 mPa·s 미만

[0184] × : 2000 mPa·s 이상

[0185] <안료 분산성 평가>

[0186] 조제한 잉크 조성물을 사용하여, 조제 직후 및 실온에서 2 개월 정치 후의 안료의 응집이나 침전 상태를 육안으로 관찰하고, 안료 분산성은 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0187] ◎ : 조제 직후에도 2 개월 정치 후에도, 안료의 응집이나 침전은 전혀 확인되지 않았다.

[0188] ○ : 조제 직후에는 전혀 확인되지 않았지만, 2 개월 정치 후, 약간 안료의 침전이 확인되었다.

[0189] △ : 조제 직후에는 약간, 2 개월 정치 후에는 안료의 응집이나 침전이 명료하게 확인되었다.

[0190] × : 조제 직후에도 안료의 응집이나 침전이 명료하게 확인되었다.

[0191] 활성 에너지선 조사에 의한 인쇄물의 제작 방법

[0192] 얻어진 잉크 조성물을 두께 100 ㎛ 의 PET 필름에 바코터 (RDS12) 로 도포하고 (건조 후 막두께 10 ㎛), 자외선 조사 (아이그래픽스 (주) 사 제조 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 M04-L41) 에 의해 경화시켜, 인쇄물을 제작하였다.

[0193] <잉크 조성물의 경화성 평가>

[0194] 상기 방법으로 인쇄물을 제작할 때, 잉크 조성물이 완전 경화 (끈적거리지 않는 상태) 될 때까지의 적산 광량을 측정하고, 경화성을 평가하였다.

[0195] ◎ : 1000 mJ/㎠ 미만에서 완전 경화

[0196] ○ : 1000 이상, 2000 mJ/㎠ 미만에서 완전 경화

[0197] △ : 2000 이상, 5000 mJ/㎠ 미만에서 완전 경화

[0198] × : 완전 경화까지 5000 mJ/㎠ 이상이 필요

[0199] <표면 건조성 평가>

[0200] 상기 방법으로 제작한 인쇄물을, 실온 23 ℃, 상대습도 50 % 의 환경에 5 분간 정치하고, 인쇄면에 상질지를 겹치고, 하중 1 kg/㎠ 의 부하를 1 분간 가하고, 종이에 대한 잉크의 전사 정도를 평가하였다.

[0201] ◎ : 잉크가 건조되어, 종이에 대한 전사가 전혀 없었다.

[0202] ○ : 잉크가 건조되고, 종이에 대한 전사가 약간 있었다.

[0203] △ : 잉크가 거의 건조되고, 종이에 대한 전사가 있었다.

[0204] × : 잉크가 대부분 건조되지 않고, 종이에 대한 전사가 많았다.

[0205] <잉크젯 인쇄와 인쇄 적성 평가>

[0206] 조제한 잉크 조성물을 시판 잉크젯 프린터 (후지 필름사 제조 LuxelJet UV350GTW) 에 충전하고, 코트지를 사용하여, 솔리드 화상을 인쇄하고, 잉크의 인쇄 적정을 이하의 방법으로 평가하였다.

[0207] <토출 안정성 평가>

[0208] 잉크젯 인쇄로 얻어진 인쇄물의 인쇄 상태를 육안으로 평가하였다.

[0209] ◎ : 노즐 빠짐 없이, 양호하게 인쇄되어 있다.

[0210] ○ : 약간 노즐 빠짐이 있다.

[0211] △ : 넓은 범위에서 노즐 빠짐이 있다.

[0212] × : 불토출이 있다.

[0213] <선명도 평가>

[0214] 안료를 배합한 잉크 조성물로부터 얻어진 잉크젯 인쇄의 인쇄물의 화상 선명도를 육안으로 관찰하였다.

[0215] ◎ : 잉크 번짐이 전혀 보이지 않고, 화상이 선명하였다.

[0216] ○ : 잉크 번짐이 거의 없고, 화상이 양호하였다.

[0217] △ : 잉크 번짐이 약간 보였다.

[0218] × : 잉크 번짐이 현저하게 보였다.

[0219] 본 발명의 활성 에너지선 경화성 잉크 조성물은, 잉크젯 인쇄나 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 플렉소 인쇄 등 다양한 인쇄 방법에 따라 점도를 임의로 조정할 수 있다. 표 3 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 잉크젯 인쇄용의 잉크 조성물로서 점도를 낮게 조제할 수 있고, 또 안료가 배합되었을 경우, 높은 안료 분산성을 갖는다.
이와 같은 결과가 얻어지는 이유는, 실시예에 함유하는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 의 상용성이 매우 좋고, 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 과 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 이 저점도로부터 고점도까지 품종이 많아, 안료 분산제 등 다른 성분과 조합하기 쉽기 때문이다. 또, A 와 b1 및/또는 b2 의 조합에 의해, 실시예의 잉크 조성물은 높은 경화성을 갖고, 얻어지는 경화막의 표면 건조성이 좋고, 잉크젯 잉크 조성물로서의 인쇄 적성인 인쇄물의 선명성이 양호하였다. 한편, 비교예의 잉크 조성물은, 모두 점도, 안료 분산성, 경화성, 표면 건조성과 잉크젯 인쇄 적성을 만족시킬 수 없었다.

[0220] <활성 에너지선 경화성 삼차원 조형용 잉크 조성물의 조제와 평가>

[0221] 실시예 23 ~ 29 와 비교예 9, 10

[0222] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 4 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 삼차원 조형용 잉크 조성물을 조제하였다. 삼차원 조형용 잉크 조성물을 사용하여, 하기 방법으로 삼차원 조형물을 제작하고, 얻어진 경화물의 강도, 내열성과 조형 정밀도를 평가하여, 평가 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0223] <강도 평가>

[0224] 수평으로 설치한 유리판 상에 두께 75 ㎛ 의 중박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7001) 을 밀착시켜, 두께 1 ㎜, 내부가 JIS K 6251에 준거한 2 호 덤벨형으로 타발한 스페이서를 설치하고, 스페이서의 내측에 각 실시예와 비교예에서 얻어진 삼차원 조형용 잉크 조성물을 각각 충전한 후, 추가로 그 위에 두께 50 ㎛ 의 경박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7002) 을 겹치고, 자외선을 양면에서 조사 (장치 : 아이그래픽스 제조, 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 200 ㎽/㎠, 적산 광량 1000 mJ/㎠) 하고, 삼차원 조형용 잉크 조성물을 경화시켰다.
그 후, 양측의 박리 PET 필름을 제거하여, 실시예용의 경화물 및 비교예용의 경화물의 시험편을 얻었다. JIS K 7161 에 따라서, 탁상형 정밀 만능 시험기 (주식회사 시마즈 제작소 제조 오토그래프 AGS-X) 를 사용하고, 25 ℃ 의 온도 환경하에서, 인장 속도 10 ㎜/분, 척간 거리 50 ㎜ 의 조건에서 인장 강도를 측정하고, 이하에 나타내는 기준에 의해 강도의 평가를 실시하였다.

[0225] ◎ : 인장 강도 40 ㎫ 이상

[0226] ○ : 인장 강도 30 ㎫ 이상 40 ㎫ 미만

[0227] △ : 인장 강도 20 ㎫ 이상 30 ㎫ 미만

[0228] × : 인장 강도 20 ㎫ 미만

[0229] <내열성 평가>

[0230] 상기 인장 시험용의 시험편과 마찬가지로 경화물을 제작하고, 시차 주사 열량계 (주식회사 시마즈 제작소 제조의 DSC-60 plus) 에 의해 경화물의 유리 전이 온도 (Tg) 를 측정하였다. 경화물의 유리 전이 온도 (Tg) 의 측정치로부터 내열성에 대해, 이하의 평가를 실시하였다.

[0231] ○ : 경화물 Tg 80 ℃ 이상

[0232] △ : 경화물 Tg 40 ℃ 이상 80 ℃ 미만

[0233] × : 경화물 Tg 40 ℃ 미만

[0234] <내충격성 평가>

[0235] 수평으로 설치한 유리판 상에 두께 75 ㎛ 의 중박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7001) 을 밀착시켜, 두께 4 ㎜, 내부가 10 × 80 ㎜ 의 스페이서를 설치하고, 스페이서의 내측에 4 ㎜ 뚜께분의 각 실시예와 비교예에서 얻어진 삼차원 조형용 잉크 조성물을 각각 충전한 후, 추가로 그 위에 두께 50 ㎛ 의 경박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7002) 을 겹치고, 자외선을 양측으로부터 조사 (장치 : 아이그래픽스 제조, 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 200 ㎽/㎠, 적산 광량 1,000 mJ/㎠) 하여, 잉크 조성물을 경화시켰다. 그 후, 양측의 박리 PET 필름을 제거하고, 나아가 자외선을 소정의 적산 광량으로 조사하고 (장치 : 주식회사 아이테크 시스템 제조, 탁상 배치식 UV-LED 경화 장치 MUVBA - 0.3 × 0.3 × 0.5, 파장 405 ㎚, 조도 (UV-V) 50 ㎽/㎠, 적산 광량 5,000 mJ/㎠), 포스트 큐어를 실시하여, 완전하게 경화시켰다. 그 후, 얻어진 경화물을 시험편으로서 사용하여, JIS K-7110 에 준해 아이조드 충격 강도 (노치 있음) 를 측정하고, 내충격성에 대해, 이하의 평가를 실시하였다. 또한, 주식회사 야스다 정밀 기계 제작소 제조의 아이조트·샤르피 충격 시험기「형식 No. 195-R」를 사용하였다. 또한, 충격 강도가 높을수록, 내충격성이 높다.

[0236] ◎ : 40 J/m 이상

[0237] ○ : 30 J/m 이상 40 J/m 미만

[0238] △ : 20 J/m 이상 30 J/m 미만

[0239] × : 20 J/m 미만

[0240] <내수성 평가>

[0241] 두께 10 ㎜, 내부가 10 ㎝ × 1 ㎝ 의 스페이서를 사용하여, 상기 강도 평가와 시험편 제작과 마찬가지로, 길이 10 ㎝ × 폭 1 ㎝ × 두께 1 ㎜ 의 내수성 평가용 경화물 시험편을 제작하였다. 얻어진 시험편의 조형 직후의 중량을 측정한 후, 100 ml 의 물이 들어간 비커에 침지하고, 1 일 후에 침지 후의 중량을 측정하였다. 침지 전의 중량과 침지 후의 중량을 하기 식에 대입하여 흡수율을 측정하고, 이하에 나타내는 기준에 의해 내수성의 평가를 실시하였다. 또한, 흡수율이 낮을수록, 내수성이 높다.

[0242] ◎ : 흡수율이 2 % 미만

[0243] ○ : 흡수율이 2 % 이상, 2.5 % 미만

[0244] △ : 흡수율이 2.5 % 이상, 3 % 미만

[0245] × : 흡수율이 3 % 이상

[0246] <조형 정밀도 평가>

[0247] 수평으로 설치한 유리판 상에 두께 75 ㎛ 의 중박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7001) 을 밀착시켜, 두께 10 ㎜, 내부가 10 × 10 ㎜ 의 스페이서를 설치하고, 스페이서의 내측에 1 ㎜ 두께분의 각 실시예와 비교예에서 얻어진 삼차원 조형용 잉크 조성물을 각각 충전한 후, 60 ℃ 에서 30 초간 보온함으로써 표면을 평활하게 한 후, 자외선을 조사 (장치 : 아이그래픽스 제조, 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX,

메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 200 ㎽/㎠) 하여, 삼차원 조형용 잉크 조성물을 경화시켰다. 그 후, 삼차원 조형용 잉크 조성물을 각각 1 ㎜ 두께로 충전, 경화를 합계 10 회 반복하여, 10 × 10 × 10 ㎜ 의 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물의 높이에 대해 측정하였다. 또, 얻어진 경화물의 측면을 육안 관찰하였다. 이들 결과를 조합하여, 이하의 기준에 의해 조형 정밀도를 평가하였다.

[0248] ◎ : 높이 10 ㎜ ± 0.1 ㎜ 미만, 또한, 측면에 요철이 없다.

[0249] ○ : 높이 10 ㎜ ± 0.1 ㎜ 이상 ± 0.2 ㎜ 미만, 또는, 측면에 미소한 요철이 있다.

[0250] △ : 높이 10 ㎜ ± 0.2 ㎜ 이상 ± 0.3 ㎜ 미만, 또는, 측면에 약간 요철이 있다.

[0251] × : 높이 10 ㎜ ± 0.3 ㎜ 이상, 또는, 측면에 분명한 요철이 있다.

[0252] 표 4 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 삼차원 조형용 잉크 조성물이 우수한 내경화 수축성을 갖고, 그것을 사용함으로써 고조형 정밀도로 삼차원 광조형물을 얻을 수 있고, 또, 얻어진 조형물의 내열성과 내충격성이 매우 양호하고, (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 의 종류 및 함유량을 조정함으로써 충분한 강도와 내수성도 얻을 수 있었다. 이와 같은 양호한 특성을 갖는 조형물은, 비교예의 조성물로부터 얻어지지 않았다.

[0253] <점착제 조성물의 조제와 평가>

[0254] 실시예 30 ~ 35 와 비교예 11, 12

[0255] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 5 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 점착제 조성물을 조제하였다. 점착제 조성물을 사용하여, 하기 방법에 의해 점착층, 점착 시트를 제작하고, 점착제 조성물의 경화성, 각종 기재에 대한 밀착성 및, 얻어진 점착층의 투명성, 점착력, 내오염성 (리워크성), 내구성과 내황변성을 평가하여, 결과를 표 5 에 나타냈다. 또한, 실시예 30 과 33 은, 활성 에너지선 경화 후의 점착 시트를 80 ℃ 의 항온기에 넣고, 48 시간의 에이징에 의해 가교 반응을 완결시킨 후, 점착층의 각종 물성을 평가하였다.

[0256] <점착제의 경화성 평가>

[0257] 수평으로 설치한 유리판 상에 두께 75 ㎛ 의 중박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7001) 을 밀착시켜, 두께 1 ㎜, 내부가 60 ㎜ × 100 ㎜ 의 스페이서를 설치하고, 스페이서의 내측에 조제한 실시예, 비교예의 활성 에너지선 경화성 점착제 조성물을 충전한 후, 추가로 그 위에 두께 50 ㎛ 의 경박리 PET 필름 (토요보 주식회사 제조, 폴리에스테르 필름 E7002) 을 겹치고, 파장 385 ㎚, 출력 100 ㎽/㎠ 의 UVLED 램프에 의해 적산 광량이 3000 mJ/㎠ 가 되도록 조사를 실시하여, 점착제 조성물을 경화시켰다. 그 후, 양측의 박리 PET 필름을 제거하여 얻어진 경화물 (점착층) 에 접촉시켜 경화성을 3 단계로 나누어 평가하였다.

[0258] ○ : 형상을 유지할 수 있는 경화물이 얻어지고, 경화물에 접촉했을 때에 택은 보이지만, 액상의 미경화물의 부착이 없는 상태이다.

[0259] △ : 형상을 유지할 수 있는 경화물이 얻어지고, 경화물에 접촉했을 때에 택은 보이지만, 액상의 미경화물의 부착이 있는 상태이다.

[0260] × : 경화가 불충분하고, 형상을 유지할 수 있는 경화물이 얻어지지 않고, 액상의 잔류물의 부착이 다량으로 보이는 상태이다.

[0261] <점착제 시트 제작과 밀착성 평가>

[0262] 상기 동일하게 조제한 활성 에너지선 경화성 점착제 조성물을 판상의 각종 기재 (기판) 상에 도포하고, 경박리 세퍼레이터 (실리콘 코트 PET 필름) 로 기포를 혼입시키지 않도록 탁상형 롤식 라미네이터기 (Royal Sovereign 제조 RSL-382S) 를 사용하여, 점착층이 두께 5 ㎛ 가 되도록 첩합하고, 자외선을 조사 (장치 : 아이그래픽스 제조 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 : 700 ㎽/㎠, 적산 광량 : 5000 mJ/㎠) 하였다. 그 후, 경박리 세퍼레이터를 벗기고, 점착층과 기판으로 이루어지는 점착 시트를 얻었다. 얻어진 점착 시트를 사용하고, JIS K 5600 에 준거하여, 가로세로 1 ㎜ 의 눈을 100 개 작성하고, 셀로판 테이프를 첩부하겨, 단번에 벗겼을 때에 기판측에 점착층이 남은 눈의 수를 세고, 하기 기준에 의해 밀착성을 평가하였다.

[0263] ◎ : 100 개에서 박리 없음.

[0264] ○ : 95 ~ 99 개에서 박리 없음.

[0265] △ : 70 ~ 94 개에서 박리 없음.

[0266] × : 0 ~ 69 개에서 박리 없음.

[0267] <점착력 평가>

[0268] 온도 23 ℃, 상대습도 50 % 의 조건하, 상기 점착층을 필름상 또는 판상의 각종 기재에 전사하고, 무게 2 kg 의 압착 롤러를 사용하여 2 왕복함으로써 가압 첩부하고, 동 분위기하에서 30 분간 방치하였다. 그 후, 인장 시험기 (장치명 : 텐실론 RTA-100 ORIENTEC 사 제조) 를 사용하여, JIS Z 0237 에 준해 박리 속도 300 ㎜/분으로 180° 박리 강도 (N/25 ㎜) 를 측정하였다.

[0269] ◎ : 30 (N/25 ㎜) 이상

[0270] ○ : 15 (N/25 ㎜) 이상, 30 (N/25 ㎜) 미만

[0271] △ : 8 (N/25 ㎜) 이상, 15 (N/25 ㎜) 미만

[0272] × : 8 (N/25 ㎜) 미만

[0273] <점착층의 투명성 평가>

[0274] 헤이즈미터 (닛폰 전색 공업사 제조, NDH-2000) 를 사용하여, JIS K 7105 에 준거하여, 유리 기판의 전광선 투과율을 측정하였다. 온도 23 ℃, 상대습도 50 % 의 조건하, 유리 기판에 상기 점착층을 전사하고, 유리 기판과 점착층의 전광선 투과율을 측정하였다. 그 후, 유리판의 투과율을 빼고, 점착층 자체의 투과율을 산출하여, 투명성을 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0275] ◎ : 투과율은 90 % 이상

[0276] ○ : 투과율은 85 % 이상, 또한 90 % 미만

[0277] △ : 투과율은 50 % 이상, 또한 85 % 미만

[0278] × : 투과율은 50 % 미만

[0279] <내오염성 (리워크성) 평가>

[0280] 상기 점착력의 측정과 마찬가지로 점착 시트를 제작하고, 80 ℃, 24 시간 방치한 후, 점착층을 벗긴 후의 기재 필름 표면의 오염 (점착층 (풀) 의 나머지 상태) 을 육안에 의해 관찰하였다.

[0281] ◎ : 오염 없음 (풀 잔류가 없다).

[0282] ○ : 매우 약간 오염이 있다.

[0283] △ : 약간 오염이 있다.

[0284] × : 오염이 있다 (풀 잔류가 있다).

[0285] <내황변성 평가>

[0286] 상기 점착력의 측정과 마찬가지로 점착 시트를 제작하고, 크세논 페이드 미터 (SC-700-WA : 스가 시험기사 제조) 에 세트하고, 70 ㎽/㎠ 의 강도의 자외선을, 120 시간 조사한 후, 점착 시트상의 점착층의 변색을 육안에 의해 관찰하였다.

[0287] ◎ : 황변을 육안으로 전혀 확인할 수 없다.

[0288] ○ : 황변을 육안으로 매우 적게 확인할 수 있다.

[0289] △ : 황변을 육안으로 확인할 수 있다.

[0290] × : 분명한 황변을 육안으로 확인할 수 있다.

[0291] <내구성 평가>

[0292] 상기 점착력의 측정과 마찬가지로 점착 시트를 제작하고, 온도 85 ℃, 상대습도 85 % 의 조건하에서 100 시간 유지한 후, 점착층의 들뜸이나 박리, 기포, 백탁의 발생 유무를 육안에 의해 관찰, 평가하였다.

[0293] ◎ : 투명하고, 들뜸이나 박리도 기포도 발생하지 않는다.

[0294] ○ : 매우 적은 흐림이 있지만, 들뜸이나 박리도 기포도 발생하지 않는다.

[0295] △ : 미소한 흐림 또는 들뜸이나 박리, 기포가 있다.

[0296] × : 극도의 흐림 또는 들뜸이나 박리, 기포가 있다.

[0297] 표 5 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 활성 에너지선 경화성 점착제 조성물은 높은 경화성을 갖고, 그것을 경화시켜 얻어지는 점착층은 투명성이 높고, 각종 재료에 대한 밀착성도 점착성 (점착력) 도 양호하였다. 특히, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 점착제 조성물로부터 얻어지는 경화물 (점착층) 은, 아미드기와 고리형 치환기를 겸비하는 (메트)아크릴레이트 (A) 를 구성 성분으로서 함유하고 있기 때문에, 경화물이 기판으로부터 박리되었을 때의 내오염성도, 경화물의 내황변성과 내구성도 양호하였다. 한편, 비교예의 조성물에 있어서, 경화성, 투명성, 각종 재료에 대한 밀착성과 점착성이 모두 낮고, 경화물의 내오염성, 내황변성과 내구성이 모두 낮은 것을 알 수 있었다. 또, 가교 반응의 병용에 의해, 얻어지는 점착층과 각종 기재의 점착력이 높았다. 비교예의 조성물과 경화물에 있어서, 이와 같은 양호한 특성이 얻어지지 않았다.

[0298] <접착제 조성물의 조제와 평가>

[0299] 실시예 36 ~ 41 과 비교예 13, 14

[0300] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 6 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 접착제 조성물을 조제하였다. 접착제 조성물을 사용하여, 하기 방법에 의해 동종 또는 이종의 판상 기재를 접착시켜, 접착제 시험편을 제작하고, 접착력과 내충격성의 평가를 실시하여, 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0301] 세로 100 ㎜ × 가로 25 ㎜ × 두께 1 ㎜ 의 2 장의 동종 또는 이종의 판상 기재를 사용하여, 임의의 1 장에 접착제 조성물을 균일하게 도포하였다. 또한, 접착제 조성물 중에 용매를 함유하는 경우, 건조 후의 두께가 무용매시와 동일한 정도가 되도록 넉넉하게 혼합물을 도포하고, 90 ℃ 에서 2 분간 건조시켰다. 그 후, JIS K 6850 에 준해, 도포 후의 접착제 조성물에 타방의 1 장의 판상 기재를 얹고, 겹친 영역이 세로 12.5 ㎜ × 가로 25 ㎜ 가 되도록 첩합하고, 스페이서를 사용함으로써 접착제층의 두께를 100 ㎛ 로 조정하여, 첩합한 시험편을 제작하였다. 그 후, 첩합한 투명 또는 반투명의 기재의 상면으로부터, UV (자외선 조사 장치 : 아이그래픽스 제조 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 : 700 ㎽/㎠, 적산 광량 : 5000 mJ/㎠) 또는 EB (EB 조사 장치 : 닛신하이볼테이지 주식회사 제조의 큐어트론 EBC-200-AA3, 가속 전압 : 200 kV, 조사선량 : 20 kGy) 조사를 실시하였다. 또한, 표 6 에서 경화 방법으로서 UV, EB 로 기재하고 있는 실시예는, 각각 UV 선, EB 선으로 조사 후의 시험편을 접착제 시험편으로서 사용하였다. 경화 방법으로서 UV 열로 기재하고 있는 실시예는, UV 선으로 조사 후의 시험편을 추가로 80 ℃ 에서 48 시간을 가열시켜, 얻어진 시험편을 접착제 시험편으로서 사용하였다.

[0302] <접착력 평가>

[0303] 얻어진 접착제 시험편을 사용하여, JIS K 6850 에 준하여, 시험기로서 텐실론 RTA-100 (ORIENTEC 사 제조) 을 사용하고, 인장 속도 10 ㎜/분의 조건에서 인장 전단 강도를 측정하였다. 또한, 인장 전단 강도가 높을수록, 접착력이 높다.

[0304] ◎ : 인장 전단 강도가 20 ㎫ 이상이다.

[0305] ○ : 인장 전단 강도가 15 ㎫ 이상, 20 ㎫ 미만이다.

[0306] △ : 인장 전단 강도가 10 ㎫ 이상, 15 ㎫ 미만이다.

[0307] × : 인장 전단 강도가 10 ㎫ 미만이다.

[0308] <내충격성 평가>

[0309] 상기 동일하게 얻어진 접착제 시험편을 사용하고, JIS K 6855 에 준하여, 충격 시험기 No.511 (마이즈 시험기사 제조) 을 사용하고, 충격 박리 접착 강도를 측정하였다. 또한, 충격 박리 접착 강도가 높을수록, 내충격성

이 높다.

[0310] ◎ : 충격 박리 접착 강도가 20 KJ/㎡ 이상이다.

[0311] ○ : 충격 박리 접착 강도가 15 KJ/㎡ 이상, 20 KJ/㎡ 미만이다.

[0312] △ : 충격 박리 접착 강도가 10 KJ/㎡ 이상, 15 KJ/㎡ 미만이다.

[0313] × : 충격 박리 접착 강도가 10 KJ/㎡ 미만이다.

[0314] 표 6 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 활성 에너지선 경화성 접착제 조성물은 자외선 (UV) 으로도 전자선 (EB) 으로도 용이하게 경화되고, 높은 접착력과 내충격성을 갖는 접착층으로 첩합한 적층체를 얻을 수 있었다. UV 또는 EB 조사 후 추가로 가열함으로써, 열경화가 계속 진행되고, 불투명한 기재나 이종 재료의 접착에도 적용된다. 특히 (메트)아크릴레이트 (A) 의 고리형 치환기는 불포화 결합을 갖는 경우, 활성 에너지선에 의한 광중합이 고속으로 진행되기 때문에, 고리형 치환기의 불포화 결합이 잔존하는 것을 일으키기 쉽고, 그 후의 열중합에 의해 고리형 치환기의 불포화 결합이 완전하게 중합될 수 있고, 접착력과 내충격성이 보다 향상되었다. 비교예의 조성물과 경화물에 있어서, 이와 같은 양호한 특성이 얻어지지 않았다.

[0315] <도료 조성물의 조제와 평가>

[0316] 실시예 42 ~ 47 과 비교예 15, 16

[0317] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 7 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 도료 조성물을 조제하였다. 도료 조성물을 사용하여 각종 기재 상에 도포하고, 도료 조성물의 각종 기재에 대한 젖음성을 평가하였다. 또, 도료 조성물을 ABS 판에 도포하고, UV, EB 또는 UV 의 후 추가로 EB 경화를 실시하고, 도료 조성물의 경화성을 평가하고, 얻어진 경화 도막의 내마찰성을 평가하여, 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0318] <젖음성 평가>

[0319] 얻어진 각종 도료 조성물을 각종 기재에 바코터 (RDS3) 로 도포를 실시하고, 도막의 크레이터링 상태를 육안으로 관찰하고, 젖음성을 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가를 실시하였다.

[0320] ◎ : 크레이터링이 없고, 균일한 도막이다.

[0321] ○ : 크레이터링이 매우 약간 있지만, 거의 균일한 도막이다.

[0322] △ : 크레이터링이 약간 있지만, 전체적으로는 거의 균일한 도막이다.

[0323] × : 크레이터링이 많아, 불균일한 도막이다.

[0324] <경화 도막의 외관 평가>

[0325] 얻어진 각종 도료 조성물을 두께 3 ㎜ 의 ABS 수지판에, 경화 후의 막두께가 25 ㎛ 가 되도록 바코터 (RDS 6) 로 도포하였다. 그 수지판에 대해, UV (자외선 조사 장치 : 아이그래픽스 제조 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 : 700 ㎽/㎠, 적산 광량 : 2000 mJ/㎠) 또는 EB (EB 조사 장치 : 닛신하이볼테이지 주식회사 제조의 큐어트론 EBC-200-AA3, 가속 전압 : 200 kV, 조사선량 : 20 kGy) 조사를 실시하였다. 또한, 표 7 에서 경화 방법으로서 UV 후 EB 로 기재하고 있는 실시예는, 각각 UV 선으로 조사한 후 추가로 EB 선으로 조사한 것이다. 얻어진 경화 도막을 손가락으로 만져, 손가락에 도료 조성물의 부착 상태를 확인하고, 경화성을 평가하였다. 또 육안 관찰에 의해 경화 도막의 표면 평활성과 도막의 투명성을 평가하였다. 이들 평가 결과를 표 7 에 나타낸다. 또한, 외관 평가에 있어서, 안료를 함유하는 경우에는, 경화 도막의 표면 평활성만을 평가하였다.

[0326] 경화성 :

[0327] ○ : 도료 조성물이 부착되지 않게 되었다.

[0328] △ : 도료 조성물이 약간 부착되었다.

[0329] × : 도료 조성물이 부착되었다.

[0330] 도막 외관 :

[0331] ◎ : 표면은 평활하고, 도막은 투명하였다.

[0332] ○ : 표면은 평활하고, 도막은 전체적으로 투명하고 약간의 백탁 부분이 있었다.

[0333] △ : 표면은 요철이고, 또는 도막은 백탁 부분이 있었다.

[0334] × : 표면은 요철이 있고, 또한 도막은 백탁이 있었다.

[0335] <내마모성 평가>

[0336] 얻어진 경화 도막에 대해, 내 세차 마모 시험 장치 (Amtec Kistler GmbH 사 제조, Amtec laboratory Car Wash 장치) 를 사용하여, ISO20566 에 준거하여 내마모성 평가를 실시하였다. 마모 시험 전후의 경화 도막의 20 ° 글로스를 BYK 가드너사 제조 광택계로 측정하고, 하기 식에 의해 글로스 유지율을 산출하고, 하기 기준으로 도막의 내마모성을 평가하였다. 또한, 글로스 유지율이 높을수록, 경화 도막의 내마모성이 높다.

[0337] 글로스 유지율 (%) = (마찰 후의 글로스값)/ (마찰 전의 글로스값) × 100 %

[0338] 구한 글로스 유지율에 대해,

[0339] ○ : 글로스 유지율 80 % 이상

[0340] △ : 글로스 유지율 60 % 이상 80 % 미만

[0341] × : 글로스 유지율 60 % 미만

[0342] 표 7 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 활성 에너지선 경화성 도료 조성물은 각종 기재에 대한 젖음성이 좋고, 우수한 경화성을 갖고, 얻어진 경화 도막의 외관도 내마모성도 양호하였다. 한편, 비교예의 도료 조성물은 경화성이 낮고, 얻어진 경화막의 외관도 내마모성도 낮았다. 본 발명의 도료 조성물은, 범용인 플라스틱으로부터 목재나 금속까지에 대해 양호한 젖음성을 갖고, 활성 에너지선에 대한 경화성이 높고, 또 얻어지는 경화 도막의 특성이 좋고, 각종 전자 부품용 도료, 옥내, 옥외용 도료, 바닥용 도료, 차량용 도료 등으로서 광범위하게 바람직하게 사용할 수 있다.

[0343] <활성 에너지선 경화성 봉지제 조성물의 조제와 평가>

[0344] 실시예 48 ~ 52 와 비교예 17, 18

[0345] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 8 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 봉지제 조성물을 조제하였다. 얻어진 봉지제 조성물을 사용하여, 하기 방법에 의해 경화한 봉지제 (봉지제 경화물) 의 제작 및 물성 평가를 실시하였다.

[0346] <봉지제 경화물의 제작>

[0347] 유리판 (세로 50 ㎜ × 가로 50 ㎜ × 두께 5 ㎜) 상에 실리콘제의 스페이서 (세로 30 ㎜ × 가로 15 ㎜ × 두께 3 ㎜) 를 세트하고, 스페이서의 내부에 동박 (세로 5 ㎜ × 가로 50 m × 두께 80 ㎛) 을 넣고, 조제한 활성 에너지선 경화성 봉지제 조성물을 주입하였다. 충분히 탈기한 후, 자외선을 조사 (장치 : 아이그래픽스 제조 인버터식 컨베이어 장치 ECS-4011GX, 메탈할라이드 램프 : 아이그래픽스 제조 M04-L41, 자외선 조도 : 700 ㎽/㎠, 적산 광량 : 1000 mJ/㎠) 하여, 봉지제 경화물을 얻었다. 얻어진 경화물의 특성을 하기 방법으로 평가하고, 결과를 표 8 에 나타낸다.

[0348] <봉지제 경화물의 투명성 평가>

[0349] 얻어진 봉지제 경화물을 온도 23 ℃, 상대습도 50 % 의 분위기하에서, 24 시간을 정지한 후, 헤이즈미터 (닛폰 전색 공업사 제조, NDH-2000) 에 의해 경화물의 투과율을 측정하고, 투명성을 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0350] ◎ : 투과율은 90 % 이상

[0351] ○ : 투과율은 85 % 이상, 또한 90 % 미만

[0352] △ : 투과율은 50 % 이상, 또한 85 % 미만

[0353] × : 투과율은 50 % 미만

[0354] <내 습열 황변성 평가>

[0355] 얻어진 봉지제 경화물을 온도 23 ℃, 상대습도 50 % 의 분위기하에서, 24 시간을 정지한 후, 경화물의 투과 스펙트럼을 투과색 측정 전용기 (TZ-6000, 닛폰 전색공업 (주) 제조) 에 의해 측정하고, 초기 b 값으로 하였다.
그 후, 경화물을 85 ℃, 상대습도 85 % 로 설정한 항온항습기에 500 시간을 정치하고, 내 습열 황변성의 가속 시험을 실시하였다. 시험 후의 경화물을 동일하게 온도 23 ℃, 상대습도 50 % 의 분위기하에서 24 시간을 정지하고, 투과색 측정하고, 습열 후 b 값으로 하였다. 습열 후 b 값과 초기 b 값의 차는 변화치 Δb 로 하였다 (Δb = 습열 후 b 값 - 초기 b 값). 경화물의 내 습열 황변성은 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0356] ◎ : 초기 b 값, 습열 후 b 값은 모두 0.2 이하, 또한, Δb 는 0.1 이하이다.

[0357] ○ : 초기 b 값, 습열 후 b 값은 어느 한쪽 또는 모두 0.2 를 초과하지만, 모두 0.5 이하이며, 또한, Δb 는 0.2 이하이다.

[0358] △ : 초기 b 값, 습열 후 b 값은 어느 한쪽 또는 모두 0.5 를 초과하지만, 모두 1.0 이하이며, 또한, Δb 는 0.3 이하이다.

[0359] × : 초기 b 값, 습열 후 b 값은 어느 한쪽 또는 모두 1.0 을 초과하고, 혹은, Δb 는 0.3 을 초과한다.

[0360] <봉지제 경화물의 내수성 평가>

[0361] 얻어진 경화물로부터 1 g 을 잘라내고, 시험편으로서 온도 85 ℃ × 상대습도 95 % 의 항온항습기에 세트하고, 48 시간 정치 후, 다시 시험편의 중량을 측정하고, 하기 식에 의해 흡수율을 산출하고, 내수성을 하기와 같이 4 단계로 나누어 평가하였다. 또한, 흡수율이 낮을수록, 경화물의 내수성이 높다.

[0362] 흡수율 (%) = (흡수 후 중량 - 흡수 전 중량)/흡수 전 중량 × 100 %

[0363] ◎ : 흡수율은 1.0 % 미만

[0364] ○ : 흡수율은 1.0 % 이상, 또한 2.0 % 미만

[0365] △ : 흡수율은 2.0 % 이상, 또한 3.0 % 미만

[0366] × : 흡수율은 3.0 % 이상

[0367] <내 아웃 가스성 평가>

[0368] 얻어진 경화물로부터 1 g 을 잘라내고, 시험편으로서 온도 100 ℃ 로 설정한 항온조에 정치하고, 건조 질소 기류를 24 시간 흘리고, 그 후 다시 시험편의 중량을 측정하고, 하기 식에 의해 아웃 가스의 발생률을 산출하고, 4 단계로 나누어 평가를 실시하였다. 또한, 아웃 가스의 발생률이 낮을수록, 내 아웃 가스성이 높다.

[0369] 아웃 가스 발생률 (%) = (시험 후 중량 - 시험 전 중량)/시험 전 중량 × 100 %

[0370] ◎ : 발생률은 0.1 % 미만

[0371] ○ : 발생률은 0.1 % 이상, 또한 0.3 % 미만

[0372] △ : 발생률은 0.3 % 이상, 또한 1.0 % 미만

[0373] × : 발생률은 1.0 % 이상

[0374] <내 히트 사이클성 평가>

[0375] 얻어진 경화물을 -40 ℃ 에서 30 분간, 다음으로 100 ℃ 에서 30 분간 방치를 1 사이클로 하여 100 회 반복하고, 경화물의 상태를 육안에 의해 관찰하고, 내 히트 사이클성을 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0376] ◎ : 전혀 변화를 볼 수 없다.

[0377] ○ : 약간 기포의 발생이 보여지지만, 크랙의 발생이 보이지 않는다. 투명하다.

[0378] △ : 다소의 기포 혹은 크랙의 발생이 보이고, 약간의 흐림이다.

[0379] × : 기포 또는 크랙이 전면적으로 발생하고, 반투명 상태이다.

[0380] <내부식성 평가>

[0381] 상기 내 습열 황변성 시험 후, 동박의 표면을 육안으로 관찰하고, 경화물의 내부식성을 4 단계로 나누어 평가하였다.

[0382] ◎ : 부식 없음

[0383] ○ : 아주 약간 부식

[0384] △ : 약간 부식

[0385] × : 현저한 부식 내부식성

[0386] 표 8 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 활성 에너지선 경화성 봉지제 조성물로부터 얻어지는 봉지제 경화물은 투명성도 내수성도 높고, 발생하는 아웃 가스가 적고, 또 내 습열 황변성과 내 금속 부식성 (내부식성) 이 양호하였다. 한편, 이들 물성은 비교예의 경화성 조성물로부터 얻어지는 경화물에는 보이지 않았았다. 본 발명의 봉지제 조성물은, 광학 부재, 전기 기기 등의 봉지제로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0387] <활성 에너지선 경화성 손발톱 화장료의 조제와 평가>

[0388] 실시예 53 ~ 58 과 비교예 19, 20

[0389] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 9 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 손발톱 화장료를 조제하였다. 얻어진 손발톱 화장료를 사용하여, 하기 방법에 의해 경화성 및 얻어진 경화막의 물성 평가를 실시하였다.

[0390] <손발톱 화장료의 경화성 평가>

[0391] 실시예와 비교예에서 조제한 활성 에너지선 경화성 손발톱 화장료를 나일론 6 의 테스트 피스 (「SHT-N6 (NC)」 도레이 플라스틱 정공 주식회사 제조) 상에 바코터를 사용하여 막두께가 10 ㎛ 가 되도록 도포하고, 그 후, 젤 네일 전용 UVLED 램프 (뷰티 네이러 제조, 파장 405 ㎚, 48 W) 에 의해 자외선 조사를 실시하고, 경화막의 표면에 접했을 때의 택이 없어지는 시간을 4 단계로 나누어 평가하였다. 택이 없어질 때까지 필요한 시간이 짧을수록, 경화성이 높다.

[0392] ◎ : 1 분 미만에서 택이 없어진다.

[0393] ○ : 1 분 이상, 3 분 미만에서 택이 없어진다.

[0394] △ : 3 분 이상, 10 분 미만에서 택이 없어진다.

[0395] × : 10 분 이상에서도 택이 없어지지 않는다.

[0396] <밀착성 (나일론 기재) 평가>

[0397] 얻어진 각 실시예, 비교예의 광경화성 손발톱 화장료를 사용하여, 상기 동일하게 나일론 6 의 테스트 피스 상에 도포하고, 3 분간의 광조사에 의해 경화막을 제작하였다. 얻어진 경화막을 사용하여, JIS K 5600 에 준거하여, 커터 나이프로 1 ㎜ 사방의 크로스컷을 100 개 제작하고, 시판되는 셀로판 테이프를 첩합한 후에 박리했을 때의 테스트 피스 상에 남은 크로스컷의 개수를 4 단계로 나누어 평가하였다. 테스트 피스 상에 남은 크로스컷의 개수가 많을수록, 밀착성이 높다.

[0398] ◎ : 잔존한 크로스컷의 개수가 100 개이다.

[0399] ○ : 잔존한 크로스컷의 개수가 90 ~ 99 개이다.

[0400] △ : 잔존한 크로스컷의 개수가 60 ~ 89 개이다.

[0401] × : 잔존한 크로스컷의 개수가 60 개 미만이다.

[0402] <경화막의 표면 경도 평가>

[0403] 밀착성 평가와 마찬가지로 각 실시예, 비교예의 경화막을 제작하고, 얻어진 막의 표면을 경도 HB 의 연필로 750 g 의 하중을 가하여 긋고, 박리의 발생 유무와 긁힌 흡짐의 유무를 육안으로 확인하고, 3 단계로 나누어 평가하였다. 흠집이나 박리의 발생이 적을수록, 표면 경도가 높다.

[0404] ○ : 흠집도 박리도 발생하지 않았다. 표면 경도는 연필 경도 HB 이상을 갖는다.

[0405] △ : 박리는 발생하지 않았지만, 흠집이 발생하였다.

[0406] × : 박리가 발생하였다.

[0407] <표면 광택성 평가>

[0408] 밀착성 평가와 마찬가지로 각 실시예, 비교예의 경화막을 제작하고, 막의 표면의 광택을 육안으로 관찰하고, 3 단계로 나누어 평가를 실시하였다.

[0409] ○ : 광택이 있다.

[0410] △ : 광의 반사는 확인할 수 있지만, 흐림이 보인다.

[0411] × : 광의 반사를 확인할 수 없고, 광택이 없다.

[0412] 표 9 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 시판되는 젤 네일 전용 UV 램프에 대해, 실시예의 활성 에너지선 경화성 손발톱 화장료는 우수한 경화성을 가지면서, 나일론 기재 (단백질이 주성분인 손톱과 마찬가지로 다수의 아미드기를 갖는 재료) 에 대한 밀착성이 높았다. 이 결과로부터, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 손발톱 화장료는 손톱에 직접 도포하는 베이스 젤용 젤 네일로서 바람직하게 사용할 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 얻어진 경화막의 표면 경도도 표면 광택성도 양호하고, 탑코트용 젤 네일로도 바람직하게 사용할 수 있다. 한편, 비교예의 경화성 조성물은 경화성이 낮고, 경화막의 표면 경도와 표면 광택성이 낮았다.

[0413] <활성 에너지선 경화성 가식 코트제의 조제와 평가>

[0414] 실시예 59 ~ 63 과 비교예 21, 22

[0415] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 다른 성분을 표 10 에 나타내는 비례로 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 실시예 및 비교예의 가식 코트제 (가식 필름, 가식 시트 등의 가식 성형, 가식 가공에 사용되는 활성 에너지선 경화성 조성물) 를 조제하였다. 얻어진 가식 코트제를 사용하여, 하기 가식 가공에 의해 적층체를 제작하고, 얻어진 적층체의 물성 평가를 실시하였다.

[0416] <적층체의 제작>

[0417] 얻어진 가식 코트제를 두께 180 ㎛ 의 PC 필름 (「팬라이트 PC-2151」 테이진 사 제조) 상에 바코터 (RDS6) 를 사용하고, 건조 후 막두께가 5 ㎛ 가 되도록 도포한 후, 80 ℃ 에서 3 분간 가열하고, 자외선 조사 (고압 수은 램프 300 ㎽/㎠, 1,000 mJ/㎠) 하여 도막을 경화시켜, 하드 코트층을 갖는 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체를 잘라내고, 하드 코트층의 내 표면 택성, 신장률, 연필 경도, 내흠집성, 내절곡성과 내자외선 차단제성을 하기 방법에 의해 평가하고, 결과를 표 10 에 나타낸다. 또한, 실시예 57 과 60 은, 활성 에너지선 경화 후의 적층체를 80 ℃ 의 항온기에 넣고, 8 시간 가열 처리 후, 각종 물성을 평가하였다.

[0418] <내 표면 택성 평가>

[0419] 얻어진 적층체를 사용하여, 막의 표면을 손가락으로 만져, 끈적거림 정도를 평가하였다.

[0420] ◎ : 끈적거림이 전혀 없다.

[0421] ○ : 약간의 끈적거림이 있지만, 표면에 손가락의 흔적이 남지 않는다.

[0422] △ : 끈적거림이 있고, 표면에 손가락의 흔적이 남는다.

[0423] × : 끈적거림이 심하고, 표면에 손가락이 달라붙는다.

[0424] <신장률 평가>

[0425] 얻어진 적층체를 길이 50 ㎜, 폭 15 ㎜ 로 컷하고, 텐실론 만능 시험기 RTA-100 (오리엔테크사 제조) 에 척간 거리 25 ㎜ 로 고정하고, 온도 150 ℃ 로 설정한 오븐 속에서 250 ㎜/min 의 속도로, 외관을 육안 관찰하면서 일방향으로 인장하고, 코트층에 균열 또는 백화를 일으켰을 때의 시험편의 길이 (㎜) 를 측정하였다. 신장률은 하기 방법에 의해 산출하고, 평가를 실시하였다.

[0426] 신장률 (%) = (시험 후 시료편 길이/25) × 100 %

[0427] ◎ : 신장률이 200 % 이상

[0428] ○ : 신장률이 150 이상 200 % 미만

[0429] △ : 신장률이 110 % 이상 150 % 미만

[0430] × : 신장률이 110 % 미만

[0431] <표면 경도 평가>

[0432] 적층체의 시험편을 사용하여, JIS K 5600 에 준거하여, 연필을 45° 의 각도로 10 ㎜ 정도 긁은 후, 적층체의 표면에 흠집이 나지 않는 가장 딱딱한 연필을 연필 경도로 하여, 표면 경도를 하기와 같이 평가하였다.

[0433] ◎ : 연필 경도가 2 H 이상

[0434] ○ : 연필 경도가 HB ~ H

[0435] △ : 연필 경도가 3 B ~ B

[0436] × : 연필 경도가 4 B 이하

[0437] <내흠집성 평가>

[0438] 적층체의 시험편을 #0000 의 스틸울을 가중 200 g 으로 10 왕복하고, 적층체의 표면을 육안으로 관찰하여, 내흠집성을 평가하였다.

[0439] ◎ : 막의 박리나 흠집의 발생은 확인되지 않는다.

[0440] ○ : 막의 일부에 약간의 가는 흠집이 확인된다.

[0441] △ : 막 전체에 줄무늬 모양의 흠집이 확인된다.

[0442] × : 막의 박리가 일어난다.

[0443] <내절곡성 평가>

[0444] 적층체의 시험편을 코트면이 외측이 되도록 180° 로 절곡하고, 1 ㎏ 의 추를 얹어 10 분간 방치하고, 적층체의 표면의 균열의 유무를 육안으로 관찰하고, 내절곡성을 평가하였다.

[0445] ◎ : 전혀 균열이 보이지 않았다.

[0446] ○ : 절곡부가 일부 백화되었다.

[0447] △ : 절곡부에 있어서 일부 균열이 보였다.

[0448] × : 절곡부에 있어서 균열이 보였다.

[0449] <내자외선 차단제성 평가>

[0450] 적층체의 시험편의 코트면에 자외선 차단제인 UltraSheer DRY-TOUCH SUNSCREEN SPF 100+ (존슨 · 엔드 · 존슨사 제조) 를 직경 1 ㎝ 정도가 되도록 도포하고, 80 ℃ 에서 6 시간 가열하고, 방랭 후, 중성 세제로 씻어내고, 표면의 상태를 관찰하여, 하기와 같이 내자외선 차단제성을 평가하였다.

[0451] ◎ : 자외선 차단제의 흔적을 전혀 볼 수 없었다.

[0452] ○ : 자외선 차단제를 도포한 부분에 투명한 흔적이 조금 보인다.

[0453] △ : 자외선 차단제를 도포한 부분에 하얗게 흔적이 남아, 표면이 부풀어 있다.

[0454] × : 자외선 차단제를 도포한 부분이 끈적거리고, 표면이 박리되어 있다.

[0455] 표 10 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 활성 에너지선 경화성 가식 코트제를 범용의 플라스틱 기재의 표면에 도포하고, 활성 에너지선 경화시킴으로써 용이하게 가식 코트층 (가식 코트막) 을 갖는 적층체를 얻을 수 있었다. 얻어진 적층체의 표면 (코트면) 은 내택성을 갖고, 경도가 높고, 내흠집성과 내자외선 차단제성이 우수하다. 또, 얻어진 적층체의 신장률과 내절곡성이 양호하였다. 특히 활성 에너지선 경화 후, 추가로 가열 처리에 의해 코트면과 기재의 응력이 완화되고, 또 가식 코트제의 필요 불가결한 구성 성분인 (메트)아크릴레이트 (A) 의 고리형 치환기에 불포화 결합을 갖는 경우, 불포화 결합이 가열 처리 공정에서 열중합

이 진행되고, 표면 (코트면) 경도, 내흠집성과 내자외선 차단제성이 보다 향상되었다. 한편, 비교예의 경화성 조성물은 동일한 가식 성능이 확인되지 않았다. 본 발명의 가식 코트제는 가식 필름, 가식 시트, 가식 코팅 등 다종 다양한 가식 성형, 가식 가공, 가식 인쇄에 바람직하게 사용된다.

[0456] <활성 에너지선 경화성 치과 재료의 조제와 평가>

[0457] 실시예 64 ~ 68 과 비교예 23, 24

[0458] 표 2 에서 얻어진 활성 에너지선 경화성 조성물, (메트)아크릴레이트 (A), 중합성 화합물 (B), 광중합 개시제 (C) 와 그 밖의 성분을 칭량하고, 실온에서 균일하게 혼합하여, 활성 에너지선 경화성 치과 재료를 조제하였다.
육안으로 치과 재료의 용해성 또는 분산성 (불용성 무기계 필러나 안료 등을 배합하는 경우) 을 관찰하고, 보존 안정성을 평가하고, 그들의 결과를 표 11 에 나타낸다. 또, 치과 재료를 사용하여, 하기 방법에 의해 치과 재료 경화물을 제작하고, 치과 재료의 경화성, 얻어진 치과 재료 경화물의 표면 평활성, 경도, 접착 강도를 평가하고, 결과를 표 11 에 나타낸다. 또한, 실시예 62 와 65 는, 활성 에너지선 경화 후의 경화체를 80 ℃ 의 항온기에 넣고, 8 시간 가열 처리 후, 각종 물성을 평가하였다.

[0459] <용해성 (분산성) 평가>

[0460] ◎ : 얻어진 조성물은 균일하고 투명한 것이었다.

[0461] ○ : 얻어진 조성물은 균일하고, 반투명한 것이었다.

[0462] △ : 얻어진 조성물은 백탁되고, 균일성을 판단하기 어려운 것이었다.

[0463] × : 얻어진 조성물은 완전하게 섞이지 않는 것이었다.

[0464] <보존 안정성 평가>

[0465] 얻어진 실시예 및 비교예의 조성물을 차광성 스크루관에 넣고, 뚜껑을 닫고, 40 ℃ 에서 1 개월 및 80 ℃ 에서 2 주간의 두 조건으로 보관하였다. 보관 후의 조성물의 용해 또는 분산 상태를 확인하고, 보존 안정성을 평가하였다.

[0466] ○ : 40 ℃ 에서 1 개월 및 80 ℃ 에서 2 주간의 두 조건은 모두 보관 후의 상태 변화가 없었다.

[0467] △ : 40 ℃ 에서 1 개월 또는 80 ℃ 에서 2 주간 중 어느 한 조건에 있어서 보관 후의 상태 변화가 확인되었다.

[0468] × : 40 ℃ 에서 1 개월 및 80 ℃ 에서 2 주간의 두 조건은 모두 보관 후의 상태 변화가 확인되었다.

[0469] <경화성 평가>

[0470] 얻어진 실시예 및 비교예의 조성물을 사용하고, 중심에 직경 6 ㎜ 의 구멍을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌제의 몰드 (20 ㎜ × 20 ㎜ × 10 ㎜) 에 조성물을 충전하고, 폴리프로필렌 필름으로 압접하고, 치과용 광조사기 (토쿠소 파워라이트, 토쿠야마 덴탈사 제조, 광 출력 밀도 700 ㎽/㎠, 조사면에 있어서의 광 강도 640 - 650 ㎽/㎠, 광원은 할로겐 램프, 조사 구경 8 ㎜) 를 폴리프로필렌 필름에 밀착시켜 30 초간 조사하고, 폴리프로필렌 필름을 벗겨 경화체를 손으로 만져, 끈적거림, 미경화 성분의 유무를 확인하였다.

[0471] ◎ : 끈적거림이 전혀 없다 (완전 경화).

[0472] ○ : 약간의 끈적거림이 있지만, 표면에 손가락의 흔적이 남지 않는다 (거의 완전 경화, 미경화 성분의 닦아내기는 불필요하다).

[0473] △ : 끈적거림이 있고, 표면에 손가락의 흔적이 남는다 (불완전 경화, 미경화 성분의 닦아내기가 필요하다).

[0474] × : 끈적거림이 심하고, 표면에 손가락이 달라붙는다 (미경화 성분이 많이 잔존하고, 경화막으로서 사용할 수 없다).

[0475] <표면 평활성>

[0476] 상기 경화성 평가에서 얻어진 경화물의 표면을 육안으로 관찰하고, 평활성이나 광택성을 확인하고, 표면 평활성을 평가하였다.

[0477] ◎ : 표면이 평활하고, 광택이 있다.

[0478] ○ : 표면이 거의 평활하고, 희미하게 흐림 또는 약간의 요철이 보인다.

[0479] △ : 표면이 전체적으로 흐리고, 요철이나 입상인 것이 다소 확인된다.

[0480] × : 표면이 전체적으로 흐리고, 입상인 것에 덮여 있다.

[0481] <경도 평가>

[0482] 상기 경화성 평가에서 얻어진 경화체의 표면을 버프 연마한 것을 사용하고, 마츠자와 세이키 제조 미소 경도계로 10 g, 20 초 하중으로 누프 경도를 측정하였다. 또한, 측정 온도는 23 ℃ 이었다.

[0483] ◎ : 누프 경도는 200 KHN 이상 (영구치 에나멜질 상당).

[0484] ○ : 누프 경도는 70 KHN 이상, 200 KHN 미만 (상아질 상당).

[0485] △ : 누프 경도는 70 KHN 미만.

[0486] × : 경화되지 않았기 때문에, 측정은 할 수 없었다.

[0487] <접착 강도 (상아질 접착력)>

[0488] 우하악 앞니를 주수 하에서 #1000 의 내수 연마지로 연마하고, 평탄한 접착용 상아질면을 깎아내고, 압축 공기를 10 초간 내뿜어 건조시켜, 직경 3 ㎜ 의 구멍이 빈 테이프를 첩부하여, 피착면을 설정하였다. 그 후, 공지된 방법 (일본 공개특허공보 2010-208964 에 기재된 방법을 참고) 에 의해, 접착 시험편을 제작하였다. 접착 시험편은 37 ℃ 수중에 24 시간 침지 후, 인스트론 만능 시험기 (크로스 헤드 스피드 2 ㎜/min) 로 인장 접착 강도를 측정하고, 실시예 및 비교예에서 얻어진 조성물의 에나멜질과 상아질에 대한 접착력으로 하였다. 또한, 인장 접착 강도의 값은 5 개의 시험편의 평균치이다.

[0489] ◎ : 에나멜질과 상아질의 접착 강도는 모두 20 Mpa 이상.

[0490] ○ : 에나멜질과 상아질의 접착 강도는 어느 하나만 20 Mpa 이상.

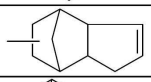
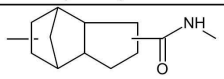
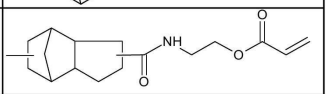
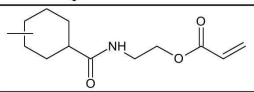
[0491] △ : 에나멜질과 상아질의 접착 강도는 모두 7 Mpa 이상.

[0492] × : 에나멜질과 상아질의 접착 강도는 모두 7 Mpa 미만.

[0493] 표 11 의 결과로 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 활성 에너지선 경화성 치과 재료는 높은 용해성 (또는 분산성), 경화성과 보존 안정성을 갖고, 그것들을 경화시켜 얻어지는 경화물은, 양호한 경도, 표면 평활성과 접착 강도를 갖는다. 한편, 비교예의 조성물은, 용해성이나 경화성, 보존 안정성이 낮고, 충분한 경화가 진행되고 있지 않기 때문에, 얻어진 경화물의 경도도 표면 평활성도 낮고, 접착 강도가 불충분하였다.

[0494] 전술한 각 실시예와 비교예의 평가 결과로 나타난 바와 같이, 본 발명에 관련된 특정 구조를 갖는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 을 함유하는 활성 에너지선 경화성 조성물은, A 의 고리형 치환기와 아미드에 의해, 높은 투명성과 양호한 경화성을 가지면서, 각종 기재에 대한 젖음성, 밀착성이 양호하고, 또 그것들을 경화시켜 얻어지는 경화물은 내수성과 내열성, 내충격성과 내마모성 등이 우수한 것을 알 수 있다. 경화성 조성물은 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 의 상호 작용에 의해, 조성물을 경화할 때에 생기는 경화 수축이 낮고, 얻어지는 경화물의 내부 응력이나 변형이 존재하지 않기 때문에, 내구성이 양호하였다. 한편, (메트)아크릴레이트 (A) 또는 중합성 화합물 (B) 을 함유하지 않는 경화성 조성물 및 그 경화물은, 상기 각종 물성이 얻어지지 않는 것이 분명하다. 즉, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물 및 그것들로부터 얻어지는 경화물의 각종 물성은, 이들이 함유하는 (메트)아크릴레이트 (A) 와 중합성 화합물 (B) 의 상호 작용에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

표 1

(메트)아크릴레이트(A)	(메트)아크릴레이트기	제 1 연결기	아미드기	제 2 연결기	고리형 치환기
A-1	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-2	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-3	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-4	메타크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-5	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-6	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-7	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-8	메타크릴레이트	-(CH2)2-	메틸 제 3 급 아미드	없음	
A-9	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-10	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-11	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	없음	
A-12	아크릴레이트	-CH2CH(CH3)-	제 2 급 아미드	없음	
A-13	아크릴레이트	-(CH2)4-	제 2 급 아미드	없음	
A-14	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	-(CH2)2-	
A-15	아크릴레이트	-(CH2)2-	제 2 급 아미드	-(CH2)6-	

[0495]

표 2

		활성 에너지선 경화성 조성물								투명성	경화성 (파장nm)			내경화 수축성 (%)	내수성
		(메트)아크릴레이트(A)		중합성 화합물(B) 사슬형(b1)		중합성 화합물(B) 고리형(b2)		기타			365	385	405		
		종류	질량(%)	종류	질량(%)	종류	질량(%)	종류	질량(%)						
실시예	1	A-1	15	b1-4 b1-10	20 40	b2-6 b2-13	15 9	C-2	1	◎	◎	◎	◎	◎	○
	2	A-2	30	b1-1 b1-11	40 27	-	-	C-1	3	◎	◎	◎	◎	◎	○
	3	A-3 A-15	20 10	b1-13	30	b2-2 b2-10	20 18	C-3	2	◎	○	○	○	◎	○
	4	A-4	40	b1-5 b1-7	2 18	b2-11	30	C-1	10	○	◎	◎	◎	◎	○
	5	A-5 A-14	20 30	b1-6 b1-9	10 10	b2-4 b2-7	5 20	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	6	A-6	60	b1-4 b1-12	5 5	b2-5 b2-10	4 25	C-1	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	7	A-7	70	b1-3	1	b2-9	28	C-2	1	○	◎	◎	◎	◎	◎
	8	A-8	10	b1-6 b1-10	5 13	b2-8 b2-11	50 20	C-1	2	○	◎	◎	○	○	◎
	9	A-9	0.5	b1-8 b1-12	40 34	b2-3 b2-12	10 10	C-3 D-2	5 0.5	○	◎	○	○	○	○
	10	A-10	80	b1-2	15	b2-9	0.5	C-2	4.5	○	◎	◎	◎	◎	◎
	11(*)	A-2 A-6	75 24.4	b1-2	0.5	-	-	C-3	0.1	○	○	○	△	◎	○
	12	A-1	5	b1-12	80	b2-2	12	C-2	3	○	◎	◎	◎	○	○
	13	A-2	65	b1-7 b1-13	5 20	b2-7	5	C-3	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14	A-11	45	b1-10	40	b2-2	10	C-1	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	15	A-12	0.1	b1-2 b1-7	35 20	b2-6 b2-12	25 15	C-3	4.9	◎	○	○	○	△	○
	16	A-13	25	-	-	b2-2 b2-11	50 20	C-2	5	○	◎	◎	◎	○	○
비교예	1	A-1	50	-	-	-	-	b3-1 C-1	45 5	△	△	×	×	△	×
	2	-	-	b1-8	60	b2-7 b2-10	30 5	C-3	5	△	△	△	×	×	×
	3	-	-	b1-4 b1-11	40 20	b2-7	35	C-2	5	△	△	△	×	×	×
	4(*)	A-7	100	-	-	-	-	-	-	○	△	×	×	△	×

(*) 실시예 11 과 비교예 4 에 있어서, 용제로서 아세트산에틸 (50 질량%) 을 사용하여 경화성 조성물을 조제하고, 투명성을 평가하였다. 다른 평가에 있어서, 도포 후에 80 ℃ 에서 2 분간 건조시켜 용제를 제거하고 나서 자외선 조사를 실시하고 평가를 실시하였다. 경화 수축성 평가의 경화 전의 밀도는 용제를 첨가하기 전의 측정치이다.

[0496]

표 3

		잉크 조성물				점도	안료 분산성	경화성	표면 건조성	토출 안정성	선명도
		실시예 등의 경화성 조성물		기타							
		종류	질량(%)	종류	질량(%)						
실시예	17	실시예2	60	b2-7	30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				C-3	5						
				D-5	5						
	18	실시예1	40	b1-1	20	◎	-	◎	◎	◎	-
				b1-13	15						
				b2-2	20						
				C-1	5						
	19	실시예12	30	-	-	○	-	◎	◎	○	-
		실시예14	70								
	20	-	-	A-8	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b1-2	50						
				b1-11	25						
				D-5	5						
	21	실시예10	10	b1-10	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-2	60						
				C-2	5						
				D-5	5						
	22	-	-	A-2	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b1-1	20						
				b1-12	25						
				b2-7	20						
				C-1	5						
				D-5	5						
비교예	5	비교예1	90	C-1	5	△	×	△	×	×	×
				D-5	5						
	6	비교예2	85	C-2	5	△	×	△	×	×	×
				D-1	5						
				D-5	5						
	7	비교예4	50	b3-2	20	×	-	×	×	×	×
				b3-3	20						
				C-3	5						
				D-1	5						
	8			A-10	30	×	×	△	×	×	×
				b3-3	20						
				b3-4	40						
				C-2	5						
				D-5	5						

[0497]

표 4

		3 차원 조형용 잉크 조성물				내열성	내충격성	내수성	강도	조형 정밀도
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타						
		종류	질량(%)	종류	질량(%)					
실시예	23	실시예2	50	b2-2	35	○	◎	◎	◎	◎
				b2-13	10					
				C-5	5					
	24	실시예2	40	b2-6	5	○	◎	◎	◎	○
		실시예14	30	b2-10	25					
	25	실시예7	50	b1-12	30	○	◎	◎	◎	◎
				b2-2	20					
	26	실시예8	100	-	-	○	◎	○	◎	◎
	27	실시예4	20	b1-10	40	○	◎	◎	◎	◎
		A-2	20	b2-6	20					
	28	A-2	5	b1-2	35	○	◎	○	◎	◎
				b1-11	40					
				b2-3	10					
				b2-12	5					
				C-3	5					
	29	A-1	20	b1-6	10	○	◎	◎	○	◎
				b1-13	25					
		A-9	20	b2-7	20					
				C-2	5					
비교예	9	비교예1	40	b3-1	20	×	×	△	×	×
				b3-3	30					
				C-3	10					
	10	비교예2	100	-	-	×	×	×	×	△

[0498]

표 5

		점착제 조성물				경화성	밀착성				점착력			투명성	내오염성	내황변성	내구성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타			PET	PMMA	ABS	Cu	PET	PC	ABS				
		종류	질량(%)	종류	질량(%)												
실시예	30	실시예2	60	b1-7	30	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-12	10												
	31	실시예7	40	b1-2	30	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-5	5												
				b2-13	20												
				C-2	5												
	32	실시예6	80	b2-12	9.5	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		실시예2	10	D-6	0.5												
	33	실시예12	20	b1-1	25	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○	◎
				b2-6	3												
		A-12	20	b2-10	30												
				C-1	2												
	34	A-2	5	b1-8	60	○	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
				b2-3	10												
				b2-9	15												
				b2-12	5												
				C-3	5												
	35	A-10	5	b1-9	8	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-8	25												
		A-13	5	b2-12	50												
				C-2	5												
				D-6	2												
비교예	11	비교예1	80	b3-3	15	△	×	△	×	×	×	△	×	△	×	×	×
				C-2	5												
	12	비교예2	70	b1-7	15	△	△	×	×	×	△	×	×	×	×	△	×
				b2-11	10												
				C-2	5												

[0499]

표 6

		접착제 조성물				경화방법	기재/기재	접착력	내충격성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타					
		종류	질량(%)	종류	질량(%)				
실시예	36	실시예2	50	b1-11	20	UV	PET/PMMA	◎	◎
				b2-3	15				
				b2-11	10				
				C-3	5				
	37	A-1	5	b1-3	5	UV	PET/PET	◎	○
				b2-2	50				
				b2-10	30				
				b2-13	2				
				C-2	8				
	38	실시예13	70	b1-4	6	UV 열	PET/SPCC	◎	◎
				b2-4	5				
		A-6	12	C-3	5				
				D-6	2				
	39	A-2	30	b1-2	40	UV 열	PC/Cu	◎	◎
				b1-12	10				
				b2-9	10				
				C-1	10				
	40	실시예16	95	b1-6	5	UV	PC/PC	◎	◎
	41	실시예10	10	b1-1	20	UV	PET/PP	○	◎
				b1-10	45				
		실시예14	20	b2-5	5				
비교예	13	A-6	50	b3-3	35	UV 열	PET/PET	△	×
				C-3	10				
				D-6	5				
	14	비교예3	90	b1-8	10	UV	PC/PC	×	×

[0500]

표 7

[0501]

		도료 조성물				젖음성											경화성 (경화 방법)	도막 외관	내마모성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타															
		종류	질량(%)	종류	질량(%)	PET	PMMA	PC	PO	PVC	ABS	SPCC	SUS	Al	Cu	HDF			
실시예	42	실시예2	90	b2-12	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV 후 EB)	◎	○
	43	실시예5	70	b1-12	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○ (UV)	◎	○
				C-1	5														
				D-2	2														
				D-5	3														
	44	실시예3	10	b1-13	40	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV)	◎	○
				b2-11	40														
				C-2	5														
				D-3	5														
	45	실시예8	99.9	D-4	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○ EB	◎	○
	46	A-2	60	b1-10	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV 후 EB)	○	○
				b2-2	10														
				b2-12	7														
				C-3	3														
	47	A-1	15	b1-13	34	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV)	◎	○
				b2-11	20														
		A-9	25	C-2	5														
				D-4	1														
비교예	15	비교예1	95	D-2	5	△	×	×	×	△	△	△	×	×	△	△	△ (UV)	△	×
	16	비교예2	80	b2-10	15	△	×	×	×	△	△	△	△	×	×	△	△ (UV)	△	×
				C-3	5														

표 8

[0502]

		봉지제 조성물				경화 방법	투명성	내수성	내아웃가스성	내히트시일성	내습열 황변성	내부식성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타								
		종류	질량(%)	종류	질량(%)							
실시예	48	실시예1	50	b1-8	35	UV	◎	○	◎	◎	◎	◎
				b2-13	10							
				C-2	5							
	49	실시예4	20			UV	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		실시예9	80									
	50	실시예16	40	b1-2	15	UV	○	◎	◎	◎	◎	◎
		A-2	10	b1-10	20							
				C-3	5							
	51	실시예14	95	b2-13	3	UV	◎	○	◎	◎	◎	◎
				D-2	2							
	52	A-12	50	b2-8	10	EB	○	◎	◎	◎	○	◎
				b2-12	40							
비교예	17	비교예1	100			UV	△	×	×	×	×	×
	18	비교예3	70	b1-9	20	UV	△	×	△	×	△	×
				C-3	3							
				D-1	7							

표 9

[0503]

		손발톱 화장료 조성물				경화성	밀착성	표면 경도	표면 광택성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타					
		종류	질량(%)	종류	질량(%)				
실시예	53	실시예2	90	b2-12	7	◎	○	○	○
				C-2	3				
	54	실시예1	20	b1-2	20	◎	◎	○	○
				b1-13	30				
				b2-7	25				
				C-3	5				
	55	실시예6	15	b1-3	20	◎	◎	○	○
				b2-8	20				
		실시예7	10	b2-12	30				
				C-1	5				
	56	실시예8	70	b2-3	5	○	◎	○	○
				b2-10	15				
		A-12	5	C-2	5				
	57	A-3	20	b1-1	40	◎	◎	○	○
				b1-13	20				
		A-9	5	b2-6	10				
				C-1	5				
	58	A-10	15	b1-6	10	◎	◎	○	○
				b2-2	50				
				b2-13	20				
				C-3	5				
비교예	19	비교예1	90	b3-4	5	△	×	×	×
				C-3	5				
	20	비교예2	50	b1-12	30	△	×	△	×
				b2-11	15				
				C-2	5				

표 10

[0504]

		가식 코트제				경화 방법	내표면 택성	신장률	표면 경도	내흠집성	내절곡성	내 자외선 차단제성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타								
		종류	질량(%)	종류	질량(%)							
실시예	59	실시예2	70	b2-2	17	UV 가열	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-13	10							
				C-3	3							
	60	A-9	5	b1-3	5	UV	◎	○	◎	◎	◎	○
				b1-12	40							
				b2-7	40							
				b2-11	5							
				C-1	5							
	61	실시예6	60	b1-1	10	UV	◎	◎	◎	◎	○	◎
		A-15	10	b1-13	10							
				C-2	10							
	62	실시예3	30	b1-9	2	UV 열	◎	○	◎	◎	◎	◎
		실시예13	40	b2-6	25							
				b2-12	3							
	63	A-1	5	b1-11	30	UV	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-2	30							
		A-2	10	b2-13	20							
				C-1	5							
비교예	21	비교예1	60	b3-3	25	UV	△	×	△	×	×	×
				C-3	5							
				D-1	10							
	22	비교예3	100			UV	△	×	×	△	×	×

표 11

		치과용 조성물				경화 방법	용해성 or 분산성	경화성	경도	표면 평활성	접착 강도	보존 안정성
		실시예 등의 경화성 조성물 또는 (A)		기타								
		종류	질량(%)	종류	질량(%)							
실시예	64	실시예2	70	b1-13	20	UV 열	◎	◎	◎	○	◎	○
				b2-7	10							
	65	실시예1	30	b1-2	20	UV	○	◎	◎	◎	◎	○
				b2-9	20							
		실시예7	20	C-2	5							
				D-7	5							
	66	실시예14	40	b1-6	10	UV	◎	◎	◎	◎	◎	○
				b2-2	20							
				b2-7	20							
				b2-11	7							
				C-3	3							
	67	실시예15	80	b1-12	15	UV 열	◎	◎	◎	◎	○	○
		A-2	1	D-7	4							
	68	A-10	20	b1-2	30	UV	◎	◎	○	◎	◎	○
				b1-12	35							
				b2-10	10							
				C-3	5							
비교예	23	비교예2	100			UV	△	△	×	×	×	×
	24	비교예4	20	b3-3	55	UV	△	×	×	×	△	×
				C-2	10							
				D-2	10							
				D-5	5							

[0505]

[0506] 산업상 이용가능성

[0507] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 활성 에너지선 경화성 조성물은, 특정한 (메트)아크릴레이트 (A) 와 사슬형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b1) 및/또는 고리형 치환기를 갖는 중합성 화합물 (b2) 을 함유함으로써, 높은 투명성과 양호한 경화성을 가지면서, 저극성으로부터 고극성까지의 폭넓은 극성을 갖는 각종 기재에 대한 젖음성이 우수함과 함께, 경화 수축이 낮고, 우수한 내수성, 내충격성, 내마모성, 내구성을 갖는 경화물을 얻을 수 있다. 상기 경화성 조성물을 함유하는 활성 에너지선 경화성 잉크 조성물, 이차원 또는 삼차원 조형용 잉크 조성물, 점착제 조성물, 접착제 조성물, 도료 조성물, 봉지제 조성물, 손발톱 화장료, 가식 코트제와 치과 재료 등에 이용할 수 있다.