



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202336047 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：111143678

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/50 (2006.01)

C08F220/36 (2006.01)

C08F290/06 (2006.01)

C09D11/101 (2014.01)

C09D11/30 (2014.01)

C09D5/00 (2006.01)

C09J4/02 (2006.01)

B29C64/112 (2017.01)

A61K8/81 (2006.01)

A61K6/887 (2020.01)

A61Q3/02 (2006.01)

B33Y70/00 (2020.01)

(30)優先權：2021/11/17 日本

2021-187434

2021/11/17 日本

2021-187438

(71)申請人：日商 K J 化成品股份有限公司 (日本) KJ CHEMICALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：平田明理 HIRATA, MEIRI (JP)；安永篤史 YASUNAGA, ATSUSHI (JP)；達斯

阿斯米特 DAS, ASMIT (NP)

(74)代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 79 頁

(54)名稱

活性能量線硬化性組成物、油墨組成物、二維或三維造形用油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物、塗料組成物、密封劑組成物、指甲化妝料、裝飾塗佈劑及牙科材料

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種活性能量線硬化性組成物，具有對活性能量線硬化性組成物所要求之多種多樣的特性，尤其能夠兼具先前難以兼具之高透明性、對於 LED 光線之高硬化性及耐硬化收縮性；以及提供一種硬化物，能夠兼具先前難以兼具之透明性、耐熱性、耐衝擊性、耐磨耗性、耐濕熱黃變性、耐水性、耐久性。本發明之活性能量線硬化性組成物含有分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)、及分子內具有 1 個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(B)(但(甲基)丙烯酸酯(A)除外)，且至少包含具有碳數 1 至 36 之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有碳數 3 至 20 之環狀取代基之聚合性化合物(b2)作為聚合性化合物(B)。

To provide an active energy ray-curable composition having various properties required for a active energy ray-curable composition, especially having high transparency, high curability to LED light and cure shrinkage resistance, which have been difficult to achieve in parallel, and to provide a cured product having transparency, heat resistance, impact resistance, abrasion resistance, moist heat yellowing resistance, water resistance and durability, which have been difficult to achieve in parallel.

The active energy ray-curable composition comprising of a (meth)acrylate(A) having amide groups and cyclic substituents in molecules and a polymerizable compound (B) (excluding A) having one or more ethylenic unsaturated groups in molecules. The polymerizable compound (B), at least comprising of a polymerizable compound (b1) having chain substituents with 1 to 36 carbon atoms and/or a polymerizable compound (b2) having cyclic substituents with 3 to 20 carbon atoms.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 活性能量線硬化性組成物、油墨組成物、二維或三維造形用油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物、塗料組成物、密封劑組成物、指甲化妝料、裝飾塗佈劑及牙科材料

【英文發明名稱】 ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITIONS, INK COMPOSITIONS, INK COMPOSITIONS FOR TWO OR THREE-DIMENSIONAL MOLDING, ADHESIVE COMPOSITIONS, BONDING COMPOSITIONS, PAINT COMPOSITIONS, SEALANT COMPOSITIONS, NAIL COSMETIC, DECORATIVE COATING AGENT, AND DENTAL MATERIALS

【中文】

本發明之課題在於提供一種活性能量線硬化性組成物，具有對活性能量線硬化性組成物所要求之多種多樣的特性，尤其能夠兼具先前難以兼具之高透明性、對於 LED 光線之高硬化性及耐硬化收縮性；以及提供一種硬化物，能夠兼具先前難以兼具之透明性、耐熱性、耐衝擊性、耐磨耗性、耐濕熱黃變性、耐水性、耐久性。本發明之活性能量線硬化性組成物含有分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)、及分子內具有 1 個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(B)(但(甲基)丙烯酸酯(A)除外)，且至少包含具有碳數 1 至 36 之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有碳數 3 至 20 之環狀取代基之聚合性化合物(b2)作為聚合性化合物(B)。

【英文】

To provide an active energy ray-curable composition having various properties required for a active energy ray-curable composition, especially having high transparency, high curability to LED light and cure shrinkage

resistance, which have been difficult to achieve in parallel, and to provide a cured product having transparency, heat resistance, impact resistance, abrasion resistance, moist heat yellowing resistance, water resistance and durability, which have been difficult to achieve in parallel.

The active energy ray-curable composition comprising of a (meth)acrylate(A) having amide groups and cyclic substituents in molecules and a polymerizable compound (B) (excluding A) having one or more ethylenic unsaturated groups in molecules. The polymerizable compound (B), at least comprising of a polymerizable compound (b1) having chain substituents with 1 to 36 carbon atoms and/or a polymerizable compound (b2) having cyclic substituents with 3 to 20 carbon atoms.

【指定代表圖】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 活性能量線硬化性組成物、油墨組成物、二維或三維造形用油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物、塗料組成物、密封劑組成物、指甲化妝料、裝飾塗佈劑及牙科材料

【英文發明名稱】 ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITIONS, INK COMPOSITIONS, INK COMPOSITIONS FOR TWO OR THREE-DIMENSIONAL MOLDING, ADHESIVE COMPOSITIONS, BONDING COMPOSITIONS, PAINT COMPOSITIONS, SEALANT COMPOSITIONS, NAIL COSMETIC, DECORATIVE COATING AGENT, AND DENTAL MATERIALS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種活性能量線硬化性組成物、含有該活性能量線硬化性組成物之硬化性油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物、密封劑組成物、塗料組成物、指甲化妝料、裝飾塗佈劑、牙科材料及使這些材料硬化而成之硬化物。

【先前技術】

【0002】 活性能量線硬化性組成物一般由多種聚合性成分及光聚合起始劑所構成，藉由照射紫外線(UV；Ultraviolet)或電子束(EB；Electronic Beam)等活性能量線，於室溫在短時間內自液體進行固體化(硬化)，因而被用於塗佈劑或塗料、黏著劑或接著劑、彈性體系之材料、可撓式顯示器用材料、噴墨油墨、密封用材料或密封劑、牙科衛生材料、光學用材料等廣泛的領域中。尤其是就能夠於任意之場所或以任意之形狀硬化之觀點而言，作為凝膠指甲(gel nail)等指甲化妝料之利用、或作為二維或三維光造形用材料之應用正在擴大。

【0003】活性能量線硬化性組成物根據所使用之領域、環境而被要求各種性能，為了應對此要求，必須將多品種之聚合性成分組合。一般而言，可將胺基甲酸酯丙烯酸酯或環氧丙烯酸酯等聚合性低聚物(預聚物)、多官能單體、單官能單體及光聚合起始劑作為主要成分進行調配，並根據用途加入填料類、顏料或染料、調平劑、黏度調整劑、聚合抑制劑等添加劑。例如，於專利文獻1中記載有一種活性能量線硬化性組成物，含有：作為單官能單體之具有脂環式骨架之(甲基)丙烯酸酯、N-取代(甲基)丙烯醯胺、具有碳數8至18之直鏈或支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯、作為聚合性低聚物之具有胺基甲酸酯基之(甲基)丙烯酸酯、及光聚合起始劑。提出有藉由將這些成分以特定之比例進行調配，而提供能夠以高水準兼顧高伸長率及高彈性模數之硬化物。於該專利文獻中揭示了就硬化物之伸長率及彈性模數之觀點而言，較佳為具有脂環式骨架之單官能(甲基)丙烯酸酯及具有碳數8至18之直鏈或支鏈烷基之單官能(甲基)丙烯酸酯，就硬化性之觀點而言，較佳為具有二甲基或二乙基等極短鏈烷基之N-取代(甲基)丙烯醯胺等，就硬化物之伸長率之觀點而言，較佳為具有1個至2個(甲基)丙烯酸基之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，但關於硬化性組成物的透明性及所獲得之硬化物的透明性、耐熱性或耐衝擊性、耐久性、耐水性等並未記載。已知具有脂環式骨架之(甲基)丙烯酸酯及具有碳數8至18之直鏈或支鏈烷基之(甲基)丙烯酸酯均具有因疏水性高、立體阻礙性高而硬化性低之特徵，另一方面，具有短鏈烷基之N-取代(甲基)丙烯醯胺的親水性及硬化性皆高。在此種成分之組合，則有如下問題：無法期待硬化性組成物及該硬化性組成物的硬化物顯示良好的透明性，而難以用於光學構件等光學領域。另外，有如下問題：因硬化性之差異，而導致所獲得之硬化物的分子等級結構變得不均勻，硬化時的收縮大，所獲得之硬化物容易產生

內部應力或應變，而無法提供作為塗料、黏著劑、接著劑、電子材料、牙科材料、三維造形物等而言充分的耐久性、耐衝擊性及耐熱性。

【0004】 專利文獻2中記載有含有具有(甲基)丙烯醯基之多環式甲醯胺之活性能量線硬化性樹脂組成物。另外，該專利文獻中所記載之硬化性樹脂組成物的UV硬化性良好，所獲得之硬化膜作為硬塗層之表面硬度良好。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2021-123720號公報。

[專利文獻2]日本特開2018-95626號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明的目的在於提供一種新穎的活性能量線硬化性組成物，具有對活性能量線硬化性組成物所要求之多種多樣的特性，尤其能夠兼具先前難以兼具之高透明性、對於LED(Light Emitting Diode；發光二極體)光線之高硬化性及耐硬化收縮性。

【0007】 另外，本發明的目的在於提供一種硬化物，具有對活性能量線硬化性組成物之硬化物所要求之多種多樣的特性，尤其能夠兼具先前難以兼具之透明性、耐熱性、耐衝擊性、耐水性、耐久性及耐衝擊性。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本案發明人反復進行了努力研究，結果發現下述活性能量線硬化性組成物能夠解決前述課題，從而完成本發明，前述活性能量線硬化性組成物

的特徵在於：含有分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)、及分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(B)(但(甲基)丙烯酸酯(A)除外)，且至少包含具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)作為聚合性化合物(B)。

【0009】亦即，本發明係將下述的構成作為基本而成。

(1) 一種活性能量線硬化性組成物，含有：分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)、及分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(B)(但(甲基)丙烯酸酯(A)除外)，且聚合性化合物(B)包含具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)。

(2) 如前述(1)所記載之活性能量線硬化性組成物，其中(甲基)丙烯酸酯(A)的環狀取代基為選自飽和或不飽和之多環式之脂肪族環、單環式或多環式之芳香族環、飽和或不飽和之脂肪族雜環、芳香族雜環中的1個以上之取代基。

(3) 如前述(1)或(2)所記載之活性能量線硬化性組成物，其中(甲基)丙烯酸酯(A)於(甲基)丙烯酸酯基與環狀取代基之間具有醯胺基。

(4) 如前述(1)至(3)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，其中聚合性化合物(B)具有選自(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、乙烯基醚基、烷基乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)烯丙基醚基及馬來醯亞胺基中的1種以上之基作為乙烯性不飽和基。

(5) 如前述(1)至(4)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，其中(甲基)丙烯酸酯(A)相對於活性能量線硬化性組成物整體的含量為0.1質量%至99.5質量

%，聚合性化合物(b1)的含量為0.3質量%至80質量%，聚合性化合物(b2)的含量為0.2質量%至70質量%。

(6) 如前述(1)至(5)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，硬化收縮率為5%以下。

(7) 如前述(1)至(6)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，其中活性能量線硬化性組成物之硬化物的飽和吸水率為10%以下。

(8) 一種油墨組成物，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(9) 一種二維或三維造形用油墨組成物，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(10) 一種黏著劑組成物，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(11) 一種接著劑組成物，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(12) 一種塗料組成物，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(13) 一種密封劑組成物，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(14) 一種指甲化妝料，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(15) 一種裝飾塗佈劑，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

(16) 一種牙科材料，含有如前述(1)至(7)中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

[發明功效]

【0010】 根據本發明，含有具有特定結構之(甲基)丙烯酸酯(A)、及除A以外之聚合性化合物(B)之活性能量線硬化性組成物藉由A之平衡良好之兩親媒性及高硬化性，顯示與由疏水性至親水性、由單官能至多官能之各種B之良好之相容性，具有高的透明性及硬化性。另外，藉由於(甲基)丙烯酸酯(A)之分子內具有環狀取代基，含有具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)作為聚合性化合物(B)，於源自A之環狀取代基之間或周圍變得容易填充或配置源自b1之鏈狀取代基，能夠將活性能量線硬化性組成物之硬化過程中的體積收縮抑制得低。於活性能量線硬化性組成物含有具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)作為聚合性化合物(B)之情形時，(甲基)丙烯酸酯(A)及b2皆具有體積大的環狀取代基，因此硬化過程中的體積收縮低，所獲得之硬化物的透明性及耐熱性皆優異。進而，藉由同時含有聚合性化合物(b1)及聚合性化合物(b2)，(甲基)丙烯酸酯(A)及b2之環狀取代基之立體阻礙被b1之鏈狀取代基所消除，含有A與b1及b2之活性能量線硬化性組成物的硬化性高，硬化收縮低，容易保持良好的相容狀態，所獲得之硬化物的透明性、耐熱性及耐久性良好。

【0011】 (甲基)丙烯酸酯(A)在分子內具有環狀取代基，具有高折射率。藉由該環狀取代基與分子內所具有之醯胺基之交互作用，而具有(甲基)丙烯酸酯(A)之均聚物的玻璃轉移溫度(Tg)高於通常的環式聚合物之特徵。由含有此種特定結構之(甲基)丙烯酸酯(A)、及聚合性化合物(B)之活性能量線硬化性組成物所獲得之硬化物實現了高透明性、耐熱性、耐久性及耐衝擊性。另外，作為(甲基)

丙烯酸酯(A)之醯胺基與環狀取代基之交互作用之異質效應，雖具有通常被認為容易著色、耐水性低之醯胺基，但由本發明之活性能量線硬化性組成物所獲得之硬化物的耐黃變性及耐水性皆高。於(甲基)丙烯酸酯(A)具有不飽和之多環式脂肪族環及／或不飽和之脂肪族雜環之情形時，環之不飽和鍵藉由活性能量線的照射而局部產生聚合反應，因此A成為單官能與多官能之間的特殊單體，所獲得之硬化物的耐衝擊性優異。

【0012】 本發明之活性能量線硬化性組成物對於通用的UV油墨硬化用金屬鹵素燈之光線(波長範圍250nm至450nm)及對於高安全性LED光線(波長365nm、385nm、395nm、405nm)皆具有高硬化性，可根據用途由低黏度至高黏度幾乎無限制地調整硬化性組成物的液黏度，從而能夠以噴墨印刷、網版印刷、膠版印刷、柔版印刷等印刷用硬化性油墨組成物、二維或三維造形用硬化性油墨組成物之形式提供。另外，本發明之活性能量線硬化性組成物對於由低極性之塑膠至高極性之玻璃或金屬之各種基材之潤濕性及密接性高，從而能夠以硬化性黏著劑組成物或接著劑組成物、塗料組成物、密封劑組成物、指甲化妝料、裝飾膜或裝飾片材等中所使用之裝飾塗佈劑、牙科材料等之形式提供。進而，於(甲基)丙烯酸酯(A)具有不飽和之多環式脂肪族環及／或不飽和之脂肪族雜環之情形時，可利用光聚合使(甲基)丙烯酸酯基聚合後，利用熱聚合使這些不飽和基聚合，本發明之活性能量線硬化性組成物可較合適地用於金屬等不透明性材料之接著或異種材料之接著等。

【實施方式】

【0013】 以下，詳細地說明本發明之實施形態。

本發明之第一實施形態至第五實施形態(以下亦統稱為本實施形態)係活性能量線硬化性組成物(E)。本實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)(以下亦簡稱為「硬化性組成物(E)」)含有分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)、及分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(B)(但(甲基)丙烯酸酯(A)除外),且含有具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及/或具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)作為B。

【0014】藉由含有(甲基)丙烯酸酯(A),活性能量線硬化性組成物(E)具有高硬化性,並且使E硬化時的硬化收縮得到抑制。藉由A與B之交互作用,E的透明性提升,E的硬化收縮進一步減小,且E之硬化物具有高的耐黃變性及耐水性。另外,藉由E含有A及前述b2,E之硬化物具有高的耐熱性及耐久性。

【0015】相對於活性能量線硬化性組成物(E)的總質量,較佳為(甲基)丙烯酸酯(A)的含量為0.1質量%至99.5質量%,聚合性化合物(b1)的含量為0.3質量%至80質量%,聚合性化合物(b2)的含量為0.2質量%至70質量%,更佳為b1與b2的含量之合計為0.5質量%以上。若A、b1、b2的含量為這些範圍內,則能夠兼具E的透明性、硬化性及耐硬化收縮性,能夠兼具所獲得之硬化物的透明性、耐熱性、耐黃變性、耐久性及耐水性。另外,於E及E的硬化物中,就維持且兼具前述各種特性及高性能之觀點而言,更佳為A的含量為1質量%至95質量%,b1的含量為5質量%至70質量%,b2的含量為2質量%至60質量%,尤佳為A的含量為5質量%至90質量%,b1的含量為10質量%至60質量%,b2的含量為5質量%至50質量%。

【0016】分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)只要為在分子內具有1個以上之醯胺基及環狀取代基,且具有1個以上之(甲基)丙烯酸酯基及/或丙烯酸酯基之化合物,則並無特別限定。作為環狀取代基,有選自單環

式或多環式之脂肪族環、單環式或多環式之芳香族環、脂肪族雜環、芳香族雜環中的1個以上之取代基，另外，這些取代基可為飽和環，亦可為不飽和環，例如可例舉：環己基、二環戊基、二環戊烯基、苄基、異苄基、金剛烷基、降苄烷基、降苄烯基、氧雜降苄烷基、氧雜降苄烯基、氮雜降苄烷基、氮雜降苄烯基、三環癸烷基、苯基、萘基、聯三仲苯基、茚基、茚基、二環戊二烯并苯基(indacene group)、聯仲苯基、茕基、茕基、蔥基、環己基苯基、4-嗎啉基苯基、各種雙酚基、雙噁唑啉基等。這些環狀取代基可僅具有1種，亦可具有2種以上。

【0017】 (甲基)丙烯酸酯(A)亦可於當中的環狀取代基上進而具有取代基(R)。取代基R係可經乙烯性不飽和鍵取代之碳數1至6之直鏈狀之烷基或經基伸烷基、碳數2至6之烯基或伸烷氧基烷基、碳數3至6之支鏈狀之烷基，另外，R中的乙烯性不飽和基係選自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、乙烯基醚基、烷基乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)烯丙基醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的1種或2種以上之基。A之環狀取代基可為飽和環，亦可為不飽和環。較佳為A之環狀取代基為不飽和環及／或取代基R具有乙烯性不飽和基。該較佳的情形時，A在分子內具有2個以上之不飽和基，活性能量線硬化性組成物(E)的硬化性變得更高，所獲得之硬化物的耐熱性、耐久性、耐水性等能夠進一步提升。另外，A之不飽和環之不飽和基及／或取代基R之乙烯性不飽和基更佳為(甲基)甲基丙烯酸酯基以外之基。該更佳的情形時，A在分子內具有2個以上之不同結構之不飽和基，藉由調整活性能量線的種類或強度等，能夠使2個以上之不同不飽和基依序硬化，能夠抑制硬化收縮率，並且階段性地提高硬化物的交聯率，從而能夠獲得具有優異的耐衝擊性之硬化物。

【0018】(甲基)丙烯酸酯(A)的醯胺基可例舉：二級醯胺基(N-取代醯胺)、三級醯胺基(N,N-二取代醯胺)、二乙醯胺基、N-取代二乙醯胺基等。A較佳為於(甲基)丙烯酸酯基與環狀取代基之間具有該醯胺基。此情形時，與這些基分別單獨作用之情形相比，可更有效率地表現出醯胺基與(甲基)丙烯酸酯基之交互作用及／或醯胺基與環狀取代基之交互作用的效果。A較佳為當中的(甲基)丙烯酸酯基與醯胺基藉由碳數1至6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基(第一連結基)連結，當中的醯胺基與環狀取代基直接連結或藉由碳數1至6之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基(第二連結基)連結。另外，於(甲基)丙烯酸酯基與醯胺基藉由碳數2至4之直鏈狀之伸烷基連結，醯胺基與環狀取代基直接連結之情形時，(甲基)丙烯酸酯基對於活性能量線之硬化性提升，由醯胺基所引起之硬化物的經時性黃變減少，因而更佳。進而，於環狀取代基為不飽和環之情形時，對於活性能量線之硬化性進一步提升，因而尤佳。

【0019】(甲基)丙烯酸酯(A)可利用公知的方法進行合成，一般而言，可例舉：藉由使具有環狀取代基之羧酸、羧酸酯、羧醯氯及羧酸酐等與烷醇胺等具有羥基及胺基之化合物進行醯胺化反應，而獲得具有羥基及環狀取代基之甲醯胺化合物，然後藉由前述甲醯胺化合物與(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸進行酯化反應或與(甲基)丙烯酸低級烷基酯進行轉酯反應而獲得之方法；或是藉由使經具有羥基之環狀取代基所取代之N-取代醯胺或N,N-二取代醯胺與(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸進行酯化反應或與(甲基)丙烯酸低級烷基酯進行轉酯反應而獲得之方法。

【0020】(甲基)丙烯酸酯(A)可例舉：(甲基)丙烯醯氧基亞甲基降莖烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲乙基降莖烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丙基降莖

烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丁基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲戊基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲己基降苈烷甲醯胺等(甲基)丙烯醯氧基仲烷基降苈烷甲醯胺；(甲基)丙烯醯氧基亞甲基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲乙基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丙基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丁基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲戊基降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲己基降苈烷甲醯胺等(甲基)丙烯醯氧基仲烷基降苈烷甲醯胺；(甲基)丙烯醯氧基亞甲基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲乙基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丙基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丁基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲戊基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲己基氧雜降苈烷甲醯胺等(甲基)丙烯醯氧基仲烷基氧雜降苈烷甲醯胺；(甲基)丙烯醯氧基亞甲基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲乙基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丙基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲丁基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲戊基氧雜降苈烷甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基(異)仲己基氧雜降苈烷甲醯胺等(甲基)丙烯醯氧基仲烷基氧雜降苈烷甲醯胺；(甲基)丙烯醯氧基仲烷基(碳數1至6)降苈烷-2-烷基(碳數1至6)-2-甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲烷基(碳數1至6)二環戊基甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲烷基(碳數1至6)二環戊基二甲醯胺、雙(甲基)丙烯醯氧基仲烷基(碳數1至6)二環戊基二甲醯胺、(甲基)丙烯醯氧基仲烷基(碳數1至6)異苈烷甲醯胺、雙(甲基)丙烯醯氧基仲烷基(碳數1至6)環己烷二甲醯胺等。

【0021】 聚合性化合物(B)係除(甲基)丙烯酸酯(A)以外，在分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基之化合物。B所具有之乙烯性不飽和基係選自(甲基)丙烯

酸酯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、乙烯基醚基、烷基乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)烯丙基醚基及馬來醯亞胺基中的1種以上之基，另外，就對於活性能量線具有高硬化性之觀點而言，較佳為丙烯醯胺基及丙烯酸酯基。B含有具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)(但(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(b1)除外)，且b1及b2均包含在分子內具有1個乙烯性不飽和基之單官能聚合性化合物(以下亦稱為單官能單體)及在分子內具有2個以上之乙烯性不飽和基之多官能聚合性化合物(以下亦稱為多官能單體)，另外，除b1及b2以外，亦可含有在分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(b3)。

【0022】 本實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)含有聚合性化合物(b1)或聚合性化合物(b2)，另外，就能夠進一步提升各種物性之觀點而言，較佳為一併含有b1與b2。E藉由含有b1與b2，例如可根據各種用途而將下述特性最佳化：噴墨用油墨組成物的黏度、顏料分散性、印刷適性等、三維光造形用硬化性組成物的造形精度、造形物強度等、黏著劑組成物的密接性、重工性、耐黃變性等、接著劑組成物的接著力、耐衝擊性等、塗料組成物對於基材之潤濕性、所獲得之塗膜的表面硬度等。就該觀點而言，b1與b2的含量的質量比更佳為30/1至1/10，尤佳為10/1至1/5。

【0023】 聚合性化合物(b1)在分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基及碳數1至36之鏈狀取代基，該鏈狀取代基可為直鏈亦可為支鏈，可為飽和之烷基亦可為不飽和之烯基，另外，於這些基可具有亦可取代有羥基、一級胺基、二級胺基、三級胺基、硫醇基、醚基、酯基、酮基、羧酸基、醯胺基、磺酸基等。b1所具有之乙烯性不飽和基係選自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙

烯基、乙烯基醚基、烷基乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)烯丙基醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的1種或2種以上之乙烯性不飽和基，另外，就對於活性能量線具有高硬化性之觀點而言，較佳為丙烯醯胺基及丙烯酸酯基。

【0024】 前述b1中，作為具有丙烯醯胺基之單官能聚合性化合物，可例舉：碳數1至36之直鏈或支鏈之N-取代烷基丙烯醯胺、N,N-二取代二烷基丙烯醯胺、碳數1至36之直鏈或支鏈之N-取代烯基丙烯醯胺、碳數1至36之直鏈或支鏈之N,N-二取代二烯基丙烯醯胺、碳數1至36之直鏈或支鏈之N,N-二取代烷基烯基丙烯醯胺；具有或取代有1個以上之羥基、一級胺基至三級胺基、硫醇基、醚基、酯基、酮基、羧酸基、醯胺基、磺酸基等之碳數1至36之直鏈或支鏈之N-取代烷基丙烯醯胺、N,N-二取代二烷基丙烯醯胺、碳數1至36之直鏈或支鏈之N-取代烯基丙烯醯胺、碳數1至36之直鏈或支鏈之N,N-二取代二烯基丙烯醯胺、碳數1至36之直鏈或支鏈之N,N-二取代烷基烯基丙烯醯胺等。當中，就能夠容易地獲取工業品等觀點而言，較佳為二甲基丙烯醯胺、二乙基丙烯醯胺、異丙基丙烯醯胺、三級丁基丙烯醯胺、乙基己基丙烯醯胺、正辛基丙烯醯胺、三級辛基丙烯醯胺、油基丙烯醯胺、甲氧基丁基丙烯醯胺、丁氧基甲基丙烯醯胺、N-(2-羥基乙基)丙烯醯胺、N-(2-羥基丙基)丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)]丙基丙烯醯胺、二丙酮丙烯醯胺。這些具有丙烯醯胺基之單官能聚合性化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0025】 前述b1中，作為具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物，可例舉：亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、仲乙基雙(甲基)丙烯醯胺、二烯丙基(甲基)丙烯醯胺、N-[三(3-(甲基)丙烯醯胺丙氧基甲基)甲基](甲基)丙烯醯胺、N,N-雙(2-(甲基)丙烯醯胺乙基)(甲基)丙烯醯胺、4,7,10-三氧雜-1,13-三癸烷雙(甲基)丙烯醯

胺、N,N'-1,2-乙烷二基雙[N-(2-(甲基)丙烯醯胺乙基)](甲基)丙烯醯胺等單體型之具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物；不具有環狀取代基之聚胺基甲酸酯二丙烯醯胺等低聚物型之具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物。這些具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0026】 前述b1中，作為具有丙烯酸酯基之單官能聚合性化合物，可例舉：碳數1至36之直鏈或支鏈之丙烯酸烷基酯、碳數1至36之直鏈或支鏈之丙烯酸烯基酯；具有或取代有1個以上之羥基、一級胺基至三級胺基、硫醇基、醚基、酯基、酮基、羧酸基、醯胺基、磺酸基等之碳數1至36之直鏈或支鏈之丙烯酸烷基酯、碳數1至36之直鏈或支鏈之丙烯酸烯基酯等。當中，就能夠容易地獲取工業品等觀點而言，可例舉：丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸4-羥基丁酯等。

【0027】 前述b1中，作為具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物，例如可例舉：乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇丙烯酸酯、甲氧基三丙二醇丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇環氧乙烷改質二丙烯酸酯、羥基新戊酸新戊二醇二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、乙二醇二縮水甘油醚二丙烯酸酯、二乙二醇二縮水甘油醚二丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等單體型之具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物；聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚丁二醇二丙烯酸酯等聚醚二丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯二丙烯酸酯、

聚酯二丙烯酸酯等低聚物型之具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物。這些具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0028】 聚合性化合物(b2)在分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基及碳數3至20之環狀取代基，該環狀取代基為選自單環式或多環式之脂肪族環、芳香族環、脂肪族雜環、單環式或多環式之芳香族雜環中的1個以上之取代基，另外，脂肪族環及脂肪族雜環可為飽和之環，亦可為不飽和之環。b2所具有之乙烯性不飽和基係選自由(甲基)丙烯酸酯基、(甲基)丙烯醯胺基、乙烯基、乙烯基醚基、烷基乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)烯丙基醚基及馬來醯亞胺基所組成之群組中的1種或2種以上之乙烯性不飽和基，另外，就對於活性能量線具有高硬化性之觀點而言，較佳為丙烯醯胺基及丙烯酸酯基。此外，於b2所具有之乙烯性不飽和基為(甲基)丙烯酸酯基之情形時，在分子內不具有醯胺基。另外，於b2所具有之乙烯性不飽和基為(甲基)丙烯醯胺基之情形時，在分子內不具有(甲基)丙烯酸酯基。

【0029】 前述b2中，作為具有丙烯醯胺基之單官能聚合性化合物，可例舉：N-環己基丙烯醯胺、N,N-二環己基丙烯醯胺、N-環己基-N-甲基丙烯醯胺、N-環己基-N-乙基丙烯醯胺、N-環己基-N-丙基丙烯醯胺、N-環己基-N-丁基丙烯醯胺、N-苯基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉、N-丙烯醯基哌啶、N-丙烯醯基-2-甲基哌啶、N-丙烯醯基-3-甲基哌啶、N-丙烯醯基-4-甲基哌啶、N-丙烯醯基-2,6-二甲基哌啶、N-丙烯醯基-3,5-二甲基哌啶、N-丙烯醯基-3,3-二甲基哌啶、N-丙烯醯基-4,4-二甲基哌啶、N-丙烯醯基-2,2,6,6-四甲基哌啶、N-丙烯醯基-2-甲基-5-乙基哌啶、N-丙烯醯基-4-甲基-4-乙基哌啶、N-丙烯醯基-2-乙基哌啶、N-丙烯醯基-3-乙基哌啶、N-丙烯醯基-4-乙基哌啶、N-丙烯醯基-2-丙基哌啶、N-丙烯醯基

-3-丙基哌啶、N-丙烯醯基-4-丙基哌啶、N-丙烯醯基-3-異丙基哌啶、N-丙烯醯基-4-異丙基哌啶、N-丙烯醯基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-2-甲基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-3-甲基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-4-甲基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-2-乙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-3-乙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-4-乙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-3-丙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-4-丙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-3-異丙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-4-異丙基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-3,5-二甲基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基-4,4-二甲基六亞甲基亞胺、N-丙烯醯基七亞甲基亞胺、N-丙烯醯基八亞甲基亞胺、N-丙烯醯基十亞甲基亞胺、多巴胺丙烯醯胺、3-丙烯醯胺苯基硼酸等。當中，就能夠容易地獲取工業品等觀點而言，較佳為N-環己基丙烯醯胺、N,N-二環己基丙烯醯胺、N-環己基-N-甲基丙烯醯胺、N-丙烯醯基嗎啉、N-丙烯醯基哌啶、N-丙烯醯基-2-甲基哌啶、N-丙烯醯基-4-甲基哌啶、N-丙烯醯基-2,6-二甲基哌啶、N-丙烯醯基-3,5-二甲基哌啶、N-苯基丙烯醯胺、多巴胺丙烯醯胺、3-丙烯醯胺苯基硼酸。

【0030】 前述b2中，作為具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物，可例舉具有環狀取代基之低聚物型之聚胺基甲酸酯二丙烯醯胺等具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物。這些具有丙烯醯胺基之多官能聚合性化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0031】 前述b2中，作為具有丙烯酸酯基之單官能聚合性化合物，可例舉：丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基二乙二醇丙烯酸酯、苯氧基四乙二醇丙烯酸酯、苯氧基六乙二醇丙烯酸酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸三級丁基環己酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸二環戊酯、丙烯酸二環戊烯酯、丙烯酸苧酯、丙烯酸異苧酯、丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-2-金剛烷基酯等。當中，就能夠容易地獲取工

業品等觀點而言，較佳為丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸三級丁基環己酯、丙烯酸二環戊酯、丙烯酸二環戊烯酯、丙烯酸異苡酯、丙烯酸四氫糠酯。

【0032】 前述b2中，作為具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物，可例舉：二丙烯酸二環戊酯、己內酯改質二丙烯酸二環戊烯酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯、環氧乙烷改質雙酚A型二丙烯酸酯、環氧丙烷改質雙酚A型二丙烯酸酯、環己烷二甲醇二丙烯酸酯等單體型之具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物；具有環狀取代基之聚胺基甲酸酯二丙烯酸酯、具有環狀取代基之聚酯二丙烯酸酯、具有環狀取代基之聚醚二丙烯酸酯等低聚物型之具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物。這些具有丙烯酸酯基之多官能聚合性化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0033】 活性能量線硬化性組成物(E)中的單官能聚合性化合物較佳為包括(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)在內相對於E整體為5質量%至99質量%。另外，E中的多官能聚合性化合物較佳為包括A及B在內相對於E整體為1質量%至95質量%。若E中的單官能聚合性化合物及多官能聚合性化合物為這些範圍內，則變得可根據目的而容易地組合具有不同結構之各個化合物，E可較合適地用於各種用途。就該觀點而言，E中的單官能聚合性化合物之合計更佳為10質量%至90質量%，尤佳為20質量%至80質量%。另外，E中的多官能聚合性化合物之合計更佳為5質量%至90質量%，尤佳為10質量%至80質量%。

【0034】 本發明之第六實施形態係活性能量線照射中的硬化過程中所產生之體積收縮率(硬化收縮率)為5%以下之活性能量線硬化性組成物(E)。此種E較佳為相對於E整體含有(甲基)丙烯酸酯(A)5質量%以上、作為聚合性化合物(B)

之多官能聚合性化合物60質量%以下，另外，更佳為含有8%以上之A、50質量%以下之作為B之多官能聚合性化合物。進而，相對於E整體含有作為B之低聚物型之多官能聚合性化合物5質量%以上及／或聚合物型之多官能聚合性化合物2質量%以上時，能夠將硬化收縮率維持得低，且能夠賦予所獲得之硬化物的耐衝擊性，因而尤佳。

【0035】 本發明之第七實施形態係活性能量硬化性組成物之硬化物的飽和吸水率為10%以下之活性能量線硬化性組成物(E)。此種E較佳為相對於E整體含有(甲基)丙烯酸酯(A)5質量%以上、作為聚合性化合物(B)之具有碳數6以上之鏈狀或環狀取代基之化合物20質量%以上，另外，更佳為含有10%以上之前述A、25質量%以上之作為B之具有碳數6以上之鏈狀取代基之前述b1或前述b2。進而，相對於E整體含有8質量%以上之作為B之低聚物型之具有碳數6以上之鏈狀或環狀取代基之化合物及／或3質量%以上之聚合物型之具有碳數6以上之鏈狀取代基之前述b1或前述b2時，確認到所獲得之硬化物的吸水率低，同時硬化物的耐久性提升之傾向，因而尤佳。

【0036】 本發明之第八實施形態係油墨組成物(以下亦稱為油墨)。該油墨組成物含有第一實施形態至第七實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)。油墨組成物較佳為含有作為E之構成成分之(甲基)丙烯酸酯(A)3質量%至50質量%、聚合性化合物(b1)20質量%至80質量%、聚合性化合物(b2)0質量%至70質量%。藉由含有A，油墨組成物具有高硬化性，所獲得之印刷面的表面乾燥性良好。另外，藉由含有b1，能夠容易地調整油墨組成物的黏度，調配顏料之情形時的顏料分散性良好，印刷時的油墨組成物的噴出穩定性高。於使用多官能性化合物作為b1之情形時，即便不含有b2，油墨組成物仍具有充分的硬化性，但藉由含有b2，

油墨組成物的硬化性及所獲得之印刷面的表面乾燥性均得到改善。進而，藉由將前述A、b1及b2組合，可根據印刷方式來較合適地調整油墨組成物的黏度，所獲得之印刷面的印字清晰度優異。將油墨組成物塗佈於基材之方法可使用先前公知的方法。在25℃之油墨組成物的黏度較佳為未達500mPa·s，就可藉由噴墨方式塗佈於基材之觀點而言，更佳為未達100mPa·s。將油墨組成物塗佈於基材後，藉由活性能量線的照射使之硬化，形成印刷面(油墨層或印字層)。就能夠平衡性良好地表現油墨組成物的黏度、顏料分散性、硬化性、噴出穩定性及所獲得之印刷面的表面乾燥性及清晰度等印刷特性之觀點而言，油墨組成物較佳為含有8質量%至45質量%之A、30質量%至80質量%之b1、5質量%至65質量%之b2，更佳為含有10質量%至40質量%之A、40質量%至60質量%之b1、10質量%至50質量%之b2。

【0037】本發明之第九實施形態係一種二維或三維造形用油墨組成物(以下亦稱為造形用油墨組成物或造形用油墨)。該造形用油墨組成物含有第一實施形態至第七實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)。造形用油墨組成物較佳為含有作為E之構成成分之(甲基)丙烯酸酯(A)5質量%至60質量%、聚合性化合物(b1)15質量%至80質量%、聚合性化合物(b2)10質量%至80質量%。藉由含有前述A，造形用油墨組成物的硬化收縮低，因此造形精度良好，另外，所獲得之造形物的強度、耐水性良好，尤其是造形物的耐熱性及耐衝擊性優異。藉由含有b1，能夠容易地調整造形用油墨組成物的黏度，因此造形時的穩定性及造形精度高，藉由含有b2，造形用油墨組成物的硬化性高，所獲得之造形物的強度高。於含有低聚物型或聚合物型之多官能性化合物作為b2之情形時，所獲得之造形物的耐水性及耐衝擊性均得到改善。進而，藉由將A、b1及b2組合，可根據造形

方式而較合適地調整造形用油墨組成物的黏度，所獲得之造形物的精度優異。於造形用油墨組成物形成為預定之形狀圖案之同時或剛形成後藉由活性能量線的照射而硬化，藉此形成薄膜，將該薄膜進行積層，藉此將二維或三維造形物進行造形。造形方式並無特別限定，例如可例舉藉由噴墨方式噴出並藉由活性能量線的照射而硬化之光造形法。該情形時，就穩定噴出之觀點而言，造形用油墨組成物在25℃之黏度較佳為1mPa·s至200mPa·s，噴出溫度較佳為20℃至100℃之範圍。就所獲得之二維或三維造形物能夠平衡性良好地表現耐熱性、耐衝擊性、耐水性、高強度及優異的造形精度之觀點而言，造形用油墨組成物較佳為含有5質量%至50質量%之A、20質量%至70質量%之b1、15質量%至75質量%之b2，更佳為含有10質量%至40質量%之A、30質量%至60質量%之b1、20質量%至60質量%之b2。

【0038】 本發明之第十實施形態係一種黏著劑組成物(以下亦稱為黏著劑)。該黏著劑組成物含有第一實施形態至第七實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)。黏著劑組成物所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之E帶入，另外，可於製備黏著劑組成物時直接添加。黏著劑組成物較佳為A的含量合計為2質量%至60質量%、作為B之b1的含量合計為5質量%至75質量%、作為B之b2的含量合計為10質量%至80質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，而具有作為黏著劑組成物而言充分的凝聚力及黏著力，對於各種基材之密接性、耐污染性良好，此外硬化收縮低，因此所獲得之黏著層或黏著積層體的耐久性優異。另外，藉由含有b1及／或b2，根據目的而容易調整黏著劑組成物的黏度及硬化性，黏著劑組成物及使該黏著劑組成物硬化而獲得之黏著層及黏著積層體的透明性良好，尤其是於含有低聚物型或聚合物型之多官能性化合物

(b1與b2之合計)5質量%至50質量%之情形時，活性能量線硬化後的黏著層的黏著力及耐久性高，因而更佳。另一方面，使用交聯劑並藉由下述交聯方法(1)至交聯方法(3)使黏著劑組成物進行交聯，藉此亦能夠獲得耐污染性、耐久性更優異之黏著層及黏著積層體。

【0039】 第十實施形態的交聯方法可例舉：(1)使黏著劑組成物中含有具有反應性官能基(經基或胺基、羧基、噁唑啉基等)之(甲基)丙烯酸酯(A)及／或聚合性化合物(B)，導入交聯點，使之進而含有具有可與這些反應性官能基反應之官能基(異氰酸酯基或羧基等)之化合物(交聯劑)，藉由交聯反應進行交聯之方法；(2)使黏著劑組成物中含有多官能性化合物(單體型、低聚物型或聚合物型)，藉由活性能量線的照射進行交聯之方法；(3)使黏著劑組成物中含有多官能性化合物及可導入交聯點之A或B，藉由活性能量線的照射及交聯反應進行交聯之方法等。此外，(3)係適宜組合(1)及(2)之交聯方法之方法。另外，於本發明中，交聯劑可例舉：在分子內具有2個以上之異氰酸酯基之多異氰酸酯、在分子內具有2個以上之環氧基之聚環氧、在分子內具有2個以上之氮丙啶基之聚氮丙啶、在分子內具有2個以上之羧基之多羧酸、在分子內具有2個以上之噁唑啉基之聚噁唑啉等。此外，於本發明中，其他實施形態中的交聯方法相同。

【0040】 第十實施形態之黏著劑組成物塗佈或成形於隔離膜(separator)或基材後，藉由活性能量線的照射而硬化，藉此可形成黏著層。另外，於黏著劑組成物中含有有機溶媒之情形時，亦可塗佈或成形於隔離膜或基材，照射活性能量，使有機溶媒一邊蒸發(乾燥)一邊硬化，但藉由於60℃至120℃之溫度加熱1分鐘至30分鐘使之乾燥後，進行活性能量硬化而可獲得更高透明性的黏著層，因而較佳。將黏著劑組成物塗佈於隔離膜或基材之方法可使用先前公知的方

法，例如可使用旋轉塗佈法、噴霧塗佈法、刮刀塗佈法、浸漬法、凹版輥、逆輥法、網版印刷法、棒式塗佈機法等通常的塗膜形成法。

【0041】藉由將由第十實施形態之黏著劑組成物所構成之黏著層與各種基材進行積層而獲得積層體。將黏著層與各種基材進行積層之方法可例舉轉印法或輥對輥法(roll to roll)。積層體中的黏著層的厚度根據各種用途而不同，因此並無特別限定，通常為 $4\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ ，於用於汽車構件之情形時，適當為 $20\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 左右，於用於電子材料或光學構件之情形時，適當為 $30\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 左右。

【0042】作為基材，根據基材用途而可例舉：具有由低極性至高極性之廣泛極性之有機系基材、無機系基材、及由有機-無機複合材料所構成之基材等各種基材，例如可例舉：聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴樹脂；聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯等聚酯樹脂；作為丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物之ABS(Acrylonitrile Butadiene Styrene)樹脂；聚醯亞胺樹脂；聚醯胺樹脂；及聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸樹脂；鋼、不銹鋼、銅及鋁等金屬類；玻璃類；以及使作為無機系材料之二氧化矽微粒子分散於作為有機系材料之聚醯亞胺中而成之混成材料等。所獲得之各種積層體的用途並無特別限定，例如可例舉電子材料用途、光學構件用途、汽車構件用途等。

【0043】第十實施形態之黏著劑組成物之構成成分亦即(甲基)丙烯酸酯(A)在分子內具有疏水性之環狀取代基(顯示對於低極性基材之潤濕性)及親水性之醯胺基(顯示朝向高極性基材之潤濕性)，能夠賦予對於由低極性基材至高極性基材之良好的密接性。另外，藉由表現源自A之分子間的醯胺基彼此的氫鍵之強凝聚力，能夠提供高的黏著力及耐污染性。進而，A的折射率高，A與聚合性化

合物(B)之相容性良好，黏著劑組成物具有高的透明性及耐黃變性，因此所獲得之黏著層亦具有高的透明性及耐黃變性，亦可較合適地用於光學構件用黏著劑、黏著片材等光學領域。由具有此種特性之黏著層及各種基材所構成之積層體可應用作為電子材料用途、光學構件用途、汽車構件用途之黏著膜或黏著片材。於A具有異種之乙烯性不飽和基之情形時，可藉由活性能量線的照射使一部分乙烯性不飽和鍵進行光硬化反應後，藉由加熱使殘留之乙烯性不飽和鍵進行熱聚合反應。此種混成硬化方式係於藉由活性能量線製造黏著層或黏著積層體後，藉由加熱使交聯反應進一步進行，從而能夠進行剝離或重工、再生(recycle)等，另外，藉由於活性能量線的照射後與金屬等不透明性基材貼合並進行加熱，能夠實現半透明性、不透明性基材之利用活性能量線之黏著，亦能夠獲得由異種材料成形之黏著積層體。

【0044】 本發明之第十一實施形態係一種接著劑組成物(以下亦稱為接著劑)。該接著劑組成物含有第一實施形態至第七實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)。於本實施形態中，可含有交聯劑，另外，可藉由前述各種交聯方法進行交聯。接著劑組成物與前述黏著劑組成物同樣，藉由含有(甲基)丙烯酸酯(A)，能夠賦予對於由低極性基材至高極性基材之良好的密接性，另外，藉由A與聚合性化合物(B)之組合，可利用各種硬化方法使有機系基材、無機系基材、及由有機-無機複合材料所構成之各種基材進行接著，硬化後的接著層能夠表現高的接著力及耐衝擊性，從而可用作同種或異種材料用接著劑組成物。此外，前述樹脂材料、金屬材料、玻璃類及混成材料等各種材料中，2種以上之相同種類的材料係指同種材料，2種以上之不同種類之材料係指異種材料。

【0045】 接著劑組成物所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之活性能量線組成物(E)帶入，另外，可於製備接著劑組成物時直接添加。接著劑組成物較佳為A的含量合計為2質量%至65質量%，作為B之b1的含量合計為0質量%至75質量%，作為B之b2的含量合計為5質量%至90質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，而具有作為接著劑組成物而言充分之凝聚力及對於各種基材之密接性，硬化後接著層的接著力高，此外接著性組成物的硬化收縮低，所獲得之接著層及接著積層體的耐衝擊性優異。另外，根據所使用之基材或硬化方法，可容易地調整接著劑組成物的黏度或作為B之單官能聚合性化合物及多官能化合物的含量。於接著劑組成物中作為B之單官能聚合性化合物(b1與b2之合計)的含量為25質量%至60質量%之情形時，容易調整接著劑組成物的黏度，容易抑制硬化收縮，因此較佳。進而，於作為B之多官能化合物(b1與b2之合計)的合計含量為15質量%至60質量%之情形時，維持高的耐衝擊性且接著力高，因此更佳。

【0046】 於第十二實施形態之塗料組成物(以下亦稱為接著劑)中，塗料組成物所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之活性能量線組成物(E)帶入，另外，可於製備塗料組成物時直接添加。塗料組成物較佳為A的含量合計為5質量%至60質量%，作為B之b1的含量合計為5質量%至65質量%，作為B之b2的含量合計為10質量%至80質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，塗料劑組成物對於各種基材之潤濕性高，且硬化後塗膜的耐磨耗性高，此外，塗料組成物的硬化收縮低，於所獲得之硬化塗膜的表面未產生凹凸，外觀優異。另外，根據所使用之基材或硬化方法，能夠容易地調整塗料組成物的黏度或作為B之單官能聚合性化合物及多官能化合物的含量。就塗料組成物能夠由

低黏度至高黏度廣泛地調整黏度值之觀點而言，較佳為作為B之單官能聚合性化合物(b1與b2之合計)的含量為0質量%至60質量%，作為B之低聚物型或聚合物型之聚合性化合物(b1與b2之合計)的含量為5質量%至40質量%。進而，於作為B之多官能化合物(b1與b2之合計)的含量為15質量%至85質量%之情形時，維持硬化塗膜之優異外觀且耐磨耗性高，因此更佳。進而，作為活性能量線之UV射線及EB射線之兩階段照射不會於硬化塗膜中殘存單體，硬化塗膜的外觀不會經時性地變化(劣化)。尤其，於A之環狀取代基上具有不飽和鍵之情形時，藉由UV射線及EB射線，能夠使A之(甲基)丙烯酸酯基與環狀取代基之不飽和鍵階段性地進行光硬化反應，所獲得之硬化塗膜的耐磨耗性進一步提升。

【0047】於第十三實施形態之密封劑組成物中，密封劑組成物所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之活性能量線組成物(E)帶入，另外，可於製備密封劑組成物時直接添加。密封劑組成物較佳為A的含量合計為5質量%至60質量%，作為B之b1的含量合計為0質量%至70質量%，作為B之b2的含量合計為10質量%至70質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，密封劑組成物的硬化收縮低，所獲得之密封劑的耐熱密封性優異。另外，藉由含有b1及／或b2，根據目的而容易調整密封劑組成物的黏度及硬化方法或硬化性，硬化所獲得之密封劑的密封效果高，耐濕熱黃變性及耐腐蝕性良好，因而較佳。尤其於含有低聚物型或聚合物型之多官能性化合物(b1與b2之合計)2質量%至45質量%之情形時，活性能量線硬化後的密封劑的吸水率低，耐釋氣性高，因而更佳。

【0048】於第十四實施形態之指甲化妝料中，指甲化妝料所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之活性能量線組成物(E)帶入，另

外，可於製備指甲化妝料時直接添加。指甲化妝料較佳為A的含量合計為1質量%至30質量%，作為B之b1的含量合計為10質量%至65質量%，作為B之b2的含量合計為5質量%至70質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，指甲化妝料的硬化收縮低，所獲得之硬化膜的密接性及表面硬度優異。另外，藉由含有b1及／或b2，根據目的而容易調整指甲化妝料的黏度及硬化方法或硬化性，所獲得之指甲化妝料硬化膜的表面光澤性高，因而更佳。

【0049】於第十五實施形態之裝飾塗佈劑中，裝飾塗佈劑所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之活性能量線組成物(E)帶入，另外，可於製備裝飾塗佈劑時直接添加。裝飾塗佈劑較佳為A的含量合計為1質量%至50質量%，作為B之b1的含量合計為10質量%至60質量%，作為B之b2的含量合計為15質量%至70質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，裝飾塗佈劑的硬化收縮低，所獲得之裝飾塗膜的伸長率及耐彎折性優異。另外，藉由適宜調整b1及／或b2的含量，能夠提高所獲得之裝飾塗膜的耐黏性及鉛筆硬度。進而，於活性能量線硬化後及／或將硬化膜進行延伸等裝飾成形後，利用加熱處理之殘存單體之熱聚合、尤其是於A之環狀取代基具有不飽和鍵之情形時該不飽和鍵之熱聚合所致之裝飾塗膜交聯率變高，塗膜的耐損傷性及耐防曬劑性進一步提升。

【0050】於第十六實施形態之牙科材料中，牙科材料所具有之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)可由含有A及B之活性能量線組成物(E)帶入，另外，可於製備牙科材料時直接添加。牙科材料較佳為A的含量合計為0.5質量%至50質量%，作為B之b1的含量合計為5質量%至70質量%，作為B之b2的含量合計為10質量%至60質量%。A藉由含有醯胺基及環狀取代基，牙科材料的硬化收縮性

低，所獲得之牙科材料硬化物的表面平滑性及接著強度優異。另外，藉由適宜調整b1及／或b2的含量，能夠提高牙科材料的溶解性或分散性、硬化性及硬化物的硬度。進而，於活性能量線硬化後，利用加熱處理之殘存單體之熱聚合、尤其是於A之環狀取代基具有不飽和鍵之情形時該不飽和鍵之熱聚合所致之牙科材料硬化物的接著強度能夠進一步提高。

【0051】 本發明之第一實施形態至第七實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)中，可視需要調配前述化合物以外的各種添加劑。作為添加劑，可例舉：熱聚合抑制劑、抗氧化劑、紫外線增感劑、防腐劑、磷酸酯系及其他阻燃劑、界面活性劑、抗靜電劑、顏料、染料等著色劑、香料、消泡劑、填充劑、矽烷偶合劑、表面張力調整劑、塑化劑、表面潤滑劑、調平劑、軟化劑、有機填料、無機填料、二氧化矽粒子等。這些添加劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。這些添加劑的含量只要為不對E之各種成形品所表現之特性造成不良影響之程度，則並無特別限定，較佳為相對於E的總重量為5質量%以下。

【0052】 本發明之第八實施形態至第十六實施形態之各種組成物中，可視需要調配前述化合物以外的各種添加劑。作為添加劑，可例舉：熱聚合抑制劑、抗氧化劑、紫外線增感劑、防腐劑、磷酸酯系及其他阻燃劑、界面活性劑、抗靜電劑、顏料、染料等著色劑、香料、消泡劑、填充劑、矽烷偶合劑、表面張力調整劑、塑化劑、表面潤滑劑、調平劑、軟化劑、有機填料、無機填料、二氧化矽粒子等。這些添加劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。這些添加劑的含量只要為不對由各種組成物獲得之各種成形品所表現之特性造成不良影響之程度，則並無特別限定，較佳為相對於組成物的總重量為30重量%以下。另外，可視需要使用水、有機溶劑及這些之混合物作為溶媒或稀釋劑。此種溶媒的含

量只要為不對由各種組成物獲得之各種成形品所表現之特性造成不良影響之程度，則並無特別限定，較佳為相對於組成物的總重量為95質量%以下。

【0053】活性能量線硬化性組成物(E)亦可進而含有聚合起始劑。該情形時，E利用活性能量線照射之硬化性進一步提升，可較合適地用作本發明之其他實施形態之活性能量線硬化性之油墨組成物、二維或三維造形用組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物、塗料組成物、密封劑組成物、指甲化妝料、裝飾塗佈劑、牙科材料、耐水性塗料組成物、車輛用塗佈劑、室內及／或室外建材用塗佈劑等。

【0054】於本說明書中，作為活性能量線，定義為能夠分解產生活性物種之化合物(光聚合起始劑)而產生活性物種之能量線。作為此種活性能量線，例如可例舉：可見光線、紫外線、紅外線、 α 射線、 β 射線、 γ 射線、X射線、電子束(EB)等。於使用電子束作為活性能量線之情形時，亦可不使用光聚合起始劑。另一方面，於使用紫外線或可見光線等之情形時，較佳為使用光聚合起始劑。活性能量線之照射較佳為於氮氣或二氧化碳等惰性氣體氛圍下或使氧濃度降低之氛圍下進行，但本發明之各實施形態之活性能量線硬化性組成物(E)及含有E之各種用途中所使用之硬化性組成物由於具有(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)，故而硬化性良好，即便於通常的空氣氛圍下，亦能夠充分硬化。活性能量線的照射溫度較佳為10°C至200°C，照射時間較佳為1秒至60分鐘。

【0055】作為光聚合起始劑，只要為藉由照射活性能量線而生成自由基之物質(亦即，光自由基聚合起始劑)即可。例如可例舉：安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚、大茴香醚甲醚等安息香類；4-(2-羥基乙氧基)苯基(2-羥基-2-丙基)酮、 α -羥基- 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-羥基-2-環己基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、4-苯氧基二氯苯乙酮、4-三級丁基二氯苯乙酮等苯乙酮類；2-羥基-2-甲基苯丙酮、2-羥基-4'-異丙基-2-甲基苯丙酮等苯丙酮類；二苯甲酮、甲基二苯甲酮、對氯二苯甲酮、對二甲基胺基二苯甲酮等二苯甲酮類；噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、十二烷基噻噸酮等噻噸酮類；雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-2,4-二正丁氧基苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基苯基氧化膦等醯基氧化膦類；苯偶醯、二苯并環庚酮(dibenzosuberone)、 α -醯基肟酯等。另外，作為市售品，可使用IGM Resins B.V.公司製造之商品名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等、UCB公司製造之商品名Uvecryl P36等。這些光聚合起始劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0056】 光聚合起始劑的含量相對於本發明之各實施形態之各種硬化性組成物的總質量，通常為0.1質量%至30質量%，較佳為0.5質量%至20質量%，更佳為0.5質量%至3質量%。雖受光聚合起始劑的種類與活性能量線的種類、或照度等影響，但若前述含量未達0.1質量%，則有時無法獲得充分的硬化性，若超過30質量%，則有時硬化物的強度等性能降低。此外，於本說明書中，可使用分子內同時具有光聚合起始功能之官能基及乙烯性不飽和基之化合物作為聚合性光聚合起始劑。根據前述光聚合起始劑中所含有之乙烯性不飽和基的數量，而

分為單官能聚合性光聚合起始劑或多官能聚合性光聚合起始劑。於含有聚合性光聚合起始劑之情形時，可單獨使用，亦可併用市售品之光聚合起始劑。

【0057】活性能量線硬化性組成物(E)亦可進而含有非聚合性低聚物及／或非聚合性聚合物。於本說明書中，將分子內不具有乙烯性不飽和基且重量平均分子量(Mw)為1,000以上至未達10,000之聚合物分類為非聚合性低聚物，將Mw為10,000以上之聚合物分類為非聚合性聚合物。作為非聚合性低聚物及非聚合性聚合物，可例舉熱塑性樹脂、松香系樹脂或這些樹脂之混合物等。作為熱塑性樹脂，可例舉：(甲基)丙烯酸樹脂、環狀聚烯烴樹脂、纖維素樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚磺酸樹脂、ABS樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂。另外，松香系樹脂可例舉：脂松香(gum rosin)等天然松香、以及將天然松香改質而獲得之氫化松香、歧化松香、松香改質酚樹脂、馬來酸改質松香樹脂、馬來化松香、酯化橡膠等改質松香樹脂。這些非聚合性低聚物及／或非聚合性聚合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0058】非聚合性低聚物與非聚合性聚合物之合計含量相對於本發明之各實施形態之各種硬化性組成物的總質量，通常為0.1質量%至20質量%，較佳為0.5質量%至15質量%，更佳為1質量%至10質量%。藉由含有非聚合性低聚物及非聚合性聚合物，有時可確認到活性能量線硬化性組成物(E)及含有該活性能量線硬化性組成物(E)之各用途中所使用之硬化性組成物的硬化收縮率降低、黏度調整、對於基材之潤濕性提升及密接性提升、所獲得之硬化膜或硬化物的表面硬度、拉伸強度、耐水性、耐熱性、耐衝擊性耐久性、耐磨耗性等之改善效果，可根據目的而較合適地使用。

[實施例]

【0059】 以下，舉出實施例及比較例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於以下之實施例。實施例及比較例中所記載之各構成成分的簡稱如下所述。另外，以下只要無特別說明，則「份」及「%」全部為質量基準。

(1) (甲基)丙烯酸酯(A)

實施例中所使用之(甲基)丙烯酸酯(A-1)至(甲基)丙烯酸酯(A-15)表示於表1。

【0060】 (2) 聚合性化合物(B)

[具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)]

b1-1：二甲基丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」、 「DMAA」)

b1-2：二乙基丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」、 「DEAA」)

b1-3：異丙基丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」、 「NIPAM」)

b1-4：N-(2-羥基乙基)丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」、 「HEAA」)

b1-5：N-[3-(二甲基胺基)]丙基丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」、 「DMPAA」)

b1-6：二丙酮丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」)

b1-7：丙烯酸2-乙基己酯

b1-8：丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯

b1-9：丙烯酸4-羥基丁酯

b1-10：季戊四醇三丙烯酸酯

b1-11：二季戊四醇六丙烯酸酯

b1-12：1,6-己二醇二丙烯酸酯

b1-13：三丙二醇二丙烯酸酯

[具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)]

b2-1：N-環己基丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」)

b2-2：N-丙烯醯基嗎啉(註冊商標「Kohshylmer」、「ACMO」)

b2-3：N-苯基丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」)

b2-4：多巴胺丙烯醯胺(註冊商標「Kohshylmer」)

b2-5：3-丙烯醯胺苯基硼酸(註冊商標「Kohshylmer」)

b2-6：丙烯酸三級丁基環己酯(註冊商標「Kohshylmer」)

b2-7：丙烯酸異茨酯

b2-8：丙烯酸四氫糠酯

b2-9：三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯

b2-10：UV-3000B：二官能胺基甲酸酯丙烯酸酯(紫光，三菱化學股份有限公司製造)

b2-11：UV-6640B：二官能胺基甲酸酯丙烯酸酯(紫光，三菱化學股份有限公司製造)

b2-12：Quick Cure7100：UV硬化性胺基甲酸酯低聚物(註冊商標「Quick Cure」，KJ化成品公司製造)

b2-13：Quick Cure8100：UV硬化性胺基甲酸酯低聚物(註冊商標「Quick Cure」，KJ化成品公司製造)

[聚合性化合物(b3)(但前述(甲基)丙烯酸酯(A)、前述聚合性化合物(b1)及前述聚合性化合物(b2)除外)]

b3-1：甲基丙烯酸縮水甘油酯

b3-2：2-乙基-2-噁唑啉

b3-3：丙烯腈

b3-4：丙烯酸

【0061】 (3)光聚合起始劑(C)

C-1：Omnirad 184(光聚合起始劑，IGM Resins B.V.公司製造)

C-2：Omnirad 1173(光聚合起始劑，IGM Resins B.V.公司製造)

C-3：Omnirad TPO(光聚合起始劑，IGM Resins B.V.公司製造)

【0062】 (4) 其他

D-1：氫化松香(非聚合性聚合物，Tackifier KE-359，荒川化學工業製造)

D-2：丙烯酸樹脂(非聚合性聚合物，VS-1057，星光PMC公司製造)

D-3：Blemmer(非聚合性低聚物，PME-4000，日油公司製造)

D-4：BYK-331(調平劑，聚醚改質聚二甲基矽氧烷，BYK Chemie公司製造)

D-5：顏料分散液(NX-061 Green，大日精化工業股份有限公司製造)

D-6：六亞甲基二異氰酸酯

D-7：無機系填料(氧化鈦)

(5) 基材

PP：聚丙烯板及膜

PC：聚碳酸酯板及膜

PMMA：聚甲基丙烯酸甲酯板及膜

PET：易接著聚對苯二甲酸乙二酯板及膜

ABS：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合成樹脂板

SPCC：冷軋鋼板

SUS：不銹鋼板

Al：鋁板

Cu：銅板

PO：聚烯烴片材

PVC：聚氯乙烯板

HDF：木質板(高密度纖維板)

【0063】 [活性能量線硬化性組成物之製備及評價]

實施例1至實施例16及比較例1至比較例4

按照表2所示之比例稱量本實施形態中所使用之(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)(具有鏈狀取代基之b1及具有環狀取代基之b2)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之硬化性組成物。藉由下述方法評價所獲得之硬化性組成物的透明性(相容性)、硬化性、耐硬化收縮性，結果表示於表2。另外，藉由下述方法評價各實施例及比較例中所獲得之硬化物的耐水性，結果表示於表2。

【0064】 [硬化性組成物之透明性(相容性)評價]

藉由目視觀察各實施例及比較例中所製備之活性能量線硬化性組成物的狀態，分為四個階段評價透明性(相容性)。

◎：透明性高，完全未確認到渾濁或分離。

○：透明性高，但略微可見渾濁。

△：未發生相分離，但有渾濁。

×：有渾濁或相分離。

【0065】 [硬化性(365nm、385nm及405nm)評價]

使用棒式塗佈機，將各實施例及比較例中所製備之活性能量線硬化性組成物以膜厚成為 $20\mu\text{m}$ 之方式塗佈於厚度 $100\mu\text{m}$ 之PET膜(「COSMOSHINE A-4100」東洋紡製造)易接著處理面上之後，照射紫外線而使塗膜硬化，求出觸碰硬化物時黏性消失之累計光量，分為四個階段評價硬化性。此外，紫外線照射用燈使用下述1)至3)之三種。另外，直至黏性消失(完全硬化)為止所需之累計光量越低，硬化性越高。

1) UVLED燈：波長 365nm 、輸出 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

2) UVLED燈：波長 385nm 、輸出 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

3) UVLED燈：波長 405nm 、輸出 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

◎：累計光量未達 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時黏性消失。

○：累計光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上至未達 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時黏性消失。

△：累計光量為 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上至未達 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時黏性消失。

×：累計光量為 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上時黏性消失(包含黏性未消失之情形)。

【0066】[耐硬化收縮性評價]

於玻璃板(縱 50mm ×橫 50mm ×厚度 5mm)上設置由矽酮製成之間隔件(spacer)(縱 30mm ×橫 15mm ×厚度 1mm)，向間隔件的內部流入各實施例及比較例中所製備之活性能量線硬化性組成物，利用紫外線照射(裝置：EYE GRAPHICS製造之變流(inverter)式輸送(conveyor)裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度： $700\text{mW}/\text{cm}^2$ 、累計光量： $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$)使之硬化，製作硬化片材。

硬化收縮率係依據JIS K5600 2-4，如下述計算式(1)所示，藉由活性能量線硬化性組成物之硬化前後的密度變化而求出。關於硬化性組成物之硬化前後的

密度，藉由電子比重計(Alfa Mirage股份有限公司製造之MDS-300)，依據JIS K7112進行測定。前述製作之硬化片材的密度設為硬化性組成物之硬化後的密度，根據硬化收縮率進行以下之評價。

(硬化收縮率)=(Ds-Dl)/Dl×100 . . . 計算式(1)

(式中，Ds係硬化性組成物之硬化後的密度，Dl係硬化性組成物之硬化前的密度)

- ◎：硬化收縮率為3%以下。
- ：硬化收縮率超過3%，但為5%以下。
- △：硬化收縮率超過5%，但為8%以下。
- ×：硬化收縮率超過8%。

【0067】 [硬化物之耐水性評價]

與前述耐硬化收縮性評價同樣地製作硬化片材，將所獲得之片材切取成3cm見方，於60℃之真空下乾燥24小時，製成乾燥片材而準確地稱量，設為硬化物的乾燥狀態的重量。將乾燥片材浸漬於30℃之去離子水中，經過24小時及48小時後，自去離子水中取出，稱量剛取出後的重量，確認片材達到飽和吸水狀態，設為硬化物的飽和吸水狀態的重量。依據下述式算出飽和吸水率，如下所述分為四個階段評價硬化物的耐水性。

飽和吸水率(%)=(飽和吸水狀態的重量－乾燥狀態的重量)/乾燥狀態的重量×100%

- ◎：飽和吸水率為8%以下。
- ：飽和吸水率超過8%，但為10%以下。
- △：飽和吸水率超過10%，但為20%以下。

×：飽和吸水率超過20%。

【0068】由表2之結果可明顯看出，各實施例之活性能量線硬化性組成物藉由具有分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)及含有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或含有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)，而具有良好的透明性(相容性)，並且對於365nm、385nm及405nm之任一光線之硬化性均高，硬化時的硬化收縮率低。另外，確認到所獲得之硬化物具有優異的耐水性。另一方面，比較例1至比較例4中，由於並非同時含有(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)(b1及／或b2)，故而硬化性組成物的透明性、硬化性及耐硬化收縮性無法完全滿足。另外，比較例之硬化物的耐水性差。如上所述，認為此種實施例及比較例之不同物性係基於本發明之活性能量線硬化性組成物中所含有之A與B之交互作用。

【0069】[活性能量線硬化性油墨組成物之製備及評價]

實施例17至實施例22及比較例5至比較例8

按照表3所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之油墨組成物。使用所製備之油墨組成物，藉由下述方法進行黏度測定，另外，於含有顏料分散液之情形時，進行顏料分散性評價。評價油墨組成物的活性能量線硬化性及所獲得之硬化膜的表面乾燥性，進而進行噴墨印刷，進行作為印刷適性之油墨噴出穩定性及印刷物之清晰度之評價。這些評價結果匯總表示於表3。此外，實施例18係照射電子束(EB)代替紫外線而使之硬化之示例。作為EB照射裝置，使用日新High Voltage股份有限公司製造之Curetron EBC-200-AA3(加速電壓：200kV、照射劑量20kGy)。

【0070】 [黏度測定及評價]

依據JIS K5600-2-3，藉由錐板型黏度計(東機產業股份有限公司製造 RE550 型黏度計)測定油墨組成物的黏度。作為噴墨式印刷用油墨組成物，如下所述分為四個階段評價黏度。

◎：5mPa・s以上至未達100mPa・s。

○：100mPa・s以上至未達500mPa・s。

△：500mPa・s以上至未達2000mPa・s。

×：2000mPa・s以上。

【0071】 [顏料分散性評價]

使用所製備之油墨組成物，藉由目視觀察剛製備後及於室溫靜置2個月後的顏料之凝集或沈澱狀態，如下所述分為四個階段評價顏料分散性。

◎：於剛製備後及靜置2個月後，皆完全未確認到顏料之凝集或沈澱。

○：於剛製備後完全未確認到，但於靜置2個月後略微確認到顏料之沈澱。

△：於剛製備後略微確認到顏料之凝集或沈澱，但於靜置2個月後明顯確認到顏料之凝集或沈澱。

×：於剛製備後亦明顯確認到顏料之凝集或沈澱。

【0072】 利用活性能量線照射之印刷物之製作方法

利用棒式塗佈機(RDS12)將所獲得之油墨組成物塗佈於厚度100μm之PET膜(乾燥後膜厚10μm)，藉由紫外線照射(EYE GRAPHICS股份有限公司製造之變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈M04-L41)使之硬化，製作印刷物。

【0073】 [油墨組成物之硬化性評價]

利用前述方法製成印刷物時，測定直至油墨組成物完全硬化(不黏膩之狀態)為止之累計光量，評價硬化性。

- ◎：未達 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時完全硬化。
- ： $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上至未達 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時完全硬化。
- △： $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上至未達 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 時完全硬化。
- ×：直至完全硬化需要 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

【0074】 [表面乾燥性評價]

將利用前述方法所製作之印刷物於室溫 23°C 、相對濕度50%之環境中靜置5分鐘，於印刷面重疊道林紙，施加荷重 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 之負載1分鐘，評價油墨向紙之轉印程度。

- ◎：油墨乾燥，完全無向紙之轉印。
- ：油墨乾燥，略微有向紙之轉印。
- △：油墨大致乾燥，有向紙之轉印。
- ×：油墨幾乎未乾燥，向紙之轉印多。

【0075】 [噴墨印刷及印刷適性評價]

將所製備之油墨組成物填充至市售噴墨印表機(富士軟片公司製造 LuxelJet U V350GTW)，使用塗佈紙，印刷實心圖像，利用以下方法評價油墨之印刷適性。

【0076】 [噴出穩定性評價]

藉由目視評價噴墨印刷中所獲得之印刷物的印刷狀態。

- ◎：無噴嘴漏噴而良好地印刷。
- ：略微存在噴嘴漏噴。
- △：廣範圍地存在噴嘴漏噴。

×：存在不噴出。

【0077】 [清晰度評價]

利用目視觀察由調配有顏料之油墨組成物所獲得之噴墨印刷之印刷物的圖像清晰度。

◎：完全未見油墨暈開而圖像清晰。

○：幾乎無油墨暈開而圖像良好。

△：些許可見油墨暈開。

×：明顯可見油墨暈開。

【0078】 本發明之活性能量線硬化性油墨組成物可根據噴墨印刷或膠版印刷、網版印刷、柔版印刷等各種印刷方法而任意地調整黏度。由表3之結果可明顯看出，可將作為噴墨印刷用油墨組成物之黏度製備得低，另外，於調配有顏料之情形時，具有高的顏料分散性。獲得此種結果之原因在於：實施例中所含有之(甲基)丙烯酸酯(A)與聚合性化合物(B)之相容性極其良好，具有鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及具有環狀取代基之聚合性化合物(b2)由低黏度至高黏度而品種多，容易與顏料分散劑等其他成分組合。另外，藉由A與b1及／或b2之組合，實施例之油墨組成物具有高硬化性，所獲得之硬化膜的表面乾燥性良好，作為噴墨油墨組成物之印刷適性亦即印刷物的清晰性良好。另一方面，比較例之油墨組成物均為黏度、顏料分散性、硬化性、表面乾燥性及噴墨印刷適性無法滿足。

【0079】 [活性能量線硬化性三維造形用油墨組成物之製備及評價]

實施例23至實施例29及比較例9、比較例10

按照表4所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之三維造形用油墨組成物。使用三維造形用油墨組成物，利用下述方法製作三維造形物，評價所獲得之硬化物的強度、耐熱性、及造形精度，評價結果表示於表4。

【0080】 [強度評價]

使厚度75 μm 之重剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7001)密接於水平設置之玻璃板上，設置厚度1mm、內部沖裁成依據JIS K6251之2號啞鈴型之間隔件，於間隔件的內側分別填充各實施例及比較例中所獲得之三維造形用油墨組成物後，進而於該組成物上重疊厚度50 μm 之輕剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7002)，自兩面照射紫外線(裝置：EYE GRAPHICS製造之變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度200mW/cm²、累計光量1000mJ/cm²)，使三維造形用油墨組成物硬化。然後，移除兩側的剝離PET膜，獲得實施例用硬化物及比較例用硬化物之試驗片。依據JIS K7161，使用桌上型精密萬能試驗機(島津製作所股份有限公司製造 Autograph AGS-X)，於25°C之溫度環境下，以拉伸速度10mm/分鐘、夾頭間距離50mm之條件測定拉伸強度，藉由以下所示之基準進行強度之評價。

◎：拉伸強度為40MPa以上。

○：拉伸強度為30MPa以上至未達40MPa。

△：拉伸強度為20MPa以上至未達30MPa。

×：拉伸強度未達20MPa。

【0081】 [耐熱性評價]

與用於前述拉伸試驗之試驗片同樣地製作硬化物，藉由差示掃描熱量計(島津製作所股份有限公司製造之DSC-60plus)測定硬化物的玻璃轉移溫度(Tg)。根據硬化物的玻璃轉移溫度(Tg)的測定值，對耐熱性進行以下之評價。

○：硬化物Tg為80℃以上。

△：硬化物Tg為40℃以上至未達80℃。

×：硬化物Tg未達40℃。

【0082】 [耐衝擊性評價]

使厚度75μm之重剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7001)密接於水平設置之玻璃板上，設置厚度4mm、內部為10mm×80mm之間隔件，於間隔件的內側分別填充厚度4mm之各實施例及比較例中所獲得之三維造形用油墨組成物後，進而於該組成物上重疊厚度50μm之輕剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7002)，自兩側照射紫外線(裝置：EYE GRAPHICS製造，變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度200mW/cm²、累計光量1,000mJ/cm²)，使油墨組成物硬化。然後，移除兩側的剝離PET膜，進而以預定之累計光量照射紫外線(裝置：AI-Tech Systems股份有限公司製造之桌上批次式UV-LED硬化裝置MUVBA-0.3×0.3×0.5，波長405nm、照度(UV-V)50mW/cm²、累計光量5,000mJ/cm²)，進行後硬化處理(post cure)，使之完全硬化。然後，使用所獲得之硬化物作為試驗片，依據JIS K-7110測定艾氏衝擊強度(Izod impact strength)(有缺口)，對耐衝擊性進行以下之評價。此外，使用安田精機製作所股份有限公司製造之艾氏/夏比衝擊試驗機(Izod / Charpy impact tester)「型號No.195-R」。此外，衝擊強度越高，耐衝擊性越高。

◎：40J/m以上。

○：30J/m以上至未達40J/m。

△：20J/m以上至未達30J/m。

×：未達20J/m。

【0083】[耐水性評價]

使用厚度10mm、內部為10cm×1cm之間隔件，與前述強度評價及試驗片製作同樣地製作長度10cm×寬度1cm×厚度1mm之耐水性評價用硬化物試驗片。測定所獲得之試驗片之剛造形後的重量，然後，浸漬於裝有100ml之水之燒杯中，1天後測定浸漬後的重量。將浸漬前的重量及浸漬後的重量代入下述式而測定吸水率，藉由以下所示之基準進行耐水性之評價。此外，吸水率越低，耐水性越高。

◎：吸水率未達2%。

○：吸水率為2%以上至未達2.5%。

△：吸水率為2.5%以上至未達3%。

×：吸水率為3%以上。

【0084】[造形精度評價]

使厚度75 μ m之重剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7001)密接於水平設置之玻璃板上，設置厚度10mm、內部為10×10mm之間隔件，於間隔件的內側分別填充厚度1mm之各實施例及比較例中所獲得之三維造形用油墨組成物後，藉由於60℃保溫30秒而使表面平滑後，照射紫外線(裝置：EYE GRAPHICS製造之變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度200mW/cm²)，使三維造形用油墨組成物硬化。然後，分別以厚度1mm填充三維造形用油墨組成物，反復進行合計10次硬化，獲得

10mm×10mm×10mm之硬化物。對所獲得之硬化物的高度進行測定。另外，目視觀察所獲得之硬化物的側面。將這些結果組合，藉由以下基準評價造形精度。

◎：高度未達 $10\text{mm}\pm 0.1\text{mm}$ ，且於側面無凹凸。

○：高度為 $10\text{mm}\pm 0.1\text{mm}$ 以上至未達 $10\text{mm}\pm 0.2\text{mm}$ ，或者於側面有略微之凹凸。

△：高度為 $10\text{mm}\pm 0.2\text{mm}$ 以上至未達 $10\text{mm}\pm 0.3\text{mm}$ ，或者於側面有些許之凹凸。

×：高度為 $10\text{mm}\pm 0.3\text{mm}$ 以上，或者於側面有明顯之凹凸。

【0085】由表4之結果可明顯看出，實施例之三維造形用油墨組成物具有優異的耐硬化收縮性，藉由使用該組成物，能夠以高造形精度獲得三維光造形物，另外，所獲得之造形物的耐熱性及耐衝擊性非常良好，藉由調整(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)的種類及含量，亦能夠獲得充分的強度及耐水性。由比較例之組成物無法獲得具有此種良好特性之造形物。

【0086】[黏著劑組成物之製備及評價]

實施例30至實施例35及比較例11、比較例12

按照表5所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之黏著劑組成物。使用黏著劑組成物，藉由下述方法製作黏著層、黏著片材，評價黏著劑組成物的硬化性、對於各種基材之密接性、及所獲得之黏著層的透明性、黏著力、耐污染性(重工性)、耐久性及耐黃變性，結果表示於表5。此外，實施例30及實施例33中，將活性能量線硬化後的黏

著片材放入至80℃之恆溫機中，藉由48小時之老化完成交聯反應後，評價黏著層的各種物性。

【0087】 [黏著劑之硬化性評價]

使厚度75 μm 之重剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7001)密接於水平設置之玻璃板上，設置厚度1mm、內部為60mm $\times$ 100mm之間隔件，於間隔件的內側填充所製備之實施例、比較例之活性能量線硬化性黏著劑組成物後，進而於該組成物上重疊厚度50 μm 之輕剝離PET膜(東洋紡股份有限公司製造，聚酯膜E7002)，藉由波長385nm、輸出100mW/cm²之UVLED燈以累計光量成為3000mJ/cm²之方式進行照射，使黏著劑組成物硬化。然後，移除兩側的剝離PET膜而獲得硬化物(黏著層)，觸碰所獲得之硬化物(黏著層)，分為三個階段評價硬化性。

○：獲得保持形狀之硬化物，觸碰硬化物時可見黏性，但為無附著液狀之未硬化物之狀態。

△：獲得保持形狀之硬化物，觸碰硬化物時可見黏性，但為有附著液狀之未硬化物之狀態。

×：硬化不充分，未獲得保持形狀之硬化物，為可見附著大量液狀之殘留物之狀態。

【0088】 [黏著劑片材製作及密接性評價]

將與前述同樣地製備之活性能量線硬化性黏著劑組成物塗佈於板狀之各種基材(基板)上，使用桌上型輥式貼合機(Royal Sovereign製造 RSL-382S)，以不夾帶氣泡且黏著層成為厚度5 μm 之方式，以輕剝離隔離膜(經矽酮塗佈之PET膜)進行貼合，照射紫外線(裝置：EYE GRAPHICS製造之變流式輸送裝置

ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度： $700\text{mW}/\text{cm}^2$ 、累計光量： $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$)。然後，剝除輕剝離隔離膜，獲得由黏著層及基板所構成之黏著片材。使用所獲得之黏著片材，依據JIS K 5600，製成100個1mm見方之方格，貼附透明膠帶，數出瞬間剝除時於基材側殘留有黏著層之方格的數量，藉由下述基準評價密接性。

◎：100個未剝離。

○：95個至99個未剝離。

△：70個至94個未剝離。

×：0個至69個未剝離。

【0089】[黏著力評價]

於溫度 23°C 、相對濕度50%之條件下，將前述黏著層轉印至膜狀或板狀之各種基材，使用重量2kg之壓接輥往返2次，藉此進行加壓貼附，於相同氛圍下放置30分鐘。然後，使用拉伸試驗機(裝置名：Tensilon RTA-100 ORIENTEC公司製造)，依據JIS Z0237以剝離速度300mm/分鐘測定 180° 剝離強度(N/25mm)。

◎：30(N/25mm)以上。

○：15(N/25mm)以上至未達30(N/25mm)。

△：8(N/25mm)以上至未達15(N/25mm)。

×：未達8(N/25mm)

【0090】[黏著層之透明性評價]

使用霧度計(日本電色工業公司製造，NDH-2000)，依據JIS K 7105測定玻璃基板的全光線穿透率。於溫度 23°C 、相對濕度50%之條件下，將前述黏著層轉印

至玻璃基板，測定玻璃基板及黏著層的全光線穿透率。然後，減去玻璃板的穿透率，算出黏著層本身的穿透率，如下所述分為四個階段評價透明性。

- ◎：穿透率為90%以上。
- ：穿透率為85%以上至未達90%。
- △：穿透率為50%以上至未達85%。
- ×：穿透率未達50%。

【0091】 [耐污染性(重工性)評價]

與前述黏著力之測定同樣地製作黏著片材，於80℃放置24小時後，藉由目視觀察剝除黏著層後的基材膜表面的污染(黏著層(糊劑)之殘留狀態)。

- ◎：無污染(無糊劑殘留)。
- ：極略微地有污染。
- △：略微地有污染。
- ×：有污染(有糊劑殘留)。

【0092】 [耐黃變性評價]

與前述黏著力之測定同樣地製作黏著片材，設置於氙衰減儀(Xenon fade meter)(SC-700-WA：Suga Test Instruments公司製造)，照射70mW/cm²之強度之紫外線120小時後，藉由目視觀察黏著片材上的黏著層的變色。

- ◎：利用目視完全無法確認到黃變。
- ：利用目視能夠極略微地確認到黃變。
- △：利用目視能夠確認到黃變。
- ×：利用目視能夠確認到明顯之黃變。

【0093】 [耐久性評價]

與前述黏著力之測定同樣地製作黏著片材，於溫度85℃、相對濕度85%之條件下保持100小時後，藉由目視觀察黏著層有無產生隆起或剝落、氣泡、白濁並進行評價。

◎：透明且隆起或剝落及氣泡皆未產生。

○：有極略微之模糊，但隆起或剝落及氣泡皆未產生。

△：有略微之模糊或隆起或剝離、氣泡。

×：有嚴重之模糊或隆起或剝離、氣泡。

【0094】由表5之結果可明顯看出，實施例之活性能量線硬化性黏著劑組成物具有高硬化性，使該組成物硬化而獲得之黏著層的透明性高，對於各種材料之密接性及黏著性(黏著力)皆良好。尤其，由本發明之活性能量線硬化性黏著劑組成物所獲得之硬化物(黏著層)含有兼具醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)作為構成成分，因此硬化物自基板剝離時的耐污染性以及硬化物的耐黃變性及耐久性皆良好。另一方面，可知於比較例之組成物中，硬化性、透明性、對於各種材料之密接性及黏著性均低，硬化物的耐污染性、耐黃變性及耐久性均低。另外，藉由併用交聯反應，所獲得之黏著層與各種基材之黏著力高。於比較例之組成物及硬化物中，未獲得此種良好特性。

【0095】[接著劑組成物之製備及評價]

實施例36至實施例41及比較例13、比較例14

按照表6所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之接著劑組成物。使用接著劑組成物，藉由下述方

法使同種或異種之板狀基材接著，製作接著劑試驗片，進行接著力及耐衝擊性之評價，結果表示於表6。

【0096】 使用縱100mm×橫25mm×厚度1mm之2片同種或異種之板狀基材，於任意1片均勻地塗佈接著劑組成物。此外，於接著劑組成物中含有溶媒之情形時，以乾燥後的厚度成為與無溶媒時相同程度之方式略多地塗佈混合物，於90℃乾燥2分鐘。然後，依據JIS K 6850，於塗佈後的接著劑組成物載置另一片板狀基材，以重疊區域成為縱12.5mm×橫25mm之方式進行貼合，藉由使用間隔件而將接著劑層的厚度調整為100 μ m，製作經貼合之試驗片。然後，自經貼合之透明或半透明的基材的上表面，進行UV(紫外線照射裝置：EYE GRAPHICS製造之變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度：700mW/cm²、累計光量：5000mJ/cm²)或EB(EB照射裝置：日新High Voltage股份有限公司製造之Curetron EBC-200-AA3，加速電壓：200kV、照射劑量：20kGy)照射。此外，表6中作為硬化方法記載為UV、EB之實施例係分別使用利用UV射線、EB射線照射後的試驗片作為接著劑試驗片。作為硬化方法記載為UV熱之實施例係使用將利用UV射線照射後的試驗片進而於80℃加熱48小時，將所獲得之試驗片作為接著劑試驗片。

【0097】 [接著力評價]

使用所獲得之接著劑試驗片，依據JIS K 6850，使用Tensilon RTA-100(ORIENTEC公司製造)作為試驗機，於拉伸速度10mm/分鐘之條件下測定拉伸剪切強度。此外，拉伸剪切強度越高，接著力越高。

◎：拉伸剪切強度為20MPa以上。

○：拉伸剪切強度為15MPa以上至未達20MPa。

△：拉伸剪切強度為10MPa以上至未達15MPa。

×：拉伸剪切強度未達10MPa。

【0098】 [耐衝擊性評價]

使用與前述同樣地獲得之接著劑試驗片，依據JIS K6855，使用衝擊試驗機No.511(MYS-TESTER公司製造)，測定衝擊剝離接著強度。此外，衝擊剝離接著強度越高，耐衝擊性越高。

◎：衝擊剝離接著強度為20KJ/m²以上。

○：衝擊剝離接著強度為15KJ/m²以上至未達20KJ/m²。

△：衝擊剝離接著強度為10KJ/m²以上至未達15KJ/m²。

×：衝擊剝離接著強度未達10KJ/m²。

【0099】 由表6之結果可明顯看出，實施例之活性能量線硬化性接著劑組成物以紫外線(UV)及電子束(EB)均容易硬化，能夠獲得以具有高的接著力及耐衝擊性之接著層貼合而成之積層體。UV或EB照射後進而進行加熱，藉此繼續進行熱硬化，從而亦適用於不透明之基材或異種材料之接著。尤其是於(甲基)丙烯酸酯(A)的環狀取代基具有不飽和鍵之情形時，利用活性能量線之光聚合高速進行，因此容易產生環狀取代基的不飽和鍵殘存之現象，藉由後續之熱聚合而能夠使環狀取代基的不飽和鍵完全聚合，接著力及耐衝擊性進一步提升。於比較例之組成物及硬化物中，未獲得此種良好特性。

【0100】 [塗料組成物之製備及評價]

實施例42至實施例47及比較例15、比較例16

按照表7所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地

混合，製備實施例及比較例之塗料組成物。使用塗料組成物塗佈於各種基材上，評價塗料組成物對於各種基材之潤濕性。另外，將塗料組成物塗佈於ABS板，於UV、EB或UV之後，進而進行EB硬化，評價塗料組成物的硬化性，評價所獲得之硬化塗膜的耐摩擦性，結果表示於表7。

【0101】 [潤濕性評價]

利用棒式塗佈機(RDS 3)將所獲得之各種塗料組成物塗佈於各種基材，利用目視觀察塗膜的縮孔(cissing)情況，如下所述分為四個階段評價潤濕性。

◎：無縮孔而為均勻的塗膜。

○：極略微地有縮孔，但為大致均勻的塗膜。

△：有一些縮孔，但為整體大致均勻的塗膜。

×：縮孔多而為不均勻的塗膜。

【0102】 [硬化塗膜之外觀評價]

利用棒式塗佈機(RDS 6)，將所獲得之各種塗料組成物以硬化後的膜厚度成為 $25\mu\text{m}$ 之方式塗佈於厚度3mm之ABS樹脂板。對該樹脂板進行UV(紫外線照射裝置：EYE GRAPHICS製造之變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度： $700\text{mW}/\text{cm}^2$ 、累計光量： $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$)或EB(EB照射裝置：日新High Voltage股份有限公司製造之Curetron EBC-200-AA3，加速電壓：200kV、照射劑量：20kGy)照射。此外，表7中作為硬化方法記載為UV後EB之實施例係分別利用UV射線照射後進而利用EB射線照射。用手指觸碰所獲得之硬化塗膜，確認手指上塗料組成物之附著狀態，評價硬化性。另外，藉由目視觀察評價硬化塗膜的表面平滑性及塗膜的透明性。

這些評價結果表示於表7。此外，於外觀評價中，於含有顏料之情形時，僅評價硬化塗膜的表面平滑性。

硬化性：

○：塗料組成物未附著。

△：塗料組成物略微附著。

×：塗料組成物附著。

塗膜外觀：

◎：表面平滑，塗膜透明。

○：表面平滑，塗膜整體透明且有略微之白濁部分。

△：表面有凹凸或塗膜有白濁部分。

×：表面有凹凸且塗膜有白濁。

【0103】[耐磨耗性評價]

對所獲得之硬化塗膜，使用耐洗車磨耗試驗裝置(Amtec Kistler GmbH公司製造，Amtec laboratory Car Wash裝置)，依據ISO20566進行耐磨耗性評價。利用BYK Gardner公司製造之光澤計測定磨耗試驗前後的硬化塗膜的20°光澤度，藉由下述式算出光澤保持率，按照下述基準評價塗膜的耐磨耗性。此外，光澤保持率越高，硬化塗膜的耐磨耗性越高。

$$\text{光澤保持率(\%)} = (\text{摩擦後的光澤值}) / (\text{摩擦前的光澤值}) \times 100\%$$

關於所求出之光澤保持率：

○：光澤保持率為80%以上。

△：光澤保持率為60%以上至未達80%。

×：光澤保持率未達60%。

【0104】由表7之結果可明顯看出，實施例之活性能量線硬化性塗料組成物對於各種基材之潤濕性良好，具有優異的硬化性，所獲得之硬化塗膜的外觀及耐磨耗性皆良好。另一方面，比較例之塗料組成物的硬化性低，所獲得之硬化膜的外觀及耐磨耗性亦低。本發明之塗料組成物對於由通用的塑膠至木材或金屬均具有良好的潤濕性，對於活性能量線之硬化性高，且所獲得之硬化塗膜的特性良好，可在廣範圍內較合適地用作各種電子零件用塗料、室內、室外用塗料、地板用塗料、車輛用塗料等。

【0105】[活性能量線硬化性密封劑組成物之製備及評價]

實施例48至實施例52及比較例17、比較例18

按照表8所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之密封劑組成物。使用所獲得之密封劑組成物，藉由下述方法進行硬化之密封劑(密封劑硬化物)之製作及物性評價。

【0106】[密封劑硬化物之製作]

於玻璃板(縱50mm×橫50mm×厚度5mm)上設置由矽酮製成之間隔件(縱30mm×橫15mm×厚度3mm)，於間隔件的內部加入銅箔(縱5mm×橫50mm×厚度80 μ m)，注入所製備之活性能量線硬化性密封劑組成物。充分脫氣後，照射紫外線(裝置：EYE GRAPHICS製造之變流式輸送裝置ECS-4011GX，金屬鹵素燈：EYE GRAPHICS製造之M04-L41，紫外線照度：700mW/cm²、累計光量：1000mJ/cm²)，獲得密封劑硬化物。利用下述方法評價所獲得之硬化物的特性，結果表示於表8。

【0107】[密封劑硬化物之透明性評價]

將所獲得之密封劑硬化物於溫度23℃、相對濕度50%之氛圍下靜止24小時後，藉由霧度計(日本電色工業公司製造，NDH-2000)測定硬化物的穿透率，如下所述分為四個階段評價透明性。

◎：穿透率為90%以上。

○：穿透率為85%以上至未達90%。

△：穿透率為50%以上至未達85%。

×：穿透率未達50%。

【0108】[耐濕熱黃變性評價]

將所獲得之密封劑硬化物於溫度23℃、相對濕度50%之氛圍下靜止24小時後，藉由透明色測定專用機(TZ-6000，日本電色工業股份有限公司製造)測定硬化物的穿透光譜，設為初始b值。然後，將硬化物於設定為85℃、相對濕度85%之恆溫恆濕機中靜置500小時，進行耐濕熱黃變性之加速試驗。將試驗後的硬化物同樣地於溫度23℃、相對濕度50%之氛圍下靜止24小時，進行透明色測定，設為濕熱後b值。濕熱後b值與初始b值之差設為變化值 Δb ($\Delta b = \text{濕熱後b值} - \text{初始b值}$)。硬化物的耐濕熱黃變性如下所述分為四個階段進行評價。

◎：初始b值、濕熱後b值均為0.2以下且 Δb 為0.1以下。

○：初始b值、濕熱後b值中任一者或均超過0.2，但均為0.5以下，且 Δb 為0.2以下。

△：初始b值、濕熱後b值中任一者或均超過0.5，但均為1.0以下，且 Δb 為0.3以下。

×：初始b值、濕熱後b值中任一者或均超過1.0，或者 Δb 超過0.3。

【0109】[密封劑硬化物之耐水性評價]

自所獲得之硬化物切取1g，作為試驗片設置於溫度85℃×相對濕度95%之恆溫恆濕機，於靜置48小時後，再次測定試驗片的重量，藉由下述式算出吸水率，如下所述分為四個階段評價耐水性。此外，吸水率越低，硬化物的耐水性越高。此外，吸水率越低，耐水性越高。

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

◎：吸水率未達1.0%。

○：吸水率為1.0%以上至未達2.0%。

△：吸水率為2.0%以上至未達3.0%。

×：吸水率為3.0%以上。

【0110】 [耐釋氣評價]

自所獲得之硬化物切取1g，作為試驗片靜置於設定為溫度100℃之恆溫槽，通入乾燥氮氣氣流24小時，然後再次測定試驗片的重量，藉由下述式算出釋氣的產生率，分為四個階段進行評價。此外，釋氣之產生率越低，耐釋氣性越高。

$$\text{釋氣產生率(\%)} = (\text{試驗後重量} - \text{試驗前重量}) / \text{試驗前重量} \times 100\%$$

◎：產生率未達0.1%。

○：產生率為0.1%以上至未達0.3%。

△：產生率為0.3%以上至未達1.0%。

×：產生率為1.0%以上。

【0111】 [耐熱循環性評價]

將所獲得之硬化物於-40℃放置30分鐘、繼而於100℃放置30分鐘之操作設為1循環而反復100次，藉由目視觀察硬化物的狀態，分為四個階段評價耐熱循環性。

◎：完全未見變化。

○：略微可見氣泡之產生，但未見龜裂之產生。為透明。

△：可見少許氣泡或龜裂之產生，略微模糊。

×：整面產生氣泡或龜裂，為半透明狀態。

【0112】[耐腐蝕性評價]

前述耐濕熱黃變性試驗後，利用目視觀察銅箔的表面，分為四個階段評價硬化物的耐腐蝕性。進行如下耐腐蝕性評價，結果表示於表5。

◎：無腐蝕。

○：略微腐蝕。

△：稍微腐蝕。

×：顯著腐蝕。

【0113】由表8之結果可明顯看出，由實施例之活性能量線硬化性密封劑組成物所獲得之密封劑硬化物的透明性及耐水性高，產生釋氣少，且耐濕熱黃變性及耐金屬腐蝕性(耐腐蝕性)良好。另一方面，於由比較例之硬化性組成物所獲得之硬化物未見這些物性。本發明之密封劑組成物可較合適地用作光學構件、電氣機器等之密封劑。

【0114】[活性能量線硬化性指甲化妝料之製備及評價]

實施例53至實施例58及比較例19、比較例20

按照表9所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之指甲化妝料。使用所獲得之指甲化妝料，藉由下述方法進行硬化性及所獲得之硬化膜之物性評價。

【0115】 [指甲化妝料之硬化性評價]

使用棒式塗佈機，將實施例及比較例中所製備之活性能量線硬化性指甲化妝料以膜厚成為10 μ m之方式塗佈於尼龍6之試片(「SHT-N6(NC)」Toray Plastics Precision股份有限公司製造)上，然後，藉由凝膠指甲專用UVLED燈(BEAUTY NAILER製造，波長405nm、48W)進行紫外線照射，分為四個階段評價觸碰硬化膜的表面時黏性消失之時間。直至黏性消失為止所需之時間越短，硬化性越高。

◎：未達1分鐘時黏性消失。

○：1分鐘以上至未達3分鐘時黏性消失。

△：3分鐘以上至未達10分鐘時黏性消失。

×：即便10分鐘以上而黏性仍不消失。

【0116】 [密接性(尼龍基材)評價]

使用所獲得之各實施例、比較例之光硬化性指甲化妝料，與前述同樣地塗佈於尼龍6之試片上，藉由3分鐘之光照射而製作硬化膜。使用所獲得之硬化膜，依據JIS K 5600，利用截切刀製作100個1mm見方之棋盤格，分為四個階段評價貼合市售之透明膠帶後剝離時殘留於試片上之棋盤格的個數。殘留於試片上之棋盤格的個數越多，密接性越高。

◎：所殘存之棋盤格的個數為100個。

○：所殘存之棋盤格的個數為90個至99個。

△：所殘存之棋盤格的個數為60個至89個。

×：所殘存之棋盤格的個數未達60個。

【0117】 [硬化膜的表面硬度評價]

與密接性評價同樣地製作各實施例、比較例之硬化膜，利用硬度HB之鉛筆在所獲得之膜的表面施加750g之荷重進行塗畫，藉由目視確認有無產生剝離及有無刮痕損傷，分為三個階段而進行評價。損傷或剝離之產生越少，表面硬度越高。

○：損傷及剝離皆未產生。表面硬度有鉛筆硬度HB以上。

△：未產生剝離，但產生損傷。

×：產生剝離。

【0118】 [表面光澤性評價]

與密接性評價同樣地製作各實施例、比較例之硬化膜，藉由目視觀察膜的表面的光澤，分為三個階段而進行評價。

○：有光澤。

△：能夠確認到光之反射，但可見模糊。

×：無法確認到光之反射，無光澤。

【0119】 由表9之結果可明顯看出，對於市售之凝膠指甲專用UV燈，實施例之活性能量線硬化性指甲化妝料具有優異的硬化性，且對於尼龍基材(與以蛋白質為主成分之指甲同樣地具有大量醯胺基之材料)之密接性高。由該結果可知，本發明之活性能量線硬化性指甲化妝料可較合適地用作直接塗佈於指甲之基底凝膠用凝膠指甲。另外，所獲得之硬化膜的表面硬度及表面光澤性皆良好，且亦可較合適地用作表面塗層用凝膠指甲。另一方面，比較例之硬化性組成物的硬化性低，硬化膜的表面硬度及表面光澤性低。

【0120】 [活性能量線硬化性裝飾塗佈劑之製備及評價]

實施例59至實施例63及比較例21、比較例22

按照表10所示之比例稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備實施例及比較例之裝飾塗佈劑(裝飾膜、裝飾片材等之裝飾成形、裝飾加工中所使用之活性能量線硬化性組成物)。使用所獲得之裝飾塗佈劑，藉由下述裝飾加工製作積層體，進行所獲得之積層體之物性評價。

【0121】 [積層體之製作]

使用棒式塗佈機(RDS 6)，將所獲得之裝飾塗佈劑以乾燥後膜厚成為 $5\mu\text{m}$ 之方式塗佈於厚度 $180\mu\text{m}$ 之PC膜(「Panlite PC-2151」帝人公司製造)上，然後於 80°C 加熱3分鐘，進行紫外線照射(高壓水銀燈 $300\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)而使塗膜硬化，獲得具有硬塗層之積層體。切取所獲得之積層體，藉由下述方法評價硬塗層的耐表面黏性、伸長率、鉛筆硬度、耐損傷性、耐彎折性及耐防曬劑性，結果表示於表10。此外，實施例57及實施例60中，將活性能量線硬化後的積層體放入至 80°C 之恆溫機中，加熱處理8小時後，評價各種物性。

【0122】 [耐表面黏性評價]

使用所獲得之積層體，用手指觸碰膜的表面，評價黏膩情況。

◎：完全無黏膩。

○：有些許之黏膩，但於表面未殘留指痕。

△：有黏膩，於表面殘留指痕。

×：黏膩嚴重，表面黏手指。

【0123】 [伸長率評價]

將所獲得之積層體切割為長度 50mm 、寬度 15mm ，以夾頭間距離 25mm 固定於Tensilon萬能試驗機RTA-100(Orientec公司製造)，於設定為溫度 150°C 之烘箱

中以250mm/min之速度一邊目視觀察外觀一邊沿一方向拉伸，測定於塗層產生破裂或白化時的試驗片的長度(mm)。伸長率藉由下述方法算出，並進行評價。

$$\text{伸長率(\%)} = (\text{試驗後試樣片長度}/25) \times 100\%$$

◎：伸長率為200%以上。

○：伸長率為150%以上至未達200%。

△：伸長率為110%以上至未達150%。

×：伸長率未達110%。

【0124】 [表面硬度評價]

使用積層體之試驗片，依據JIS K 5600，用鉛筆以45°之角度劃刮10mm左右後，將積層體的表面未受損傷之最硬的鉛筆作為鉛筆硬度，如下所述評價表面硬度。

◎：鉛筆硬度為2H以上。

○：鉛筆硬度為HB至H。

△：鉛筆硬度為3B至B。

×：鉛筆硬度為4B以下。

【0125】 [耐損傷性評價]

以負荷200g使#0000之鋼絲絨在積層體之試驗片往返10次，利用目視觀察積層體的表面，評價耐損傷性。

◎：未確認到膜產生剝離或損傷。

○：於膜的一部分確認到略微細小的損傷。

△：於膜整體確認到條狀的損傷。

×：產生膜之剝離。

【0126】 [耐彎折性評價]

將積層體之試驗片以塗佈面成為外側之方式彎折180°，載置1kg之重物放置10分鐘，利用目視觀察積層體的表面有無破裂，評價耐彎折性。

◎：完全未見破裂。

○：彎折部一部分白化。

△：於彎折部可見一部分破裂。

×：於彎折部可見破裂。

【0127】 [耐防曬劑性評價]

於積層體之試驗片的塗佈面以直徑成為1cm左右之方式塗佈作為防曬劑之UltraSheer DRY-TOUCH SUNSCREEN SPF100+ (Johnson & Johnson公司製造)，於80℃加熱6小時，放置冷卻後，利用中性洗劑進行沖洗，觀察表面狀態，如下所述評價耐防曬劑性。

◎：完全未見防曬劑之痕跡。

○：於塗佈有防曬劑之部分略微可見透明的痕跡。

△：於塗佈有防曬劑之部分殘留泛白之痕跡，表面膨出。

×：塗佈有防曬劑之部分黏膩，表面剝離。

【0128】 由表10之結果可明顯看出，藉由將實施例之活性能量線硬化性裝飾塗佈劑塗佈於通用的塑膠基材的表面，並進行活性能量線硬化，能夠容易地獲得具有裝飾塗層(裝飾塗膜)之積層體。所獲得之積層體的表面(塗佈面)具有耐黏性，硬度高，耐損傷性及耐防曬劑性優異。另外，所獲得之積層體的伸長率及耐彎折性良好。尤其是於活性能量線硬化後，進而藉由加熱處理使塗佈面及基材的應力得到緩和，另外，於作為裝飾塗佈劑之不可或缺之構成成分之(甲基)

丙烯酸酯(A)的環狀取代基具有不飽和鍵之情形時，不飽和鍵於加熱處理步驟中進行熱聚合，表面(塗佈面)硬度、耐損傷性及耐防曬劑性進一步提升。另一方面，比較例之硬化性組成物未確認到同樣之裝飾性能。本發明之裝飾塗佈劑可較合適地用於裝飾膜、裝飾片材、裝飾塗佈等多種多樣的裝飾成形、裝飾加工、裝飾印刷。

【0129】 [活性能量線硬化性牙科材料之製備及評價]

實施例64至實施例68及比較例23、比較例24

稱量表2中所獲得之活性能量線硬化性組成物、(甲基)丙烯酸酯(A)、聚合性化合物(B)、光聚合起始劑(C)及其他成分，於室溫均勻地混合，製備活性能量線硬化性牙科材料。藉由目視觀察牙科材料的溶解性或分散性(調配不溶性無機系填料或顏料等之情形)，評價保存穩定性，這些結果表示於表11。另外，使用牙科材料，藉由下述方法製作牙科材料硬化物，評價牙科材料的硬化性、所獲得之牙科材料硬化物的表面平滑性、硬度、接著強度，結果表示於表11。此外，實施例62及實施例65中，將活性能量線硬化後的硬化體放入至80℃之恆溫機中，加熱處理8小時後，評價各種物性。

【0130】 [溶解性(分散性)評價]

◎：所獲得之組成物均勻且透明。

○：所獲得之組成物均勻且半透明。

△：所獲得之組成物產生白濁，難以判斷均勻性。

×：所獲得之組成物未完全混合。

【0131】 [保存穩定性評價]

將所獲得之實施例及比較例之組成物加入至遮光性螺旋管中並蓋上蓋子，於在40°C 1個月及在80°C 2週之兩條件下進行保管。確認保管後的組成物的溶解或分散狀態，評價保存穩定性。

○：於在40°C 1個月及在80°C 2週之兩條件下均無保管後的狀態變化。

△：於在40°C 1個月或在80°C 2週之任一條件下確認到保管後的狀態變化。

×：於在40°C 1個月及在80°C 2週之兩條件下均確認到保管後的狀態變化。

【0132】 [硬化性評價]

使用所獲得之實施例及比較例之組成物，於中心具有直徑6mm之孔之由聚四氟乙烯製成之模具(20mm×20mm×10mm) 中填充組成物，利用聚丙烯膜進行壓接，使牙科用光照射器(Tokuso Power Light，Tokuyama Dental公司製造，光輸出密度700mW/cm²、照射面上的光強度640mW/cm²至650mW/cm²、光源為鹵素燈、照射口徑8mm)密接於聚丙烯膜而照射30秒，將聚丙烯膜剝離，用手觸碰硬化體，確認有無黏膩、未硬化成分。

◎：完全無黏膩(完全硬化)。

○：有些許之黏膩，但於表面未殘留指痕(幾乎完全硬化，無需拭除未硬化成分)。

△：有黏膩，於表面殘留指痕(不完全硬化，必須拭除未硬化成分)。

×：黏膩嚴重，表面黏手指(未硬化成分大量殘存，無法用作硬化膜)。

【0133】 [表面平滑性]

利用目視觀察前述硬化性評價中所獲得之硬化物的表面，確認平滑性及光澤性，評價表面平滑性。

◎：表面平滑且有光澤。

○：表面大致平滑且隱約可見模糊或略微之凹凸。

△：表面整體模糊，確認到少許凹凸或粒狀物。

×：表面整體模糊，由粒狀物覆蓋。

【0134】 [硬度評價]

使用將前述硬化性評價中所獲得之硬化體的表面進行拋光研磨後的硬化體，利用松澤精機製造之微小硬度計以10g、20秒荷重測定努氏硬度。此外，測定溫度為23℃。

◎：努氏硬度為200KHN以上(相當於恆齒牙釉質)。

○：努氏硬度為70KHN以上至未達200KHN(相當於象牙質)。

△：努氏硬度未達70KHN。

×：由於未硬化，故而無法測定。

【0135】 [接著強度(象牙質接著力)]

於注水下利用#1000之耐水研磨紙研磨牛下頷前齒，削取平坦的接著用象牙質面，噴附壓縮空氣10秒使之乾燥，貼附空出直徑3mm之孔之膠帶，設定被黏著面。然後，藉由公知的方法(參考日本特開2010-208964中記載之方法)，製成接著試驗片。接著試驗片於37℃水中浸漬24小時後，利用Instron萬能試驗機(十字頭速度2mm/min)測定拉伸接著強度，設為實施例及比較例中所獲得之組成物對牙釉質及象牙質之接著力。此外，拉伸接著強度的值係5個試驗片的平均值。

◎：與牙釉質及象牙質之接著強度均為20Mpa以上。

○：與牙釉質及象牙質之接著強度中僅任一者為20Mpa以上。

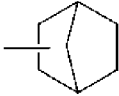
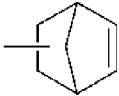
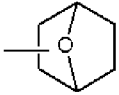
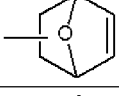
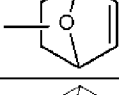
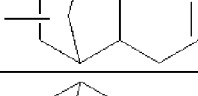
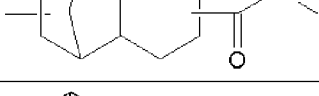
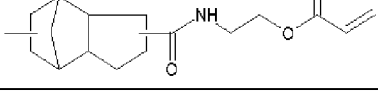
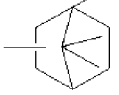
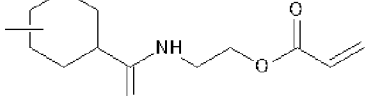
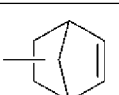
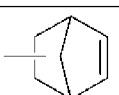
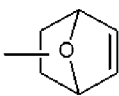
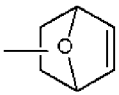
△：與牙釉質及象牙質之接著強度均為7Mpa以上。

×：與牙釉質及象牙質之接著強度均未達7Mpa。

【0136】由表11之結果可明顯看出，實施例之活性能量線硬化性牙科材料具有高的溶解性(或分散性)、硬化性及保存穩定性，使這些材料硬化而獲得之硬化物具有良好的硬度、表面平滑性及接著強度。另一方面，比較例之組成物的溶解性或硬化性、保存穩定性低，未進行充分的硬化，因此所獲得之硬化物的硬度及表面平滑性皆低，接著強度不充分。

【0137】如前述之各實施例及比較例之評價結果所示，可知本發明之含有具有特定結構之(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)之活性能量線硬化性組成物藉由A的環狀取代基及醯胺，而具有高的透明性及良好的硬化性，且對於各種基材之潤濕性、密接性良好，另外，使這些組成物硬化而獲得之硬化物的耐水性、耐熱性、耐衝擊性及耐磨耗性等優異。硬化性組成物藉由(甲基)丙烯酸酯(A)及聚合性化合物(B)之交互作用，於使組成物硬化時所產生之硬化收縮低，所獲得之硬化物不存在內部應力或應變，因此耐久性良好。另一方面，可明顯得知不含有(甲基)丙烯酸酯(A)或聚合性化合物(B)之硬化性組成物及該硬化性組成物的硬化物未獲得前述各種物性。亦即，可確認本發明之活性能量線硬化性組成物及由這些組成物獲得之硬化物的各種物性係基於這些含有之(甲基)丙烯酸酯(A)與聚合性化合物(B)之交互作用而得。

【0138】 [表1]

(甲基)丙烯酸酯(A)	(甲基)丙烯酸酯基	第一連結基	醯胺基	第二連結基	環狀取代基
A-1	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-2	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-3	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-4	甲基丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-5	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-6	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-7	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-8	甲基丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	甲基三級醯胺	無	
A-9	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-10	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-11	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	無	
A-12	丙烯酸酯	$-CH_2CH(CH_3)-$	二級醯胺	無	
A-13	丙烯酸酯	$-(CH_2)_4-$	二級醯胺	無	
A-14	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	$-(CH_2)_2-$	
A-15	丙烯酸酯	$-(CH_2)_2-$	二級醯胺	$-(CH_2)_6-$	

【0139】 [表2]

		活性能量線硬化性組成物								透 明 性	硬化性 (波長nm)			耐硬 化收 縮性 (%)	耐水 性	
		(甲基)丙烯酸 酸酯(A)		聚合性化合物(B)				其他								
				鏈狀(b1)		環狀(b2)										
		種類	質 量 (%)	種類	質 量 (%)	種類	質 量 (%)	種類	質 量 (%)		365	385	405			
實 施 例	1	A-1	15	b1-4	20	b2-6	15	C-2	1	◎	◎	◎	◎	◎	○	
				b1-10	40	b2-13	9									
	2	A-2	30	b1-1	40	-	-	C-1	3	◎	◎	◎	◎	◎	○	
				b1-11	27											
	3	A-3	20	b1-13	30	b2-2	20	C-3	2	◎	○	○	○	◎	○	
						A-15	10									b2-10
	4	A-4	40	b1-5	2	b2-11	30	C-1	10	○	◎	◎	◎	◎	○	
				b1-7	18											
	5	A-5	20	b1-6	10	b2-4	5	C-2	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				A-14	30	b1-9	10									
	6	A-6	60	b1-4	5	b2-5	4	C-1	1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b1-12	5	b2-10	25									
	7	A-7	70	b1-3	1	b2-9	28	C-2	1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	8	A-8	10	b1-6	5	b2-8	50	C-1	2	○	◎	◎	○	○	◎	◎
				b1-10	13	b2-11	20									
	9	A-9	0.5	b1-8	40	b2-3	10	C-3	5	○	◎	○	○	○	○	○
				b1-12	34	b2-12	10	D-2	0.5							
	10	A-10	80	b1-2	15	b2-9	0.5	C-2	4.5	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
11(*)	A-2	75	b1-2	0.5	-	-	C-3	0.1	○	○	○	△	◎	○	○	
																A-6
12	A-1	5	b1-12	80	b2-2	12	C-2	3	○	◎	◎	◎	○	○	○	
13	A-2	65	b1-7	5	b2-7	5	C-3	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
			b1-13	20												
14	A-11	45	b1-10	40	b2-2	10	C-1	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
15	A-12	0.1	b1-2	35	b2-6	25	C-3	4.9	◎	○	○	○	△	○	○	
			b1-7	20	b2-12	15										
16	A-13	25	-	-	b2-2	50	C-2	5	○	◎	◎	◎	○	○	○	
					b2-11	20										
比 較 例	1	A-1	50	-	-	-	-	b3-1	45	△	△	×	×	△	×	
								C-1	5							
	2	-	-	b1-8	60	b2-7	30	C-3	5	△	△	△	×	×	×	
						b2-10	5									
3	-	-	b1-4	40	b2-7	35	C-2	5	△	△	△	×	×	×	×	
			b1-11	20												
4(*)	A-7	100	-	-	-	-	-	-	○	△	×	×	△	×	×	

(*)於實施例11及比較例4中，使用乙酸乙酯(50質量%)作為溶劑而製備硬化性組成物，評價透明性。於其他評價中，於塗佈後於80℃乾燥2分鐘而去除溶劑後，進行紫外線照射而進行評價。硬化收縮性評價之硬化前的密度係添加溶劑前的測定值。

【0140】 [表3]

		油墨組成物				黏度	顏料分散性	硬化性	表面乾燥性	噴出穩定性	清晰度
		實施例等之硬化性組成物		其他							
		種類	質量(%)	種類	質量(%)						
實施例	17	實施例2	60	b2-7	30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				C-3	5						
				D-5	5						
	18	實施例1	40	b1-1	20	◎	-	◎	◎	◎	-
				b1-13	15						
				b2-2	20						
				C-1	5						
	19	實施例12	30	-	-	○	-	◎	◎	○	-
		實施例14	70								
	20	-	-	A-8	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b1-2	50						
				b1-11	25						
				D-5	5						
	21	實施例10	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						
比較例	5	比較例1	90	C-1	5	△	×	△	×	×	×
				D-5	5						
	6	比較例2	85	C-2	5	△	×	△	×	×	×
				D-1	5						
				D-5	5						
7	比較例4	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							

【0141】 [表4]

		三維造形用油墨組成物				耐熱性	耐衝擊性	耐水性	強度	造形精度
		實施例等之硬化性組成物或(A)		其他						
		種類	質量(%)	種類	質量(%)					
實施例	23	實施例2	50	b2-2	35	○	◎	◎	◎	◎
				b2-13	10					
				C-5	5					
	24	實施例2	40	b2-6	5	○	◎	◎	◎	○
		實施例14	30	b2-10	25					
	25	實施例7	50	b1-12	30	○	◎	◎	◎	◎
				b2-2	20					
	26	實施例8	100	-	-	○	◎	○	◎	◎
	27	實施例4	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					
比較例	9	比較例1	40	b3-1	20	×	×	△	×	×
				b3-3	30					
				C-3	10					
	10	比較例2	100	-	-	×	×	×	×	△

【0142】 [表5]

		黏著劑組成物				硬化性	密接性				黏著力			透明性	耐污染性	耐黃變性	耐久性
		實施例等之硬化性組成物或(A)		其他			PET	PMMA	ABS	Cu	PET	PC	ABS				
		種類	質量(%)	種類	質量(%)												
實施例	30	實施例2	60	b1-7	30	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-12	10												
	31	實施例7	40	b1-2	30	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	
				b2-5	5												
				b2-13	20												
				C-2	5												
	32	實施例6	80	b2-12	9.5	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		實施例2	10	D-6	0.5												
	33	實施例12	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												
比較例	11	比較例1	80	b3-3	15	△	×	△	×	×	×	△	×	×	×	×	
				C-2	5												
	12	比較例2	70	b1-7	15	△	△	×	×	×	△	×	×	×	×	△	×
				b2-11	10												
C-2				5													

【0143】 [表6]

		接著劑組成物				硬化 方法	基材/基材	接著 力	耐衝 擊性
		實施例等之硬化性組成物 或(A)		其他					
		種類	質量(%)	種類	質量(%)				
實 施 例	36	實施例2	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	實施例13	70	b1-4	6	UV 熱	PET/SPCC	◎	◎
				b2-4	5				
		A-6	12	C-3	5				
				D-6	2				
	39	A-2	30	b1-2	40	UV 熱	PC/Cu	◎	◎
				b1-12	10				
				b2-9	10				
				C-1	10				
	40	實施例16	95	b1-6	5	UV	PC/PC	◎	◎
	41	實施例10	10	b1-1	20	UV	PET/PP	○	◎
				b1-10	45				
	實施例14	20	b2-5	5					
比 較 例	13	A-6	50	b3-3	35	UV 熱	PET/PET	△	×
				C-3	10				
				D-6	5				
	14	比較例3	90	b1-8	10	UV	PC/PC	×	×

【0144】 [表7]

		塗料組成物				潤濕性											硬化性 (硬化方法)	塗膜 外觀	耐磨 耗性
		實施例等之硬化性組成物或(A)		其他															
		種類	質量(%)	種類	質量(%)	PET	PMMA	PC	PO	PVC	ABS	SPCC	SUS	Al	Cu	HDF			
實施例	42	實施例 2	90	b2-12	10	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉ (UV 後 EB)	☉	○
	43	實施例 5	70	b1-12	20	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	○	○	☉	☉ (UV)	☉	○	
				C-1	5														
				D-2	2														
				D-5	3														
	44	實施例 3	10	b1-13	40	☉	☉	☉	○	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉ (UV)	☉	○	
				b2-11	40														
				C-2	5														
				D-3	5														
	45	實施例 8	99.9	D-4	0.1	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	○	☉	☉	☉ EB	☉	○
	46	A-2	60	b1-10	10	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉ (UV 後 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															
比較例	15	比較例 1	95	D-2	5	△	×	×	×	△	△	△	×	×	△	△	△ (UV)	△	×
	16	比較例 2	80	b2-10	15	△	×	×	×	△	△	△	△	×	×	△	△ (UV)	△	×
		C-3	5																

【0145】 [表8]

		密封劑組成物				硬化 方法	透明 性	耐水 性	耐釋 氣性	耐熱 密封 性	耐濕 熱黃 變性	耐腐 蝕性
		實施例等之硬化性組 成物或(A)		其他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
實 施 例	48	實施例1	50	b1-8	35	UV	◎	○	◎	◎	◎	◎
				b2-13	10							
				C-2	5							
	49	實施例4	20			UV	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		實施例9	80									
	50	實施例16	40	b1-2	15	UV	○	◎	◎	◎	◎	◎
		A-2	10	b1-10	20							
				C-3	5							
	51	實施例14	95	b2-13	3	UV	◎	○	◎	◎	◎	◎
				D-2	2							
	52	A-12	50	b2-8	10	EB	○	◎	◎	◎	○	◎
				b2-12	40							
比 較 例	17	比較例1	100			UV	△	×	×	×	×	×
	18	比較例3	70	b1-9	20	UV	△	×	△	×	△	×
				C-3	3							
				D-1	7							

【0146】 [表9]

		指甲化妝料組成物				硬化 性	密接 性	表面 硬度	表面 光澤性
		實施例等之硬化性組 成物或(A)		其他					
		種類	質量(%)	種類	質量(%)				
實 施 例	53	實施例2	90	b2-12	7	◎	○	○	○
				C-2	3				
	54	實施例1	20	b1-2	20	◎	◎	○	○
				b1-13	30				
				b2-7	25				
				C-3	5				
	55	實施例6	15	b1-3	20	◎	◎	○	○
				b2-8	20				
		實施例7	10	b2-12	30				
				C-1	5				
	56	實施例8	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				
比 較 例	19	比較例1	90	b3-4	5	△	×	×	×
				C-3	5				
	20	比較例2	50	b1-12	30	△	×	△	×
				b2-11	15				
				C-2	5				

【0147】 [表10]

		裝飾塗佈劑組成物				硬化 方法	耐表 面黏 性	伸 長 率	鉛筆 硬度	耐損 傷性	耐彎 折性	耐防 曬劑 性
		實施例等之硬化性 組成物或(A)		其他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
實 施 例	59	實施例2	70	b2-2	17	UV 加熱	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				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	實施例6	60	b1-1	10	UV	◎	◎	◎	◎	○	◎
		A-15	10	b1-13	10							
				C-2	10							
	62	實施例3	30	b1-9	2	UV 熱	◎	○	◎	◎	◎	◎
		實施例 13	40	b2-6	25							
				b2-12	3							
	63	A-1	5	b1-11	30	UV	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		A-2	10	b2-2	30							
				b2-13	20							
				C-1	5							
比 較 例	21	比較例1	60	b3-3	25	UV	△	×	△	×	×	×
				C-3	5							
				D-1	10							
	22	比較例3	100			UV	△	×	×	△	×	×

【0148】 [表11]

		牙科用組成物				硬化方法	溶解性 或 分散性	硬化性	硬度	表面 平滑性	接著 強度	保存 穩定性
		實施例等之硬化性組成物或(A)		其他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
實施例	64	實施例2	70	b1-13	20	UV 熱	◎	◎	◎	○	◎	○
				b2-7	10							
	65	實施例1	30	b1-2	20	UV	○	◎	◎	◎	◎	○
				b2-9	20							
		實施例7	20	C-2	5							
				D-7	5							
	66	實施例14	40	b1-6	10	UV	◎	◎	◎	◎	◎	○
				b2-2	20							
				b2-7	20							
				b2-11	7							
				C-3	3							
	67	實施例15	80	b1-12	15	UV 熱	◎	◎	◎	◎	○	○
		A-2	1	D-7	4							
	68	A-10	20	b1-2	30	UV	◎	◎	○	◎	◎	○
				b1-12	35							
				b2-10	10							
				C-3	5							
比較例	23	比較例2	100			UV	△	△	×	×	×	×
	24	比較例4	20	b3-3	55	UV	△	×	×	×	△	×
				C-2	10							
				D-2	10							
				D-5	5							

[產業可利用性]

【0149】 如以上所說明，本發明之活性能量線硬化性組成物藉由含有特定之(甲基)丙烯酸酯(A)、及具有鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有環狀取代基之聚合性化合物(b2)，而具有高透明性及良好的硬化性，對於具有由低極性至高極性之廣泛極性之各種基材之潤濕性優異，並且硬化收縮低，從而能夠獲得具有優異的耐水性、耐衝擊性、耐磨耗性、耐久性之硬化物。可利用於含有前述硬化性組成物之活性能量線硬化性油墨組成物、二維或三維造形用油墨組成物、黏著劑組成物、接著劑組成物、塗料組成物、密封劑組成物、指甲化妝料、裝飾塗佈劑及牙科材料等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種活性能量線硬化性組成物，含有：

分子內具有醯胺基及環狀取代基之(甲基)丙烯酸酯(A)；及

分子內具有1個以上之乙烯性不飽和基之聚合性化合物(B)，但前述(甲基)丙烯酸酯(A)除外；

前述聚合性化合物(B)包含具有碳數1至36之鏈狀取代基之聚合性化合物(b1)及／或具有碳數3至20之環狀取代基之聚合性化合物(b2)。

【請求項2】 如請求項1所記載之活性能量線硬化性組成物，其中(甲基)丙烯酸酯(A)的環狀取代基為選自飽和或不飽和之多環式之脂肪族環、單環式或多環式之芳香族環、飽和或不飽和之脂肪族雜環、芳香族雜環中的1個以上之取代基。

【請求項3】 如請求項1或2所記載之活性能量線硬化性組成物，其中(甲基)丙烯酸酯(A)於(甲基)丙烯酸酯基與環狀取代基之間具有醯胺基。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，其中聚合性化合物(B)具有選自(甲基)丙烯醯胺基、(甲基)丙烯酸酯基、乙烯基、烯基醚基、烷基乙烯基醚基、烯丙基、(甲基)烯丙基醚基及馬來醯亞胺基中的1種以上之基作為乙烯性不飽和基。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，其中(甲基)丙烯酸酯(A)的含量為0.1質量%至99.5質量%，聚合性化合物(b1)的含量為0.3質量%至80質量%，聚合性化合物(b2)的含量為0.2質量%至70質量%。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，硬化收縮率為5%以下。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物，其中活性能量線硬化性組成物之硬化物的飽和吸水率為10%以下。

【請求項8】 一種油墨組成物，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項9】 一種二維或三維造形用油墨組成物，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項10】 一種黏著劑組成物，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項11】 一種接著劑組成物，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項12】 一種塗料組成物，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項13】 一種密封劑組成物，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項14】 一種指甲化妝料，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項15】 一種裝飾塗佈劑，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。

【請求項16】 一種牙科材料，含有如請求項1至7中任一項所記載之活性能量線硬化性組成物。