

(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
2015年8月6日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/115293 A1

- (51) 国際特許分類:
E04F 15/10 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/051641
- (22) 国際出願日: 2015年1月22日(22.01.2015)
- (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 2014-014319 2014年1月29日(29.01.2014) 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: 川合 一成(KAWAI Kazunari); 〒1748520
東京都板橋区坂下三丁目3番5号 D I C
株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 草野 晋吾
(KUSANO Shingo); 〒1748520 東京都板橋区坂下三
丁目3番5号 D I C株式会社 東京工場
内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地
ワテラストワー 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: ACTINIC-RAY-CURABLE COMPOSITION FOR FLOOR MATERIAL

(54) 発明の名称: 床材用活性エネルギー線硬化性組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an actinic-ray-curable composition for floor materials which retains conventional physical performance and which, despite this, shows sufficient curability when irradiated with actinic rays by a UV-LED light source having a peak wavelength of 350-420 nm, to have durable physical properties. The actinic-ray-curable composition for floor materials comprises an actinic-ray-polymerizable compound (A) having an ethylenic double bond and an acylphosphine oxide photopolymerization initiator (B).

(57) 要約: 本発明の目的は、従来の物理的性能を維持しながら、350~420nmにピーク波長を有するUV-LED光源で活性エネルギー線を照射することにより、十分な硬化性を有し、堅牢な物理的特性を得るための床剤用活性エネルギー線硬化性組成物を提供することにある。エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物(A)と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤(B)を含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物。



WO 2015/115293 A1

明 細 書

発明の名称：床材用活性エネルギー線硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、床材用活性エネルギー線硬化性組成物とこれを用いた施工方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、建築物や車輛などの床仕上げ材としてポリ塩化ビニルなどの合成樹脂製床材が広く使用されている。この合成樹脂製床材靴を履いて歩行する際の靴底との摩擦による汚れ（ヒールマーク）が付きやすいなど、一般的に耐汚染性に劣る為、通常施工後にワックス処理などの防汚処理が施されるが、防汚性を維持する為に定期的に古いワックスを除去してから再度ワックス処理を行うといったメンテナンスを行わなければならない。それらメンテナンス作業はコストと時間がかかる上、廃液が大量に出るなどの環境面でのデメリットも多い。

[0003] ワックスなどの防汚処理が不要な床材として、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化する組成物を被覆した合成樹脂製床材が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。活性エネルギー線硬化性組成物は活性エネルギー線を照射することにより瞬時に架橋反応によって硬化する組成物であり、床材に被覆することにより優れた耐汚染性を付与することが可能である。

しかしながら、これら活性エネルギー線により硬化する組成物を被覆した合成樹脂製床材は耐汚染性には優れていても、活性エネルギー線源として高圧水銀ランプやメタルハライドランプ等の大電力が要求される装置で硬化させるためランニングコストが高価であった。

[0004] そこで新しい活性エネルギー線源として紫外線波長の活性エネルギー線を出力する発光ダイオード（以下UV-LEDと略記）が開発されてきた。UV-LEDは光源として低圧、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライ

ドランプ等の紫外線ランプ等の既存のUVランプ光源と比較して光源寿命が長く、省エネルギー性において大きく優れていることから、UV-LED光源の実用化は多岐にわたる業界各社から強く要望されるものである。

[0005] 一方、UV-LED光源の短所として、ランプ光源と比較して、活性エネルギー線硬化性組成物の皮膜乾燥性が大きく劣る点が挙げられ、本方式が広まらない障害と成っている。原因として、現在のところ、試験用にはより短波長のダイオードも存在するものの、実用のUV-LED光源は発光波長域が365～420nmに限られており、広域波長の紫外線を発する従来からのUVランプ光源と比較して紫外線エネルギーの総量が小さく、光重合開始剤から生成するラジカルの発生量が少ない為に、重合反応が酸素阻害の影響を受けやすいことが挙げられる。また、相対的に短波長領域の活性エネルギー線量が不足することから、UV-LED光源からの活性エネルギー線照射により得られた活性エネルギー線硬化性組成物は、一般に皮膜表面の硬化性が劣る傾向が確認されている。

[0006] また床剤用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化が劣る理由として、UV-LEDと好適に反応する光重合開始剤の多くが、反応時に黄変を呈する傾向を有しており、顔料を含む着色活性エネルギー線硬化性組成物では黄変の影響は大きな問題とはならないが、無色透明の床剤用活性エネルギー線硬化性組成物では塗膜の黄変が顕著に現れてしまう為、実用可能な範囲に黄変を抑える為には、光重合開始剤の種別、使用量が大幅に制限されてしまうことが挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平6-136668号公報

特許文献2：特開平6-256444号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、従来の物理的性能を維持しながら、350～420nmにピーク波長を有するUV-LED光源で活性エネルギー線を照射することにより、十分な硬化性を有し堅牢な物理的特性を得るための床剤用活性エネルギー線硬化性組成物を提供することにある。また前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物を使用した施工方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題の解決手段として、エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物と特定の光重合開始剤を組み合わせ採用することで、上記課題を達成できることを見出し、本発明に至った。

[0010] 即ち本発明は、エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（A）とアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）を含有することを特徴とする床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0011] また本発明は、更にチオキサントン系化合物（C）を含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0012] また本発明は、更に脂肪族アミン誘導体及び／又は安息香酸アミン誘導体から選ばれる3級アミン化合物（D）を含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0013] 更に本発明は、前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）、前記チオキサントン系化合物（C）、及び前記3級アミン化合物（D）の合計が、前記エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（A）全量に対し5～15重量％である床剤用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0014] 更に本発明は、前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）と、前記チオキサントン系化合物（C）及び3級アミン化合物（D）の含有量総計の重量比が1：1～15：1である床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0015] 更に本発明は、前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）が、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サ

ド及び／又はビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイドである床剤用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0016] 更に本発明は、可動式活性エネルギー線照射装置を用いて前記床材活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる施工方法をも提供する。

[0017] 更に本発明は、前記施工方法で得られた床材をも提供する。

[0018] 更に本発明は、前記施工方法で得られた床材を用いた床をも提供する。

発明の効果

[0019] 本発明により、３５０～４２０ｎｍにピーク波長を有するＵＶ－ＬＥＤ光源で活性エネルギー線を照射することにより、従来からのＵＶランプ光源による硬化の場合と同等の、十分な硬化性を有した床材用活性エネルギー線硬化性組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物では、エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（Ａ）を必須成分とする。具体例としては、下記のような活性エネルギー線重合性化合物を挙げることができる。

[0021] 「エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（Ａ）」

本発明で使用するエチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（Ａ）としては、通常活性エネルギー線硬化性組成物に使用される公知の（メタ）アクリルモノマーおよび／または（メタ）アクリルオリゴマーから任意に選んで用いることができる。なお本発明において「（メタ）アクリル」とはアクリルとメタクリルとを総称したものである。

（メタ）アクリルモノマーとしては、例えばアクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸又はそのエステル、例えばアルキル－、シクロアルキル－、ハロゲン化アルキル－、アルコキシアルキル－、ヒドロキシアルキル－、アミノアルキル－、アリル－、グリシジル－、ベンジル－、フェノキシ－（メタ）アクリレート、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート

など、（メタ）アクリルアミド又はその誘導体、例えばアルキル基やヒドロキシアルキル基でモノ置換又はジ置換された（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N, N' -アルキレンビス（メタ）アクリルアミドなど、アリル化合物、例えばアリルアルコール、アリルイソシアネート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0022] （メタ）アクリルモノマーの他の例としては、エチレングリコール単位を分子内にもつポリエチレングリコール（nは3以上であり、およそ14以下）ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性（nは3以上であり、およそ14以下）トリ（メタ）アクリレート、フェノールEO変性（nは3以上であり、およそ14以下）（メタ）アクリレートや、水酸基を分子内にもつ2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

これらの（メタ）アクリルモノマーは単独で用いてもよいし2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0023] また、硬化収縮が支障となる用途の場合には、例えばイソボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテノキシプロピル（メタ）アクリレートなど、ジエチレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、ポリオキシエチレン若しくはポリプロピレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルなど、ジシクロペンテニルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルモノフマレート又はジフマレートなど、3, 9-ビス（1, 1-ビスメチル-2-オキシエチル）-スピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ビス（1, 1-ビスメチル-2-オキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサス

ピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-オキシエチル) -スピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-オキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどのモノマー、ジアクリレート又はモノー、ジメタアクリレート、あるいはこれらのスピログリコールのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加重合体のモノー、ジアクリレート、又はモノー、ジメタアクリレート、あるいは前記モノ (メタ) アクリレートのメチルエーテル、1-アザビシクロ [2, 2, 2] -3-オクテニル (メタ) アクリレート、ビシクロ [2, 2, 1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボキシルモノアリルエステルなど、ジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリルモノマーを用いることができる。

これらの活性エネルギー線重合性化合物は単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0024] 組成物に特に好適な活性エネルギー線重合性化合物としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフエノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する (メタ) アクリレート、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビニルピロリドン、N-アクリロイルモルホリン、N-ビニルホルムアミド等の1官能モノマー、

[0025] 1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノ

ナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、オープンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジまたはトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキルリン酸（メタ）アクリレート等の多官能モノマーを挙げることができる。これらは2種類以上併用して用いることができる。

[0026] （（メタ）アクリルオリゴマー）

実施形態に係る床材用活性エネルギー線硬化性組成物に含有されるオリゴマーは、光の照射により架橋又は重合する化合物である。また、モノマーの重合体を主鎖とする化合物であるが、主鎖を構成するモノマーの数は限定されない。前記オリゴマーの分子量は、500～20,000の範囲であることが好ましい。

[0027] オリゴマーの官能基数は2～20であることが好ましく、4～20であることがより好ましく、6～20であるとさらに好ましい。オリゴマーが有する官能基とは光重合性官能基である。光重合性官能基とは、アクリロイル基などの炭素-炭素の二重結合などである。官能基数が多いと、硬化性オリゴ

マーの硬化感度が高まり、かつ硬化塗膜の硬度も高まる。一方で、官能基数が多すぎると、硬化塗膜の収縮が生じやすくなり、塗膜表面が歪みやすくなる。

[0028] オリゴマーのガラス転移温度 (T_g) は 40°C 以上であることが好ましく、 50°C 以上であるとより好ましく、 70°C 以上であると更に好ましい。ガラス転移温度 (T_g) の測定は示差走査熱量測定 (DSC)、熱機械分析 (TMA) 等で測定することができる。

[0029] オリゴマーの粘度は特に制限はないが、活性エネルギー線硬化性組成物取扱性および粘度への影響を考慮して、 25°C での粘度が、 $100\sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。

[0030] オリゴマーの主鎖は、ポリエポキシ、脂肪族ポリウレタン、芳香族ポリウレタン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアミン、ポリアクリレートなどでありうる。オリゴマーの主鎖に、前述の光重合性官能基が付加していることが好ましい。

[0031] オリゴマーの官能基は、オリゴマーの主鎖に以下の（光重合性）官能基含有化合物を反応させて導入することができる。（光重合性）官能基含有化合物の例には、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸及びマレイン酸等の不飽和カルボン酸やそれらの塩又はエステル、ウレタン、アミド及びその無水物、アクリロニトリル、スチレン、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、並びに不飽和ウレタンが挙げられる。その他にN-ビニル化合物を含んでいてもよい。N-ビニル化合物には、N-ビニルフォルムアミド、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、及びそれらの誘導体などが含まれる。

[0032] オリゴマーのガラス転移温度 (T_g) を高くするには、オリゴマーの主鎖に芳香環やアミド構造等を導入して、主鎖構造を剛直にしたり、オリゴマーの側鎖に大きな置換基を導入したりすればよい。

[0033] オリゴマーは、直鎖状オリゴマーであっても、分岐鎖状オリゴマーであっても、樹枝状オリゴマーであってもよいが、分岐鎖状オリゴマーまたは樹枝状オリゴマーであることが好ましい場合がある。分岐鎖状オリゴマーおよび樹枝状オリゴマーは、比較的 low 粘度であるため、床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度を上昇させにくいにも係わらず、硬化膜の硬度を高めることができる。樹枝状オリゴマーとは、1 分子中に複数の分岐鎖を有するオリゴマーを意味する。

[0034] 樹枝状オリゴマーの例には、デンドリマー、ハイパーブランチオリゴマー、スターオリゴマー及びグラフトオリゴマーなどが含まれる。デンドリマー、ハイパーブランチオリゴマー、スターオリゴマー及びグラフトオリゴマーは、公知の化合物でありうる。これらのなかでも、デンドリマー及びハイパーブランチオリゴマーであることが好ましく、ハイパーブランチオリゴマーがより好ましい。デンドリマーやハイパーブランチオリゴマーは、活性エネルギー線硬化性組成物の粘度をより上昇させにくい。

[0035] ハイパーブランチオリゴマーは、2 個以上のモノマーが繰り返し単位として結合したオリゴマーに複数の光重合性官能基が結合したオリゴマーをいう。ハイパーブランチオリゴマーには、一般に多数の光重合性官能基が含まれる。そのため、ハイパーブランチオリゴマーは、床材用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化速度を一層高めることができ、硬化膜の硬度も一層高めることができる。一分子のハイパーブランチオリゴマーが有する光重合性官能基の数は、6 以上であることが好ましい。

[0036] ハイパーブランチオリゴマーの例には、ポリエステル 6 官能アクリレート、ポリエステル 9 官能アクリレート、ポリエステル 16 官能アクリレートなどが含まれる。

[0037] オリゴマーの市販品の例には以下のものがある。

CN131B、CN292、CN2272、CN2303、CN2304、CN509、CN551、CN790、CN2400、CN2401、CN2402、CN9011、CN9026（以上サートマー社製）、EBE

CRYL600、EBECRYL605、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL1830、EBECRYL80、EBECRYL8210、EBECRYL8301(以上ダイセルサイテック)、Etercure6147、Etercure6172-1、Etercure6153-1、Etercure6175-3、Etercure6234、Etercure6237(以上Eternal Chemical co., LTD)

[0038] なかでも、ハイパーブランチオリゴマーの市販品の例には以下のものがある。

CN2300、CN2301、CN2302、CN2303(以上サートマー社製)、Etercure6361-100、Etercure6362-100(以上Eternal Chemical co., LTD)、V#1000、V#1020(以上、大阪有機化学工業社製)

[0039] 本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤としてアシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤(B)を含有することを必須とする。

[0040] [アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤(B)]

アシルフォスフィンオキサイド系重合開始剤としては、ビスー(2, 6-ジクロロベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビスー(2, 6-ジクロロベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルフォスフィンオキサイド、ビスー(2, 6-ジクロロベンゾイル)-4-プロピルフェニルフォスフィンオキサイド、ビスー(2, 6-ジクロロベンゾイル)-1-ナフチルフォスフィンオキサイド、ビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビスー(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ォスフィンオキサイド、ビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 5-ジメチルフェニルフォスフィンオキサイド、ビスー(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のビスアシルフォスフィンオキサイド類、2, 4, 6-トリメチ

ルベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシド、2, 6-ジメトキシベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシド、2, 6-ジクロロベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルーフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2-メチルベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシド、ピバロイルフェニルフォスフィン酸イソプロピルエステル等のモノアシルフォスフィンオキシド類等が挙げられ、特に、これらの中でも、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルージフェニルフォスフィンオキシド、及びビス-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシドは、紫外線発光ダイオードの発光波長領域に合致するUV吸収波長を有することで、好適な硬化性が得られ、且つ、硬化皮膜の黄変が少ない点でより好ましい。

[0041] 更に前記光重合開始剤に加えて、光増感剤を併用することで、より好適な硬化性を得ることが出来る。350~420nmのUV-LEDに反応し得る光増感剤としては、例えば、チオキサントン系化合物(C)が挙げられる。具体的には、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられ、黄変の発現性を考慮すると使用量は少量に限定されるが、併用することで皮膜硬化性を好適に向上させることが可能である。

[0042] またUV-LED発光波長領域に合致するUV吸収特性を有していないものであっても、上述したアミン変性アクリレート以外の3級アミン化合物(D)を水素供与体として併用することでも、好適な活性エネルギー線硬化を得ることが出来る。例えば、脂肪族アミン誘導体としてトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジブチルエタノールアミン等が、安息香酸誘導体のアミンとして2-ジメチルアミノエチル安息香酸、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチ

ル等が、アニリン誘導体のアミンとしてN，N－ジヒドロキシエチルアニリン、N，N－ジメチルアニリン、N，N－ジエチルアニリン、N，N－ジメチル－p－トルイジン等が挙げられる。

[0043] これら光増感剤の使用量は黄変への影響を考慮すると、チオキサントン系化合物（C）の場合、床材用活性エネルギー線硬化性組成物中の含有量は2．0質量％以下であり、3級アミン化合物（D）の場合、4質量％以下であることが好ましい。

[0044] 尚、前記したアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）、前記チオキサントン系化合物（C）、及び前記3級アミン化合物（D）の合計は、前記エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（A）全量に対し5～15重量％の範囲にあることが好ましい。5重量％未満の添加量では良好な硬化性を得ることが困難であり、また15重量％を超える添加量では開始剤量が過剰となり、溶解性が低下し組成物の流動性も低下する。

[0045] 更に、前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）と、前記チオキサントン系化合物（C）及び3級アミン化合物（D）の含有量総計の重量比が1：1～15：1の範囲にあることが好ましい。

[0046] その他、UV－LEDの発光波長に反応し得る光重合開始剤としては、例えば、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、オキシ－フェニル－アセチックアシッド2－〔2〔オキソ－2－フェニル－アセトキシ－エトキシ〕－エチルエステルとオキシ－フェニル－アセチックアシッド2－〔2－ヒドロキシ－エトキシ〕－エチルエステルの混合物、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル等が挙げられ、黄変の発現性はある程度あるものの、前記したアシルホスフィンオキサイド系重合開始剤（A）と併用することが可能である。

[0047] また硬化をより促進させるため紫外線ランプなどで更に活性エネルギー線を照射する場合は、必要に応じてUV－LEDの発光波長以外に吸収する光重合開始剤を加えても良い。

[0048] 具体的には、ベンゾインイソブチルエーテル、さらにこれら以外の分子開

裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、メチルベンゾイルホルマート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび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-オン等を併用しても良いし、さらに水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等も併用できる。

[0049] (フィラー)

本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物は有機粒子又は無機粒子を添加することにより、より耐擦り傷性に優れるものとすることができる。本発明で用いられる有機粒子としてはアクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコン、メラミン樹脂、スチレン樹脂などが挙げられ、無機粒子としては炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、酸化チタン、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられ、それらを単独あるいは併用して用いる事ができるが、好ましくはアルミナが用いられる。また上記の有機粒子及び無機粒子の平均粒径は10 μm 以下のものが好ましい。上記有機粒子及び無機粒子は粒子単体で添加してもよく、あるいは適切な分散媒にあらかじめ分散してから添加してもよい。

[0050] 上記有機粒子及び無機粒子の添加量は活性エネルギー線重合性化合物100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、より好ましくは1～5重量部である。

[0051] (着色剤)

床材用活性エネルギー線硬化性組成物には着色し意匠性を付与する事ができる。着色のためには公知慣用の着色剤として無機顔料及び有機顔料を用いる事ができる。本発明で使用する顔料としては、無機顔料あるいは有機顔料を使用することができる。

無機顔料としては、アルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸塩、微粉ケイ酸、合成珪酸塩、等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等の白色顔料として使用される無機顔料、酸化鉄、あるいはコンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

[0052] また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノロン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

[0053] 顔料の具体例としては、カーボンブラックとして、三菱化学社製のNo. 2300、No. 900、No. 960、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等が、コロンビア社製のRaven 5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等が、キャボット社製のRegal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch 800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、Special Black 6、同5、同4A、同4等が挙げられる。

[0054] イエロー色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、180、185、213等が挙げられる。

[0055] また、マゼンタ色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57:1、112、122、123、168、184、202、209、C. I. ピグメントヴァイオレット 19等が挙げられる。

[0056] また、シアン色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15:3、15:4、60、16、22が挙げられる。

[0057] また、ホワイト色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントホワイト 6、18、21などが目的に応じて使用できるが、隠ぺい力が高い酸化チタンが好適で具体的には、テイカ社製「チタニックス」R-301、403、405、600A、605、600E、603、805、806、701、800、808」「チタニックス」A-1、C、3、4、5」、石原産業社製「タイペーク」CR-50、50-2、57、80、90、93、95、953、97、60、60-2、63、67、58、58-2、85」「タイペーク」R-820、830、930、550、630、680、670、580、780、780-2、850、855」「タイペーク」A-100、220」「タイペーク」W10」「タイペーク」PF-740、744」「TTO-55 (A)、55 (B)、55 (C)、55 (D)、55 (S)、55 (N)、51 (A)、51 (C)」「TTO-S-1、2」「TTO-M-1、2」、デュポン社製「タイピュア」R-900、902、960、706、931」等が挙げられる。

[0058] (添加剤)

床材用活性エネルギー線硬化性組成物にはその他添加剤として、光増感剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、艶消し材など従来公知のものを添加することができる。また、機能性を付与する目的で抗菌剤、帯電防止剤などを必要に応じて適宜添加することができる。

[0059] 本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物には、保存安定性を高めるため、ハイドロキノン、メトキノン、ヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系光安定剤、ジ-tert-ブチルハイドロキノン、p-メトキシ

フェノール、ブチルヒドロキシトルエン、ニトロソアミン塩等の重合禁止剤を床材用活性エネルギー線硬化性組成物中に0.01～2質量%の範囲で添加しても良い。

[0060] また、フィラーや着色剤の分散安定性を高める目的で分散剤を使用してもよい。分散剤としては、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB821、PB822、PB881、PB817、ルーブリゾール社製のソルスパーズ24000GR、32000、33000、36000、39000、41000、71000、BASF社製のEFKA-7701、楠本化成社製のディスパロンDA-703-50、DA-705、DA-725等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また分散剤の使用量は、フィラーに対して10～80重量%の範囲が好ましく、特に20～60重量%の範囲が好ましい。使用量が10重量%未満の場合には分散安定性が不十分となる傾向にあり、80質量%を超える場合には床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度が高くなる傾向にあり、床材用活性エネルギー線硬化性組成物のレベリング性が低下する。

その他、被印刷基材に対する接着性の付与等を目的に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル等の非反応性樹脂等を配合することができる。

[0061] (床材用活性エネルギー線硬化性組成物の製造方法)

必要な活性エネルギー線重合性化合物を配合し、光重合開始剤と光重合禁止剤を攪拌混合しながら加熱することで、活性エネルギー線硬化型組成物を得ることができる。本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物とするには、さらに、床材用活性エネルギー線硬化性組成物として必要な、表面張力調整剤や滑剤等の添加剤を加えて攪拌することで、活性エネルギー線硬化性組成物を得ることができる。

[0062] (床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度)

本発明における床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度は、あまり高粘度では硬化後の仕上がりにスジ状感が発生するおそれがあるため、粘度と

しては50～1000 mPa・secが好ましく、100～400 mPa・secが最も好ましい。

[0063] (塗布方法)

床材用活性エネルギー線硬化性組成物の塗布方法はローラーや刷毛等を用いて塗布される。また前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物は、各種インキやコーティング用途としても使用することができる。コーティング方法としては、たとえばロールコーター、グラビアコーター、フレキシコーター、エアドクターコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、トランスファロールコーター、キスコーター、カーテンコーター、キャストコーター、スプレイコーター、ダイコーター、オフセット印刷機、スクリーン印刷機等の公知手段を適宜採用することができる。

[0064] (硬化)

前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物は、活性エネルギー線、好ましくは紫外線等の光照射をすることにより硬化反応を行う。紫外線等の光源としては、通常UV硬化性コーティング剤に使用する光源、例えばメタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等であれば問題なく硬化させることができる。例えばFusion System社製のHランプ、Dランプ、Vランプ等の市販されているものを用いて行うことができる。

[0065] 床材用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化には、近年UV-LEDや、紫外線発光半導体レーザ等の活性エネルギー線照射源により硬化または半硬化させたいという要求があり、例えば、前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物として使用する場合は、床に塗工する工程と、発光ダイオード(LED)を用いて波長ピークが365～420 nmの範囲にある活性エネルギー線を照射することにより前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させることで、床材を形成させることが可能である

[0066] (可動式活性エネルギー線照射装置)

本発明に用いる可動式活性エネルギー線照射装置としては、上記活性エネルギー線、好ましくは紫外線等を照射する光源が、2本以上の骨組みで支えられる本体と少なくとも床材に接触する車輪が接続されているフレームに固定されているものである。活性エネルギー線を照射する範囲より内側を床材に接触する車輪が通る構造となっており、活性エネルギー線により硬化した活性エネルギー線硬化型組成物の上を通るため車輪痕などの欠陥は生じない。

[0067] 本発明で用いる可動式活性エネルギー線照射装置の光源はUV-LEDを用いる。UV-LEDは高出力のものほど発熱しやすいため水冷式である事が望ましいが、可動式活性エネルギー線照射装置が小型である場合は空冷式のものである事が好ましい。

[0068] 可動式活性エネルギー線照射装置は、活性エネルギー線照射の際、硬化条件を満たすようにするための機構を備えている事が好ましい。そのためには移動速度を自動で制御できる機構、または移動速度が速すぎる場合、それを知らせるための機構を備えている事がより好ましい。

実施例

[0069] 以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、下記実施例に何ら制限されるものではない。なお、以下実施例中にある部とは、質量部を表す。

[0070] (実施例1：床材用活性エネルギー線硬化性組成物(1)の調整)

ASHLAND社製N-ビニルカプロラクタム「V-CAP/RC」6.4部、MIWON社製1,6-ヘキサジオールジアクリレート「MIRAMER M202」20.0部、SARTOMER社製ハイパーブランチポリエステルアクリレート「CN2303」22.7部、MIWON社製エチレンオキサイド3モル付加トリメチロールプロパントリアクリレート「MIRAMER M3130」15.5部、東亜合成社製 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート「アロニックス M-5300」11.1部、SARTOMER社製ウレタンオリゴマー「CN9026」24.3部

、BASF社製ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド「Irgacure 819」1.0部、BASF社製ジフェニル-2，4，6-トリメチルベンゾイルフォスフィンオキサイド「Lucirin TPO（Irgacure TPO）」8.0部、精工化学（株）社製p-メトキシフェノール「メトキノ」0.1部を添加し、60℃で30分加熱攪拌した後、Lubrizol社製ポリエチレン分散体「CC7610」1.0部、BYK-CHMIE社製レベリング剤「BYK-350」1.5部を添加し、十分に混合した。次いで100μmのフィルターを用いてろ過することにより床材用活性エネルギー線硬化性組成物（1）を得た。

[0071] 上記配合の床材用活性エネルギー線硬化性組成物（1）を東リ株式会社製コンポジションビニル床タイル「マチコV」の表面（歩行面）に40μmの厚さに塗布後、高圧水銀ランプをU-VIX社製UV-LEDであるFire Powerに置き換えたHIDUltraviolet，LLC社製可動式活性エネルギー線照射装置TIGERにて活性エネルギー線を照射（照射量500mJ/cm²）し、床材用活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させて床材を得た。

[0072] その他、表1に示す実施例2～7、表2に示す実施例8～11及び比較例1～3に関しても、実施例1と同様にして床材を得た。

[0073]

[表1]

(表1)		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
活性エネルギー線重合性化合物 (A)	MIRAMER M-202	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	V-Cap	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	CN2303	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7
	MIRAMER M3130	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
	アロニックス M-5300	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
	CN9026	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3
アシルホスフィンオキサイド系開始剤 (B)	Irgacure 819	1.0	0.5	2.0	1.0	1.0	0.5	0.5
	Lucirin TPO	8.0	4.5	13.0	8.0	8.0	4.5	12.0
(B) 以外の開始剤	Darocur MBF							
	Irgacure 184							
	Darocur1173							
	KIP100F							
チオキサントン系開始剤 (C)	Chemcure-JETX				0.5	0.5	2.0	0.7
3級アミン化合物 (D)	SB-PI704					0.5	3.0	0.1
重合抑制剤	メトキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
レベリング剤	BYK-350	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
滑 剤	CC7610	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
合 計		111.6	107.6	117.6	112.1	112.6	112.6	115.9

[0074]

[表2]

(表2)		実施例				比較例		
		8	9	10	11	1	2	3
活性エネルギー線重合性化合物 (A)	MIRAMER M-202	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	V-Cap	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	CN2303	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7	22.7
	MIRAMER M3130	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
	アロニックス M-5300	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
	CN9026	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3
アシルホスフィンオキサイド系開始剤 (B)	Irgacure 819	1.0	6.0		1.0			
	Lucirin TPO	3.0	10.0	5.0	2.0			
(B) 以外の開始剤	Darocur MBF					7.5		
	Irgacure 184					2.3		
	Darocur1173						9.8	
	KIP100F							9.8
チオキサントン系開始剤 (C)	Chemcure-JETX		2.0	0.3	2.0	0.5	0.5	0.5
3級アミン化合物 (D)	SB-P1704				2.0	0.5	0.5	0.5
重合抑制剤	メトキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
レベリング剤	BYK-350	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
滑 剤	CC7610	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
合 計		106.6	120.6	107.9	109.6	113.4	113.4	113.4

[0075] MIRAMER M-202…MIWON社製EO付加1, 6-ヘキサンジ

オールジアクリレート

V-Cap…ASHLAND社製N-ビニルカプロラクタム

CN2303…SARTOMER社製ハイパーブランチポリエステルアクリレート

MIRAMER M-3130…MIWON社製エチレンオキサイド3モル付加トリメチロールプロパントリアクリレート

アロニックス M-5300…東亜合成社製 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート

CN9026...SARTOMER社製ウレタンオリゴマー

Irgacure819...BASF社製アシルフォスフィン系光重合禁止剤
ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシ
ド

LucirinTPO...BASF社製アシルフォスフィン系光重合禁止剤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シド

Irgacure184...BASF社製光重合禁止剤1-ヒドロキシ-シクロヘ
キシル-フェニル-ケトン

DAROCUR MBF...BASF社製光重合禁止剤メチルベンゾイルホル
マート

DAROCUR 1173...BASF社製光重合禁止剤2-ヒドロキシ-2
-メチルプロピオフェノン

KIP100F...Lamberti社製オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチ
ル-1-(4-(メチルビニル)フェニル)プロパンオン)

Chemcure-JETX...CHEMBRIDGE INTERNATIONAL
CORP.社製光重合開始剤2,4-ジエチルチオキサントン

SB-P1704...Shuang-Bang Industrial Co
rp.社製光重合開始剤4-ジメチルアミノ安息香酸エチル

メトキノン...精工化学(株)社製重合禁止剤p-メトキシフェノール

BYK-350...BYK-CHMIE社製アクリル系レベリング剤

CC7610...Lubrizol社製ポリエチレン分散体

[0076] (評価方法)

前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物の実施例1~11比較例1~3
の評価方法を示す。

[0077] [可動式UV-LED硬化性]

活性エネルギー線光源をU-V I X社製UV-LEDであるFirePower
rに置き換えた可動式活性エネルギー線照射装置TIGERを用いて硬化さ
せた場合の硬化性を可動式UV-LED硬化性とし以下の評価基準で硬化性

を評価した。

○…塗膜表面にタック性なし

△…塗膜表面に若干のタック性あり

×…未硬化

[0078] [活性エネルギー線（UV-LED）硬化性]

実施例または比較例の床材用活性エネルギー線硬化性組成物を、硬質塩ビ板（三菱樹脂（株）製：ヒシプレート303GE）に対し、前述の印刷方法にて6 μ mの膜厚で塗布し、次いでステージ移動装置を備えた浜松ホトニクス（株）社製のLED照射装置（発光波長：385nm、ピーク強度：500mW/cm²）にて、1回の照射エネルギー量が50mJ/cm²となるように照射し、タックフリーになるまでの照射エネルギー量の積算値を測定した。

尚、床材用活性エネルギー線硬化性組成物の感度は、実用的な硬化条件に対応する為に、500mJ/cm²迄の積算光量で硬化する感度が好ましい。

[0079] [光重合開始剤溶解性]

作成した床材用活性エネルギー線硬化性組成物をエスベック社製環境試験機SH-221内（5℃）にて1週間保管し、その後組成物約1グラムを金属グラインドゲージ（溝深さ0～25ミクロン）上に載せ、金属スクレーパーでゲージ上の組成物をかき取り、組成物中の光重合開始剤の溶解性低下に伴う析出の状態を目視で確認し、次の3段階で評価した。光重合開始剤が析出し結晶化した場合、グラインドゲージ上に開始剤結晶由来のスジが新たに発生する。本評価項目において析出が顕著に発生する組成では、冬場等、低温環境下においては十分な製品性能を発揮することが出来ない。

○：析出は見られない。

△：ごく僅かに析出が確認できる。

×：析出が確認できる。

[0080] 評価結果を表3、表4に示す。

[0081]

[表3]

評価項目（表3）	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
可動式UV-LED 硬化性	○	△	○	○	○	△	○
UV-LED硬化性 (mJ/cm ²)	300	600	200	150	100	500	150
開始剤溶解性	○	○	○	○	○	○	○

[0082] [表4]

評価項目（表4）	実施例				比較例		
	8	9	10	11	1	2	3
可動式UV-LED 硬化性	△	○	△	△	×	×	×
UV-LED硬化性 (mJ/cm ²)	800	100	600	800	2000	2000	2000
開始剤溶解性	○	△	○	○	○	○	○

[0083] この結果、実施例で得た前記床材活性エネルギー線硬化性組成物は、UV-LED光源を有する可動式の硬化装置が用いても十分な硬化性が得られる床材用活性エネルギー線硬化性組成物とその組成物を硬化させる施工方法を得る事ができた。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（A）とアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）を含有することを特徴とする床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項2] 更にチオキサントン系化合物（C）を含有する請求項1記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項3] 更に脂肪族アミン誘導体及び／又は安息香酸アミン誘導体から選ばれる3級アミン化合物（D）を含有する請求項1又は2に記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項4] 前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）、前記チオキサントン系化合物（C）、及び前記3級アミン化合物（D）の合計が、前記エチレン性二重結合を有する活性エネルギー線重合性化合物（A）全量に対し5～15重量％である請求項1～3何れか1つに記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項5] 前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）と、前記チオキサントン系化合物（C）及び3級アミン化合物（D）の含有量総計の重量比が1：1～15：1である請求項1～4何れか1つに記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項6] 前記アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（B）が、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サイド及び／又はビス（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である請求項1～5何れか1つに記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項7] 可動式活性エネルギー線照射装置を用いて請求項1～6の何れかに記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる施工方法。
- [請求項8] 請求項7記載の施工方法で得られた床材。
- [請求項9] 請求項8記載の床材を用いた床。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/051641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

E04F15/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(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)

E04F15/10, C08F2/50, C09D4/00, C09D5/00, C09D7/12

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-150464 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraphs [0001], [0006], [0008] (Family: none)	1-6 2-5, 7-9
X Y	JP 2011-256331 A (DIC Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), paragraphs [0016] to [0023], [0044] (Family: none)	1-6 2-5, 7-9
X Y	JP 2012-241116 A (DNP Fine Chemicals Co., Ltd.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims 1, 3, 5; paragraphs [0015] to [0017] (Family: none)	1-6 2-5, 7-9

☒ 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
02 April 2015 (02.04.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

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/JP2015/051641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-057185 A (Sanyu Rec Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraphs [0006], [0021] to [0024], [0038] (Family: none)	1, 6-9 2-5, 7-9
X Y	JP 2003-113668 A (Kabushiki Kaisha Wado), 18 April 2003 (18.04.2003), paragraphs [0019], [0020], [0027] (Family: none)	1, 7-9 7-9
A	JP 2008-265236 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0026], [0032] (Family: none)	7-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. E04F15/10(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D7/12(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（I P C））

Int.Cl. E04F15/10, C08F2/50, C09D4/00, C09D5/00, C09D7/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 Y	JP 2010-150464 A（東洋インキ製造株式会社）2010.07.08, 段落 [0 0 0 1]、[0 0 0 6]、[0 0 0 8]（ファミリーなし）	1-6 2-5, 7-9
X Y	JP 2011-256331 A（D I C株式会社）2011.12.22, 段落 [0 0 1 6] - [0 0 2 3]、[0 0 4 4]（ファミリーなし）	1-6 2-5, 7-9
X Y	JP 2012-241116 A（株式会社DNPファインケミカル）2012.12.10, 請求項1、3、5、段落 [0 0 1 5] - [0 0 1 7]（ファミリーなし）	1-6 2-5, 7-9

☒ 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

0 2 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

西村 隆

2 E

3 9 2 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 4 5

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
X Y	JP 2013-057185 A (サンユレック株式会社) 2013. 03. 28, 段落 [0 0 6]、[0 0 2 1] – [0 0 2 4]、[0 0 3 8] (ファミリーなし)	1, 6-9 2-5, 7-9
X Y	JP 2003-113668 A (株式会社ワード) 2003. 04. 18, 段落 [0 0 1 9]、[0 0 2 0]、[0 0 2 7] (ファミリーなし)	1, 7-9 7-9
A	JP 2008-265236 A (松下電工株式会社) 2008. 11. 06, 段落 [0 0 2 6]、[0 0 3 2] (ファミリーなし)	7-9