

(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
2016年1月7日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/002615 A1

- (51) 国際特許分類:

<i>C08F 299/06</i> (2006.01)	<i>C08L 75/04</i> (2006.01)
<i>C08G 18/67</i> (2006.01)	<i>C09D 5/02</i> (2006.01)
<i>C08K 5/07</i> (2006.01)	<i>C09D 7/12</i> (2006.01)
<i>C08K 5/33</i> (2006.01)	<i>C09D 175/14</i> (2006.01)
<i>C08K 5/53</i> (2006.01)	
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068312
- (22) 国際出願日: 2015年6月25日(25.06.2015)
- (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 2014-134164 2014年6月30日(30.06.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮宅 潤一 (MIYAKE Junichi); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪 潤 (SHIRAKAMI Jun); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ULTRAVIOLET CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 紫外線硬化性組成物

(57) Abstract: The present invention provides an ultraviolet curable composition which is characterized by containing: a urethane resin having a polymerizable unsaturated group, which is obtained by reacting a polyisocyanate with a polyol that contains an alkylene diol represented by general formula (1): HO-R¹-OH and having two or more polymerizable unsaturated groups or an oxalylkene diol represented by general formula (2): HO-R¹O-R²-OR³-OH and having two or more polymerizable unsaturated groups; an aqueous medium; and a photopolymerization initiator that has an absorption peak within the wavelength range of 320-460 nm. This ultraviolet curable composition is sufficiently cured even in cases where an LED lamp is used as a light source, and is capable of forming a cured coating film that has a good balance between elongation degree and surface hardness.

(57) 要約: 本発明は、一般式 (1) で示される 2 個以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオールまたは一般式 (2) で示される 2 個以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオールを含有するポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させて得られる重合性不飽和基を有するウレタン樹脂、水性媒体、及び、波長 320 ~ 460 nm の範囲に吸収ピークを有する光重合開始剤を含有することを特徴とする紫外線硬化性組成物を提供する。この紫外線硬化性組成物は、LED ランプを光源とした場合でも十分に硬化し、伸度及び表面硬度を両立した硬化塗膜を形成可能である。HO-R¹-OH (1) HO-R¹O-R²-OR³-OH (2)



WO 2016/002615 A1

明 細 書

発明の名称：紫外線硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、コーティング剤、接着剤等の様々な用途に使用可能な紫外線硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 紫外線硬化性組成物は、一般に、基材に対して良好な密着性を有し、柔軟な塗膜を形成できることから、コーティング剤や接着剤をはじめとする様々な用途で使用されている。

[0003] 前記紫外線硬化性組成物としては、例えば、水性ポリウレタン分散液であって、a) 少なくとも1種の有機脂肪族、脂環式または芳香族ジ、トリまたはポリイソシアネート、b) 少なくとも1種のイソシアネート反応性ポリカーボネートジオール、トリオールまたはポリオール、c) 少なくとも1つのイソシアネート反応性基および少なくとも1つのフリーラジカル的に重合可能な不飽和基を含む少なくとも1種の化合物、およびd) 少なくとも1つのイソシアネート反応性基および少なくとも1つの分散活性基を含む少なくとも1種の化合物、および任意選択的にe) 少なくとも2つのイソシアネート反応性基を含み、1000g/モル未満、好ましくは500g/モル未満の分子量を有する少なくとも1種の化合物を含む混合物を反応に付し、得られた反応生成物を水に分散させることによって得られることを特徴とする水性ポリウレタン分散液が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

[0004] しかし、紫外線硬化性組成物を、例えば、フレキシブルディスプレイ等の光学部材の表面コーティング等に使用することが検討されているなかで、前記水性ポリウレタン分散液を用いて形成された塗膜は、伸びや屈曲性等の柔軟性の点で十分でないため、その塗装物を屈曲した際に白化等を引き起こす場合があった。また、前記水性ポリウレタン分散液を用いて形成された塗膜は硬度の点で十分でないため、例えば、タッチパネル等の表面コーティング

剤に使用した場合に傷つきやすく、外観不良等を引き起こす場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2008-534710号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

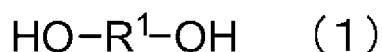
[0006] 本発明が解決しようとする課題は、LEDランプを光源とした場合でも十分に硬化し、得られた硬化塗膜は、伸度及び表面硬度を両立したものである紫外線硬化性組成物提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、ウレタン樹脂の原料であるポリオールとして、特定の2個以上の重合性不飽和基を有する炭素原子数1～5個のアルキレンジオール(a1-1)を使用し、また、波長320～460nmの範囲に吸収ピークを有する光重合開始剤(C)を使用することによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示される2個以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2個以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)とを反応させて得られる重合性不飽和基を有するウレタン樹脂(A)、水性媒体(B)、及び、波長320～460nmの範囲に吸収ピークを有する光重合開始剤(C)を含有するものであることを特徴とする紫外線硬化性組成物に関するものである。

[0009] [化1]



[0010] (一般式(1)中のR¹は、炭素原子数1個～9個を有する直鎖アルキレン基

のうち、その側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2個以上有する構造を表す。)

[0011] [化2]



[0012] (一般式(2)中の R^1 及び R^3 はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。 R^2 は、炭素原子数1個~5個を有するアルキレン基を表す。)

発明の効果

[0013] 本発明の紫外線硬化性組成物は、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成できることから、例えば、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、ポリカーボネート樹脂(PC樹脂)、ABS/PC樹脂、ポリスチレン樹脂(PS樹脂)、ポリメタクリル酸樹脂(PMMA樹脂)、ポリエステル樹脂(PET樹脂)等のプラスチック基材のコーティング剤及び接着剤に好適に使用できる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の紫外線硬化性組成物は、下記一般式(1)で示される2個以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2個以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)とを反応させて得られる重合性不飽和基を有するウレタン樹脂(A)、水性媒体(B)、及び、波長320~460nmの範囲に吸収ピークを有する光重合開始剤(C)を含有するものであることを特徴とする。

[0015] 前記ウレタン樹脂(A)としては、重合性不飽和基を有するウレタン樹脂のうち、下記一般式(1)で示される2個以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール(a1-1)または下記一般式(2)で示される2個以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール(a1-2)を含有するポリオール(a1)と、ポリイソシアネート(a2)とを反応させて得ら

れるものを使用する。

[0016] [化3]



[0017] (一般式 (1) 中の R^1 は、炭素原子数 1 個～9 個を有する直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を 2 個以上有する構造を表す。)

[0018] [化4]



[0019] (一般式 (2) 中の R^1 及び R^3 はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。 R^2 は、炭素原子数 1 個～5 個を有するアルキレン基を表す。)

[0020] 前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用するポリオール (a 1) としては、ウレタン結合が主として存在する、ウレタン樹脂 (A) の主鎖に対し、その側鎖に 2 個以上の重合性不飽和基を導入することを目的として、前記一般式 (1) で示される 2 個以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール (a 1-1) または前記一般式 (2) で示される 2 個以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール (a 1-2) を含有するものを使用する。前記アルキレンジオール (a 1-1) 及び前記オキシアルキレンジオール (a 1-2) 由来の重合性不飽和基は、塗膜等を形成する際にラジカル重合する。これにより、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成することができる。

[0021] 前記アルキレンジオール (a 1-1) としては、前記一般式 (1) で示される構造を有するものを使用することができる。前記一般式 (1) 中の R^1 は、炭素原子数 1 個～9 個の直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を 2 個以上有する構造を表す。例えば、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレートは、一般式 (1) 中の R^1 は、炭素原子数 3 個のプロピレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を 2 個有する構造である。

[0022] 前記アルキレンジオール (a 1-1) としては、2 個以上 5 個以下の重合

性不飽和基を有するものを使用することが好ましく、2個以上3個以下の重合性不飽和基を有するものを使用することが、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成可能な紫外線硬化性組成物を得るうえでより好ましい。

[0023] 前記アルキレンジオール (a 1-1) としては、例えば、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート〔ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート〕、ジメチロールメタンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数3個、重合性不飽和基を有する原子団2個)、ジエチロールメタンジ(メタ)アクリレート、ジエチロールプロパンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数5個、重合性不飽和基を有する原子団2個)、ジプロパノールメタンジ(メタ)アクリレート、ジプロパノールプロパンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数7個、重合性不飽和基を有する原子団2個)、ジブタノールメタンジ(メタ)アクリレート、ジブタノールプロパンジ(メタ)アクリレート(一般式(1)中のR¹は、炭素原子数9個、重合性不飽和基を有する原子団2個)等が挙げられる。なかでも、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールメタンジ(メタ)アクリレートを使用することが、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成可能な紫外線硬化性組成物を得るうえで好ましい。これらのアルキレンジオール(a 1-1)は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0024] また、前記オキシアルキレンジオール(a 1-2)としては、前記一般式(2)で示される構造を有するものを使用することができる。前記一般式(2)中のR¹及びR³は、エチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造である。前記一般式(2)中に、前記エチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を合計2個以上有し、好ましくは2個以上5個以下の範囲で有し、より好ましくは2個以上3個以下の範囲で有する。

[0025] また、前記一般式(2)中のR²は、炭素原子数1個~5個を有するアルキレン基を表し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン

基、ペンチル基等が挙げられる。

[0026] 前記オキシアルキレンジオール (a 1-2) としては、例えば、ビス (3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) メタン (一般式 (2) 中の R¹ は炭素原子数 2 個、R² は炭素原子数 1 個、R³ は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個)、1,2-ビス (3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) エタン (一般式 (2) 中の R¹ は炭素原子数 2 個、R² は炭素原子数 2 個、R³ は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個)、1,3-ビス (3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) プロパン (一般式 (2) 中の R¹ は炭素原子数 2 個、R² は炭素原子数 3 個、R³ は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個)、1,4-ビス (3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) ブタン (一般式 (2) 中の R¹ は炭素原子数 2 個、R² は炭素原子数 4 個、R³ は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個)、1,5-ビス (3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) ペンタン (一般式 (2) 中の R¹ は炭素原子数 2 個、R² は炭素原子数 5 個、R³ は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個) 等が挙げられる。なかでも、ビス (3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) メタンを使用することが、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成可能な紫外線硬化性組成物を得るうえで好ましい。また、これらのオキシアルキレンジオール (a 1-2) は、単独で用いることも 2 種以上を併用することもできる。

[0027] 前記アルキレンジオール (a 1-1) 及び前記オキシアルキレンジオール (a 1-2) は、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用する原料の全量中に、合計 0.1~49 質量% の範囲で使用することが、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成可能な紫外線硬化性組成物を得るうえで好ましく、1~15 質量% の範囲であることがより好ましい。なお、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用する原料の全量とは、ポリオール (a 1) とポリイソシアネート (a 2) と、鎖伸長剤を使用した場合にはそれを含む合計質量を指す。

- [0028] 前記ウレタン樹脂（A）の製造に使用可能なポリオール（a 1）としては、前記アルキレンジオール（a 1-1）及び前記オキシアルキレンジオール（a 1-2）とともに、必要に応じてその他のポリオールを組み合わせ使用することができる。
- [0029] 前記その他のポリオールとしては、例えば、ウレタン樹脂（A）に優れた水分散安定性を付与することを目的として、親水性基を有するポリオールが挙げられる。
- [0030] 前記親水性基を有するポリオールとしては、例えば、アニオン性基を有するポリオール、カチオン性基を有するポリオール、ノニオン性基を有するポリオールが挙げられる。なかでも、アニオン性基を有するポリオールが好ましい。
- [0031] 前記アニオン性基を有するポリオールとしては、例えば、カルボキシル基を有するポリオール、スルホン酸基を有するポリオールが挙げられる。
- [0032] 前記カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等が挙げられ、なかでも、2, 2-ジメチロールプロピオン酸が好ましい。また、前記カルボキシル基を有するポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステルポリオールを使用することもできる。
- [0033] 前記スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸またそれらの塩；前記ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオール、さらに前記ポリエステルポリオールと、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

- [0034] 前記アニオン性基は、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されていることが、良好な水分散性を発現するうえで好ましい。
- [0035] 前記アニオン性基を中和する際に使用可能な塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の沸点が200℃以上の有機アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む金属水酸化物等が挙げられる。前記塩基性化合物は、得られる紫外線硬化性組成物の水分散安定性を向上させる観点から、〔塩基性化合物／（カルボキシル基等の酸基の合計量）〕＝0.5～3（モル比）となる範囲で使用することが好ましく、0.7～1.5（モル比）となる範囲で使用することがより好ましい。
- [0036] また、前記カチオン性基を有するポリオールとしては、例えば、3級アミノ基を有するポリオールが挙げられる。具体的には、N-メチルジエタノールアミン、エポキシを2個有する化合物と2級アミンとを反応させて得られるポリオール等が挙げられる。
- [0037] 前記カチオン性基は、その一部または全部が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、アジピン酸、リン酸等の酸性化合物で中和されていることが好ましい。
- [0038] また、前記カチオン性基としての3級アミノ基は、その一部または全部が4級化されていることが好ましい。前記4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロライド、エチルクロライド等が挙げられ、ジメチル硫酸が好ましい。
- [0039] また、前記ノニオン性基を有するポリオールとしては、例えば、エチレンオキサイド由来の構造単位を有するポリアルキレングリコール等が挙げられる。
- [0040] 前記親水性基を有するポリオールは、前記ウレタン樹脂（A）の製造に使用する原料の全量中に、1～20質量%の範囲で使用することが好ましく、さらに優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成可能な紫外線硬化性組成物が得られることから1～10質量%の範囲で使用することが好ましい。

- [0041] また、前記その他のポリオールとしては、より一層優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえで、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールが好ましい。
- [0042] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば、低分子量のポリオールと、ポリカルボン酸とを反応して得られるポリエステルポリオール； ϵ -カプロラク톤等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルポリオール；これらを共重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。
- [0043] 前記低分子量のポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール等の分子量が50～300程度である脂肪族ポリオール；シクロヘキサジメタノール等の脂肪族環式構造を有するポリオール；ビスフェノールA及びビスフェノールF等の芳香族構造を有するポリオールが挙げられる。なかでも、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールが好ましい。
- [0044] 前記ポリエステルポリオールの製造に使用可能な前記ポリカルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；それらの無水物またはエステル化物等が挙げられる。
- [0045] また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等のジオールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の炭酸エステル、ホスゲン等とを反応させて得られたものが挙げられる。
- [0046] 前記ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネ

ートポリオールは、前記ウレタン樹脂（A）の製造に使用する原料の全量中に、1～70質量%の範囲で使用することが好ましく、15～45質量%の範囲で使用することが、より一層優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえでより好ましい。

[0047] また、前記ウレタン樹脂（A）の製造に使用するポリイソシアネート（a2）としては、例えば、シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族環式構造を有するポリイソシアネート；4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。なかでも、前記ポリイソシアネート（a2）としては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートが、優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえで好ましい。また、これらのポリイソシアネート（a2）は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0048] 前記ポリオール（a1）と前記ポリイソシアネート（a2）とを反応させウレタン樹脂（A）を製造する方法としては、例えば、無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオール（a1）と前記ポリイソシアネート（a2）とを混合し、反応温度50℃～150℃程度の範囲で反応させる方法が挙げられる。

[0049] 前記ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応は、例えば、前記ポリオール（a1）の水酸基に対する、前記ポリイソシアネート（a2）のイソシアネート基の当量割合が、0.8～2.5の範囲で行うことが好ましく、0.9～1.5の範囲で行うことがより好ましい。

- [0050] また、前記ウレタン樹脂（A）を製造する際には、より一層優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえで、前記ポリオール（a 1）及び前記ポリイソシアネート（a 2）の他に、必要に応じて鎖伸長剤を使用することができる。
- [0051] 前記ウレタン樹脂（A）を製造する際に使用できる鎖伸長剤としては、ポリアミン、ヒドラジン化合物、その他活性水素原子含有化合物等を使用することができる。
- [0052] 前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン等のジアミン；N-ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、N-エチルアミノエチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。また、これらのポリアミンは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。
- [0053] 前記ヒドラジン化合物としては、例えば、ヒドラジン、N, N'-ジメチルヒドラジン、1, 6-ヘキサメチレンビスヒドラジン；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド； β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド等が挙げられる。また、これらのヒドラジン化合物は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。
- [0054] 前記その他活性水素含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール；ビスフェノールA、4, 4'-ジ

ヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール、及び水等が挙げられ、本発明の紫外線硬化性組成物の保存安定性が低下しない範囲内で単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

[0055] 前記ウレタン樹脂(A)を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤；アセトニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0056] また、前記有機溶剤は、安全性や環境に対する負荷低減を図るため、前記ウレタン樹脂(A)の製造途中または製造後に、例えば、減圧留去することによって前記有機溶剤の一部または全部を除去してもよい。

[0057] 前記方法で得たウレタン樹脂(A)は、より一層優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえで、10,000~500,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、20,000~200,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することがより好ましく、40,000~100,000の範囲の重量平均分子量を使用することがさらに好ましい。

[0058] また、前記ウレタン樹脂(A)としては、より一層優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえで、ウレア結合を有するものを使用することが好ましい。

[0059] 前記ウレタン樹脂(A)としては、500~50,000の範囲のウレア結合当量を有するものを使用することが、より一層優れた伸度及び表面硬度を両立した塗膜を形成するうえで好ましい。

[0060] 前記方法で得たウレタン樹脂(A)を水性媒体(B)に溶解または分散させることによって本発明の紫外線硬化性組成物を製造する方法としては、例

例えば、前記ウレタン樹脂（A）が親水性基を有する場合であれば、前記親水性基の一部または全部を中和し、次いで、その中和物と水性媒体（B）とを混合することによって製造する方法が挙げられる。

[0061] 前記水性媒体（B）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール及びイソプロパノール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタムなどが挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、または、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0062] 前記方法で得られた本発明の紫外線硬化性組成物は、前記紫外線硬化性組成物の全量中に、前記ウレタン樹脂（A）を5～85質量%の範囲で含有するものであることが好ましく、15～50質量%の範囲で含有するものであることが好ましい。また、前記方法で得られた本発明の紫外線硬化性組成物は、前記紫外線硬化性組成物の全量中に、前記水性媒体（B）を10～90質量%の範囲で含有するものを使用することが好ましく、45～80質量%の範囲で含有するものであることが好ましい。

[0063] また、本発明の紫外線硬化性組成物は、前記ウレタン樹脂（A）が有する重合性不飽和基のラジカル重合を進行させるうえで、光重合開始剤（C）を使用する。

[0064] 前記光重合開始剤（C）としては、波長320～460nmの範囲に吸収ピークを有する光重合開始剤を用いる。また、LEDランプでの硬化性がより向上し、硬化塗膜の黄変をより抑制できることから発光波長範囲は350nm～400nmが一般的であるため、350～400nmの範囲に吸収ピ

ークを有する光重合開始剤を用いることがより好ましい。

- [0065] 前記光重合開始剤 (C) としては、例えば、2-(ジメチルアミノ)-1-(4-ホルホルノフェニル)-2-ベンジル-1-ブタノン (320 nm 付近)、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルホルニル)フェニル]-1-ブタノン (330 nm 付近)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド (380 nm 付近)、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サイド (370 nm 付近)、ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム (360~460 nm)、1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)] (240、330 nm 付近)、O-アセチル-1-[6-(2-メチルベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル]エタノンオキシム (260、295、340 nm 付近) 等が挙げられる。これらの光重合開始剤 (C) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。なお、化合物名の後のかっこ書きは、吸収ピークを示す。
- [0066] 前記光重合開始剤 (C) は、ウレタン樹脂 (A) の固形分100質量部に対して0.1~10質量部、好ましくは0.5~6質量部、最も好ましくは1~4質量部の範囲で使用することが好ましい。
- [0067] また、前記光重合開始剤 (C) は、前記ウレタン樹脂 (A) を前記水性媒体 (B) 中に分散させる前に添加してもよく、また、前記ウレタン樹脂 (A) を前記水性媒体 (B) 中に分散させた後に添加してもよい。
- [0068] 一般的なLEDランプの波長は、365 nm以上であることから、前記光重合開始剤 (C) のみを使用することが好ましいが、短波長LEDランプ (波長360 nm以下) で硬化させる場合は、前記光重合開始剤 (C) の他に、必要に応じてその他の光重合開始剤として、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤 (1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(

2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル)、 α -アミノアルキルフェノン系光重合開始剤(2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン)等の光重合開始剤を併用してもよい。

[0069] 本発明の紫外線硬化性組成物に光重合開始剤(C)を配合する際は、造膜助剤に溶解し、溶液として配合してもよい。

[0070] 前記造膜助剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0071] 前記紫外線硬化性組成物は、必要に応じて添加剤を含有してもよく、前記添加剤としては、例えば、重合性不飽和基を有する化合物、成膜助剤、充填材、チキソトロピー付与剤、粘着性付与剤、顔料や抗菌剤等が挙げられ、本発明の目的を阻害しない範囲で使用することができる。

[0072] 前記重合性不飽和基を有する化合物としては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらを使用することによって、より一層高硬度な塗膜を形成可能な紫外線硬化性組成物を得ることができる。

[0073] 前記成膜助剤としては、例えば、アニオン界面活性剤(ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ塩等)、疎水性ノニオン界面活性剤(ソルビタンモノオレエート等)、シリコンオイル等が挙げられる。

[0074] 前記チキソトロピー付与剤としては、例えば、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、パラフィン、樹脂酸、界面活性剤、ポリアクリル酸等で表面処理された前記充填材、ポリ塩化ビニルパウダー、水添ヒマシ油、微粉末シリカ、有機ベントナイト、セピオライト等が挙げられる。

[0075] 前記顔料としては、公知慣用の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

[0076] 前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、アンチモンレッド、ベンガ

ラ、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等が挙げられる。

[0077] 前記有機顔料としては、例えば、キナクリドン顔料、キナクリドンキノ顔料、ジオキサジン顔料、フタロシアニン顔料、アントラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ペリレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ペリノン顔料、キノフタロン顔料、アントラキノ顔料、チオインジゴ顔料、ベンツイミダゾロン顔料、アゾ顔料等の有機顔料が挙げられる。これらの顔料は、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。また、これらの顔料が表面処理されており、水性媒体に対して自己分散能を有しているものであっても良い。

[0078] 前記抗菌剤としては、例えば、塩化銀、トリフルアニド、ジクロルフルアニド、フルオロフォルペット、ジンクピリチオン、2-ベンゾイミダゾールカルバン酸メチル、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール等が挙げられる。

[0079] その他の添加剤としては、例えば、反応促進剤（金属系反応促進剤、金属塩系反応促進剤、アミン系反応促進剤等）、安定剤（紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤等）、水分除去剤（4-パラトルエンスルフォニルイソシアネート等）、吸着剤（生石灰、消石灰、ゼオライト、モレキュラーシーブ等）、接着性付与剤、消泡剤、レベリング剤等の種々の添加剤が挙げられる。

[0080] 本発明の紫外線硬化性組成物は、例えば、各種基材の表面保護や意匠性を付与しうるコーティング剤に好適に使用することができる。

[0081] 前記コーティング剤を塗布し塗膜を形成可能な基材としては、例えば、ガラス基材、金属基材、プラスチック基材、紙、木材基材、繊維質基材等が挙げられる。また、ウレタンフォーム等の多孔体構造の基材も使用することもできる。

[0082] プラスチック基材としては、例えば、ポリカーボネート基材、ポリエステル基材、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン基材、ポリアクリル基材

、ポリスチレン基材、ポリウレタン基材、エポキシ樹脂基材、ポリ塩化ビニル基材及びポリアミド基材を使用することができる。

[0083] 前記金属基材としては、例えば、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金鋼板等のめっき鋼板や、鉄板、アルミ板、アルミ合金板、電磁鋼板、銅板、ステンレス鋼板等が挙げられる。

[0084] 前記基材は前記材質からなる平面状のものであっても曲部を有するものであってもよく、また、不織布のような繊維からなる基材であってもよい。

[0085] 本発明の紫外線硬化性組成物は、例えば、それを前記基材表面に直接、または、予めプライマー層等が設けられた基材の表面に、塗布し、次いで乾燥した後、前記ウレタン樹脂(A)が有する重合性不飽和二重基のラジカル重合を進行させることによって、塗膜を形成することができる。

[0086] また、離型紙上に前記紫外線硬化性組成物を塗布し、次いで乾燥、硬化させることによって離型紙の表面に塗膜を形成し、さらに前記塗膜上に接着剤もしくは粘着剤を塗布したものを、不織布のような繊維からなる基材に貼り合わせ、離型紙を剥離することによって、所望の基材の表面に、前記紫外線硬化性組成物を用いて形成される塗膜を積層することができる。

[0087] 前記紫外線硬化性組成物を前記基材上に塗布する方法としては、例えば、スプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

[0088] また、前記紫外線硬化性組成物は、基材等に塗布後、紫外線を照射することで硬化塗膜とすることができる。前記紫外線を照射する方法としては、例えば、キセノンランプ、キセノン-水銀ランプ、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、LEDランプ等の公知のランプを使用する方法が挙げられる。これらの中でも、LEDランプが好ましい。

[0089] 前記LEDランプとしては、例えば、350~400nmの範囲をピークとするシングルピークの紫外線を発光し、また、紫外線強度として100~3000mW/cm²程度のエネルギー強度を有する装置が挙げられる。

[0090] 前記活性エネルギー線の照射量は、0.05~5J/cm²の範囲であるこ

とが好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることがより好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ J/cm}^2$ の範囲であることが特に好ましい。なお、上記の紫外線照射量は、UVチェッカーUVR-N1（日本電池株式会社製）を用いて $300 \sim 390 \text{ nm}$ の波長域において測定した値に基づく。

[0091] 本発明の紫外線硬化性組成物を用いて形成可能な塗膜の厚さは、基材の使用される用途等に応じて適宜調整可能であるが、通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

[0092] 以上のように、前記基材上に前記コーティング剤を用いて形成された塗膜を設けた物品は、液晶ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ等の光学部材、携帯電話、家電製品をはじめとする各種プラスチック製品、自動車外装、建材等の金属製品として使用することが可能である。

実施例

[0093] 以下、実施例と比較例とにより、本発明を具体的に説明する。

[0094] (合成例1：水性ウレタン樹脂組成物(1)の合成)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた2リットル4つ口フラスコに、メチルエチルケトン49.9質量部、ポリカーボネートポリオール(1,6-ヘキサンジオールと1,5-ペンタンジオールとジエチルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、数平均分子量2000)50質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸6.8質量部、1,6-ヘキサンジオール6.6質量部、ペンタエリスリトールジアクリレート(一般式(1)中の R^1 は、炭素原子数3個、重合性不飽和基を有する原子団2個)11.2質量部、メチルヒドロキノン0.0022質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.022質量部を仕込み、攪拌しながら 50°C に調整した。

[0095] 次に、前記4つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート53.9質量部を供給し、 80°C で約5時間反応させた後、メチルエチルケトン35.7質量部を供給し、 50°C に冷却した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート6.4質量部、トリエチルアミン5.1質量部を

供給し、イオン水交換水 318.1 質量部を滴下した。

[0096] 次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 16 質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 33 質量%の水性ウレタン樹脂組成物 (1) を得た。

[0097] (合成例 2 : 水性ウレタン樹脂組成物 (2) の合成)

加熱装置、攪拌機、温度計及び還流冷却管を備えた 2 リットル 4 つ口フラスコに、1,4-ビス(3-アクリロイロキシ-2-ヒドロキシプロキシ)ブタン(一般式(2)中の R1 は炭素原子数 2 個、R2 は炭素原子数 4 個、R3 は炭素原子数 2 個、重合性不飽和基を有する原子団 2 個) 35.6 質量部、メチルヒドロキノン 0.007 質量部、及び、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.07 質量部を仕込み、攪拌しながら 50℃で調整した。

[0098] 次に前記 4 つ口フラスコにジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 107.8 質量部を供給し、80℃で約 3 時間反応させた後、メチルエチルケトン 103.9 質量部、1,6-ヘキサジオールとネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得れるポリエステルポリオール(数平均分子量 2,000) 100 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 13.6 質量部、及び、1,6-ヘキサジオール 10.2 質量部を供給し、80℃で約 3 時間反応させた。

[0099] 次に、前記 4 つ口フラスコにメチルエチルケトン 74.1 質量部を供給し、50℃に冷却した。攪拌しながら 50℃に調整した。冷却後、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 12.6 質量部、トリエチルアミン 10.2 質量部を供給し、イオン水交換水 663 質量部を滴下した。

[0100] 次に、前記 4 つ口フラスコに、鎖伸長剤として 10 質量%のピペラジン水溶液 31.9 質量部を供給し反応させた後、減圧下で脱溶剤することによって、不揮発分 33 質量%の水性ウレタン樹脂組成物 (2) を得た。

[0101] (実施例 1 : 紫外線硬化性組成物 (1) の調製)

合成例 1 で得られた水性ウレタン樹脂組成物の不揮発分 33 質量% 溶液 303 質量部 (ウレタン樹脂 (1) として 100 質量部) と 2- (ジメチルアミノ) -1- (4-モルホリノフェニル) -2-ベンジル-1-ブタノン (以下、光重合開始剤 (A) と略記する。) の N-メチル-2-ピロリドン 9.3 質量部と光重合開始剤 (A) 4 質量部からなる光重合開始剤 30 質量% 溶液とを混合することによって紫外線硬化性組成物 (1) を得た。

[0102] (実施例 2 : 紫外線硬化性組成物 (2) の調製)

実施例 1 で用いた光重合開始剤 (A) に代えて、2- (ジメチルアミノ) -2- [(4-メチルフェニル) メチル] -1- [4- (4-モルホリニル) フェニル] -1-ブタノン (以下、光重合開始剤 (B) と略記する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、紫外線硬化性組成物 (2) を得た。

[0103] (実施例 3 : 紫外線硬化性組成物 (3) の調製)

実施例 1 で用いた光重合開始剤 (A) に代えて、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド (以下、光重合開始剤 (C) と略記する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、紫外線硬化性組成物 (3) を得た。

[0104] (実施例 4 : 紫外線硬化性組成物 (4) の調製)

実施例 1 で用いた光重合開始剤 (A) に代えて、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サイド (以下、光重合開始剤 (D) と略記する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、紫外線硬化性組成物 (4) を得た。

[0105] (実施例 5 : 紫外線硬化性組成物 (5) の調製)

実施例 1 で用いた光重合開始剤 (A) に代えて、ビス (η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3- (1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム (以下、光重合開始剤 (E) と略記する。) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行い、紫外線硬化性組成物 (5) を得た。

[0106] (実施例6：紫外線硬化性組成物(6)の調製)

実施例1で用いた光重合開始剤(A)に代えて、1,2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)](以下、光重合開始剤(F)と略記する。)を用いた以外は、実施例1と同様に行い、紫外線硬化性組成物(6)を得た。

[0107] (実施例7：紫外線硬化性組成物(7)の調製)

実施例1で用いた光重合開始剤(A)に代えて、O-アセチル-1-[6-(2-メチルベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル]エタノンオキシム(以下、光重合開始剤(G)と略記する。)を用いた以外は、実施例1と同様に行い、紫外線硬化性組成物(7)を得た。

[0108] (実施例8：紫外線硬化性組成物(8)の調製)

合成例2で得られた水性ウレタン樹脂組成物の不揮発分33質量%溶液30.3質量部(ウレタン樹脂(2)として100質量部)と光重合開始剤(D)のN-メチル-2-ピロリドン9.3質量部と光重合開始剤(D)4質量部からなる光重合開始剤30質量%溶液とを混合することによって紫外線硬化性組成物(8)を得た。

[0109] (比較例1：紫外線硬化性組成物(C1)の調製)

合成例1で得られた水性ウレタン樹脂組成物の不揮発分33質量%溶液30.3質量部(ウレタン樹脂(1)として100質量部)と1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(以下、光重合開始剤(H)と略記する。吸収ピーク：240nm付近)のN-メチル-2-ピロリドン9.3質量部と光重合開始剤(H)4質量部からなる光重合開始剤30質量%溶液とを混合することによって紫外線硬化性組成物(C1)を得た。

[0110] (比較例2：紫外線硬化性組成物(C2)の調製)

比較例1で用いた光重合開始剤(H)に代えて、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(以下、光重合開始剤(I)と略記する。吸収ピーク：270nm)を用いた以外は、比較例1と同様に行い、紫外線硬化性組成物(C2)を得

た。

[0111] (比較例3：紫外線硬化性組成物(C3)の調製)

比較例1で用いた光重合開始剤(H)に代えて、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン(以下、光重合開始剤(J)と略記する。吸収ピーク305nm)を用いた以外は、比較例1と同様に行い、紫外線硬化性組成物(C3)を得た。

[0112] [塗膜の伸度の評価方法]

塗膜の膜厚が50 μ mとなるように、それぞれ離型フィルムの表面に紫外線硬化性組成物を塗布した。前記塗布物を25 $^{\circ}$ Cの環境下で24時間乾燥した後、LED照射器(シーシーエス株式会社製)を用い、0.5J/cm²の紫外線(波長365nm)を照射することによって、前記離型フィルムを除去することによって、前記ウレタン樹脂からなる試験フィルム(縦40mm、横5mm)を作製した。

[0113] 前記試験フィルムの伸度は、引張試験法(引張速度50mm/分)による測定結果をもとに、下記評価基準にしたがって評価した。

[0114] ○：引張試験前の試験フィルムの長さに対して、引張試験後の試験フィルムの長さが50%以上100%未満伸長した。

○△：引張試験前の試験フィルムの長さに対して、引張試験後の試験フィルムの長さが30%以上50%未満の範囲で伸長した。

[0115] △：引張試験前の試験フィルムの長さに対して、引張試験後の試験フィルムの長さが10%以上30%未満の範囲で伸長した。

[0116] ×：引張試験前の試験フィルムの長さに対して、引張試験後の試験フィルムの長さが10%未満の範囲で伸長した。

[0117] [塗膜の硬度の評価方法]

塗膜の膜厚が15 μ mとなるように、それぞれガラス基材の表面に紫外線硬化性組成物を塗布した。前記塗布物を140 $^{\circ}$ Cで5分間乾燥した後、LED照射器(シーシーエス株式会社製)を用い、0.5J/cm²の紫外線(波長365nm)を照射することによって、前記ガラス基材の表面に塗膜が積

層した試験板を得た。

[0118] 前記試験板を構成する塗膜の硬度は、塗膜表面に鉛筆を押し付けて硬さを測定した。JIS試験方法（JIS K5600-5-4：1999）引っかき硬度（鉛筆法）に準拠した方法にて測定。

[0119] [フィルム硬化度の評価方法]

塗膜の膜厚が150 μ mとなるように、それぞれ離型フィルムの表面に紫外線硬化性組成物を塗布した。前記塗布物を25 $^{\circ}$ Cの環境下で24時間乾燥した後、LED照射器（シーシーエス株式会社製）を用い、0.5J/cm²の紫外線（波長365nm）を照射することによって、前記離型フィルムを除去することによって、前記ウレタン樹脂からなる試験フィルム（縦40mm、横5mm）を作製した。

[0120] 前記試験フィルムの硬化度は、ガラス上においたフィルムの表裏の硬度を、JIS試験方法（JIS Z2244：2009）ビッカース硬さ試験に準拠した方法にて測定した。

[0121] 実施例1～8で得られた紫外線硬化性組成物（1）～（8）及び比較例1～3で得られた紫外線硬化性組成物（C1）～（C3）の組成、ならびに、上記の評価結果を表1に示す。なお、表1中の組成（配合量）は、不揮発分量で表す。

[0122]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
紫外線樹脂組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(C1)	(C2)	(C3)
組成 (質量部)	ウレタン樹脂(1)	100	100	100	100	100	100	100		100	100	100
	ウレタン樹脂(2)								100			
	光重合開始剤(A)	4										
	光重合開始剤(B)		4									
	光重合開始剤(C)			4								
	光重合開始剤(D)				4				4			
	光重合開始剤(E)					4						
	光重合開始剤(F)						4					
	光重合開始剤(G)							4				
	光重合開始剤(H)									4		
	光重合開始剤(I)										4	
	光重合開始剤(J)											4
フィルム伸度		O	O	O	O	△	O	△	O	O	O	O
塗膜硬度		H	F-H	F	F	F-H	F-H	H	F-H	2B	2B-B	B-HB
フィルム硬化度(kgf)		12	14	12	12	10	12	12	12	9	8	9

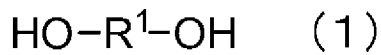
[0123] 表1に示した実施例1～8の評価結果から、本発明の紫外線硬化性組成物は、LEDランプを光源した場合でも十分に硬化でき、得られた硬化塗膜は、優れた伸度及び表面硬度を有することが確認できた。

[0124] 一方、比較例1～3は、光重合開始剤の吸収ピークが320～460nmの範囲外のものを用いた例のものである。本発明の紫外線硬化性組成物の硬化塗膜に比べ、得られた塗膜の表面硬度が著しく悪いことが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で示される2個以上の重合性不飽和基を有するアルキレンジオール（a1-1）または下記一般式（2）で示される2個以上の重合性不飽和基を有するオキシアルキレンジオール（a1-2）を含有するポリオール（a1）と、ポリイソシアネート（a2）とを反応させて得られる重合性不飽和基を有するウレタン樹脂（A）、水性媒体（B）、及び、波長320～460nmの範囲に吸収ピークを有する光重合開始剤（C）を含有するものであることを特徴とする紫外線硬化性組成物。

[化1]



（一般式（1）中のR¹は、炭素原子数1個～9個を有する直鎖アルキレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を2個以上有する構造を表す。）

[化2]



（一般式（2）中のR¹及びR³はエチレン基の側鎖に重合性不飽和基を含む原子団を有する構造を表す。R²は、炭素原子数1個～5個を有するアルキレン基を表す。）

[請求項2] 前記アルキレンジオール（a1-1）がペンタエリスリトールジアクリレートである請求項1記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項3] 前記アルキレンジオール（a1-1）及び前記オキシアルキレンジオール（a1-2）の合計質量が、前記ウレタン樹脂（A）の製造に使用する原料の全量中に0.1～49質量%の範囲である請求項1記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項4] 前記ポリオール（a1）が、さらにポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリカーボネートポリオールを含有するも

のである請求項1記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項5]

前記光重合開始剤(C)が、2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホリノフェニル)-2-ベンジル-1-ブタノン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、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サイド、ビス(η⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、O-アセチル-1-[6-(2-メチルベンゾイル)-9-エチル-9H-カルバゾール-3-イル]エタノンオキシムからなる群から選ばれる1種以上の光重合開始剤である請求項1記載の紫外線硬化性組成物。

[請求項6]

請求項1~5のいずれか1項記載の紫外線硬化性組成物にLEDランプを照射して得られた硬化塗膜を有することを特徴とする物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F299/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/33(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F299/06, C08G18/67, C08K5/07, C08K5/33, C08K5/53, C08L75/04, C09D5/02, C09D7/12, C09D175/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580(JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/171833 A1 (BASF SE), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; page 6, lines 17 to 22; page 13, lines 10 to 13; page 16, lines 30 to 36 & JP 2014-519544 A & EP 2721085 A & CN 103608375 A	1-3, 5, 6 4
Y	JP 2001-200025 A (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd.), 24 July 2001 (24.07.2001), claims (Family: none)	4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 25 August 2015 (25.08.15)		Date of mailing of the international search report 08 September 2015 (08.09.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-510617 A (UCB, S.A.), 21 April 2005 (21.04.2005), paragraph [0021] & US 2004/0242763 A1 & WO 2003/046095 A1 & EP 1451261 A1 & CA 2463971 A & KR 10-2004-0058352 A & AU 2002358087 A & MX PA04004975 A & TW 200408678 A	4
A	JP 57-165422 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 October 1982 (12.10.1982), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 11-35640 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 February 1999 (09.02.1999), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2011-26369 A (KSM Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
P,A	WO 2014/156423 A1 (DIC Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), entire text & TW 201446878 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F299/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/33(2006.01)i, C08K5/53(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F299/06, C08G18/67, C08K5/07, C08K5/33, C08K5/53, C08L75/04, C09D5/02, C09D7/12, C09D175/14		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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	WO 2012/171833 A1 (BASF SE) 2012.12.20, 特許請求の範囲, 第6	1-3, 5, 6
Y	頁第17行~第22行, 第13頁第10行~第13行, 第16頁第30行~第36行 & JP 2014-519544 A & EP 2721085 A & CN 103608375 A	4
Y	JP 2001-200025 A (日立化成ポリマー株式会社) 2001.07.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2005-510617 A (ユセベ ソシエテ アノニム) 2005.04.21, [0021] & US 2004/0242763 A1 & WO 2003/046095 A1 & EP 1451261	4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	25.08.2015	国際調査報告の発送日
		08.09.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	A1 & CA 2463971 A & KR 10-2004-0058352 A & AU 2002358087 A & MX PA04004975 A & TW 200408678 A	
A	JP 57-165422 A (旭化成工業株式会社) 1982.10.12, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-35640 A (昭和電工株式会社) 1999.02.09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-26369 A (ケーエスエム株式会社) 2011.02.10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2014/156423 A1 (D I C株式会社) 2014.10.02, 全文 & TW 201446878 A	1-6