

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月25日(25.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/090302 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/36 (2006.01) C09D 11/101 (2014.01)
C08F 290/06 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)
C09D 4/02 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/042300

(22) 国際出願日: 2022年11月14日(14.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2021-187434 2021年11月17日(17.11.2021) JP
特願 2021-187438 2021年11月17日(17.11.2021) JP

(71) 出願人: K J ケ ミ カ ル ズ 株 式 会 社 (KJ CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP];
〒1030023 東京都中央区日本橋本町 3
丁目 3 - 6 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平田 明理 (HIRATA Meiri); 〒1030023
東京都中央区日本橋本町 3 丁目 3 - 6 K

J ケ ミ カ ル ズ 株 式 会 社 本 社 内 Tokyo (JP).
安永 篤史 (YASUNAGA Atsushi); 〒8660081 熊
本県八代市興国町 1 - 3 K J ケ ミ カ ル ズ
株 式 会 社 八 代 工 場 内 Kumamoto (JP). ダ ス
ア ス ミ ッ ト (DAS Asmit); 〒8660081 熊本県八
代市興国町 1 - 3 K J ケ ミ カ ル ズ 株 式 会
社 八 代 工 場 内 Kumamoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性組成物

(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing: an active energy ray-curable composition which has various characteristics required for active energy ray-curable compositions, and which is especially capable of achieving high transparency, high curability with respect to LED rays, and resistance to curing shrinkage at the same time, the characteristics having been difficult to achieve at the same time; and a cured product which can achieve transparency, heat resistance, impact resistance, wear resistance, resistance to wet heat yellowing, water resistance and durability at the same time, the characteristics having been difficult to achieve at the same time. [Solution] The present invention provides an active energy ray-curable composition which contains a (meth)acrylate (A) that has a amide group and a cyclic substituent in each molecule, and a polymerizable compound (B) (excluding (A)) that has one or more ethylenically unsaturated groups in each molecule, and which contains, as the polymerizable compound (B), at least a polymerizable compound (b1) that has a chain substituent having 1 to 36 carbon atoms and/or a polymerizable compound (b2) that has a cyclic substituent having 3 to 20 carbon atoms.

(57) 要約: 【課題】活性エネルギー線硬化性組成物に求められている多種多様な特性を有し、特に従来並立させることが困難であった高い透明性、LED光線に対する高い硬化性と耐硬化収縮性を並立できる活性エネルギー線硬化性組成物を提供すること、及び従来並立させることが困難であった透明性、耐熱性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐湿熱黄変性、耐水性、耐久性を並立できる硬化物を提供することを課題とする。【解決手段】分子内にアミド基と環状置換基を有する(メタ)アクリレート(A)と、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物(B)(Aを除く)を含有し、且つ、重合性化合物(B)として少なくとも炭素数1~36の鎖状置換基を有する重合性化合物(b1)及び/又は炭素数3~20の環状置換基を有する重合性化合物(b2)を含む活性エネルギー線硬化性組成物。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物、それを含有する硬化性インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、封止剤組成物、塗料組成物、爪化粧料、加飾コート剤、歯科材料及びそれらを硬化してなる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 活性エネルギー線硬化性組成物は、一般に複数の重合性成分と光重合開始剤から構成され、紫外線（UV）や電子線（EB）等の活性エネルギー線を照射することにより、室温で液体から短時間に固形化（硬化）するものであり、コーティング剤や塗料、粘着剤や接着剤、エラストマー系の材料、フレキシブルディスプレイ用の材料、インクジェットインク、シーリング用材料や封止剤、歯科衛生材料、光学用材料等幅広い分野に使用されている。特に任意の場所や形状で硬化可能な点から、ジェルネイル等の爪化粧料としての利用や二次元又は三次元光造形用の材料としての活用が広がっている。

[0003] 活性エネルギー線硬化性組成物は、使用される分野、環境によって、様々な性能が要求されており、それに対応するため、多品種の重合性成分を組み合わせる必要がある。一般的にウレタンアクリレートやエポキシアクリレート等の重合性オリゴマー（プレポリマー）、多官能モノマー、単官能モノマーと光重合開始剤が主な成分として配合され、用途に応じてフィラー類、顔料や染料、レベリング剤、粘度調整剤、重合禁止剤等の添加剤を加えることができる。例えば、特許文献1には、単官能モノマーとして脂環式骨格を有する（メタ）アクリレート、N-置換（メタ）アクリルアミド、炭素数8～18の直鎖又は分岐アルキル基を有する（メタ）アクリレート、重合性オリゴマーとしてウレタン基を有する（メタ）アクリレート、及び光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が記載されている。これらの成分を特定の比例で配合することにより、高い伸びと高い弾性率とを高水準で両

立てできる硬化物を提供することが提案された。該特許文献には、硬化物の伸び及び弾性率の観点から脂環式骨格を有する単官能（メタ）アクリレートと炭素数 8 ～ 18 の直鎖又は分岐アルキル基を有する単官能（メタ）アクリレートが好ましく、硬化性の観点からジメチルやジエチル等の極めて短鎖アルキル基を有する N-置換（メタ）アクリルアミド等が好ましく、硬化物の伸びの観点から 1 ～ 2 個の（メタ）アクリル基を有するウレタン（メタ）アクリレートが好ましいと開示されたが、硬化性組成物の透明性及び得られる硬化物の透明性、耐熱性や耐衝撃性、耐久性、耐水性等について、記載されていないものである。脂環式骨格を有する（メタ）アクリレートと炭素数 8 ～ 18 の直鎖又は分岐アルキル基を有する（メタ）アクリレートは共に疎水性が高く、立体的障害性が高いため硬化性が低い特徴があり、反面に短鎖アルキル基を有する N-置換（メタ）アクリルアミドは親水性も硬化性も高いことが知られている。このような成分の組み合わせでは、硬化性組成物及びその硬化物が良好な透明性を示すことが期待できず、光学部材等光学分野に使用されにくい問題があった。又、硬化性の差異により、得られる硬化物の分子レベル構造が不均一になり、硬化時の収縮が大きく、得られる硬化物の内部応力や歪が生じやすくなり、塗料、粘着剤、接着剤、電子材料、歯科材料、三次元造形物等として十分な耐久性、耐衝撃性と耐熱性を提供できない問題があった。

[0004] 特許文献 2 には（メタ）アクリロイル基を有する多環式カルボキサミドを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が記載されている。又、該特許文献に記載の硬化性樹脂組成物は UV 硬化性がよく、得られた硬化膜はハードコートとして表面硬度が良好であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2021-123720 号公報

特許文献 2：特開 2018-95626 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物に求められている多種多様な特性を有し、特に従来並立させることが困難であった高い透明性、LED光線に対する高い硬化性と耐硬化収縮性を並立できる、新規な活性エネルギー線硬化性組成物を提供することを目的とする。

[0007] 又、本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物に求められている多種多様な特性を有し、特に従来並立させることが困難であった透明性、耐熱性、耐衝撃性、耐水性、耐久性と耐衝撃性を並立できる硬化物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、分子内にアミド基と環状置換基を有する（メタ）アクリレート（A）と、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含有し、且つ、重合性化合物（B）として少なくとも炭素数1～36の鎖状置換基を有する重合性化合物（b1）及び／又は炭素数3～20の環状置換基を有する重合性化合物（b2）を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物が、前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明は、下記の構成を基本とするものである。

（1）分子内にアミド基と環状置換基を有する（メタ）アクリレート（A）と、

分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、

重合性化合物（B）は炭素数1～36の鎖状置換基を有する重合性化合物（b1）及び／又は炭素数3～20の環状置換基を有する重合性化合物（b2）を含む活性エネルギー線硬化性組成物。

（2）（メタ）アクリレート（A）は環状置換基として飽和又は不飽和の多環式の脂肪族環、単環式又は多環式の芳香族環、飽和又は不飽和の脂肪族複素環、芳香族複素環から選択される1つ以上の置換基である前記（1）に記

載の活性エネルギー線硬化性組成物。

(3) (メタ) アクリレート (A) は (メタ) アクリレート基と環状置換基の間にアミド基を有する前記 (1) 又は (2) に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

(4) 重合性化合物 (B) はエチレン性不飽和基として、(メタ) アクリルアミド基、(メタ) アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、(メタ) アリルエーテル基とマレイミド基から選択される1種以上の基を有する前記 (1) ~ (3) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

(5) 活性エネルギー線硬化性組成物全体に対する(メタ) アクリレート (A) の含有量は0.1~99.5質量%、重合性化合物 (b1) の含有量は0.3~80質量%、重合性化合物 (b2) の含有量は0.2~70質量%である前記 (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

(6) 硬化収縮率が5%以下である前記 (1) ~ (5) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

(7) 活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物における飽和吸水率が10%以下である前記 (1) ~ (6) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

(8) 前記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有するインク組成物。

(9) 前記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する二次元又は三次元造形用インク組成物。

(10) 前記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する粘着剤組成物。

(11) 前記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する接着剤組成物。

(12) 前記 (1) ~ (7) のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化

性組成物を含有する塗料組成物。

(13) 前記(1)～(7)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する封止剤組成物。

(14) 前記(1)～(7)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する爪化粧料。

(15) 前記(1)～(7)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する加飾コート剤。

(16) 前記(1)～(7)のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する歯科材料。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、特定の構造を有する(メタ)アクリレート(A)と、Aを除いた重合性化合物(B)を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、Aのバランス良い両親媒性と高い硬化性により、疎水性から親水性まで、単官能から多官能まで種々のBと良好な相溶性を示し、高い透明性と硬化性を有する。又(メタ)アクリレート(A)の分子内に環状置換基を有し、重合性化合物(B)として炭素数1～36の鎖状置換基を有する重合性化合物(b1)を含有することにより、A由来の環状置換基の間や周りにb1由来の鎖状置換基を充填や配置されやすくなり、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化過程における体積の収縮を低めに抑えることができた。活性エネルギー線硬化性組成物が重合性化合物(B)として炭素数3～20の環状置換基を有する重合性化合物(b2)を含有する場合、(メタ)アクリレート(A)もb2も嵩高い環状置換基を有するため、硬化過程における体積の収縮が低く、得られる硬化物の透明性も耐熱性も優れる。更に、重合性化合物(b1)と重合性化合物(b2)を同時に含有することで、(メタ)アクリレート(A)とb2の環状置換基の立体的障害がb1の鎖状置換基により解消され、Aとb1およびb2を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化性が高く、硬化収縮が低く、良好な相溶状態が保たれやすく、得られる硬化物の透明性、耐熱性と耐久性が良好ある。

[0011] (メタ) アクリレート (A) は分子内に環状置換基を有し、高い屈折率を有する。その環状置換基と分子内に有するアミド基との相互作用により、(メタ) アクリレート (A) のホモポリマーのガラス転移温度 (T_g) が通常の環式ポリマーよりも高い特徴を有する。このような特定構造の (メタ) アクリレート (A) と、重合性化合物 (B) とを含有する活性エネルギー線硬化性組成物から得られる硬化物において、高い透明性、耐熱性、耐久性と耐衝撃性が実現できた。又、(メタ) アクリレート (A) のアミド基と環状置換基との相互作用の異質効果として、通常着色しやく、耐水性が低いと認識されているアミド基を有しながら、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物から得られる硬化物の耐黄変性も耐水性も高かった。(メタ) アクリレート (A) は不飽和の多環式脂肪族環及び／又は不飽和の脂肪族複素環を有する場合、環の不飽和結合が活性エネルギー線照射により部分的に重合反応が起こるため、Aは単官能と多官能の間の特殊モノマーとなり、得られる硬化物の耐衝撃性が優れる。

[0012] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、汎用のUVインク硬化用メタルハライドランプの光線 (波長範囲250~450nm) に対しても、高安全性LED光線 (波長365nm、385nm、395nm、405nm) に対しても、高い硬化性を有し、硬化性組成物の液粘度が用途に応じて低粘度から高粘度までほぼ無制限に調整することができ、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷等印刷用硬化性インク組成物、二次元又は三次元造形用硬化性インク組成物として提供できる。又、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、低極性のプラスチックから高極性のガラスや金属まで種々の基材に対する濡れ性や密着性が高く、硬化性粘着剤組成物や接着剤組成物、塗料組成物、封止剤組成物、爪化粧料、加飾フィルムや加飾シート等に用いられる加飾コート剤、歯科材料等として提供できる。更に、(メタ) アクリレート (A) は不飽和の多環式脂肪族環及び／又は不飽和の脂肪族複素環を有する場合、光重合で(メタ) アクリレート基を重合させた後、熱重合でこれらの不飽和基を重合させることができ、本発明

の活性エネルギー線硬化性組成物は金属等の不透明性材料の接着や異種材料の接着等に好適に用いられる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明の実施形態を詳細に説明する。

本発明の第一～第五の実施形態（以下は併せて本実施形態とも称する。）は、活性エネルギー線硬化性組成物（E）である。本実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）（以下、単に「硬化性組成物（E）」とも称する。）は、分子内にアミド基と環状置換基を有する（メタ）アクリレート（A）と、分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含有し、Bとして炭素数1～36の鎖状置換基を有する重合性化合物（b1）及び／又は炭素数3～20の環状置換基を有する重合性化合物（b2）を含有する。

[0014] （メタ）アクリレート（A）を含有することで、活性エネルギー線硬化性組成物（E）は、高い硬化性を有しながら、Eを硬化する際の硬化収縮が抑制される。AとBとの相互作用により、Eの透明性が向上され、Eの硬化収縮がより低減され、又Eの硬化物は高い耐黄変性と耐水性を有する。又、Eは、Aと前記b2を含有することにより、Eの硬化物は高い耐熱性と耐久性を有する。

[0015] 活性エネルギー線硬化性組成物（E）の全質量に対して、（メタ）アクリレート（A）の含有量は0.1～99.5質量%、重合性化合物（b1）の含有量は0.3～80質量%、重合性化合物（b2）の含有量は0.2～70質量%であることが好ましく、b1とb2の含有量の合計は0.5質量%以上であることがより好ましい。A、b1、b2の含有量がこれらの範囲内であれば、Eの透明性、硬化性及び耐硬化収縮性を並立することができ、得られる硬化物の透明性、耐熱性、耐黄変性、耐久性と耐水性が並立できる。又、Eとその硬化物において、前記各種の特性と高性能を維持しながら並立する観点から、Aの含有量は1～95質量%、b1の含有量は5～70質量%、b2の含有量は2～60質量%であることがより好ましく、Aの含有量

は5～90質量%、b1の含有量は10～60質量%、b2の含有量は5～50質量%であることが特に好ましい。

[0016] 分子内にアミド基と環状置換基を有する（メタ）アクリレート（A）は、分子内にアミド基を1つ以上及び環状置換基を1つ以上有し、且つメクリレート基及び／又はアクリレート基を1つ以上有する化合物であれば、特に限定しない。環状置換基としては、単環式又は多環式の脂肪族環、単環式又は多環式の芳香族環、脂肪族複素環、芳香族複素環から選択される1つ以上の置換基であり、又これらの置換基は飽和環であっても、不飽和環であってもよく、例えば、シクロヘキシル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、ボルニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、ノルボルナン基、ノルボルネン基、オキサノルボルナン基、オキサノルボルネン基、アザノルボルナン基、アザノルボルネン基、トリシクロデカン基、フェニル基、ナフタレン基、トリフェニレン基、ピレン基、ペリレン基、インダセン基、ビフェニレン基、アセナフチレン基、フェナレン基、アントラセン基、シクロヘキシルフェニル基、4-モルホリノフェニル基、各種ビスフェノール基、ビスオキサゾリン基等が挙げられる。これらの環状置換基は1種類のみを有してもよいし、2種類以上有してもよい。

[0017] （メタ）アクリレート（A）は、その環状置換基には更に置換基（R）を有してもよい。置換基Rは、エチレン性不飽和結合で置換されてもよい炭素数1～6の直鎖状のアルキル基或いはヒドロキシアルキレン基、炭素数2～6のアルケニル基或いはアルキレンオキシアルキル基、炭素数3～6の分岐状のアルキル基であり、又R中のエチレン性不飽和基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される1種又は2種以上の基である。Aの環状置換基は飽和環であっても、不飽和環であってもよい。Aの環状置換基は不飽和環であること、及び／又は置換基Rがエチレン性不飽和基を有することが好ましい。この好ましい場合は、Aは分子内に不飽和基2つ以上を有し、活性エネルギー

一線硬化性組成物（E）の硬化性がより高くなり、得られる硬化物の耐熱性、耐久性、耐水性等がより向上できる。又、Aの不飽和環の不飽和基及び／又は置換基Rのエチレン性不飽和基は、（メタ）メタクリレート基以外の基であることがより好ましい。このより好ましい場合は、Aは分子内に異なる構造の不飽和基2つ以上を有し、活性エネルギー線の種類や強度等を調整することによって、2つ以上の異なる不飽和基を順番に硬化させることができ、硬化収縮率を抑制しながら、硬化物の架橋率を段階的に高めることが可能となり、優れる耐衝撃性を有する硬化物が得ることができる。

[0018] （メタ）アクリレート（A）のアミド基は、第二級アミド基（N－置換アミド）、第三級アミド基（N，N－二置換アミド）、ジアセトアミド基、N－置換ジアセトアミド基等が挙げられる。Aは、そのアミド基が（メタ）アクリレート基と環状置換基の間に有することが好ましい。その場合、アミド基と（メタ）アクリレート基との相互作用及び／又はアミド基と環状置換基の相互作用の効果が、これらの基それぞれ単独に作用する場合に比べ、より効率的に発現できる。Aは、その（メタ）アクリレート基とアミド基が炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基（第一連結基）で連結され、そのアミド基と環状置換基が直接に連結或いは炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基（第二連結基）で連結されていることが好ましい。又、（メタ）アクリレート基とアミド基が炭素数2～4の直鎖状のアルキレン基で連結され、アミド基と環状置換基が直接に連結される場合、（メタ）アクリレート基の活性エネルギー線に対する硬化性が向上され、アミド基に起因する硬化物の経時的黄変が低減され、より好ましい。更に、環状置換基は不飽和環である場合、活性エネルギー線に対する硬化性がより向上されるため、特に好ましい。

[0019] （メタ）アクリレート（A）は公知の方法で合成することができ、一般的には、環状置換基を有するカルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸クロリドとカルボン酸無水物等は、アルカノールアミン等のヒドロキシ基及びアミノ基を持つ化合物とアミド化反応により、ヒドロキシ基及び環状置換基

を有するカルボキサミド化合物を得、その後（メタ）アクリル酸無水物や（メタ）アクリル酸とエステル化反応或いは低級アルキル（メタ）アクリル酸エステルとエステル交換反応により得る方法や、ヒドロキシ基を有する環状置換基で置換されたN-置換アミド又はN，N-二置換アミドと（メタ）アクリル酸無水物や（メタ）アクリル酸とエステル化反応或いは低級アルキル（メタ）アクリル酸エステルとエステル交換反応により得る方法が挙げられる。

[0020] （メタ）アクリレート（A）は、（メタ）アクリロイルオキシメチレンノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシエチレンノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）プロピレンノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ブチレンノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）アミレンノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ヘキシレンノルボルナンカルボキサミド等の（メタ）アクリロイルオキシアルキレンノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシメチレンボルネンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシエチレンノルボルネンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）プロピレンノルボルネンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ブチレンノルボルネンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）アミレンノルボルネンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ヘキシレンノルボルネンカルボキサミド等の（メタ）アクリロイルオキシアルキレンノルボルネンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシメチレンオキサノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシエチレンオキサノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）プロピレンオキサノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ブチレンオキサノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）アミレンオキサノルボルナンカルボキサミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ヘキシレンオキサノルボルナ

ンカルボキシアミド等の（メタ）アクリロイルオキシアルキレンオキサノルボルナンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシメチレンオキサノルボルネンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシエチレンオキサノルボルネンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）プロピレンオキサノルボルネンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ブチレンオキサノルボルネンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）アミレンオキサノルボルネンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシ（イソ）ヘキシレンオキサノルボルネンカルボキシアミド等の（メタ）アクリロイルオキシアルキレンオキサノルボルネンカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）ノルボルネン-2-アルキル（炭素数 1～6）-2-カルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）ジシクロペンテニルカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）ジシクロペンタニルカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）、アルキル（炭素数 1～6）、ジシクロペンタニルジカルボキシアミド、ビス（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）ジシクロペンタニルジカルボキシアミド、（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）イソボルナンカルボキシアミド、ビス（メタ）アクリロイルオキシアルキレン（炭素数 1～6）シクロヘキサンジカルボキシアミド等が挙げられる。

[0021] 重合性化合物（B）は（メタ）アクリレート（A）を除いて、分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物である。B の有するエチレン性不飽和基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基から選択される 1 種以上の基であり、又活性エネルギー線に対して高い硬化性を有する観点から、アクリルアミド基とアクリレート基であることが好ましい。B は炭素数 1～36 の鎖状置換基を有する重合性化合物（b1）及び／又は炭素数 3～20 の環状置換基を有する重

合性化合物（b 2）（A 及び b 1 を除く）を含有し、b 1 と b 2 は共に分子内に 1 つのエチレン性不飽和基を有する単官能重合性化合物（以下、単官能モノマーとも称する）と分子内に 2 つ以上のエチレン性不飽和基を有する多官能重合性化合物（以下、多官能モノマーとも称する）を含み、又 b 1 と b 2 を除いて、分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（b 3）も含有することができる。

[0022] 本実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）は重合性化合物（b 1）又は重合性化合物（b 2）を含有し、又各種物性をより向上できる観点から b 1 と b 2 を共に含有することが好ましい。E は、b 1 と b 2 を含有することにより、例えば、インクジェット用インク組成物における粘度、顔料分散性、印刷適性等、三次元光造形用硬化性組成物における造形精度、造形物強度等、粘着剤組成物における密着性、リワーク性、耐黄変性等、接着剤組成物における接着力、耐衝撃性等、塗料組成物における基材に対する濡れ性、得られる塗膜の表面硬度等、各種用途に応じて最適化することができる。この観点から、b 1 と b 2 の含有量の質量比は、30／1～1／10 であることがより好ましく、10／1～1／5 であることが特に好ましい。

[0023] 重合性化合物（b 1）は分子内に 1 つ以上のエチレン性不飽和基及び炭素数 1～36 の鎖状置換基を有し、該鎖状置換基は直鎖でも分岐鎖でもよく、飽和のアルキル基でも不飽和のアルケニル基でもよく、又それらに水酸基、第一級アミノ基、第二級アミノ基、第三級アミノ基、チオール基、エーテル基、エステル基、ケトン基、カルボン酸基、アミド基、スルホン酸基等を有しても、置換されてもよい。b 1 の有するエチレン性不飽和基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上のエチレン性不飽和基であり、又活性エネルギー線に対して高い硬化性を有する観点から、アクリルアミド基とアクリレート基であることが好ましい。

[0024] 前記 b 1 中に、アクリルアミド基を有する単官能重合性化合物として、炭

素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N-置換アルキルアクリルアミド、N, N-二置換ジアルキルアクリルアミド、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N-置換アルケニルアクリルアミド、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N, N-二置換ジアルケニルアクリルアミド、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N, N-二置換アルキルアルケニルアクリルアミド；1 つ以上のヒドロキシ基、第一級～第三級アミノ基、チオール基、エーテル基、エステル基、ケトン基、カルボン酸基、アミド基、スルホン酸基等を有する或いは置換された、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N-置換アルキルアクリルアミド、N, N-二置換ジアルキルアクリルアミド、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N-置換アルケニルアクリルアミド、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N, N-二置換ジアルケニルアクリルアミド、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖の N, N-二置換アルキルアルケニルアクリルアミド等が挙げられる。これらの中でも、工業品を容易に入手できる等の観点から、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、エチルヘキシルアクリルアミド、n-オクチルアクリルアミド、t-オクチルアクリルアミド、オレイルアクリルアミド、メトキシブチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)]プロピルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドが好ましい。これらのアクリルアミド基を有する単官能重合性化合物は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0025] 前記 b 1 中に、アクリルアミド基を有する多官能重合性化合物として、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジアリル(メタ)アクリルアミド、N-[トリス(3-(メタ)アクリルアミドプロポキシメチル)メチル](メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(2-(メタ)アクリルアミドエチル)(メタ)アクリルアミド、4, 7, 10-トリオキサ-1, 13-トリデカンビス(メタ)アクリルアミド、N

， N' - 1， 2 - エタンジルビス [N - (2 - (メタ) アクリルアミドエチル)] (メタ) アクリルアミド等のモノマータイプのアクリルアミド基を有する多官能重合性化合物、環状置換基を有しないポリウレタンジアクリルアミド等のオリゴマータイプのアクリルアミド基を有する多官能重合性化合物が挙げられる。これらのアクリルアミド基を有する多官能重合性化合物は 1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0026] 前記 b 1 中に、アクリレート基を有する単官能重合性化合物として、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖のアルキルアクリレート、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖のアルケニルアクリレート；1 つ以上のヒドロキシ基、第一級～第三級アミノ基、チオール基、エーテル基、エステル基、ケトン基、カルボン酸基、アミド基、スルホン酸基等を有する或いは置換された、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖のアルキルアクリレート、炭素数 1 ～ 36 の直鎖又は分岐鎖のアルケニルアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、工業品を容易に入手できる等の観点から、ブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、ステアリルアクリレート、2 - (2 - エトキシエトキシ) エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート等が挙げられる。

[0027] 前記 b 1 中に、アクリレート基を有する多官能重合性化合物として、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、1，4 - ブタンジオールジアクリレート、1，6 - ヘキサジオールジアクリレート、1，6 - ヘキサジオールエチレンオキサイド変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレングリ

コールジグリシジルエーテルジアクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のモノマータイプのアクリレート基を有する多官能重合性化合物、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート等のポリエーテルジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート等のオリゴマータイプのアクリレート基を有する多官能重合性化合物が挙げられる。これらのアクリレート基を有する多官能重合性化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] 重合性化合物（b 2）は分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基及び炭素数3～20上の環状置換基を有し、該環状置換基は単環式又は多環式の脂肪族環、芳香族環、脂肪族複素環、単環式又は多環式の芳香族複素環から選択される1つ以上の置換基であり、又脂肪族環と脂肪族複素環は飽和の環であってもよく、不飽和の環であってもよい。b 2の有するエチレン性不飽和基は（メタ）アクリレート基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基からなる群より選択される1種又は2種以上のエチレン性不飽和基であり、又活性エネルギー線に対して高い硬化性を有する観点から、アクリルアミド基とアクリレート基であることが好ましい。なお、b 2の有するエチレン性不飽和基は（メタ）アクリレート基である場合、分子内にアミド基を有しない。又、b 2の有するエチレン性不飽和基は（メタ）アクリルアミド基である場合、分子内に（メタ）アクリレート基を有しない。

[0029] 前記b 2中に、アクリルアミド基を有する単官能重合性化合物として、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N,N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシル-N-メチルアクリルアミド、N-シクロヘキシル-N-エチルアクリルアミド、N-シクロヘキシル-N-プロピルアクリルアミド、N-シクロヘキシル-N-ブチルアクリルアミド、N-フェニルア

クリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイル-2-メチルピペリジン、N-アクリロイル-3-メチルピペリジン、N-アクリロイル-4-メチルピペリジン、N-アクリロイル-2, 6-ジメチルピペリジン、N-アクリロイル-3, 5-ジメチルピペリジン、N-アクリロイル-3, 3-ジメチルピペリジン、N-アクリロイル-4, 4-ジメチルピペリジン、N-アクリロイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、N-アクリロイル-2-メチル-5-エチルピペリジン、N-アクリロイル-4-メチル-4-エチルピペリジン、N-アクリロイル-2-エチルピペリジン、N-アクリロイル-3-エチルピペリジン、N-アクリロイル-4-エチルピペリジン、N-アクリロイル-2-プロピルピペリジン、N-アクリロイル-3-プロピルピペリジン、N-アクリロイル-4-プロピルピペリジン、N-アクリロイル-3-イソプロピルピペリジン、N-アクリロイル-4-イソプロピルピペリジン、N-アクリロイルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-2-メチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-3-メチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-4-メチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-2-エチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-3-エチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-4-エチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-3-プロピルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-4-プロピルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-3-イソプロピルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-4-イソプロピルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-3, 5-ジメチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイル-4, 4-ジメチルヘキサメチレンイミン、N-アクリロイルヘプタメチレンイミン、N-アクリロイルオクタメチレンイミン、N-アクリロイルデカメチレンイミン、ドーパミンアクリルアミド、3-アクリルアミドフェニルボロン酸等が挙げられる。これらの中でも、工業品を容易に入手できる等の観点から、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N, N-ジシクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシル-N-メチルアクリルアミド、

N-アクリロイルモルフォリン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイル-2-メチルピペリジン、N-アクリロイル-4-メチルピペリジン、N-アクリロイル-2, 6-ジメチルピペリジン、N-アクリロイル-3, 5-ジメチルピペリジン、N-フェニルアクリルアミド、ドーパミンアクリルアミド、3-アクリルアミドフェニルボロン酸が好ましい。

[0030] 前記b 2中に、アクリルアミド基を有する多官能重合性化合物として、環状置換基を有するオリゴマータイプのポリウレタンジアクリルアミド等のアクリルアミド基を有する多官能重合性化合物が挙げられる。これらのアクリルアミド基を有する多官能重合性化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0031] 前記b 2中に、アクリレート基を有する単官能重合性化合物として、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ボルニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、工業品を容易に入手できる等の観点から、フェノキシエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートが好ましい。

[0032] 前記b 2中に、アクリレート基を有する多官能重合性化合物として、ジシクロペンタニルジアクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジアクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアク

リレート等のモノマータイプのアクリレート基を有する多官能重合性化合物、環状置換基を有するポリウレタンジアクリレート、環状置換基を有するポリエステルジアクリレート、環状置換基を有するポリエーテルジアクリレート等のオリゴマータイプのアクリレート基を有する多官能重合性化合物が挙げられる。これらのアクリレート基を有する多官能重合性化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0033] 活性エネルギー線硬化性組成物（E）中の単官能重合性化合物は、（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）を含めて、E全体に対して5～99質量%であることが好ましい。又、E中の多官能重合性化合物は、AとBを含めて、E全体に対して1～95質量%であることが好ましい。E中の単官能重合性化合物と多官能重合性化合物はこれらの範囲内であれば、目的に応じて異なる構造を有するそれぞれの化合物を容易に組み合わせることが可能となり、Eは各種用途に好適に用いることができる。この観点から、E中の単官能重合性化合物の合計は10～90質量%であることがより好ましく、20～80質量%であることが特に好ましい。又、E中の多官能重合性化合物の合計は5～90質量%であることがより好ましく、10～80質量%であることが特に好ましい。

[0034] 本発明の第六の実施形態は、活性エネルギー線照射における硬化過程で生じる体積収縮率（硬化収縮率）が5%以下である活性エネルギー線硬化性組成物（E）である。このようなEは、E全体に対して（メタ）アクリレート（A）を5質量%以上、重合性化合物（B）として多官能重合性化合物を60質量%以下含有することが好ましく、又Aを8%以上、Bとして多官能重合性化合物を50質量%以下含有することがより好ましい。更に、E全体に対して、Bとしてオリゴマータイプの多官能重合性化合物を5質量%以上及び／又はポリマータイプの多官能重合性化合物を2質量%以上含有することが、硬化収縮率を低く維持されながら、得られる硬化物の耐衝撃性を付与することができ、特に好ましい。

[0035] 本発明の第七の実施形態は、活性エネルギー硬化性組成物の硬化物におけ

る飽和吸水率が10%以下である活性エネルギー線硬化性組成物（E）である。このようなEは、E全体に対して（メタ）アクリレート（A）を5質量%以上、重合性化合物（B）として炭素数6以上の鎖状或いは環状置換基を有する化合物を20質量%以上含有することが好ましく、又前記Aを10%以上、Bとして炭素数6以上の鎖状置換基を有する前記b1或いは前記b2を25質量%以上含有することがより好ましい。更に、E全体に対して、Bとしてオリゴマータイプの炭素数6以上の鎖状或いは環状置換基を有する化合物を8質量%以上及び／又はポリマータイプの炭素数6以上の鎖状置換基を有する前記b1或いは前記b2を3質量%以上含有することが、得られる硬化物の吸水率が低く、同時に硬化物の耐久性が向上される傾向が確認され、特に好ましい。

[0036] 本発明の第八の実施形態はインク組成物（以下、インクとも称する）である。該インク組成物は第一～第七の実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）を含有する。インク組成物はEの構成成分である（メタ）アクリレート（A）を3～50質量%、重合性化合物（b1）を20～80質量%、重合性化合物（b2）を0～70質量%含有することが好ましい。Aを含有することにより、インク組成物が高い硬化性を有し、得られる印刷面の表面乾燥性が良好である。又、b1を含有することにより、インク組成物の粘度を容易に調整することができ、顔料を配合する場合の顔料分散性が良く、印刷時におけるインク組成物の吐出安定性が高い。b1として多官能性化合物を用いる場合、b2を含有しなくても、インク組成物が十分な硬化性を有するが、b2を含有することにより、インク組成物の硬化性と得られる印刷面の表面乾燥性がともに改善される。更に、前記A、b1とb2を組み合わせることにより、インク組成物の粘度を印刷方式に応じて好適に調整することができ、得られる印刷面の印字鮮明度が優れている。インク組成物を基材に塗布する方法は、従来公知の方法を使用することができる。25℃におけるインク組成物の粘度は500 mPa・s未満であることが好ましく、インクジェット方式によって基材に塗布できる観点から100 mPa・s未満

であることがより好ましい。インク組成物は基材に塗布された後、活性エネルギー線照射により硬化され、印刷面（インク層又は印字層）を形成する。インク組成物の粘度、顔料分散性、硬化性、吐出安定性及び得られる印刷面の表面乾燥性と鮮明度等の印刷特性をバランスよく発現できる観点から、インク組成物は、Aを8～45質量%、b1を30～80質量%、b2を5～65質量%含有することが好ましく、Aを10～40質量%、b1を40～60質量%、b2を10～50質量%含有することがより好ましい。

[0037] 本発明の第九の実施形態は二次元又は三次元造形用インク組成物（以下、造形用インク組成物や造形用インクとも称する）である。該造形用インク組成物は第一～第七の実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）を含有する。造形用インク組成物はEの構成成分である（メタ）アクリレート（A）を5～60質量%、重合性化合物（b1）を15～80質量%、重合性化合物（b2）を10～80質量%含有することが好ましい。前Aを含有することにより、造形用インク組成物の硬化収縮が低いため造形精度が良く、又得られる造形物の強度、耐水性が良好であり、特に造形物の耐熱性と耐衝撃性に優れる。b1を含有することにより造形用インク組成物の粘度を容易に調整できるため、造形時の安定性と造形精度が高く、b2を含有することにより、造形用インク組成物の硬化性が高く、得られる造形物の強度が高い。b2としてオリゴマータイプやポリマータイプの多官能性化合物を含有する場合、得られる造形物の耐水性と耐衝撃性がともに改善される。更に、A、b1とb2を組み合わせることにより、造形用インク組成物の粘度を造形方式に応じて好適に調整することができ、得られる造形物の精度が優れる。造形用インク組成物は所定の形状パターンに形成されると同時に又は形成した直後に活性エネルギー線照射により硬化されることで薄膜を形成し、該薄膜を積層することで二次元又は三次元造形物を造形する。造形方式は特に限定されないが、例えばインクジェット方式により吐出し活性エネルギー線照射により硬化する光造形法を挙げることができる。この場合、安定吐出の観点から、造形用インク組成物の25℃における粘度は1～200 mPa・s

であることが好ましく、吐出温度は20～100℃の範囲が好ましい。得られた二次元又は三次元造形物は耐熱性、耐衝撃性、耐水性、高強度と優れる造成精度をバランスよく発現できる観点から、造形用インク組成物は、Aを5～50質量%、b1を20～70質量%、b2を15～75質量%含有することが好ましく、Aを10～40質量%、b1を30～60質量%、b2を20～60質量%含有することがより好ましい。

[0038] 本発明の第十の実施形態は、粘着剤組成物である（以下、粘着剤とも称する）。該粘着剤組成物は、第一～第七の実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）を含有する。粘着剤組成物の有する（メタ）アクリレート（A）及び重合性化合物（B）は、AとBを含有するEから持ち込むことができ、又粘着剤組成物を調製する際に直接添加することができる。粘着剤組成物は、Aの含有量を合計で2～60質量%、Bとしてb1の含有量を合計で5～75質量%、Bとしてb2の含有量を合計で10～80質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、粘着剤組成物として十分な凝集力や粘着力を有し、各種基材に対する密着性、耐汚染性が良好の他、硬化収縮が低いため得られる粘着層や粘着積層体の耐久性に優れる。又、b1及び／又はb2を含有することにより、粘着剤組成物の粘度と硬化性を目的に応じて調整しやすくなり、粘着剤組成物及びそれを硬化して得る粘着層と粘着積層体の透明性がよく、特にオリゴマータイプ又はポリマータイプの多官能性化合物（b1とb2の合計）を5～50質量%含有する場合、活性エネルギー線硬化後の粘着層の粘着力と耐久性が高く、より好ましい。一方で、粘着剤組成物を、架橋剤を用いて、下記架橋方法（1）～（3）により架橋することで、より耐汚染性、耐久性に優れた粘着層と粘着積層体を得ることもできる。

[0039] 第十の実施形態の架橋方法は、（1）粘着剤組成物に、反応性官能基（水酸基やアミノ基、カルボキシル基、オキサゾリン基等）を有する（メタ）アクリレート（A）及び／又は重合性化合物（B）を含有させ、架橋点を導入し、これらの反応性官能基と反応可能な官能基（イソシアネート基やカルボキ

シル基等)を有する化合物(架橋剤)を更に含有させ、架橋反応により架橋させる方法、(2)粘着剤組成物に、多官能性化合物(モノマータイプ、オリゴマータイプ又はポリマータイプ)を含有させ、活性エネルギー線照射により架橋させる方法、(3)粘着剤組成物に、多官能性化合物及び架橋点を導入できるA又はBを含有させ、活性エネルギー線照射及び架橋反応により架橋させる方法等が挙げられる。なお、(3)は、(1)と(2)の架橋方法を適宜に組み合わせた方法である。又、本発明において、架橋剤は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、分子内に2個以上のエポキシ基を有するポリエポキシ、分子内に2個以上のアジリジン基を有するポリアジリジン、分子内に2個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸、分子内に2個以上のオキサゾリン基を有するポリオキサゾリン等が挙げられる。なお、本発明において、他の実施形態における架橋方法は同じである。

[0040] 第十の実施形態に係る粘着剤組成物は、セパレーターや基材に塗布又は成形された後、活性エネルギー線照射により硬化されることで粘着層を形成することができる。又、粘着剤組成物中に有機溶媒を含有する場合は、セパレーターや基材に塗布又は成形され、活性エネルギーを照射し、有機溶媒を蒸発(乾燥)させながら硬化させてもよいが、60～120℃の温度で1～30分間加熱して乾燥させた後、活性エネルギー硬化を行うことがより高透明性の粘着層が得られ、好ましい。粘着剤組成物をセパレーターや基材に塗布する方法は、従来公知の方法を使用することができ、例えば、スピンコート法、スプレーコート法、ナイフコート法、ディッピング法、グラビアロール、リバースロール法、スクリーン印刷法、バーコーター法等通常の塗膜形成法が用いられる。

[0041] 第十の実施形態に係る粘着剤組成物からなる粘着層と各種基材とを積層させることで積層体を得られる。粘着層と各種基材とを積層させる方法は、転写法やロールツーロール法を挙げることができる。積層体における粘着層の厚さは、各種用途によって異なるため特に限定されないが、通常、4～15

0 μm であり、自動車部材に用いられる場合には20～120 μm 程度が、電子材料用や光学部材に用いられる場合には30～100 μm 程度が適当である。

[0042] 基材としては、その用途に応じて、低極性から高極性までの幅広い極性を有する、有機系基材、無機系基材及び有機・無機複合材料からなる基材といった各種基材を挙げることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等のポリエステル樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体であるABS樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、鋼、ステンレス、銅及びアルミニウム等の金属類、ガラス類の他、無機系材料であるシリカ微粒子を有機系材料であるポリイミドに分散させたハイブリッド材料等を挙げることができる。得られる各種積層体の用途は、特に限定されないが、例えば、電子材料用、光学部材用や自動車部材用等を挙げることができる。

[0043] 第十の実施形態に係る粘着剤組成物は、構成成分である（メタ）アクリレート（A）が低極性基材に対する濡れ性を示す疎水性の環状置換基と高極性基材への濡れ性を示す親水性のアミド基を分子内に有し、低極性基材から高極性基材まで良好な密着性を付与することができる。又、Aの分子間におけるアミド基同士の水素結合に由来する強い凝集力を発現することにより、高い粘着力と耐汚染性を提供できる。更に、Aの屈折率が高く、Aと重合性化合物（B）との相溶性がよく、粘着剤組成物は高い透明性と耐黄変性を有するため、得られる粘着層も高い透明性と耐黄変性を有し、光学部材用粘着剤、粘着シート等の光学分野にも好適に用いられる。このような特性を有する粘着層と各種基材からなる積層体は、電子材料用、光学部材用、自動車部材用の粘着フィルム又は粘着シートとして応用できる。Aは異種のエチレン性不飽和基を有する場合、活性エネルギー線照射により一部のエチレン性不飽和結合を光硬化反応させてから、加熱により残りのエチレン性不飽和結合を熱重合反応させることができる。このようなハイブリッド硬化方式は、活性

エネルギー線により粘着層又は粘着積層体を製造後、加熱により架橋反応が更に進行し、剥離やリワーク、リサイクル等を行うことができ、又活性エネルギー線照射後に金属等の不透明性基材と貼り合わせて加熱することにより半透明性、不透明性基材の活性エネルギー線を利用した粘着が実現でき、異種材料から成形される粘着積層体も得ることができる。

[0044] 本発明の第十一の実施形態は接着剤組成物（以下、接着剤とも称する）である。該接着剤組成物は、第一～第七の実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）を含有する。本実施形態において、架橋剤を含有することができ、又前記各種架橋方法により架橋させることができる。接着剤組成物は、前記粘着剤組成物と同様に、（メタ）アクリレート（A）を含有することにより、低極性基材から高極性基材まで良好な密着性を付与することができる、又Aと重合性化合物（B）の組み合わせにより有機系基材、無機系基材及び有機・無機複合材料からなる様々な基材を様々な硬化方法で接着することができ、硬化後の接着層が高い接着力と耐衝撃性を発現でき、同種又は異種材料用接着剤組成物として使用することができる。なお、前述した樹脂材料、金属材料、ガラス類及びハイブリッド材料といった各種材料のうち、2種以上の同じ種類の材料は同種材料、2種以上の異なる種類の材料は異種材料であることを指す。

[0045] 接着剤組成物の有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）は、AとBを含有する活性エネルギー線組成物（E）から持ち込むことができ、又接着剤組成物を調製する際に直接添加することができる。接着剤組成物は、Aの含有量を合計で2～65質量%、Bとしてb1の含有量を合計で0～75質量%、Bとしてb2の含有量を合計で5～90質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、接着剤組成物として十分な凝集力及び各種基材に対する密着性を有し、硬化後接着層の接着力が高い他、接着性組成物の硬化収縮が低く、得られる接着層及び接着積層体の耐衝撃性に優れる。又、用いられる基材や硬化方法に応じて、接着剤組成物の粘度やBとして単官能重合性化合物と多官能化合物の含有量を容

易に調整することができる。接着剤組成物中のBとして単官能重合性化合物（b 1 と b 2 の合計）の含有量は25～60質量%である場合接着剤組成物の粘度を調整しやすく、硬化収縮が抑えやすいため、好ましい。更にBとして多官能化合物（b 1 と b 2 の合計）の合計含有量は15～60質量%である場合、高い耐衝撃性を維持しながら接着力が高いため、より好ましい。

[0046] 第十二の実施形態に係る塗料組成物（以下、接着剤とも称する）において、塗料組成物の有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）は、AとBを含有する活性エネルギー線組成物（E）から持ち込むことができ、又塗料組成物を調製する際に直接添加することができる。塗料組成物は、Aの含有量を合計で5～60質量%、Bとしてb 1 の含有量を合計で5～65質量%、Bとしてb 2 の含有量を合計で10～80質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、塗料組成物の各種基材に対する濡れ性が高く、又硬化後塗膜の耐摩耗性が高い他、塗料組成物の硬化収縮が低く、得られる硬化塗膜の表面に凹凸が発生せず、外観に優れる。又、用いられる基材や硬化方法に応じて、塗料組成物の粘度やBとして単官能重合性化合物と多官能化合物の含有量を容易に調整することができる。塗料組成物は低粘度から高粘度まで粘度値を幅広く調整できる観点から、Bとして単官能重合性化合物（b 1 と b 2 の合計）の含有量は0～60質量%、Bとしてオリゴマータイプやポリマータイプの重合性化合物（b 1 と b 2 の合計）の含有量は5～40質量%であることが好ましい。更に、Bとして多官能化合物（b 1 と b 2 の合計）の含有量は15～85質量%である場合、硬化塗膜の優れる外観を維持しながら耐摩耗性が高いため、より好ましい。更に、活性エネルギー線としてUV線とEB線の2段階照射は、硬化塗膜中にモノマーが残存することがなく、硬化塗膜の外観が経時的に変化（劣化）しない。特に、Aの環状置換基に不飽和結合を有する場合、UV線とEB線により、Aの（メタ）アクリレート基と環状置換基の不飽和結合を段階的に光硬化反応させることができ、得られる硬化塗膜の耐摩耗性がより向上される。

[0047] 第十三の実施形態に係る封止剤組成物において、封止剤組成物の有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）は、AとBを含有する活性エネルギー線組成物（E）から持ち込むことができ、又封止剤組成物を調製する際に直接添加することができる。封止剤組成物は、Aの含有量を合計で5～60質量%、Bとしてb1の含有量を合計で0～70質量%、Bとしてb2の含有量を合計で10～70質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、封止剤組成物の硬化収縮が低く、得られる封止剤の耐ヒートシール性に優れる。又、b1及び／又はb2を含有することにより、目的に応じて封止剤組成物の粘度と硬化方法や硬化性を調整しやすくなり、硬化して得る封止剤の封止効果が高く、耐湿熱黄変性と耐腐食性がよく、好ましい。特にオリゴマータイプ又はポリマータイプの多官能性化合物（b1とb2の合計）を2～45質量%含有する場合、活性エネルギー線硬化後の封止剤の吸水率が低く、耐アウトガス性高く、より好ましい。

[0048] 第十四の実施形態に係る爪化粧料において、爪化粧料の有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）は、AとBを含有する活性エネルギー線組成物（E）から持ち込むことができ、又爪化粧料を調製する際に直接添加することができる。爪化粧料は、Aの含有量を合計で1～30質量%、Bとしてb1の含有量を合計で10～65質量%、Bとしてb2の含有量を合計で5～70質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、爪化粧料の硬化収縮が低く、得られる硬化膜の密着性と表面硬度に優れる。又、b1及び／又はb2を含有することにより、目的に応じて爪化粧料の粘度と硬化方法や硬化性を調整しやすくなり、得られる爪化粧料硬化膜の表面光沢性が高く、より好ましい。

[0049] 第十五の実施形態に係る加飾コート剤において、加飾コート剤の有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）は、AとBを含有する活性エネルギー線組成物（E）から持ち込むことができ、又加飾コート剤を調製する際に直接添加することができる。加飾コート剤は、Aの含有量を合計で

1～50質量%、Bとしてb1の含有量を合計で10～60質量%、Bとしてb2の含有量を合計で15～70質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、加飾コート剤の硬化収縮が低く、得られる加飾コート膜の伸び率と耐折り曲げ性に優れる。又、b1及び／又はb2の含有量を適宜に調整することにより、得られる加飾コート膜の耐タック性と鉛筆硬度を高めることができる。更に、活性エネルギー線硬化後及び／又は硬化膜を延伸等の加飾成形後、加熱処理による残存モノマーの熱重合、特にAの環状置換基に不飽和結合を有する場合、その不飽和結合の熱重合による加飾コート膜架橋率が高くなり、コート膜の耐傷性と耐日焼け止め剤性がより向上される。

[0050] 第十六の実施形態に係る歯科材料において、歯科材料の有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）は、AとBを含有する活性エネルギー線組成物（E）から持ち込むことができ、又歯科材料を調製する際に直接添加することができる。歯科材料は、Aの含有量を合計で0.5～50質量%、Bとしてb1の含有量を合計で5～70質量%、Bとしてb2の含有量を合計で10～60質量%であることが好ましい。Aはアミド基と環状置換基を含有することにより、歯科材料の硬化収縮性が低く、得られる歯科材料硬化物の表面平滑性と接着強度に優れる。又、b1及び／又はb2の含有量を適宜に調整することにより、歯科材料の溶解性や分散性、硬化性と硬化物の硬度を高めることができる。更に、活性エネルギー線硬化後、加熱処理による残存モノマーの熱重合、特にAの環状置換基に不飽和結合を有する場合、その不飽和結合の熱重合による歯科材料硬化物の接着強度をより高めることができる。

[0051] 本発明の第一～第七の実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物（E）には、必要に応じて、前述したもの以外の各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、熱重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線増感剤、防腐剤、リン酸エステル系及びその他の難燃剤、界面活性剤、帯電防止剤、顔料、染料等の着色剤、香料、消泡剤、充填剤、シランカップリング剤、表面張力

調整剤、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、有機フィラー、無機フィラー、シリカ粒子等を挙げることができる。これらの添加剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用することも可能である。これらの添加剤の含有量は、Eの各種成形品が発現する特性に悪影響を与えない程度であれば特に限定されないが、Eの全重量に対して5質量%以下であることが好ましい。

[0052] 本発明の第八～第十六の実施形態に係る各種組成物には、必要に応じて、前述したもの以外の各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、熱重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線増感剤、防腐剤、リン酸エステル系及びその他の難燃剤、界面活性剤、帯電防止剤、顔料、染料等の着色剤、香料、消泡剤、充填剤、シランカップリング剤、表面張力調整剤、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、有機フィラー、無機フィラー、シリカ粒子等を挙げることができる。これらの添加剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用することも可能である。これらの添加剤の含有量は、各種組成物から得る各種成形品が発現する特性に悪影響を与えない程度であれば特に限定されないが、組成物の全重量に対して30重量%以下であることが好ましい。又、必要に応じて、水、有機溶剤及びそれらの混合物を溶媒や希釈剤として用いることができる。このような溶媒の含有量は、各種組成物から得る各種成形品が発現する特性に悪影響を与えない程度であれば特に限定されないが、組成物の全重量に対して95質量%以下であることが好ましい。

[0053] 活性エネルギー線硬化性組成物（E）は、重合開始剤を更に含有してもよい。この場合、Eは、活性エネルギー線照射による硬化性がより向上し、本発明の他の実施形態に係る活性エネルギー線硬化性のインク組成物、二次元又は三次元造形用組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、塗料組成物、封止剤組成物、爪化粧料、加飾コート剤、歯科材料、耐水性塗料組成物、車両用コーティング剤、屋内及び／又は屋外建材用コーティング剤等として好適に用いることができる。

[0054] 本明細書において、活性エネルギー線としては、活性種を発生する化合物

(光重合開始剤)を分解して活性種を発生させることのできるエネルギー線と定義される。このような活性エネルギー線としては、例えば、可視光線、紫外線、赤外線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線(E_B)等が挙げられる。活性エネルギー線として電子線を用いる場合、光重合開始剤を用いなくてもよい。一方で、紫外線や可視光線等を用いる場合、光重合開始剤を用いることが好ましい。活性エネルギー線の照射は、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下又は酸素濃度を低下させた雰囲気下で行うことが好ましいが、本発明の各実施形態に係る活性エネルギー線硬化性組成物(E)及びEを含有する各種用途に用いる硬化性組成物は、(メタ)アクリレート(A)と重合性化合物(B)を有するため硬化性が良く、通常の空気雰囲気下であっても十分に硬化できる。活性エネルギー線の照射温度は、好ましくは10℃～200℃であり、照射時間は、好ましくは1秒～60分である。

[0055] 光重合開始剤としては、活性エネルギー線を照射することによりラジカルを生成する物質(すなわち、光ラジカル重合開始剤)であればよい。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アニソールメチルエーテル等のベンゾイン類、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 α -ヒドロキシ- α 、 α' -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-4'-イソプロピル-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェノン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-チルチオキサントン

、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、ドデシルチオキサントン等のチオキサントン類、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、(ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,4-ジ-*n*-ブトキシフェニル)フォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド類、ベンジル、ジベンゾスベロン、 α -アシルオキシムエステル等が挙げられる。又、市販品としてはIGM Resins B. V. 社製、商品名Omni rad 1116、Omni rad 1173、Omni rad 184、Omni rad 369、Omni rad 500、Omni rad 651、Omni rad 754、Omni rad 819、Omni rad 907、Omni rad 1300、Omni rad 1800、Omni rad 1870、Omni rad 2959、Omni rad 4265、Omni rad TPO等、UCB社製、商品名ユベクリルP36等を用いることができる。これらの光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0056] 光重合開始剤の含有量は、本発明の各実施形態に係る各種硬化性組成物の全質量に対して、通常0.1～30質量%であり、0.5～20質量%であることが好ましく、0.5～3質量%であることがより好ましい。光重合開始剤の種類と活性エネルギー線の種類や、照度等によるが、その含有量が0.1質量%未満だと十分な硬化性が得られず、30質量%を越えると硬化物の強度等の性能が低下することがある。なお、本明細書において、分子内に光重合開始機能の官能基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物を重合性光重合開始剤として用いることができる。それに含有されるエチレン性不飽和基の数によって、単官能重合性光重合開始剤又は多官能重合性光重合開始剤とする。重合性光重合開始剤を含有する場合、単独使用しても市販品の

光重合開始剤を併用しなくてもよい。

[0057] 活性エネルギー線硬化性組成物（E）は、非重合性オリゴマー及び／又は非重合性ポリマーを更に含有してもよい。本明細書において、分子内にエチレン性不飽和基を有さず、重量平均分子量（M_w）が1,000以上、10,000未満のものを非重合性オリゴマーと、M_wが10,000以上のものを非重合性ポリマーと分類する。非重合性オリゴマー及び非重合性ポリマーとしては、熱可塑性樹脂、ロジン系樹脂又はそれらの混合物等を挙げることができる。熱可塑性樹脂としては、（メタ）アクリル樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスルホン酸樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂が挙げられる。又、ロジン系樹脂はガムロジン等の天然ロジンと、天然ロジンを変性して得る水添ロジン、不均化ロジン、ロジン変性フェノール樹脂、マレイン酸変性ロジン樹脂、マレイン化ロジン、エステル化ガム等の変性ロジン樹脂が挙げられる。これらの非重合性オリゴマー及び／又は非重合性ポリマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] 非重合性オリゴマーと非重合性ポリマーの合計含有量は、本発明の各実施形態に係る各種硬化性組成物の全質量に対して、通常0.1～20質量％であり、0.5～15質量％であることが好ましく、1～10質量％であることがより好ましい。非重合性オリゴマーと非重合性ポリマーを含有することにより、活性エネルギー線硬化性組成物（E）及びそれを含有する各用途に用いる硬化性組成物の硬化収縮率低減、粘度調整、基材に対する濡れ性向上と密着性向上、得られる硬化膜や硬化物の表面硬度、引張強度、耐水性、耐熱性、耐衝撃性耐久性、耐摩耗性等の改善効果が認められる場合があり、目的に応じて好適に用いることができる。

実施例

[0059] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。実施例及び比較例に記載する各構

成分の略称は以下の通りである。又、以下において「部」及び「%」は特記しない限りすべて質量基準である。

(1) (メタ) アクリレート (A)

実施例に用いられる (メタ) アクリレート (A-1) ~ (A-15) を表 1 に示す。

[0060] (2) 重合性化合物 (B)

<炭素数 1 ~ 36 の鎖状置換基を有する重合性化合物 (b1)>

b1-1 : ジメチルアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」、
「DMAA」)

b1-2 : ジエチルアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」、
「DEAA」)

b1-3 : イソプロピルアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」、
「NIPAM」)

b1-4 : N-(2-ヒドロキシエチル) アクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」、
「HEAA」)

b1-5 : N-[3-(ジメチルアミノ)] プロピルアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」、
「DMAPAA」)

b1-6 : ダイアセトンアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」)

b1-7 : 2-エチルヘキシルアクリレート

b1-8 : 2-(2-エトキシエトキシ) エチルアクリレート

b1-9 : 4-ヒドロキシブチルアクリレート

b1-10 : ペンタエリスリトールトリアクリレート

b1-11 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

b1-12 : 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

b1-13 : トリプロピレングリコールジアクリレート

<炭素数 3 ~ 20 の環状置換基を重合性化合物 (b2)>

b2-1 : N-シクロヘキシルアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」)

mer」)

b2-2: N-アクリロイルモルフォリン (登録商標「Kohshylmer」, 「ACMO」)

b2-3: N-フェニルアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」)

b2-4: ドーパミンアクリルアミド (登録商標「Kohshylmer」)

b2-5: 3-アクリルアミドフェニルボロン酸 (登録商標「Kohshylmer」)

b2-6: tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート (登録商標「Kohshylmer」)

b2-7: イソボルニルアクリレート

b2-8: テトラヒドロフルフリルアクリレート

b2-9: トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

b2-10: UV-3000B: 2官能ウレタンアクリレート (紫光、三菱ケミカル株式会社製)

b2-11: UV-6640B: 2官能ウレタンアクリレート (紫光、三菱ケミカル株式会社製)

b2-12: Quick Cure 7100: UV硬化性ウレタンオリゴマー (登録商標「Quick Cure」、KJケミカルズ社製)

b2-13: Quick Cure 8100: UV硬化性ウレタンオリゴマー (登録商標「Quick Cure」、KJケミカルズ社製)

<重合性化合物 (b3) (前記A、b1及びb2を除く)>

b3-1: メタクリル酸グリシジル

b3-2: 2-ビニル-2-オキサゾリン

b3-3: アクリロニトリル

b3-4: アクリル酸

[0061] (3) 光重合開始剤 (C)

C-1 : Omni rad 184 (光重合開始剤、IGM Resins B. V. 社製)

C-2 : Omni rad 1173 (光重合開始剤、IGM Resins B. V. 社製)

C-3 : Omni rad TPO (光重合開始剤、IGM Resins B. V. 社製)

[0062] (4) その他

D-1 : 水添ロジン (非重合性ポリマー、タッキーファイアKE-359、荒川化学工業製)

D-2 : アクリル樹脂 (非重合性ポリマー、VS-1057、星光PMC社製)

D-3 : プレンマー (非重合性オリゴマー、PME-4000、日油社製)

D-4 : BYK-331 (レベリング剤、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、BYK Chemie社製)

D-5 : 顔料分散液 (NX-061 グリーン、大日精化工業株式会社製)

D-6 : ヘキサメチレンジイソシアネート

D-7 : 無機系フィラー (酸化チタン)

(5) 基材

PP : ポリプロピレン板及びフィルム

PC : ポリカーボネート板及びフィルム

PMMA : ポリメチルメタクリレート板及びフィルム

PET : 易接着ポリエチレンテレフレート板及びフィルム

ABS : アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合合成樹脂板

SPCC : 冷間圧延鋼板

SUS : ステンレス板

Al : アルミ板

Cu : 銅板

PO : ポリオレフィンシート

P V C : ポリ塩化ビニル板

H D F : 木質板 (高密度繊維板)

[0063] <活性エネルギー線硬化性組成物の調製と評価>

実施例 1 ~ 1 6 及び比較例 1 ~ 4

本実施形態に用いる (メタ) アクリレート (A)、重合性化合物 (B) (鎖状置換基を有する b 1 と環状置換基を有する b 2)、光重合開始剤 (C) と他の成分を表 2 に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の硬化性組成物を調製した。得られた硬化性組成物の透明性 (相溶性)、硬化性、耐硬化収縮性を下記方法により評価し、結果を表 2 に示す。又、各実施例と比較例で得られた硬化物の耐水性を下記方法により評価し、結果を表 2 に示す。

[0064] <硬化性組成物の透明性 (相溶性) 評価>

各実施例と比較例で調製した活性エネルギー線硬化性組成物の状態を目視により観察し、透明性 (相溶性) を 4 段階に分けて評価した。

◎ : 透明性が高く、濁りや分離が全く確認されない。

○ : 透明性は高いが、濁りが僅かに見られる。

△ : 相分離はしていないが、濁りがある。

× : 濁りや相分離がある。

[0065] <硬化性 (3 6 5 n m、3 8 5 n m と 4 0 5 n m) 評価>

各実施例と比較例で調製した活性エネルギー線硬化性組成物を厚さ 1 0 0 μ m の P E T フィルム (「コスモシャイン A - 4 1 0 0」東洋紡製) 易接着処理面上にバーコーターを用い、膜厚が 2 0 μ m となるように塗布した後、紫外線を照射して塗膜を硬化させ、硬化物に触れた際のタックが無くなる積算光量を求め、硬化性を 4 段階に分けて評価した。なお、紫外線照射用ランプは下記 1) ~ 3) の 3 種類を用いた。又、タックが無くなる (完全硬化) までに必要の積算光量が低い程、硬化性が高い。

1) U V L E D ランプ : 波長 3 6 5 n m、出力 1 0 0 m W / c m ²

2) U V L E D ランプ : 波長 3 8 5 n m、出力 1 0 0 m W / c m ²

3) UVLEDランプ：波長405nm、出力100mW/cm²

◎：積算光量 200mJ/cm²未満でタックが消失

○：積算光量 200mJ/cm²以上、500mJ/cm²未満でタックが消失

△：積算光量 500mJ/cm²以上、1000mJ/cm²未満でタックが消失

×：積算光量 1000mJ/cm²以上でタックが消失（タックが消失しない場合を含む）

[0066] ＜耐硬化収縮性評価＞

ガラス板（縦50mm×横50mm×厚さ5mm）上にシリコン製のスペーサー（縦30mm×横15mm×厚さ1mm）をセットし、スペーサーの内部に各実施例と比較例で調製した活性エネルギー線硬化性組成物を流し込み、紫外線照射（装置：アイグラフィックス製 インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製 M04-L41、紫外線照度：700mW/cm²、積算光量：1000mJ/cm²）にて硬化させ、硬化シートを作製した。

硬化収縮率はJIS K5600 2-4に従って、下記計算式（1）に示すように活性エネルギー線硬化性組成物の硬化前後の密度変化によって求めた。硬化性組成物の硬化前後の密度に関しては、電子比重計（アルファーマイラージュ株式会社製のMDS-300）により、JIS K7112に従って測定した。前記作製した硬化シートの密度は硬化性組成物の硬化後の密度とし、硬化収縮率から以下の評価を行った。

$$(\text{硬化収縮率}) = (D_s - D_l) / D_l \times 100 \quad \cdots \text{計算式 (1)}$$

（式中、D_sは硬化性組成物の硬化後の密度であり、D_lは硬化性組成物の硬化前の密度である。）

◎：硬化収縮率は3%以下である。

○：硬化収縮率は3%を超えるが、5%以下である。

△：硬化収縮率は5%を超えるが、8%以下である。

×：硬化収縮率は８％を超える。

[0067] ＜硬化物の耐水性評価＞

前記の耐硬化収縮性評価と同様に硬化シートを作製し、得られたシートを３ｃｍ角に切り取り、６０℃の真空下で２４時間乾燥させ、乾燥シートとして精確に秤量し、硬化物の乾燥状態の重量とした。乾燥シートを３０℃の脱イオン水中に浸漬し、２４時間と４８時間時間経過した後、脱イオン水から取り出した直後の重量を秤量し、シートが飽和吸水状態に達したことを確認し、硬化物の飽和吸水状態の重量とした。飽和吸水率を下記式に従って算出し、硬化物の耐水性を下記の通り４段階分けて評価を行った。

飽和吸水率（％）＝（飽和吸水状態の重量－乾燥状態の重量）／乾燥状態の重量×１００％

◎：飽和吸水率は８％以下である。

○：飽和吸水率は８％を超えるが、１０％以下である。

△：飽和吸水率は１０％を超えるが、２０％以下である。

×：飽和吸水率は２０％を超える。

[0068] 表２の結果から明らかなように、各実施例の活性エネルギー線硬化性組成物は分子内にアミド基と環状置換基を有する（メタ）アクリレート（Ａ）と炭素数１～３６の鎖状置換基を含有する重合性化合物（ｂ１）及び／又は炭素数３～２０の環状置換基を含有する重合性化合物（ｂ２）を有することにより、良好な透明性（相溶性）を有するとともに、３６５ｎｍ、３８５ｎｍと４０５ｎｍいずれの光線に対する硬化性が高く、硬化時の硬化収縮率が低かった。又、得られる硬化物が優れる耐水性を有することが確認できた。一方、比較例１～４において、（メタ）アクリレート（Ａ）と重合性化合物（Ｂ）（ｂ１及び／又はｂ２を同時に含有しないことにより、硬化性組成物の透明性、硬化性と耐硬化収縮性が全て満足できるものがなかった。又比較例の硬化物の耐水性が劣っていた。このような実施例と比較例の異なる物性は、前述したように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に含有するＡとＢの相互作用によるものと考えられる。

[0069] <活性エネルギー線硬化性インク組成物の調製と評価>

実施例 17～22 及び比較例 5～8

表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、(メタ)アクリレート (A)、重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) と他の成分を表 3 に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例のインク組成物を調製した。調製したインク組成物を用いて、下記方法により粘度測定を行い、又顔料分散液を含有する場合の顔料分散性評価を行った。インク組成物の活性エネルギー線硬化性と得られた硬化膜の表面乾燥性を評価し、更にインクジェット印刷を行い、印刷適性としてインク吐出安定性と印刷物の鮮明度の評価を行った。これらの評価の結果を表 3 に纏めて示した。なお、実施例 18 は、紫外線の代わりに電子線 (EB) を照射して硬化させる例である。EB 照射装置として、日新ハイボルテージ株式会社製のキュアトロン EBC-200-AA3 を使用した (加速電圧: 200 kV、照射線量 20 kGy)。

[0070] <粘度測定と評価>

インク組成物の粘度を JIS K5600-2-3 に準じて、コーンプレート型粘度計 (東機産業 (株) 社製 RE550 型粘度計) により測定した。インクジェット式印刷用のインク組成物として、粘度は下記の通り 4 段階分けて評価した。

◎: 5 以上、100 mPa・s 未満

○: 100 以上、500 mPa・s 未満

△: 500 以上、2000 mPa・s 未満

×: 2000 mPa・s 以上

[0071] <顔料分散性評価>

調製したインク組成物を用いて、調製直後及び室温で 2 ヶ月静置後の顔料の凝集や沈殿状態を目視により観察し、顔料分散性は下記の通り 4 段階分けて評価した。

◎: 調製直後も 2 ヶ月静置後も、顔料の凝集や沈殿は全く認められなかった

。

○：調製直後には全く認められなかったが、2ヶ月静置後、わずかに顔料の沈殿が認められた。

△：調製直後にはわずかに、2ヶ月静置後には顔料の凝集や沈殿が明瞭に認められた。

×：調製直後にも顔料の凝集や沈殿が明瞭に認められた。

[0072] 活性エネルギー線照射による印刷物の作製方法

得られたインク組成物を厚さ100 μ mのPETフィルムにバーコーター(RDS12)にて塗布し(乾燥後膜厚10 μ m)、紫外線照射(アイグラフィックス(株)社製インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタハライドランプMO4-L41)により硬化させ、印刷物を作製した。

[0073] <インク組成物の硬化性評価>

前記方法にて印刷物を作成する際、インク組成物が完全硬化(べたつかない状態)するまでの積算光量を測定し、硬化性を評価した。

◎：1000mJ/cm²未満で完全硬化

○：1000以上、2000mJ/cm²未満で完全硬化

△：2000以上、5000mJ/cm²未満で完全硬化

×：完全硬化までに5000mJ/cm²以上が必要

[0074] <表面乾燥性評価>

前記方法にて作製した印刷物を、室温23℃、相対湿度50%の環境に5分間静置し、印刷面に上質紙を重ね、荷重1kg/cm²の負荷を1分間かけ、紙へのインクの転写程度を評価した。

◎：インクが乾燥し、紙への転写が全くなかった。

○：インクが乾燥し、紙への転写がわずかにあった。

△：インクがほぼ乾燥し、紙への転写があった。

×：インクが殆ど乾燥せず、紙への転写が多かった。

[0075] <インクジェット印刷と印刷適性評価>

調整したインク組成物を市販インクジェットプリンター(富士フィルム社

製 Luxe l Jet U V 3 5 0 G T W) に充填し、コート紙を用いて、ベタ画像を印刷し、インクの印刷適正を以下の方法にて評価した。

[0076] <吐出安定性評価>

インクジェット印刷で得られた印刷物の印刷状態を目視により評価した。

◎：ノズル抜けなく、良好に印刷されている。

○：わずかにノズル抜けがある。

△：広い範囲にてノズル抜けがある。

×：不吐出がある。

[0077] <鮮明度評価>

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

◎：インクにじみが全く見られなく、画像が鮮明であった。

○：インクにじみが殆どなく、画像が良好であった。

△：インクにじみが若干見られた。

×：インクにじみが著しくみられた。

[0078] 本発明の活性エネルギー線硬化性インク組成物は、インクジェット印刷やオフセット印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷等種々な印刷方法に応じて粘度を任意に調整することができる。表3の結果から明らかなように、インクジェット印刷用のインク組成物として粘度を低く調製することができ、又顔料が配合された場合、高い顔料分散性を有する。このような結果が得られる理由は、実施例に含有する(メタ)アクリレート(A)と重合性化合物(B)の相溶性が極めてよく、鎖状置換基を有する重合性化合物(b1)と環状置換基を有する重合性化合物(b2)が低粘度から高粘度まで品種が多く、顔料分散剤等他の成分と組み合わせやすいためである。又、Aとb1及び/又はb2の組み合わせにより、実施例のインク組成物は高い硬化性を有し、得られる硬化膜の表面乾燥性がよく、インクジェットインク組成物としての印刷適性である印刷物の鮮明性が良好であった。一方、比較例のインク組成物は、いずれも粘度、顔料分散性、硬化性、表面乾燥性とインクジェット印刷

適性が満足できなかった。

[0079] <活性エネルギー線硬化性三次元造形用インク組成物の調製と評価>

実施例 23～29 と比較例 9、10

表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、(メタ)アクリレート (A)、重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) と他の成分を表 4 に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の三次元造形用インク組成物を調製した。三次元造形用インク組成物を用いて、下記方法にて三次元造形物を作製し、得られた硬化物の強度、耐熱性、と造形精度を評価し、評価結果を表 4 に示す。

[0080] <強度評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ $75\ \mu\text{m}$ の重剥離 PET フィルム (東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E7001) を密着させ、厚さ $1\ \text{mm}$ 、内部が JIS K6251 に準拠した 2 号ダンベル型に打ち抜いたスペーサーを設置し、スペーサーの内側に各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、更にその上に厚さ $50\ \mu\text{m}$ の軽剥離 PET フィルム (東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルム E7002) を重ね、紫外線を両面より照射 (装置: アイグラフィックス製、インバーター式コンベア装置 ECS-4011GX、メタルハライドランプ: アイグラフィックス製 M04-L41、紫外線照度 $200\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$) し、三次元造形用インク組成物を硬化させた。その後、両側の剥離 PET フィルムを取り除いて、実施例用の硬化物及び比較例用の硬化物の試験片を得た。JIS K7161 に従って、卓上形精密万能試験機 (株式会社島津製作所製 オートグラフ AGS-X) を用い、 25°C の温度環境下にて、引張速度 $10\ \text{mm}/\text{分}$ 、チャック間距離 $50\ \text{mm}$ の条件で引張強度を測定し、以下に示す基準により強度の評価を行った。

◎: 引張強度 $40\ \text{MPa}$ 以上

○: 引張強度 $30\ \text{MPa}$ 以上 $40\ \text{MPa}$ 未満

△: 引張強度 $20\ \text{MPa}$ 以上 $30\ \text{MPa}$ 未満

×：引張強度20MPa未満

[0081] ＜耐熱性評価＞

前記引張試験用の試験片と同様に硬化物を作製し、示差走査熱量計（株式会社島津製作所製のDSC-60plus）により硬化物のガラス転移温度（T_g）を測定した。硬化物のガラス転移温度（T_g）の測定値から耐熱性について、以下の評価を行った。

○：硬化物T_g 80℃以上

△：硬化物T_g 40℃以上80℃未満

×：硬化物T_g 40℃未満

[0082] ＜耐衝撃性評価＞

水平に設置したガラス板上に厚さ75μmの重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ4mm、内部が10×80mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に4mm厚分の各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、更にその上に厚さ50μmの軽剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7002）を重ね、紫外線を両側より照射（装置：アイグラフィックス製、インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製M04-L41、紫外線照度200mW/cm²、積算光量1,000mJ/cm²）し、インク組成物を硬化させた。その後、両側の剥離PETフィルムを取り除き、更に紫外線を所定の積算光量にて照射し（装置：株式会社アイテックシステム製、卓上バッチ式UV-LED硬化装置MUVBA-0.3×0.3×0.5、波長405nm、照度（UV-V）50mW/cm²、積算光量5,000mJ/cm²）、ポストキュアを行い、完全に硬化させた。その後、得られた硬化物を試験片として用いて、JIS K-7110に準じてアイゾット衝撃強度（ノッチ有）を測定し、耐衝撃性について、以下の評価を行った。なお、株式会社安田精機製作所製のアイゾット・シャルピー衝撃試験機「型式No. 195-R」を使用した。なお、衝撃強度が高い程、耐衝撃性が高い。

◎：40 J/m以上

○：30 J/m以上40 J/m未満

△：20 J/m以上30 J/m未満

×：20 J/m未満

[0083] <耐水性評価>

厚さ10 mm、内部が10 cm×1 cmのスペーサーを用いて、前記強度評価と試験片作製と同様に、長さ10 cm×幅1 cm×厚さ1 mmの耐水性評価用硬化物試験片を作製した。得られた試験片の造形直後の重量を測定した後、100 mlの水の入ったビーカーに浸漬し、1日後に浸漬後の重量を測定した。浸漬前の重量と浸漬後の重量を下記式に代入して吸水率を測定し、以下に示す基準により耐水性の評価を行った。なお、吸水率が低い程、耐水性が高い。

◎：吸水率が2%未満

○：吸水率が2%以上、2.5%未満

△：吸水率が2.5%以上、3%未満

×：吸水率が3%以上

[0084] <造形精度評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ75 μmの重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ10 mm、内部が10×10 mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に1 mm厚分の各実施例と比較例で得られた三次元造形用インク組成物を各々充填した後、60℃で30秒間保温することで表面を平滑にした後、紫外線を照射（装置：アイグラフィックス製、インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製M04-L41、紫外線照度200 mW/cm²）し、三次元造形用インク組成物を硬化させた。その後、三次元造形用インク組成物を各々1 mm厚で充填、硬化を計10回繰り返し、10×10×10 mmの硬化物を得た。得られた硬化物の高さについて測定した。又、得られた硬化物の側面を目視観察した。これらの

結果を組み合わせ、以下の基準により造形精度を評価した。

◎：高さ10mm±0.1mm未満、かつ、側面に凹凸がない。

○：高さ10mm±0.1mm以上 ±0.2mm未満、又は、側面に僅かな凹凸がある。

△：高さ10mm±0.2mm以上 ±0.3mm未満、又は、側面に若干凹凸がある。

×：高さ10mm±0.3mm以上、又は、側面に明らかな凹凸がある。

[0085] 表4の結果から明らかなように、実施例の三次元造形用インク組成物が優れる耐硬化収縮性を有し、それを用いることにより高造形精度で三次元光造形物を得ることができ、又、得られた造形物の耐熱性と耐衝撃性が非常に良好であり、（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）の種類及び含有量を調整することにより十分な強度と耐水性も得ることができた。このような良好な特性を有する造形物は、比較例の組成物から得られなかった。

[0086] <粘着剤組成物の調製と評価>

実施例30～35と比較例11、12

表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、（メタ）アクリレート（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表5に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の粘着剤組成物を調製した。粘着剤組成物を用いて、下記方法により粘着層、粘着シートを作製し、粘着剤組成物の硬化性、各種基材に対する密着性及び、得られた粘着層の透明性、粘着力、耐汚染性（リワーク性）、耐久性と耐黄変性を評価し、結果を表5に示した。なお、実施例30と33は、活性エネルギー線硬化後の粘着シートを80℃の恒温機に入れ、48時間のエージングにより架橋反応を完結させた後、粘着層の各種物性を評価した。

[0087] <粘着剤の硬化性評価>

水平に設置したガラス板上に厚さ75μmの重剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7001）を密着させ、厚さ1mm、内部が60mm×100mmのスペーサーを設置し、スペーサーの内側に

調製した実施例、比較例の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を充填した後、更にその上に厚さ $50\mu\text{m}$ の軽剥離PETフィルム（東洋紡株式会社製、ポリエステルフィルムE7002）を重ね、波長 385nm 、出力 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ のUVLEDランプにより積算光量が $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射を行い、粘着剤組成物を硬化させた。その後、両側の剥離PETフィルムを取り除いて得られた硬化物（粘着層）に触れて硬化性を3段階に分けて評価した。

○：形状を保てる硬化物が得られ、硬化物に触れた際にタックは見られるが、液状の未硬化物の付着がない状態である。

△：形状を保てる硬化物が得られ、硬化物に触れた際にタックは見られるが、液状の未硬化物の付着がある状態である。

×：硬化が不十分で、形状を保てる硬化物が得られず、液状の残留物の付着が多量にみられる状態である。

[0088] <粘着剤シート作製と密着性評価>

前記同様に調製した活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物を板状の各種基材（基板）上に塗布し、軽剥離セパレーター（シリコンコートPETフィルム）で気泡を噛まないように卓上型ロール式ラミネーター機（Royal Sovereign製 RSL-382S）を用いて、粘着層が厚さ $5\mu\text{m}$ になるように貼り合わせ、紫外線を照射（装置：アイグラフィックス製 インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ：アイグラフィックス製 MO4-L41、紫外線照度： $700\text{mW}/\text{cm}^2$ 、積算光量： $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）した。その後、軽剥離セパレーターを剥がして、粘着層と基板からなる粘着シートを得た。得られた粘着シートを用い、JIS K 5600に準拠して、 1mm 角のマスを100個作成し、セロハンテープを貼り付け、一気に剥がした時に基板側に粘着層が残ったマスの数を数えて、下記基準により密着性を評価した。

◎：100個で剥離なし。

○：95～99個で剥離なし。

△：70～94個で剥離なし。

×：0～69個で剥離なし。

[0089] <粘着力評価>

温度23℃、相対湿度50%の条件下、前記粘着層をフィルム状又は板状の各種基材に転写し、重さ2kgの圧着ローラーを用いて2往復することにより加圧貼付し、同雰囲気下で30分間放置した。その後、引っ張り試験機（装置名：テンシロンRTA-100 ORIENTEC社製）を用いて、JIS Z0237に準じて剥離速度300mm/分にて180°剥離強度（N/25mm）を測定した。

◎：30（N/25mm）以上

○：15（N/25mm）以上、30（N/25mm）未満

△：8（N/25mm）以上、15（N/25mm）未満

×：8（N/25mm）未満

[0090] <粘着層の透明性評価>

ヘイズメーター（日本電色工業社製、NDH-2000）を用いて、JISK 7105に準拠し、ガラス基板の全光線透過率を測定した。温度23℃、相対湿度50%の条件下、ガラス基板に前記粘着層を転写し、ガラス基板と粘着層の全光線透過率を測定した。その後、ガラス板の透過率を差し引き、粘着層自体の透過率を算出し、透明性を下記の通り4段階分けて評価した。

◎：透過率は90%以上

○：透過率は85%以上、かつ90%未満

△：透過率は50%以上、かつ85%未満

×：透過率は50%未満

[0091] <耐汚染性（リワーク性）評価>

前記の粘着力の測定と同様に粘着シートを作製し、80℃、24時間放置した後、粘着層を剥がした後の基材フィルム表面の汚染（粘着層（糊）の残り状態）を目視によって観察した。

- ◎：汚染なし（糊残りが無い）。
- ：ごく僅かに汚染がある。
- △：僅かに汚染がある。
- ×：汚染がある（糊残りが有る）。

[0092] ＜耐黄変性評価＞

前記の粘着力の測定と同様に粘着シートを作製し、キセノンフェードメーター（SC-700-WA：スガ試験機社製）にセットし、 $70\text{ mW}/\text{cm}^2$ の強度の紫外線を、120時間照射した後、粘着シート上の粘着層の変色を目視によって観察した。

- ◎：黄変が目視で全く確認できない。
- ：黄変が目視でごく僅かに確認できる。
- △：黄変が目視で確認できる。
- ×：明らかな黄変が目視で確認できる。

[0093] ＜耐久性評価＞

前記の粘着力の測定と同様に粘着シートを作製し、温度85℃、相対湿度85%の条件下で100時間保持した後、粘着層の浮きや剥がれ、気泡、白濁の発生有無を目視によって観察、評価した。

- ◎：透明で、浮きや剥がれも気泡も発生しない。
- ：ごく僅かな曇りがあるが、浮きや剥がれも気泡も発生しない。
- △：僅かな曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。
- ×：極度な曇り又は浮きや剥がれ、気泡がある。

[0094] 表5の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物は高い硬化性を有し、それを硬化して得られる粘着層は透明性が高く、各種材料に対する密着性も粘着性（粘着力）も良好であった。特に、本発明の活性エネルギー線硬化性粘着剤組成物から得られる硬化物（粘着層）は、アミド基と環状置換基を合わせ持つ（メタ）アクリレート（A）を構成成分として含有しているため、硬化物が基板から剥離された際の耐汚染性も、硬化物の耐黄変性と耐久性も良好であった。一方、比較例の組成物において

、硬化性、透明性、各種材料に対する密着性と粘着性のいずれも低く、硬化物の耐汚染性、耐黄変性と耐久性のいずれも低いことが分かった。又、架橋反応の併用により、得られる粘着層と各種基材との粘着力が高かった。比較例の組成物と硬化物において、このような良好な特性が得られなかった。

[0095] <接着剤組成物の調製と評価>

実施例 36～41 と比較例 13、14

表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、(メタ)アクリレート (A)、重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) と他の成分を表 6 に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の接着剤組成物を調製した。接着剤組成物を用いて、下記方法により同種又は異種の板状基材を接着させ、接着剤試験片を作製し、接着力と耐衝撃性の評価を行い、結果を表 6 に示す。

[0096] 縦 100 mm × 横 25 mm × 厚さ 1 mm の 2 枚の同種又は異種の板状基材を用いて、任意の 1 枚に接着剤組成物を均一に塗布した。なお、接着剤組成物中に溶媒を含有する場合、乾燥後の厚みが無溶媒時と同程度になるように多めに混合物を塗布し、90℃で2分間乾燥させた。その後、JIS K 6850 に準じ、塗布後の接着剤組成物に他方の 1 枚の板状基材を載せ、重なり領域が縦 12.5 mm × 横 25 mm となるように貼り合わせ、スペーサーを使用することで接着剤層の厚みを 100 μm に調整し、貼り合わせた試験片を作製した。その後、貼り合わせた透明又は半透明の基材の上面から、UV (紫外線照射装置: アイグラフィックス製 インバーター式コンベア装置 ECS-4011GX、メタルハライドランプ: アイグラフィックス製 M04-L41、紫外線照度: 700 mW/cm²、積算光量: 5000 mJ/cm²) 又は EB (EB 照射装置: 日新ハイボルテージ株式会社製のキュアトロン EBC-200-AA3、加速電圧: 200 kV、照射線量: 20 kGy) 照射を行った。なお、表 6 で硬化方法として UV、EB と記載している実施例は、それぞれ UV 線、EB 線で照射後の試験片を接着剤試験片として用いた。硬化方法として UV 熱と記載している実施例は、UV 線で照射後の

試験片を更に80℃で48時間を加熱させ、得られた試験片を接着剤試験片として用いた。

[0097] <接着力評価>

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

◎：引張せん断強度が20MPa以上である。

○：引張せん断強度が15MPa以上、20MPa未満である。

△：引張せん断強度が10MPa以上、15MPa未満である。

×：引張せん断強度が10MPa未満である。

[0098] <耐衝撃性評価>

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

◎：衝撃はく離接着強さが20KJ/m²以上である。

○：衝撃はく離接着強さが15KJ/m²以上、20KJ/m²未満である。

△：衝撃はく離接着強さが10KJ/m²以上、15KJ/m²未満である。

×：衝撃はく離接着強さが10KJ/m²未満である。

[0099] 表6の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性接着剤組成物は紫外線（UV）でも電子線（EB）でも容易に硬化し、高い接着力と耐衝撃性を有する接着層で貼り合わせた積層体を得ることができた。UV又はEB照射後更に加熱することにより、熱硬化が継続進行し、不透明の基材や異種材料の接着にも適用される。特に（メタ）アクリレート（A）の環状置換基は不飽和結合を有する場合、活性エネルギー線による光重合が高速に進行するため、環状置換基の不飽和結合が残存することを生じやすく、そ

の後の熱重合により環状置換基の不飽和結合が完全に重合することができ、接着力と耐衝撃性がより向上された。比較例の組成物と硬化物において、このような良好な特性が得られなかった。

[0100] <塗料組成物の調製と評価>

実施例 4 2 ～ 4 7 と比較例 1 5、1 6

表 2 で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、(メタ)アクリレート (A)、重合性化合物 (B)、光重合開始剤 (C) と他の成分を表 7 に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の塗料組成物を調製した。塗料組成物を用いて各種基材上塗布し、塗料組成物の各種基材に対する濡れ性を評価した。又、塗料組成物を A B S 板に塗布し、U V、E B 又は U V の後更に E B 硬化を行い、塗料組成物の硬化性を評価し、得られた硬化塗膜の耐摩擦性を評価し、結果を表 7 に示す。

[0101] <濡れ性評価>

得られた各種の塗料組成物を各種基材にバーコーター (R D S 3) で塗布を行い、塗膜のハジキ具合を目視にて観察、濡れ性を下記の通り 4 段階分けて評価を行った。

◎ : ハジキがなく、均一な塗膜である。

○ : ハジキが極めて僅にあるが、ほぼ均一な塗膜である。

△ : ハジキが幾分あるが、全体としてはほぼ均一な塗膜である。

× : ハジキが多く、不均一な塗膜である。

[0102] <硬化塗膜の外観評価>

得られた各種の塗料組成物を厚さ 3 m m の A B S 樹脂板に、硬化後の膜厚さが 2 5 μ m になるようにバーコーター (R D S 6) で塗布した。該樹脂板に対して、U V (紫外線照射装置 : アイグラフィックス製 インバーター式コンベア装置 E C S - 4 0 1 1 G X、メタルハライドランプ : アイグラフィックス製 M O 4 - L 4 1、紫外線照度 : 7 0 0 m W / c m ²、積算光量 : 2 0 0 0 m J / c m ²) 又は E B (E B 照射装置 : 日新ハイボルテージ株式会社製のキュアトロン E B C - 2 0 0 - A A 3、加速電圧 : 2 0 0 k V、照射線

量：20kGy）照射を行った。なお、表7で硬化方法としてUV後EBと記載している実施例は、それぞれUV線で照射した後更にEB線で照射したものである。得られた硬化塗膜を指で触り、指に塗料組成物の付着状態を確認し、硬化性を評価した。又目視観察により硬化塗膜の表面平滑性と塗膜の透明性を評価した。これらの評価結果を表7に示す。なお、外観評価において、顔料を含有する場合は、硬化塗膜の表面平滑性のみを評価した。

硬化性：

○：塗料組成物が付着しなくなった。

△：塗料組成物が僅かに付着した。

×：塗料組成物が付着した

塗膜外観：

◎：表面は平滑であり、塗膜は透明であった。

○：表面は平滑であり、塗膜は全体的に透明でわずかな白濁部分があった。

△：表面は凹凸であり又は塗膜は白濁部分があった。

×：表面は凹凸があり、かつ塗膜は白濁があった。

[0103] <耐摩耗性評価>

得られた硬化塗膜に対して、耐洗車摩耗試験装置（Amtec Kistler GmbH社製、Amtec laboratory Car Wash装置）を用いて、ISO20566に準拠して耐摩耗性評価を行った。摩耗試験前後の硬化塗膜の20°グロスをBYKガードナー社製光沢計で測定し、下記式によりグロス保持率を算出し、下記基準で塗膜の耐摩耗性を評価した。なお、グロス保持率が高い程、硬化塗膜の耐摩耗性が高い。

グロス保持率（％）＝（摩擦後のグロス値）／（摩擦前のグロス値）×100％

求めたグロス保持率について、

○：グロス保持率 80％以上

△：グロス保持率 60％以上80％未満

×：グロス保持率 60％未満

[0104] 表7の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性塗料組成物は各種基材に対する濡れ性がよく、優れる硬化性を有し、得られた硬化塗膜の外観も耐摩耗性も良好であった。一方、比較例の塗料組成物は硬化性が低く、得られた硬化膜の外観も耐摩耗性も低かった。本発明の塗料組成物は、汎用なプラスチックから木材や金属までに対して良好な濡れ性を有し、活性エネルギー線に対する硬化性が高く、又得られる硬化塗膜の特性がよく、各種電子部品用塗料、屋内、屋外用塗料、床用塗料、車両用塗料等として広範囲に好適に用いることができる。

[0105] <活性エネルギー線硬化性封止剤組成物の調製と評価>

実施例48～52と比較例17、18

表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、(メタ)アクリレート(A)、重合性化合物(B)、光重合開始剤(C)と他の成分を表8に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の封止剤組成物を調製した。得られた封止剤組成物を用いて、下記方法により硬化した封止剤(封止剤硬化物)の作製及び物性評価を行った。

[0106] <封止剤硬化物の作製>

ガラス板(縦50mm×横50mm×厚さ5mm)上にシリコン製のスペーサー(縦30mm×横15mm×厚さ3mm)をセットし、スペーサーの内部に銅箔(縦5mm×横50mm×厚み80 μ m)を入れ、調製した活性エネルギー線硬化性封止剤組成物を注入した。十分に脱気した後、紫外線を照射(装置:アイグラフィックス製インバーター式コンベア装置ECS-4011GX、メタルハライドランプ:アイグラフィックス製MO4-L41、紫外線照度:700mW/cm²、積算光量:1000mJ/cm²)し、封止剤硬化物を得た。得られた硬化物の特性を下記方法で評価し、結果を表8に示す。

[0107] <封止剤硬化物の透明性評価>

得られた封止剤硬化物を温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、24時間を静止した後、ヘイズメーター(日本電色工業社製、NDH-2000

）により硬化物の透過率を測定し、透明性を下記の通り４段階分けて評価した。

◎：透過率は９０％以上

○：透過率は８５％以上、かつ９０％未満

△：透過率は５０％以上、かつ８５％未満

×：透過率は５０％未満

[0108] ＜耐湿熱黄変性評価＞

得られた封止剤硬化物を温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下で、２４時間を静止した後、硬化物の透過スペクトルを透過色測定専用機（TZ-6000、日本電色工業(株)製）により測定し、初期ｂ値とした。その後、硬化物を８５℃、相対湿度８５％に設定した恒温恒湿機に５００時間を静置し、耐湿熱黄変性の加速試験を行った。試験後の硬化物を同様に温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下で２４時間を静止し、透過色測定し、湿熱後ｂ値とした。湿熱後ｂ値と初期ｂ値の差は変化値 Δb とした（ $\Delta b = \text{湿熱後}b\text{値} - \text{初期}b\text{値}$ ）。硬化物の耐湿熱黄変性は下記の通り４段階分けて評価した。

◎：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は共に０．２以下、かつ、 Δb は０．１以下である。

○：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は何れか一つまたは共に０．２を超えるが、共に０．５以下であり、かつ、 Δb は０．２以下である。

△：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は何れか一つまたは共に０．５を超えるが、共に１．０以下であり、かつ、 Δb は０．３以下である。

×：初期ｂ値、湿熱後ｂ値は何れか一つまたは共に１．０を超え、或いは、 Δb は０．３を超える。

[0109] ＜封止剤硬化物の耐水性評価＞

得られた硬化物から１ｇを切り取って、試験片として温度８５℃×相対湿度９５％の恒温恒湿機にセットし、４８時間静置後、再び試験片の重量を測定し、下記の式により吸水率を算出し、耐水性を下記の通り４段階分けて評価した。なお、吸水率が低い程、硬化物の耐水性が高い。なお、吸水率が低

い程、耐水性が高い。

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

◎：吸水率は1.0%未満

○：吸水率は1.0%以上、かつ2.0%未満

△：吸水率は2.0%以上、かつ3.0%未満

×：吸水率は3.0%以上

[0110] <耐アウトガス評価>

得られた硬化物から1gを切り取って、試験片として温度100℃に設定した恒温槽に静置し、乾燥窒素気流を24時間流して、その後再び試験片の重量を測定し、下記の式によりアウトガスの発生率を算出し、4段階分けて評価を行った。なお、アウトガスの発生率が低い程、耐アウトガス性が高い。

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

◎：発生率は0.1%未満

○：発生率は0.1%以上、かつ0.3%未満

△：発生率は0.3%以上、かつ1.0%未満

×：発生率は1.0%以上

[0111] <耐ヒートサイクル性評価>

得られた硬化物を-40℃で30分間、次に100℃で30分間放置を1サイクルとして100回繰り返し、硬化物の状態を目視によって観察し、耐ヒートサイクル性を4段階分けて評価した。

◎：全く変化が見られない。

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

△：多少の気泡或いはクラックの発生が見られ、わずかな曇りである。

×：気泡又はクラックが全面的に発生し、半透明状態である。

[0112] <耐腐食性評価>

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

◎：腐食なし

○：僅かに腐食

△：少し腐食

×：著しい腐食耐腐食性を評価し、結果を表5に示す。

[0113] 表8の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性封止剤組成物から得られる封止剤硬化物は透明性も耐水性も高く、発生するアウトガスが少なく、又耐湿熱黄変性と耐金属腐食性（耐腐食性）が良好であった。一方で、これらの物性は比較例の硬化性組成物から得られる硬化物には見られなかった。本発明の封止剤組成物は、光学部材、電気機器等の封止剤として好適に用いることができる。

[0114] <活性エネルギー線硬化性爪化粧料の調製と評価>

実施例53～58と比較例19、20

表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、（メタ）アクリレート（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表9に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の爪化粧料を調製した。得られた爪化粧料を用いて、下記方法により硬化性及び得られた硬化膜の物性評価を行った。

[0115] <爪化粧料の硬化性評価>

実施例と比較例で調製した活性エネルギー線硬化性爪化粧料をナイロン6のテストピース（「SHT-N6（NC）」東レプラスチック精工株式会社製）上にバーコーターを用い、膜厚が10 μ mとなるように塗布し、その後、ジェルネイル専用UVLEDランプ（ビューティーネイラー製、波長405nm、48W）により紫外線照射を行い、硬化膜の表面に触れた際のタックがなくなる時間を4段階に分けて評価した。タックがなくなるまでに必要の時間が短い程、硬化性が高い。

◎：1分未満でタックがなくなる。

○：１分以上、３分未満でタックがなくなる。

△：３分以上、１０分未満でタックがなくなる。

×：１０分以上でもタックがなくなる。

[0116] ＜密着性（ナイロン基材）評価＞

得られた各実施例、比較例の光硬化性爪化粧料を用いて、前記同様にナイロン６のテストピース上に塗布し、３分間の光照射により硬化膜を作製した。得られた硬化膜を用いて、ＪＩＳ Ｋ ５６００に準拠し、カッターナイフで１ｍｍ四方の碁盤目を１００個作製し、市販のセロハンテープを貼りあわせた後に剥離した際のテストピース上に残った碁盤目の個数を４段階に分けて評価した。テストピース上に残る碁盤目の個数が多い程、密着性が高い。

◎：残存した碁盤目の個数が１００個である。

○：残存した碁盤目の個数が９０～９９個である。

△：残存した碁盤目の個数が６０～８９個である。

×：残存した碁盤目の個数が６０個未満である。

[0117] ＜硬化膜の表面硬度評価＞

密着性評価と同様に各実施例、比較例の硬化膜を作製し、得られた膜の表面を硬度ＨＢの鉛筆で７５０ｇの荷重をかけて引き、剥離の発生有無と引っかき傷の有無を目視により確認し、３段階に分けて評価した。傷や剥離の発生が少ない程、表面硬度が高い。

○：傷も剥離も発生しなかった。表面硬度は鉛筆硬度ＨＢ以上を有する。

△：剥離は発生しなかったが、傷が発生した。

×：剥離が発生した。

[0118] ＜表面光沢性評価＞

密着性評価と同様に各実施例、比較例の硬化膜を作製し、膜の表面の光沢を目視により観察し、３段階に分けて評価を行った。

○：光沢がある。

△：光の反射は確認できるが、曇りがみられる。

×：光の反射が確認できず、光沢がない。

[0119] 表9の結果から明らかなように、市販のジェルネイル専用UVランプに対して、実施例の活性エネルギー線硬化性爪化粧料は優れる硬化性を有しながら、ナイロン基材（タンパク質が主成分である爪と同様に多数のアミド基を有する材料）に対する密着性が高かった。この結果から、本発明の活性エネルギー線硬化性爪化粧料は爪に直接塗布するベースジェル用ジェルネイルとして好適に使用できることが分かる。又、得られた硬化膜の表面硬度も表面光沢性も良好であって、トップコート用ジェルネイルとしても好適に使用することができる。一方、比較例の硬化性組成物は硬化性が低く、硬化膜の表面硬度と表面光沢性が低かった。

[0120] <活性エネルギー線硬化性加飾コート剤の調製と評価>

実施例59～63と比較例21、22

表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、（メタ）アクリレート（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）と他の成分を表10に示す比例で秤量し、室温にて均一に混合して、実施例及び比較例の加飾コート剤（加飾フィルム、加飾シート等の加飾成形、加飾加工に用いられる活性エネルギー線硬化性組成物）を調製した。得られた加飾コート剤を用いて、下記の加飾加工により積層体を作製し、得られた積層体の物性評価を行った。

[0121] <積層体の作製>

得られた加飾コート剤を厚さ180 μ mのPCフィルム（「パンライトPC-2151」帝人社製）上にバーコーター（RDS 6）を用い、乾燥後膜厚が5 μ mとなるように塗布した後、80℃にて3分間加熱し、紫外線照射（高圧水銀ランプ 300mW/cm²、1,000mJ/cm²）して塗膜を硬化させ、ハードコート層を有する積層体を得た。得られた積層体を切り取り、ハードコート層の耐表面タック性、伸び率、鉛筆硬度、耐傷性、耐折り曲げ性と耐日焼け止め剤性を下記方法により評価し、結果を表10に示す。なお、実施例57と60は、活性エネルギー線硬化後の積層体を80℃の恒温機に入れ、8時間加熱処理後、各種物性を評価した。

[0122] <耐表面タック性評価>

得られた積層体を用いて、膜の表面を指で触り、べたつき具合を評価した。

。

◎：べたつきが全くない。

○：若干のべたつきがあるが、表面に指の跡が残らない。

△：べたつきがあり、表面に指の跡が残る。

×：べたつきがひどく、表面に指が貼りつく。

[0123] <伸び率評価>

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

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

◎：伸び率が200%以上

○：伸び率が150%以上200%未満

△：伸び率が110%以上150%未満

×：伸び率が110%未満

[0124] <表面硬度評価>

積層体の試験片を用いて、JIS K 5600に準拠して、鉛筆を45°の角度で10mm程度引っ掻いた後、積層体の表面に傷の付かない最も硬い鉛筆を鉛筆硬度として、表面硬度を下記の通り評価した。

◎：鉛筆硬度が2H以上

○：鉛筆硬度がHB～H

△：鉛筆硬度が3B～B

×：鉛筆硬度が4B以下

[0125] <耐傷性評価>

積層体の試験片を#0000のスチールウールを加重200gにて10往復し、積層体の表面に目視にて観察し、耐傷性を評価した。

◎：膜の剥離や傷の発生は認められない。

○：膜の一部にわずかな細い傷が認められる。

△：膜全体に筋上の傷が認められる。

×：膜の剥離が生じる。

[0126] <耐折り曲げ性評価>

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

◎：まったく割れが見られなかった。

○：折り曲げ部が一部白化した。

△：折り曲げ部において一部割れが見られた。

×：折り曲げ部において割れが見られた。

[0127] <耐日焼け止め剤性評価>

積層体の試験片のコート面に日焼け止め剤であるUltraSheer DRY-TOUCH SUNSCREEN SPF100+（ジョンソン・エンド・ジョンソン社製）を直径1cm程度となるように塗布し、80℃にて6時間加熱し、放冷後、中性洗剤にて洗い流し、表面の状態を観察し、下記の通り耐日焼け止め剤性を評価した。

◎：日焼け止め剤の跡がまったく見られなかった。

○：日焼け止め剤を塗布した部分に透明な跡がわずかに見られる。

△：日焼け止め剤を塗布した部分に白く跡が残り、表面が膨れている。

×：日焼け止め剤を塗布した部分がべたつき、表面が剥がれている。

[0128] 表10の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性加飾コート剤を汎用のプラスチック基材の表面に塗布、活性エネルギー線硬化することにより容易に加飾コート層（加飾コート膜）を有する積層体を得ることができた。得られた積層体の表面（コート面）は耐タック性を有し、硬度

が高く、耐傷性と耐日焼け止め剤性に優れる。又、得られた積層体の伸び率と耐折り曲げ性が良好であった。特に活性エネルギー線硬化後、更に加熱処理によりコート面と基材の応力が緩和され、又加飾コート剤の必要不可欠の構成成分である（メタ）アクリレート（A）の環状置換基に不飽和結合を有する場合、不飽和結合が加熱処理工程にて熱重合が進行し、表面（コート面）硬度、耐傷性と耐日焼け止め剤性がより向上された。一方、比較例の硬化性組成物は同様な加飾性能が確認されなかった。本発明の加飾コート剤は加飾フィルム、加飾シート、加飾コーティング等多種多様な加飾成形、加飾加工、加飾印刷に好適に用いられる。

[0129] <活性エネルギー線硬化性歯科材料の調製と評価>

実施例64～68と比較例23、24

表2で得られた活性エネルギー線硬化性組成物、（メタ）アクリレート（A）、重合性化合物（B）、光重合開始剤（C）とその他の成分を秤量し、室温にて均一に混合して、活性エネルギー線硬化性歯科材料を調製した。目視により歯科材料の溶解性又は分散性（不溶性無機系フィラーや顔料等を配合する場合）を観察し、保存安定性を評価し、それらの結果を表11に示す。又、歯科材料を用いて、下記方法により歯科材料硬化物を作製し、歯科材料の硬化性、得られた歯科材料硬化物の表面平滑性、硬度、接着強度を評価し、結果を表11に示す。なお、実施例62と65は、活性エネルギー線硬化後の硬化体を80℃の恒温機に入れ、8時間加熱処理後、各種物性を評価した。

[0130] <溶解性（分散性）評価>

◎：得られた組成物は均一かつ透明なものであった。

○：得られた組成物は均一であって、半透明なものであった。

△：得られた組成物は白濁し、均一性を判断し難いものであった。

×：得られた組成物は完全に混ざらないものであった。

[0131] <保存安定性評価>

得られた実施例及び比較例の組成物を遮光性スクリー管に入れ、蓋を閉

め、40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件で保管した。保管後の組成物の溶解または分散状態を確認し、保存安定性を評価した。

○：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件は共に保管後の状態変化がなかった。

△：40℃で1ヶ月又は80℃で2週間の何れか一条件において保管後の状態変化が確認された。

×：40℃で1ヶ月及び80℃で2週間の二条件は共に保管後の状態変化が確認された。

[0132] <硬化性評価>

得られた実施例及び比較例の組成物を用い、中心に直径6mmの孔を有するポリテトラフルオロエチレン製のモールド（20mm×20mm×10mm）に組成物を充填し、ポリプロピレンフィルムで圧接し、歯科用光照射器（トクソーパワーライト、トクヤマデンタル社製、光出力密度700mW/cm²、照射面における光強度640~650mW/cm²、光源はハロゲンランプ、照射口径8mm）をポリプロピレンフィルムに密着して30秒間照射し、ポリプロピレンフィルムを剥がして硬化体を手で触って、べたつき、未硬化成分の有無を確認した。

◎：べたつきが全くない（完全硬化）。

○：若干のべたつきがあるが、表面に指の跡が残らない（ほぼ完全硬化、未硬化成分の拭き取りは不要である）。

△：べとつきがあり、表面に指の跡が残る（不完全硬化、未硬化成分の拭き取りが必要である）。

×：べとつきがひどく、表面に指が貼りつく（未硬化成分が多く残存し、硬化膜として使用できない）。

[0133] <表面平滑性>

前記硬化性評価で得られた硬化物の表面を目視にて観察し、平滑性や光沢性を確認し、表面平滑性を評価した。

◎：表面が平滑で、光沢がある。

○：表面がほぼ平滑で、うっすらと曇りまたは僅かな凹凸が見られる。

△：表面が全体的に曇っており、凹凸や粒状なものが多少確認される。

×：表面が全体的に曇って、粒状なものに覆われている。

[0134] ＜硬度評価＞

前記硬化性評価で得られた硬化体の表面をバフ研磨したものを用い、松沢精機製微小硬度計で10g、20秒荷重でヌープ硬度を測定した。なお、測定温度は23℃であった。

◎：ヌープ硬度は200KHN以上（永久歯エナメル質相当）。

○：ヌープ硬度は70KHN以上、200KHN未満（象牙質相当）。

△：ヌープ硬度は70KHN未満。

×：硬化しなかったため、測定はできなかった。

[0135] ＜接着強度（象牙質接着力）＞

牛下額前歯を注水下で#1000の耐水研磨紙で研磨し、平坦な接着用象牙質面を削り出し、圧縮空気を10秒間吹き付けて乾燥させ、直径3mmの穴の空いたテープを貼り付け、被着面を設定した。その後、公知の方法（特開2010-208964に記載方法を参考）により、接着試験片を作成した。接着試験片は37℃水中に24時間浸漬後、インストロン万能試験機（クロスヘッドスピード速度2mm/min）で引張接着強度を測定し、実施例及び比較例で得られた組成物のエナメル質と象牙質への接着力とした。なお、引っ張り接着強度の値は5個の試験片の平均値である。

◎：エナメル質と象牙質の接着強度は共に20Mpa以上。

○：エナメル質と象牙質の接着強度はいずれか一つだけ20Mpa以上。

△：エナメル質と象牙質の接着強度は共に7Mpa以上。

×：エナメル質と象牙質の接着強度はいずれも7Mpa未満。

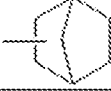
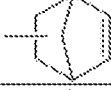
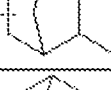
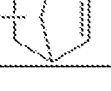
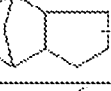
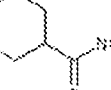
[0136] 表11の結果から明らかなように、実施例の活性エネルギー線硬化性歯科材料は高い溶解性（又は分散性）、硬化性と保存安定性を有し、それらを硬化して得られる硬化物は、良好な硬度、表面平滑性と接着強度を有する。一方、比較例の組成物は、溶解性や硬化性、保存安定性が低く、十分な硬化が

進行していないため、得られた硬化物の硬度も表面平滑性も低く、接着強度が不十分であった。

[0137] 前述した各実施例と比較例の評価結果に示されるとおり、本発明に係る特定構造を有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、Aの環状置換基とアミドにより、高い透明性と良好な硬化性を有しながら、各種基材に対する濡れ性、密着性が良好で、又それらを硬化して得られる硬化物は耐水性と耐熱性、耐衝撃性と耐摩耗性等に優れることが分かる。硬化性組成物は（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）の相互作用により、組成物を硬化する際に生じる硬化収縮が低く、得られる硬化物の内部応力や歪が存在しないため、耐久性が良好であった。一方で（メタ）アクリレート（A）又は重合性化合物（B）を含有しない硬化性組成物及びその硬化物は、前記の各種物性が得られないことが明らかである。即ち、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物及びそれらから得られる硬化物の各種物性は、これらの含有する（メタ）アクリレート（A）と重合性化合物（B）の相互作用によるものであることが確認できた。

[0138]

[表1]

(メタ)アクリレート(A)	(メタ)アクリレート基	第一連結基	アミド基	第二連結基	環状置換基
A-1	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-2	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-3	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-4	メタクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-5	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-6	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-7	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-8	メタクリレート	$-(CH_2)_2-$	メチル 第三級アミド	無	
A-9	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-10	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-11	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	無	
A-12	アクリレート	$-CH_2CH(CH_3)-$	第二級アミド	無	
A-13	アクリレート	$-(CH_2)_4-$	第二級アミド	無	
A-14	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	$-(CH_2)_2-$	
A-15	アクリレート	$-(CH_2)_2-$	第二級アミド	$-(CH_2)_6-$	

[0139]

[表2]

		活性エネルギー線硬化性組成物								透 明 性	硬化性 (波長nm)			耐硬 化収 縮性 (%)	耐水 性
		(A)アクリレート(A)		重合性化合物(B)				その他			365	385	405		
				鎖状(b1)		環状(b2)									
				種類	質量(%)	種類	質量(%)								
実施例	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	18								
	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	b2-7	20								
	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	○	◎	◎	◎	◎	◎
				b1-6	5	b2-8	50								
	8	A-8	10	b1-10	13	b2-11	20	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	24.4													
12	A-1	5	b1-12	80	b2-2	12	C-2	3	○	◎	◎	◎	○	○	
			b1-7	5	b2-7	5	C-3	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
13	A-2	65	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	-	-	-	-	-	-	○	△	×	×	△	×	

(*) 実施例11と比較例4において、溶剤として酢酸エチル(50質量%)を用いて硬化性組成物を調製し、透明性を評価した。他の評価において、塗布後に80℃で2分間乾燥して溶剤を除去してから紫外線照射を行い評価を行った。硬化収縮性評価の硬化前の密度は溶剤を添加する前の測定値である。

[0140]

[表3]

		インク組成物				粘度	顔料分散性	硬化性	表面乾燥性	吐出安定性	鮮明度
		実施例等の硬化性組成物		その他							
		種類	質量(%)	種類	質量(%)						
実施例	17	実施例2	60	b2-7	30	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				C-3	5						
				D-5	5						
	18	実施例1	40	b1-1	20	◎	-	◎	◎	◎	-
				b1-13	15						
				b2-2	20						
				C-1	5						
	19	実施例2	30	-	-	○	-	◎	◎	○	-
	実施例4	70									
	20	-	-	A-8	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b1-2	50						
				b1-11	25						
				D-5	5						
	21	実施例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]

		三次元造形用インク組成物				耐熱性	耐衝撃性	耐水性	強度	造形精度
		実施例等の硬化性組成物又は(A)		その他						
		種類	質量(%)	種類	質量(%)					
実施例	23	実施例2	50	b2-2	35	○	◎	◎	◎	◎
				b2-13	10					
				C-5	5					
	24	実施例2	40	b2-6	5	○	◎	◎	◎	○
		実施例4	30	b2-10	25					
	25	実施例7	50	b1-12	30	○	◎	◎	◎	◎
				b2-2	20					
	26	実施例6	100	-	-	○	◎	○	◎	◎
	27	実施例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					
比較例	9	比較例1	40	C-3	5	×	×	△	×	×
				b1-6	10					
				b1-13	25					
	10	比較例2	100	b2-7	20	×	×	×	×	△
				C-2	5					
				b3-1	20	×	×	×	×	△
				b3-3	30					
				C-3	10					
				-	-	×	×	×	×	△
					×	×	×	×	△	
					×	×	×	×	△	

[0142] [表5]

		粘着剤組成物				硬化性	密着性				粘着力			透明性	耐汚染性	耐黄変性	耐久性
		実施例等の硬化性組成物又は(A)		その他			PET	PMMA	ABS	Cu	PET	PC	ABS				
		種類	質量 (%)	種類	質量 (%)												
実施例	30	実施例2	60	b1-7	30	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-12	10												
	31	実施例7	40	b1-2	30	○	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-5	5												
				b2-13	20												
				C-2	5												
	32	実施例6	80	b2-12	9.5	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		実施例2	10	D-6	0.5												
	33	実施例2	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	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
				b2-6	25												
				b2-12	50												
		A-13	5	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]

		接着剤組成物				硬化方法	基材/基材	接着力	耐衝撃性
		実施例等の硬化性組成物又は(A)		その他					
		種類	質量(%)	種類	質量(%)				
実施例	36	実施例2	50	bl-11	20	UV	PET/PMMA	◎	◎
				h2-3	15				
				h2-11	10				
				C-3	5	UV	PET/PET	◎	○
	37	A-1	5	bl-3	5				
				h2-2	50				
				h2-10	30				
				h2-13	2				
				C-2	8	UV熱	PET/SPCC	◎	◎
	38	実施例13	70	bl-4	6				
				h2-4	5				
		A-6	12	C-3	5				
				D-6	2				
	39	A-2	30	bl-2	40	UV熱	PC/Cu	◎	◎
bl-12				10					
h2-9				10					
C-1				10					
40	実施例16	95	bl-6	5	UV	PC/PC	◎	◎	
41	実施例10	10	bl-1	20	UV	PET/PP	○	◎	
			bl-10	45					
			h2-5	5					
比較例	13	A-6	50	h2-3	35	UV熱	PET/PET	△	×
				C-3	10				
				D-6	5				
	14	比較例2	90	bl-8	10	UV	PC/PC	×	×

[0144] [表7]

		塗料組成物				濡れ性											硬化性 (硬化方法)	塗膜 外観	耐摩 耗性	
		実施例等の硬化性 組成物又は(A)		その他																
		種類	質量(%)	種類	質量(%)	PET	PMMA	PC	PQ	PVC	ABS	SPCC	SUS	Al	Cu	HDF				
実施例	42	実施例2	90	h2-12	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV後EB)	◎	○
	43	実施例5	70	bl-12	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○ (UV)	◎	○	
				C-1	5															
				D-2	2															
				D-5	3															
	44	実施例3	10	bl-13	40	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV)	◎	○	
				h2-11	40															
				C-2	5															
				D-3	5															
	45	実施例3	99.9	D-4	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○ EB	◎	○	
	46	A-2	60	bl-10	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV後EB)	○	○
				h2-2	10															
				h2-12	7															
				C-3	3															
	47	A-1	15	bl-13	34	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○ (UV)	◎	○	
				h2-11	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	h2-10	15	△	×	×	×	△	△	△	△	×	×	△	△	△ (UV)	△	×
				C-3	5															

[0145]

[表8]

		封止剤組成物				硬化方法	透明性	耐水性	耐アウトガス性	耐ヒートシール性	耐湿熱黄変性	耐腐食性
		実施例等の硬化性組成物又は(A)		その他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
実施例	48	実施例1	50	b1-8	35	UV	◎	○	◎	◎	◎	◎
				k2-13	10							
				C-2	5							
	49	実施例4	20			UV	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		実施例9	80									
	50	実施例16	40	b1-2	15	UV	○	◎	◎	◎	◎	◎
		A-2	10	b1-10	20							
				C-3	5							
	51	実施例14	95	k2-13	3	UV	◎	○	◎	◎	◎	◎
				D-2	2							
52	A-12	50	k2-8	10	EB	○	◎	◎	◎	○	◎	
			k2-12	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]

		爪化粧料組成物				硬化性	密着性	表面 硬度	表面 光沢性
		実施例等の硬化性 組成物又は(A)		その他					
		種類	質量(%)	種類	質量(%)				
実施例	53	実施例2	90	k2-12	7	◎	○	○	○
				C-2	3				
	54	実施例1	20	b1-2	20	◎	◎	○	○
				b1-13	30				
				k2-7	25				
				C-3	5	◎	◎	○	○
	55	実施例6	15	b1-3	20				
				k2-8	20				
		実施例7	10	k2-12	30	○	◎	○	○
				C-1	5				
	56	実施例8	70	k2-3	5				
				k2-10	15				
		A-12	5	C-2	5	◎	◎	○	○
	57	A-3	20	b1-1	40				
b1-13				20					
k2-6				10					
	A-9	5	C-1	5	◎	◎	○	○	
			b1-6	10					
58			A-10	15					k2-2
	k2-13	20							
	C-3	5							
比較例	19	比較例1	90	b9-4	5	△	×	×	×
				C-3	5				
	20	比較例2	50	b1-12	90	△	×	△	×
				k2-11	15				
				C-2	5				

[0147]

[表10]

		加飾コート剤組成物				硬化 方法	耐表面 クック性	伸び率	鉛筆 硬度	耐傷性	耐折り 曲げ性	耐日焼け 止め剤性
		実施例等の硬化性組		その他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
実施例	59	実施例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	実施例6	60	b1-1	10	UV	◎	◎	◎	◎	○	◎
		A-15	10	b1-13	10							
				C-2	10							
	62	実施例8	30	b1-9	2	UV 熱	◎	○	◎	◎	◎	◎
		実施例13	40	b2-6	25							
	63	A-1	5	b1-11	30	UV	◎	◎	◎	◎	◎	◎
b2-2				30								
A-2		10	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]

		歯科用組成物				硬化 方法	溶解性 or 分散性	硬化性	硬度	表面 平滑性	接着 強度	保存 安定性
		実施例等の硬化性 組成物又は(A)		その他								
		種類	質量(%)	種類	質量(%)							
実施例	64	実施例2	70	b1-13	20	UV 熱	◎	◎	◎	○	◎	○
				b2-7	10							
	65	実施例1	30	b1-2	20	UV	○	◎	◎	◎	◎	○
					b2-9							
	実施例7	20	C-2	5	D-7							
	66	実施例14	40	b1-6	10	UV	◎	◎	◎	◎	◎	○
				b2-2	20							
				b2-7	20							
				b2-11	7							
				C-3	3							
	67	実施例15	80	b1-12	15							
				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								

産業上の利用可能性

[0149] 以上説明してきたように、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、特定の（メタ）アクリレート（A）と、鎖状置換基を有する重合性化合物（b

1) 及び／又は環状置換基を有する重合性化合物 (b 2) を含有することで、高い透明性と良好な硬化性を有しながら、低極性から高極性までの幅広い極性を有する各種基材への濡れ性に優れるとともに、硬化収縮が低く、優れる耐水性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐久性を有する硬化物を得ることができる。前記硬化性組成物を含有する活性エネルギー線硬化性インク組成物、二次元又は三次元造形用インク組成物、粘着剤組成物、接着剤組成物、塗料組成物、封止剤組成物、爪化粧料、加飾コート剤と歯科材料等に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内にアミド基と環状置換基を有する（メタ）アクリレート（A）と、
分子内に1つ以上のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物（B）（Aを除く）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、
重合性化合物（B）は炭素数1～36の鎖状置換基を有する重合性化合物（b1）及び／又は炭素数3～20の環状置換基を有する重合性化合物（b2）を含む活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項2] （メタ）アクリレート（A）は環状置換基として飽和又は不飽和の多環式の脂肪族環、単環式又は多環式の芳香族環、飽和又は不飽和の脂肪族複素環、芳香族複素環から選択される1つ以上の置換基である請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項3] （メタ）アクリレート（A）は（メタ）アクリレート基と環状置換基の間にアミド基を有する請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項4] 重合性化合物（B）はエチレン性不飽和基として、（メタ）アクリルアミド基、（メタ）アクリレート基、ビニル基、ビニルエーテル基、アルキルビニルエーテル基、アリル基、（メタ）アリルエーテル基とマレイミド基から選択される1種以上の基を有する請求項1～3のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項5] （メタ）アクリレート（A）の含有量は0.1～99.5質量%、重合性化合物（b1）の含有量は0.3～80質量%、重合性化合物（b2）の含有量は0.2～70質量%である請求項1～4のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項6] 硬化収縮率が5%以下である請求項1～5のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項7] 活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物における飽和吸水率が10%以下である請求項1～6のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬

化性組成物。

- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有するインク組成物。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する二次元又は三次元造形用インク組成物。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する粘着剤組成物。
- [請求項11] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する接着剤組成物。
- [請求項12] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する塗料組成物。
- [請求項13] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する封止剤組成物。
- [請求項14] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する爪化粧料。
- [請求項15] 請求項1～9のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する加飾コート剤。
- [請求項16] 請求項1～7のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物を含有する歯科材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/042300

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 220/36</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/06</i> (2006.01)i; <i>C09D 4/02</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/101</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/30</i> (2014.01)i; <i>C09J 4/02</i> (2006.01)i FI: C08F220/36; C08F290/06; C09D4/02; C09D5/00 Z; C09D11/101; C09D11/30; C09J4/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F220/36; C08F290/06; C09D4/02; C09D5/00; C09D11/101; C09D11/30; C09J4/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-95626 A (KJ CHEMICALS CORP) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, paragraphs [0007], [0011]-[0021], [0025]-[0029], examples</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/122470 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 20 August 2015 (2015-08-20) entire text</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/163570 A1 (DAIKIN IND LTD) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2022-99528 A (KJ CHEMICALS CORP) 05 July 2022 (2022-07-05) entire text, in particular, paragraphs [0002], [0080], [0091], [0101], [0115], example 1</td> <td>1-4, 6-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2018-95626 A (KJ CHEMICALS CORP) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, paragraphs [0007], [0011]-[0021], [0025]-[0029], examples	1-16	A	WO 2015/122470 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 20 August 2015 (2015-08-20) entire text	1-16	A	WO 2019/163570 A1 (DAIKIN IND LTD) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text	1-16	P, X	JP 2022-99528 A (KJ CHEMICALS CORP) 05 July 2022 (2022-07-05) entire text, in particular, paragraphs [0002], [0080], [0091], [0101], [0115], example 1	1-4, 6-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 2018-95626 A (KJ CHEMICALS CORP) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, paragraphs [0007], [0011]-[0021], [0025]-[0029], examples	1-16															
A	WO 2015/122470 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 20 August 2015 (2015-08-20) entire text	1-16															
A	WO 2019/163570 A1 (DAIKIN IND LTD) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text	1-16															
P, X	JP 2022-99528 A (KJ CHEMICALS CORP) 05 July 2022 (2022-07-05) entire text, in particular, paragraphs [0002], [0080], [0091], [0101], [0115], example 1	1-4, 6-13															
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 12 January 2023		Date of mailing of the international search report 24 January 2023															
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/042300

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-95626	A	21 June 2018	(Family: none)	
WO	2015/122470	A1	20 August 2015	US 2016/0355461	A1
				entire text	
				EP 3106454	A1
				CN 105980347	A
WO	2019/163570	A1	29 August 2019	US 2020/0377774	A1
				entire text	
				EP 3757187	A1
				CN 111742031	A
JP	2022-99528	A	05 July 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/36(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C09D 4/02(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09J 4/02(2006.01)i FI: C08F220/36; C08F290/06; C09D4/02; C09D5/00 Z; C09D11/101; C09D11/30; C09J4/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F220/36; C08F290/06; C09D4/02; C09D5/00; C09D11/101; C09D11/30; C09J4/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-95626 A (K J ケミカルズ株式会社) 21.06.2018 (2018-06-21) 特許請求の範囲, [0007], [0011]-[0021], [0025]-[0029], [実施例]	1-16
A	WO 2015/122470 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 20.08.2015 (2015-08-20) 全文	1-16
A	WO 2019/163570 A1 (ダイキン工業株式会社) 29.08.2019 (2019-08-29) 全文	1-16
P, X	JP 2022-99528 A (K J ケミカルズ株式会社) 05.07.2022 (2022-07-05) 全文、特に[0002], [0080], [0091], [0101], [0115]の実施例 1	1-4, 6-13
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/042300

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-95626	A	21.06.2018	(ファミリーなし)	
WO	2015/122470	A1	20.08.2015	US 2016/0355461	A1
				全文	
				EP 3106454	A1
				CN 105980347	A
WO	2019/163570	A1	29.08.2019	US 2020/0377774	A1
				全文	
				EP 3757187	A1
				CN 111742031	A
JP	2022-99528	A	05.07.2022	(ファミリーなし)	