

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520242

(P2015-520242A)

(43) 公表日 平成27年7月16日 (2015.7.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 8/81 (2006.01)	A 6 1 K 8/81	4 C 0 8 3
A 6 1 K 8/84 (2006.01)	A 6 1 K 8/84	
A 6 1 Q 3/02 (2006.01)	A 6 1 Q 3/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2015-518607 (P2015-518607)	(71) 出願人	507193799
(86) (22) 出願日	平成25年6月21日 (2013.6.21)		マイコーン デンタル サプライ カンパ
(85) 翻訳文提出日	平成27年2月23日 (2015.2.23)		ニー インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/047032		アメリカ合衆国 08002 ニュージャ
(87) 国際公開番号	W02013/192515		ージー州 チェリー ヒル ハリウッド
(87) 国際公開日	平成25年12月27日 (2013.12.27)		アヴェニュー 6 1 6
(31) 優先権主張番号	61/662, 988	(74) 代理人	100108833
(32) 優先日	平成24年6月22日 (2012.6.22)		弁理士 早川 裕司
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100162156
(31) 優先権主張番号	61/696, 931		弁理士 村雨 圭介
(32) 優先日	平成24年9月5日 (2012.9.5)	(72) 発明者	ジョージ レイン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、メリーランド州 2 1 9
(31) 優先権主張番号	61/807, 075		2 1、エルクトン、パーク レーン 1 4
(32) 優先日	平成25年4月1日 (2013.4.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー線硬化性で安定なネイルゲル組成物、ならびに製造方法および使用方法

(57) 【要約】

以下の (a) ~ (c) を含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物であって： (a) 1 つ以上の下記 i ~ i i i : i ビニル変性ウレタン； i i ビニル含有ポリエステル；および i i i ヒドロキシル基を含有しないエステルを含む化合物； (b) 少なくとも一つのヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒；ならびに (c) 光開始剤； 1 0 p p m 未満のスズを含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物；ならびに、指または足指の爪に当該組成物を塗布し、紫外線照射下でそれを硬化させる方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

以下の (a) ~ (c) を含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物であって：

(a) 下記の i ~ i i i からなる群から選択される 1 つ以上のエステル：

i ビニル変性ウレタン；

i i ビニル含有ポリエステル；および

i i i ヒドロキシル基を含有しないエステルを含む化合物；

(b) 少なくとも 1 つのヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒；ならびに

(c) 光開始剤；

10 p p m 未満のスズを含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物。

10

【請求項 2】

5 p p m 未満のスズを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

1 p p m 未満のスズを含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

ビニル変性ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、またはポリエステルとポリエーテルウレタンとの組み合わせを含む、請求項 1 に記載のエネルギー線硬化性ゲル組成物。

【請求項 5】

20

前記ビニル変性ウレタンは、(メタ)アクリレート単位を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記ビニル変性ウレタンは、少なくとも 1 つのヒドロキシル含有ポリエステルおよび / またはポリエーテル、および、任意に少なくとも 1 種の (メタ)アクリル酸エステルを、スズ以外の触媒存在下で、少なくとも 1 種のポリイソシアネートと反応させることによって作製される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記ビニル変性ウレタンは、触媒の非存在下で、少なくとも 1 つのヒドロキシル含有ポリエステル、および少なくとも 1 つのポリイソシアネートを反応させることによって作製される、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 8】

前記ビニル変性ウレタンは、ビスマス、亜鉛、ハフニウム、ジルコニウム、銅、鉄、クロム、アルミニウム、セリウム、チタン、マンガン、ニッケル、コバルト、亜鉛およびカリウムからなる群から選択される陰イオンの塩もしくは錯体から選択される触媒、またはアミン触媒の存在下で作製される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

エポキシウレタンであるビニル変性ウレタンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記ビニル変性ウレタンは、ヒドロキシル含有モノマーとイソシアネートとの反応によって作製される、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 11】

前記ビニル変性ウレタンは、ウレタンジメタクリレート、ビスヒドロキシエチルメタクリレート - イソホロンジウレタン、およびビスヒドロキシエチルアクリレート - イソホロンジウレタンからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

天然または人工の、指の爪および足の爪のコーティングに適した、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

5 ~ 2500 ポアズの初期粘度を有する請求項 1 に記載の組成物。

50

【請求項 14】

初期粘度が 250 ~ 2500 ポアズであり、ビルダーゲルとしての使用に適した請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

初期粘度が 5 ~ 25 ポアズであり、トップコートネイルゲルとしての使用に適した請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 16】

初期粘度が 10 ~ 40 ポアズであり、顔料含有研磨ゲルとしての使用に適した請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 17】

貯蔵 1 年以内に粘度の 15 % 以上が失われないことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 18】

貯蔵 1 年以内に粘度の 10 % 以上が失われないことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 19】

貯蔵 1 年以内に粘度の 5 % 以上が失われないことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記ヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒は、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート (HEMA)、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、ソルビトール (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリレートおよびトリ (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 (HPMA)、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (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、カプロラクトン (メタ) アクリレート、ポリカプロラクトン (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシド (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、炭水化物系 (メタ) アクリルモノマー、ヒドロキシルアルキル (メタ) アクリルアミド、および n - メチロールアクリルアミドからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 21】

酢酸ブチル、酢酸エチル、イソプロパノール、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、キシレン、酢酸プロピル、ブタノール、ジアセトンアルコール、プロピレングリコール、およびブチルカルビトールからなる群から選択される溶媒を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 22】

前記ヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒は、(メタ) アクリレートモノマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 23】

前記ヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒は、ヒドロキシル含有モノマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 24】

前記ヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒は、ヒドロキシル含有モノマーであり、前記ビニル変性ウレタンは、イソシアネートとヒドロキシル変性モノマーとを反応させることによって作製される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 25】

セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ニトロセルロース、ポリエステル樹脂、疎水変性セルロース、酸性基を含むポリマー、脂肪族溶媒、

10

20

30

40

50

芳香族溶媒、商業用マニキュア、およびマニキュア濃縮物からなる群から選択される添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 26】

5 ~ 80 重量 % の (a)、20 ~ 80 重量 % の (b) および 0 . 1 ~ 10 重量 % の (c) を含有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 27】

請求項 1 に記載の組成物を、指または足指の爪に塗布し、紫外線照射下で硬化させることを含む、ヒトの指の爪または足指の爪をコーティングする方法。

【請求項 28】

初期粘度が 250 ~ 2500 ポアズであり、ビルダーゲルとしての使用に適した請求項 1 に記載の組成物を、ヒトの指の爪または足指の爪に塗布することを含む、人工爪を作製する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、天然の指の爪および足指の爪、人工の指の爪および足指の爪、ならびに人工爪のエクステンションの美容装飾品に有用なエネルギー線硬化性ゲルの技術に関する。

【背景技術】

【0002】

[関連出願の相互参照]

20

2012 年 6 月 22 日に出願された米国特許仮出願番号第 61 / 662 , 988 号、2012 年 9 月 5 日に提出された米国特許仮出願番号第 61 / 696 , 931 号、および 2013 年 4 月 1 日に提出された米国特許仮出願番号第 61 / 807 , 075 号の利益を主張する。

【0003】

多くの場合、このようなエネルギー線硬化性ゲルは、しばしばヒドロキシル含有モノマーおよびビニル変性ウレタンを含み、当該ビニル変性ウレタンは、ジブチル錫ジラウレート (DBTL) などのスズ触媒の存在下で、ポリエステル、ポリエーテルおよび / またはヒドロキシル含有不飽和モノマーといったヒドロキシ化合物と、イソシアネートとを反応させることで作製される。多価ポリエステル、ポリエーテル、ジイソシアネート、およびヒドロキシル含有アクリルまたはメタクリルモノマーの反応生成物は、最も一般的に使用されているポリエステルウレタンである。ポリエーテル系ポリウレタンは、多価ポリエーテル、ジイソシアネート、およびヒドロキシル含有アクリルまたはメタクリルモノマーを反応させることによって作製することができる。ウレタンに加え、ビニルポリエステルおよびポリエーテルもまた、ヒドロキシル含有ポリエーテル、ポリオール、ポリ酸またはポリエステルと、酸含有またはエステル含有モノマーとの直接反応により製造することができる。この反応は、しばしば同様に DBTL により触媒される。エネルギー線硬化性ゲルは、無色または着色されたものであり、通常、プロのネイルの技術者によって塗布され、手や足の指を化学線にかざすことにより、硬化する。このようなエネルギー線硬化性ゲルは、天然の指の爪または足指の爪に直接塗布され、あるいは指の爪に接着されたエクステンションの爪に塗布することができる。一部の例では、人工爪は、硬化された後に、従来のマニキュア液で被覆される。

30

40

【0004】

このようなエネルギー線硬化性ゲル組成物は、徐々に不安定になることが知られている。この組成物の不安定性は、望ましくない粘度の減少をもたらす。また、エステル含有モノマーおよびその他のエステル含有成分の分解も観察される。

【0005】

本発明の目的は、エネルギー線硬化性ネイルゲル組成物の安定性を改善することである。

【0006】

50

もう1つの本発明の目的は、エチレン性不飽和ヒドロキシル変性モノマーまたはオリゴマー、ならびに、ビニル変性ポリエステル、ポリエーテルおよび/またはビニル変性ウレタンを含むエネルギー線硬化性ネイルゲル組成物の安定性を改善することである。

【発明の概要】

【0007】

この目的と、次の記述から明らかとなるその他のものは、本発明によって達成され、本発明は、一側面において、(a) 1つ以上の下記のもの：ビニル変性ウレタン；ビニル含有ポリエステル；および/またはヒドロキシル基を含まないエステル官能基を含む化合物；(b) 少なくとも1つのヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒、ならびに(c) 光開始剤を含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物であって、10 p p m未満のスズ、好ましくは5 p p m未満のスズ、最も好ましくは1 p p m未満のスズを含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物を含む。当該組成物の成分は、好ましくは、触媒の非存在下およびスズ以外の触媒の存在下のいずれかで作製される。

10

【0008】

本発明の別の側面によると、エネルギー線硬化性ゲル組成物は、アルコール、ポリオール、ポリ酸、無水物、ポリエーテルまたはポリエステルと、アクリル酸またはメタクリルモノマーといった酸-、無水-、またはエステル-含有モノマーとの反応により作製されるビニル含有エステルを含み、当該ビニル含有エステルは、スズの非存在下で作製され、または、一部の例では、スズの存在下で作製された後、スズの除去または低減工程に供されたものである。

20

【0009】

いくつかの実施形態では、エネルギー線硬化性ネイルゲル含有組成物は、5 ~ 80重量%のウレタンおよび/またはエステル、2 ~ 80重量%のヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒、および0.1 ~ 10重量%の光開始剤を含む。その他の成分によって、100重量%とすることができる。

【0010】

本発明の別の側面によると、スズの非存在下で作製されたオリゴマーの混合物が使用される。これらのオリゴマーは、ポリエーテルウレタンおよび/またはポリエステルウレタンを含んでもよい。

30

【0011】

いくつかの実施形態では、スズの非存在下で作製されたポリエーテルウレタンを、ポリエステルウレタンの非存在下で使用する事ができる。

【0012】

いくつかの実施形態では、脂肪族または芳香族ウレタンを使用してもよい。

【0013】

いくつかの実施形態では、ウレタンは、スズの非存在下における、ポリエステルおよび/またはポリエーテルを含有するイソシアネート末端プレポリマーの反応、または、ポリエステルもしくはポリエーテル基を含有しないイソシアネートとヒドロキシル含有(メタ)アクリレートモノマーとの反応によって作製される。

40

【0014】

スズは、そのような組成物における時間の経過に伴う不安定性および粘度の損失の原因の一部となることが判っており、従って、エネルギー線硬化性ネイルコーティングゲル組成物における従来のスズ触媒の最小化または排除が重要である。

【0015】

スズ触媒が、ポリエーテル系ポリウレタンまたは脂肪族もしくは芳香族ウレタンを含むエネルギー線硬化性ゲル組成物において、ポリエステル系ポリウレタンの安定性に対して特に有害であると同時に、スズは、エステル官能基を含む、ヒドロキシル含有モノマー、他のモノマーまたは添加剤の望ましくない分解を引き起こす。

【0016】

ヒドロキシ含有モノマーを含むエネルギー線硬化性ネイルゲル組成物の実施態様におい

50

て、そのような実施形態の組成物は、モノマーおよびオリゴマーのエチレン性不飽和を通じて共重合によって硬化されるため、モノマーおよびウレタンは、おのおのエチレン性不飽和となる。ウレタンのエチレン性不飽和は、好ましくは(メタ)アクリレート単位のビニル基により提供される。ヒドロキシ変性モノマーまたはオリゴマーのエチレン性不飽和は、好ましくは(メタ)アクリレート単位により提供され、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好適である。

【0017】

ビニル変性ウレタンは、好ましくは、ビスマス、亜鉛、ハフニウム、ジルコニウム、銅、鉄、クロム、アルミニウム、セリウム、チタン、マンガン、ニッケル、カリウムおよびコバルトからなる群の塩または錯体から選択される触媒の存在下で、ヒドロキシル含有ポリエステル、ポリエーテルおよび/またはヒドロキシル含有(メタ)アクリレートモノマーと、イソシアネートとの反応により作製される。アミン触媒を使用することも可能である。このような触媒の例は、金属系触媒を含み、当該金属系触媒としては、例えば、ビスマス、亜鉛、セリウム、コバルト、カリウムおよび鉛のカルボン酸錯体および塩であって、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、酢酸、ナフタン酸、n-オクタン酸、酪酸、ピバル酸および他のカルボン酸との錯体を含むもの、ならびに、ジルコニウム、チタン、亜鉛、マンガン、ニッケル、鉄、銅、およびクロムのジオン系錯体であって、2,4-ペンタンジオン、6-メチル-2,4-ヘプタジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、アセト酢酸エチル、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン、トリアセチルメタンおよびその他のベータカルボニルジケトンとの錯体を含むものが挙げられる。アミン系触媒が使用される場合、例えば、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタンといった、任意の第三級アミンから選択することができる。アミン系触媒の他の例は、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ベンジルジメチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビスアミノエチルエーテル、1,3-プロパンジアミン、N'-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-N,N-ジメチル-N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリン、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、1,3,5-トリス(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-ヘキサヒドロ-s-トリアジンダブコ(ハンツマンコーポレーションから入手可能)、ならびに、1,8-ジアザビスクロウンデク-7-エンといったAir Products、およびDABCO(登録商標)との名称で販売されるその他のものである。触媒の混合物も使用が可能である。

10

20

30

【0018】

ウレタンは、1つ以上のエステル基を含んでもよい。

【0019】

ビスマス、亜鉛、およびアミン系触媒が好ましく、ビスマス系触媒が最も好ましい。

【0020】

いくつかの実施形態において、ビニル変性ウレタンは、触媒の非存在下で、ヒドロキシル含有モノマー、ポリエステルおよび/またはポリエーテルと、イソシアネートとの反応により作製される。

40

【0021】

本発明に有用なヒドロキシル含有ポリエステルは、縮合重合、開環重合、無水物との反応およびその他の方法といった、当技術分野で公知の従来の方法によって作製することが可能である。好ましくは、ヒドロキシ含有ポリエステルはスズ触媒の非存在下で作製される。

【0022】

ビニル含有ポリエステルは、(A)ジオール、ポリオール、ポリエーテルポリオールと、(B)ビニル基を有する、二塩基酸-、無水物-、ポリ酸-、および/または、酸-、無水物-、またはエステル-含有モノマーとの反応により作製することができ、(A)と(B)との比は、所望の分子量となるように調整される。他のビニル含有ポリエステルは

50

、例えばカプロラク톤の開環重合により作製することができる。好ましくは、ビニル含有ポリエステルは、スズ触媒の非存在下で作製される。

【0023】

ポリエーテルポリオール为例として、ヒドロキシル含有ポリエーテルが挙げられる。いくつかの実施形態において、ポリエーテルはエポキシドの開環反応により作られる。

【0024】

ポリエーテルを含有するビニル含有エステルは、ヒドロキシル含有ポリエーテルと、酸 - 、無水物 - 、またはエステル含有モノマー、ビニル含有無水物との反応という既知の方法、またその他の当該分野で既知の方法により作製することができる。ポリエーテルを含有するビニル含有エステルは、1つ以上のエステル基を含んでもよい。

10

【0025】

他のヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーおよび溶媒の例としては、ポリマー中にヒドロキシル含有モノマーを組み込むことにより作られるポリアクリレートが挙げられる。ヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒は、エステルと反応する際に副作用を起こし、分解することが知られている。

【0026】

本発明に有用なイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、ポリマーメチレンジフェニルジイソシアネート、テトラメチルシリレンジイソシアネート、トリイソシアヌレート、イソシアナトエチルメタクリレート、イソホロンジイソシアネート三量体、ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートピウレット、ヘキサメチレンジイソシアネートウレトジオンなどが挙げられる。ポリエステル、ポリエーテルまたは他のヒドロキシル変性材料から作製されたイソシアネート基末端プレポリマーも使用することができる。イソシアネート基を含有する材料の混合物を使用してもよい。

20

【0027】

天然または人工の指の爪のコーティングに適したエネルギー線硬化性ゲル組成物の実施形態では、ゲルは5~2500ポアズの初期粘度を有することが好ましい。ビルダーゲルとしての使用に適した実施形態では、初期粘度は、約250~2500ポアズであることが好ましい。トップコートネイルゲルとしての使用に適した実施形態では、初期粘度は、約5~25ポアズであることが好ましい。顔料含有研磨ゲルとしての使用に適した組成物実施形態では、初期粘度は、約10~40ポアズであることが好ましい。一般に、これらの粘度差は、ポリウレタンまたはオリゴマーとヒドロキシル含有モノマーと他のモノマーとの比率を変化させることによって得られる。あるいは、これらの粘度の差はチキソトロピー添加剤の使用によって得ることも可能である。

30

【0028】

ゲル組成物の貯蔵安定性は、貯蔵1年間以上で、初期粘度の少なくとも85%が維持される結果をもたらす、より好ましくは、組成物は、1年以上にわたってその初期粘度の10%以上は失われない。最も好ましくは、組成物は、1年間以上で初期粘度の5%以下を失うことはない。チキソトロピー添加剤を初期粘度の調整のために使用した場合、貯蔵上の粘度の損失は、塗布される条件におけるせん断速度に対応した、高せん断速度で測定される。従って、貯蔵において2秒⁻¹から少なくとも70秒⁻¹の全剪断レジームにわたる粘度の安定性を維持することが要求される。

40

【0029】

ゲル組成物の改善された安定性はまた、エステル含有モノマーの分解濃度の低下、および架橋剤といった副生成物の形成濃度の低下といった結果をもたらすことがある。例えば、ヒドロキシエチルメタクリレートの分解は、最終硬化物の性質のバランスに悪影響を及ぼし得る望ましくない副生成物であるエチレングリコールジメタクリレートの形成をもたらす。一年にわたって分解されるエステル含有モノマーは、好ましくは10%未満であり

50

、より好ましくは 5 % 未満であり、最も好ましくは 1 % 未満である。

【 0 0 3 0 】

ヒドロキシル含有モノマーの例としては、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、ソルビトール (メタ) アクリレート、ジ (メタ) アクリレートおよびトリ (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、テトラエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、およびジプロピレングリコールモノアクリレート、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ペンタメタクリレート、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トリメタクリレート、カプロラクトン (メタ) アクリレート、ポリカプロラクトン (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシドモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレンオキシド (メタ) アクリレート、ジトリメジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、炭水化物系 (メタ) アクリルモノマー、および、n - メチロールアクリルアミドなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリルアミドが挙げられる。最も好ましいヒドロキシル含有モノマーは、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) およびヒドロキシプロピルメタクリレート (HPMA) である。二つ以上のヒドロキシル含有モノマーの混合物を使用することが可能である。ヒドロキシル変性モノマーは、

10

20

【 0 0 3 1 】

ヒドロキシ変性ポリウレタン、ポリエステルおよび / またはポリエーテルオリゴマーを使用することも可能である。

【 0 0 3 2 】

組成物は、ヒドロキシル含有溶剤、エステル含有溶剤、および / またはヒドロキシルやエステルを含まない溶剤を含みうる。そのような典型的な溶媒は、酢酸ブチルおよび酢酸エチルである。このような溶媒の他の例としては、イソプロパノール、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、キシレン、酢酸プロピル、ブタノール、およびジアセトンアルコール、プロピレングリコール、ならびにブチルカルビトールが挙げられる。

30

【 0 0 3 3 】

組成物は、例えば、市販のマニキュア液中に見つけることができる典型的な成分などを含むことができ、例えば、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、ニトロセルロースといったセルロースおよびその誘導体、および / またはポリエステル樹脂、ポリマー含有酸性基、脂肪族溶媒、芳香族溶媒、商業マニキュア、マニキュア濃縮物などを含むことができる。

【 0 0 3 4 】

組成物は、人間の指の爪または足指の爪にコーティングとして適用することができ、または、人工爪に適用することができる。エネルギー線硬化工程は、ネイルコーティング産業において既知の、任意の従来の紫外線 (UV) 硬化装置および硬化条件を用いて行うことができる。ビニル変性ウレタンを作製するための従来既知ではない触媒、すなわちスズ以外の触媒の使用は、UV 硬化速度または条件に著しい影響を与えない。

40

【 発明の詳細な説明 】

【 0 0 3 5 】

本発明は、一側面において、(a) 1 つ以上の下記のもの : ビニル変性ウレタン、ビニル含有ポリエステル、および / またはヒドロキシル基を含まないエステル官能基を含む化合物 ; (b) 少なくとも 1 つのヒドロキシル含有モノマー、オリゴマーまたは溶媒 ; ならびに、(c) 光開始剤をエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物であって、10 ppm 未満のスズを含む、好ましくは 5 ppm 未満のスズを含む、最も好ましくは 1 ppm 未満のスズを含むエネルギー線硬化性ゲルネイルコーティング組成物を含むエネルギー

50

ー線硬化性ゲル組成物を含む。当該組成物の成分は、好ましくは、触媒非存在下およびスズ以外の触媒の存在下のいずれかで作製される。

【0036】

スズは、時間の経過に伴うエネルギー線硬化性ネイルコーティングゲル組成物の安定性および粘度の損失の原因の一部となることが判っている。そのような組成物は、使用される前に、しばしば数ヶ月間貯蔵される。従って、スズを含まず、および低濃度のスズを含むゲル組成物は、従来の触媒されたオリゴマーと比較して、粘度の保持力および安定性が改善されている。

【0037】

いくつかの実施形態において、ビニル変性ウレタンは、少なくとも1つ、好ましくは2つ以上のアクリロイル基、またはメタクリロイル基およびウレタン基を有することができる。例として、脂肪族、芳香族、ポリエステルおよびポリエーテルポリオール、ならびに、(メタ)アクリレート末端基によって封鎖された脂肪族、芳香族、ポリエステルおよびポリエーテルジイソシアネートに基づくウレタン、さらには、脂肪族、芳香族イソシアネートと、ヒドロキシル含有(メタ)アクリルモノマーまたはオリゴマーとの反応から得られるウレタン(メタ)アクリレートが挙げられる。本発明に有用なエポキシ系ウレタン(メタ)アクリレートは、少なくとも1つ、好ましくは2つ以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基およびウレタン基を有する。その例としては、ウレタン(メタ)アクリレート末端基で封鎖された脂肪族または芳香族エポキシプレポリマーに基づくエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。脂肪族または芳香族ウレタンスペーサーは、必要に応じて、エポキシと(メタ)アクリレート末端基(複数可)との間に挿入することができる。本発明に有用な(メタ)アクリル化ポリエステルオリゴマーは、少なくとも1つ、好ましくは2つ以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基およびポリエステルコアを有する。本発明に有用な(メタ)アクリルアクリレートオリゴマーは、少なくとも2つ以上のアクリロイル基またはメタクリロイル基およびポリアクリルコアを有する。これらの材料は、当技術分野で周知の方法によって作製することができる。ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ樹脂、脂肪族または芳香族化合物を含むヒドロキシル含有化合物は、ジイソシアネートと反応させ、イソシアネートプレポリマーを形成し、続いて、ヒドロキシル含有(メタ)アクリレートと反応させることができる。あるいは、イソシアネート基を含有する(メタ)アクリル系モノマーは、ヒドロキシル基含有化合物と反応させることができる。3-イソプロペニル-アルファ、アルファジメチルベンジルイソシアネートのような他のビニル含有イソシアネートを使用してもよい。ヒドロキシル含有(メタ)アクリル系モノマーは、ウレタンを形成するためイソシアネートと反応させることができる。後者の群の例としては、ウレタンジメタクリレート、ビスヒドロキシエチルメタクリレートイソホロンジウレタン(ビス-HEMA IPDI)およびイソホロンジイソシアネートとヒドロキシルエチルアクリレートとの反応生成物が挙げられる。

【0038】

これらのウレタンの混合物、およびこれらのウレタンと(メタ)アクリレート化ポリエステルとの混合物を使用してもよい。

【0039】

ヒドロキシル基を含まないエステル官能基を含有する適当な化合物は、例えば、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、イソブチルアセテートといった溶媒、エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエタノールグリコール(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチル

10

20

30

40

50

グリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのモノマー、ならびに、ヒドロキシ基を含まない(メタ)アクリル系モノマーから製造されたオリゴマー、ポリマーなどが挙げられる。

【0040】

これらの物質の使用は、その使用量が、得られた組成物の不安定性が発生するような、組成物中のスズのレベルの増加をもたらさないことを必要とする。好ましくは、これらの材料は、スズ触媒の非存在下で作製される。

【0041】

上記(メタ)アクリレート系重合性物質に加えて、他の重合性モノマー、分子内に少なくとも一つのフリーラジカル重合性基を含むモノマーのオリゴマー、またはポリマーは、それら使用によって組成物中スズ濃度が10ppm以下、好ましくは5ppm以下、最も好ましくは約1ppm以下までしか上昇しない限り、硬化性ゲルで何ら制限なく用いることができる。代表的な例としては、アクリル酸およびメタクリル酸のエステルが挙げられ、これらは、本明細書において(メタ)アクリル酸エステルと呼ばれる。限定することなく、モノ(メタ)アクリロイルエステルの特定の例を挙げるとすると、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、ホスホエチル(メタ)アクリレート、メトキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエタノールグリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、ステアрил(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフフリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドおよびアリルモノマーなどがある。限定することなく、二官能(メタ)アクリロイルエステルの特定の例を挙げるとすると、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエトキシプロポシージ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAグリシジルメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリンジ(メタ)アクリレート、ビスアクリルアミド、ビスアリルエーテルおよびアリル(メタ)アクリレートが挙げられる。三官能以上の(メタ)アクリロイルエステルの例を挙げると、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジ

ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートおよびエトキシ化イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレートが挙げられる。これらのモノマーは、接着性を向上させるために酸性基を含有してもよい。これらの例として、Sartomer Companyから入手可能なSartbox（登録商標）モノマーが挙げられる。

【0042】

少なくとも1つのフリーラジカル重合性基を有する化合物は、単一の成分だけではなく、重合性単量体の混合物をも含む。したがって、フリーラジカル重合性基を含有する2種以上の材料の組み合わせを使用することができる。

【0043】

ゲルはまた、光開始剤を含む。これらの例としては、ベンジルケトン類、単量体ヒドロキシルケトン類、重合体ヒドロキシルケトン、 α -アミノケトン、アシルホスフィンオキシド、ホスフィン、メタロセン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体等が挙げられる。具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-（ジメチルアミノ）-1-（4-（4-モルホリニル）フェニル）-1-ブタノン、2-メチル-1-（4-メチルチオ）フェニル-2-（4-モルホリニル）-1-プロパノン、ジフェニル-（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、フェニルビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、ベンジル-ジメチルケタール、イソプロピルチオキサントン、エチル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィン酸、およびフェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィン酸ならびにそれらの混合物である。

【0044】

このような脂肪族または芳香族アミンのような光促進剤はまた、ゲル、ならびに充填剤、抑制剤、可塑剤、および接着促進剤に含まれてもよい。このような成分はエステルまたはヒドロキシル基を含んでいてもよい。

【0045】

「ゲル」という用語は、光開始剤、エチレン性不飽和モノマーおよび/またはオリゴマーを含み、天然または人工の爪をコーティングすること、または人工爪およびエクステンションを形成すること、ならびに、そのような爪を飾ることに適した粘度を有するエネルギー線硬化性組成物を意味する。

【0046】

顔料および染料はゲルを着色するために使用することができる。これらは、配合物に直接添加することが可能である。

【0047】

顔料濃縮物は組成物に色を加えるために使用され、一般に使用される場合、溶媒、エチレン性不飽和モノマー、およびエチレン性不飽和オリゴマーから選択される1つ以上の化学物質からなる有機液体中に分散される10から50%の顔料を含有し得る。有機液体は、非反応性ポリマー、充填剤、および分散剤を含む。例えば、有機液体は、ニトロセルロースを含んでよい。有機液体は一つの連続相を有するのに対し、顔料は顔料濃縮物の不連続相である。適切な溶媒の例として、酢酸エチル、酢酸ブチルがある。エチレン性不飽和モノマーの例としては、（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、エチレン性不飽和オリゴマーの例としては、ウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。例えば、直接有機液体中に顔料を分散することにより、ゲル製剤中で使用される様に、濃縮物は、同じUV硬化性モノマーおよび/またはオリゴマーに分散される。一実施形態において、有機液体は、酢酸エチル、酢酸ブチル、およびニトロセルロースを含む。

【0048】

濃縮物に組み込むことができる適切な顔料は、バリウム、カルシウムおよびアルミニウムレーキ、酸化鉄、クロム酸塩、モリブデン酸塩、カドミウム、金属または混合金属酸化物、タルク、カルミン、二酸化チタン、水酸化クロム、フェロシアン化第二鉄、ウルトラマリン、二酸化チタンコーティングされた雲母小板、および/またはオキシ塩化ビスマスを含む。好ましい顔料の例としては、D & C ブラック2号、D & C ブラック3号、FD &

Cブルー1号、D & Cブルー4号、D & Cブラウン1号、FD & Cグリーン3号、D & Cグリーン5号、D & Cグリーン6号、D & Cグリーン8号、D & Cオレンジ4号、D & Cオレンジ5号、D & Cオレンジ10号、D & Cオレンジ11号、FD & Cレッド4号、D & Cレッド6号、D & Cレッド7号、D & Cレッド17号、D & Cレッド21号、D & Cレッド22号、D & Cレッド27号、D & Cレッド28号、D & Cレッド30号、D & Cレッド31号、D & Cレッド33号、D & Cレッド34号、D & Cレッド36号、FD & Cレッド40号、D & Cバイオレット2号、Ext. D & Cバイオレット2号、FD & Cイエロー5号、FD & Cイエロー6号、D & Cイエロー7号、Ext. D & Cイエロー7号、D & Cイエロー8号、D & Cイエロー10号、D & Cイエロー11号、ならびに、FDA色添加物のウェブサイト、および、化粧品指令76/768/EECの附属書IV、化粧品で許可された着色剤に記載されているその他のものが挙げられる。

10

【0049】

チキソトロピー添加剤は、組成物中に使用してもよい。チキソトロピー添加剤は、比較的低粘度ゲルと混合した際、着色されたゲルの貯蔵安定性を付与する添加剤として定義される。顔料は、容易にゲルから落ちることはなく、ハードバックが形成される。また、チキソトロピー添加剤は、1/2秒から1/70秒の剪断範囲にわたり、少なくとも粘度低下を2倍にさせ、例えば、通常の貯蔵条件下では、ゲルは固く（粘着度がある）、爪にゲルを適用するといったストレスを加えた際には垂れる（薄く、低粘度となる）。チキソトロピー添加剤は、ゲルのレオロジー性質を変更する。

20

【0050】

本発明において有用なチキソトロピー添加剤は、無機および有機材料が挙げられる。本発明に含まれるが限定されない有用な無機材料の例としては、カルシウム、亜鉛またはアルミニウムのステアリン酸塩、シリカ、Evonik Industriesから入手可能なアエロジル（登録商標）またはCabot Corporationから入手可能なCab-O-Sil（登録商標）といったヒュームドシリカ、珪藻土、ベントナイト粘土、カオリナイト、パイロフィライト、セリサイト、サボナイト、スメクチック/バーミキュライト（モンモリロナイト、バイデル石、ノントロナイト、ヘクトライトおよびサボナイト）、有機変性ベントナイト、ならびに、ステアルコニウムヘクトライトおよびElementis Specialtiesから入手可能な商品名Bentone（登録商標）といったヘクトライト、タルク、マイカ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、および酸化マグネシウムが挙げられる。本発明に含まれるが限定されない有用な有機材料の例としては、水素化ヒマシ油、水添ヒマシ油ワックス、無機改変ヒマシ油、Elementis Specialtiesにより販売されている商標名Thixcin（登録商標）といった有機変性ヒマシ油、グリセリルトリ-12ヒドロキシステアレートなどといったトリグリセリド、ポリアミドおよび変性ポリアミド、例えばエチレンジアミンの12-ヒドロキシステアリン酸ジアミド、12-ヒドロキシステアリン酸ジグリコールアミド、N-ステアリルリシノール酸、N-ステアリルステアルアミド、ならびに、その他のポリアミドワックスなどが挙げられる。ポリアミド材料の例としては、楠本化成工業により販売される商標名Disparlon（登録商標）、Lehmann and Vossにより販売される商標名Luvotix（登録商標）、Elementis Specialtiesにより販売される商標名Thixatrol（登録商標）、ポリエチレンオキシドワックス、Byk Incorporated社により販売されるByk-410、Byk-411およびByk-420に例示されるような尿素ウレタン、アクリル樹脂、高分子ポリエステルのアミン塩、直鎖状ポリアミノアミドおよび高分子ポリエステルの塩、ポリカルボン酸のアミド溶液、スルホン酸アルキル、アルキルスルホン酸塩、コロイド状エステル、Elementis Specialtiesにより販売される商標名Thixatrol（登録商標）といったポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、スチレンブタジエンポリマー、ポリイミド樹脂、およびポリエステルアミドなどが挙げられる。Bykから販売される商標名Anti-Terra（登録商標）および商標名Bykumen（登録商標）といった材料を使用することもできる。

30

40

50

【 0 0 5 1 】

チキソトロピー添加剤は、0.1～10重量%の量で 사용할ことが可能である。好ましくは0.5～5.0重量%の量で 使用され、より好ましくは0.5～3.0重量%の量で 使用される。好ましいチキソトロピー添加剤は、ポリアミド、ポリ尿素ウレタン、およびシリカ、またはそれらの混合物である。

【 実施例 】

【 0 0 5 2 】

以下のこれらに限定されない例は、別な指示がない限り、全ての部数および百分率は重量基準であり、本発明の特定の実施形態、および先行技術を示す比較例（「*」で示す）を説明している。

10

【 0 0 5 3 】

〔実施例1〕（ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）によるポリエステルオリゴマーの作製（比較例*））

【 0 0 5 4 】

乾燥空気下、攪拌機を備えた樹脂製ケトルに、0.3モルのイソホロンジイソシアネート（IPDI）、0.160gのDBDTL、0.8gのブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を投入した。この混合物を攪拌しながら50に加熱し、0.3モルのヒドロキシエチルアクリレート（HEA）を1時間かけて添加した。添加後、触媒を用いずに作製された、0.15モルの1000Mwポリエチレンアジペートジオール（Fomrez 22-114U、Chemtura社製）を添加した。イソシアネートピークが赤外スペクトルに残らなくなるまで、反応を65に保持した。

20

【 0 0 5 5 】

〔実施例2〕（ネオデカン酸ビスマスによるポリエステルオリゴマーの作製）

【 0 0 5 6 】

DBTDLを0.34gのBicat 8108（シェパード・ケミカル）に置き換える以外は、実施例1の手順を使用した。

【 0 0 5 7 】

〔実施例3〕（ジアザビスクロウンデセンによるポリエステルオリゴマーの作製）

【 0 0 5 8 】

DBTDLを0.16gのジアザビスクロウンデセンに置き換える以外は、実施例1の手順に従った。

30

【 0 0 5 9 】

〔実施例4〕（ネオデカン酸ビスマス/ネオデカン酸亜鉛によるポリエステルオリゴマーの作製）

【 0 0 6 0 】

DBTDLを0.158gのBicat 8（シェパード・ケミカル）に置き換える以外は、実施例1の手順に従った。

【 0 0 6 1 】

〔実施例5〕（DBTDLを用いたポリエステルオリゴマーの作製（比較例*））

【 0 0 6 2 】

乾燥空気下、樹脂ケトルに、0.6モルのIPDIと、無触媒で作製された0.3モルの1000Mwポリブチレンアジペートジオール（Fomrez 44-114U、Chemtura社製）を添加した。反応物を50に加熱し、0.32gのDBTDLを添加した。発熱後、反応物を60までに冷却させ、0.8gのBHTを添加した後、0.6モルのHEAを35分間かけて添加した。イソシアネートピークが赤外スペクトルに残らなくなるまで、反応を85に保持した。

40

【 0 0 6 3 】

〔実施例6〕（ネオデカン酸ビスマスを使用したポリエステルオリゴマーの作製）

【 0 0 6 4 】

DBTDLを0.5gのBicat 8108（シェパード・ケミカル）に置き換えて、

50

実施例 5 の手順を繰り返した。

【 0 0 6 5 】

〔実施例 7〕（ジアザビスクロウンデセンを使用したポリエステルオリゴマーの作製）

【 0 0 6 6 】

乾燥空気下、樹脂ケトルに、0.4モルのIPDI、および無触媒で作製された、0.2モルの1000 Mwポリブチレンアジペートジオール（Fomrez 44-114U）を添加した。反応物を50 に加熱し、0.19 gのジアザビスクロウンデセンを添加した。発熱後、反応物を60 までに冷却させ、0.8 gのBHTを添加した後、0.4モルのHEAを35分間かけて添加した。イソシアネートピークが赤外スペクトルに残らなくなるまで、反応を70 に保持した。

10

【 0 0 6 7 】

〔実施例 8〕（ネオデカン酸ビスマスノ亜鉛ネオデカノエートによるポリエステルオリゴマーの作製）

【 0 0 6 8 】

ジアザビスクロウンデセンを0.48 gのBicat 8（シェパード・ケミカル）に置き換えて、実施例 7 の手順を繰り返した。

【 0 0 6 9 】

〔実施例 9 から 12〕（ポリエステルオリゴマーの安定性研究）

【 0 0 7 0 】

硬化性ネイル配合物を表 1 に示すように作製した。すべての値は重量パーセントである。

20

【 0 0 7 1 】

【表 1】

実施例9～12で使用した配合物

実施例				オリゴマー							
	EGDMA ¹	HEMA ²	PI ³	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
9*	5	14	3	39				39			
10	5	14	3		39				39		
11	5	14	3			39				39	
12	5	14	3				39				39

1. エチレングリコールジメタクリレート

2. ヒドロキシエチルメタクリレート

3. 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン光開始剤(PI)

30

【 0 0 7 2 】

粘度は、25 において、2、19、36、53、70 秒⁻¹のせん断速度で、TA Instruments 製 AR1500 EX レオメーターにより、最初の作製後および一ヶ月間50 で熟成させた後について測定した。一ヶ月間50 での促進熟成は、室温で6ヶ月間正常熟成させた場合に相当する。粘度の最小限の変化（<1単位）が、剪断のこの範囲にわたって見られ、すべての5つの値の平均値を用いた。スズ濃度は、Robertson Microlit Laboratories 社製の誘導結合プラズマを用いて測定した。結果を表 2 に示す。

40

【表 2】

実施例9～12の粘度結果(ポアズ)

実施例	スズ濃度	初期粘度	熟成後粘度	%変化
9*	87 ppm	126	94	25.4
10	<1 ppm	147	147	0
11	<1 ppm	169	162	4
12	<1 ppm	157	157	0

【 0 0 7 3 】

示されるように、スズを含有する試料のみ、熟成によって不安定性を示した。

【 0 0 7 4 】

50

〔実施例 13 から 15 〕（ポリエステルオリゴマーの安定性研究）

【 0 0 7 5 】

硬化性ネイル配合物を表 3 に示すように作製した。すべての値は重量パーセントである。

【 0 0 7 6 】

【表 3】

実施例13～15で使用した配合物

実施例	オリゴマー					
	EGDMA ¹	HEMA ²	PI ³	実施例2	実施例5*	実施例6
13*	5	14	3	39	39	
14*	5	14	3	39	19.5	19.5
15	5	14	3	39		39

1. エチレングリコールジメタクリレート

2. ヒドロキシエチルメタクリレート

3. 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

10

【 0 0 7 7 】

粘度は、25 において、2、19、36、53、70 秒⁻¹のせん断速度で、T A Instruments 製 A R 1 5 0 0 E X レオメーターにより、最初の作製後および二ヶ月間 50 で熟成させた後について測定した。二ヶ月間 50 での促進熟成は、室温で 1 年間正常熟成させた場合に相当する。粘度の最小限の変化（< 1 単位）が、剪断のこの範囲にわたって見られ、すべての 5 つの値の平均値を用いた。スズ濃度は、Robertson Microлит Laboratories 社製の誘導結合プラズマを用いて測定した。結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 7 8 】

【表 4】

実施例13～15の粘度結果(ポアズ)

実施例	スズ濃度	初期粘度	熟成後粘度	%変化
13*	48 ppm	117	101	13.7
14*	23 ppm	130	117	10
15	<1 ppm	136	133	2.2

30

【 0 0 7 9 】

示されるように、低い濃度のスズでさえ系の不安定性をもたらすことがわかる。

【 0 0 8 0 】

〔実施例 19 ～ 22 〕（チキソトロップ含有ポリエステルオリゴマー配合物の安定性研究）

【 0 0 8 1 】

硬化性ネイル配合物を、表 5 に示すように作製した。

【表 5】

実施例16～19で使用した配合物

実施例	配合物					
	シリカ ¹	Salcare S95 ²	実施例9*	実施例10	実施例11	実施例12
16*	4.5	5	90.5			
17	4.5	5		90.5		
18	4.5	5			90.5	
19	4.5	5				90.5

1. Cab-O-Sil M-5(Cabot Corporation社製, ボストン, MA)

2. Polyquaternium 37(BASF Corporation社製, ルートヴィヒスハーフェン, ドイツ)

40

【 0 0 8 2 】

粘度は、25 において、70 秒⁻¹のせん断速度で、T A Instruments 製 A R 1 5 0 0 E X レオメーターにより、最初の作製後および一ヶ月間 50 で熟成させ

50

た後について測定した。スズ濃度は、Robertson Microлит Laboratories社製の誘導結合プラズマを用いて測定した。結果を表6に示す。

【表6】

実施例16～19の粘度結果(ポアズ)

実施例	スズ濃度	初期粘度	熟成後粘度	%変化
16*	77 ppm	43	36	16.3
17	<1 ppm	57	56	1.8
18	<1 ppm	60	59	1.7
19	<1 ppm	54	53	1.9

【0083】

10

〔実施例20〕(ネオデカン酸ビスマスによるポリエーテルオリゴマーの作製)

【0084】

乾燥空気下、攪拌機を装備した樹脂ケトルに、0.3モルのイソホロンジイソシアネート(IPDI)および0.4gのネオデカン酸ビスマス(Bicatt 8108)および0.79gのブチル化ヒドロキシル基トルエン(BHT)を投入した。その後、0.3モルのヒドロキシエチルアクリレート(HEA)を30分にわたって添加した。添加後、0.15モルの650 Mwポリブチレングリコールエーテルジオール(テラタン650、インビスタ社)を添加し、イソシアネートピークが赤外スペクトルに残らなくなるまで、反応を75に保持した。

【0085】

20

〔実施例21〕(DBTDLによるポリエーテルオリゴマーの作製(比較例))

【0086】

ネオデカン酸ビスマスを0.19gのDBTDLに置き換えて、実施例20の手順を繰り返した。

【0087】

〔実施例22〕(ネオデカン酸ビスマスによるポリエーテルオリゴマーの作製)

【0088】

乾燥空気下、攪拌機を装備した樹脂ケトルに、0.4モルのイソホロンジイソシアネート(IPDI)および0.2モルの2000 Mwポリブチレングリコールエーテルジオール(テラタン2000、インビスタ社)を投入した。混合物を攪拌しながら50に加熱し、0.82gのネオデカン酸ビスマスを添加した。反応物が60まで発熱し、0.83gのブチル化ヒドロキシトルエンを添加し、50までに冷却させた後、0.4モルのヒドロキシエチルアクリレートを1時間かけて添加した。イソシアネートピークが赤外スペクトルに残らなくなるまで、反応を75に保持した。

30

【0089】

〔実施例23〕(DBTDLによるポリエーテルオリゴマーの作製(比較例*))

【0090】

ネオデカン酸ビスマスを0.36gのDBTDLに置き換えて、実施例22の手順を繰り返した。

【0091】

40

〔実施例24～27〕(モノマーの安定性研究)

【0092】

硬化性配合物は、表7に示すとおりである。ガスクロマトグラフィーを、HEMA、SR268およびTPOの分析のために使用した。いずれの配合物においても、最初のクロマトグラムは、エチレングリコールジメタクリレートを示さなかった。DBTDLにより作製されたオリゴマーを含む実施例21および23では、サンプルを50で2ヶ月間熟成した後において、SR268との反応に起因すると考えられる他の材料と共に、エチレングリコールジメタクリレートの形成が示され、一方、ビスマス触媒により作製された実施例20および22では、これらの副生成物のどちらも示さなかった。二ヶ月間50での促進熟成は、室温での1年間の通常の熟成に相当する。

50

【表 7】

実施例24～27で使した配合物

実施例	SR268 ¹	HEMA ²	PI ³	オリゴマー			
				実施例21*	実施例20	実施例23*	実施例22
24*	5	15	3	77			
25	5	15	3		77		
26*	5	15	3			77	
27	5	15	3				77

1. テトラエチレングリコールジアクリレート

2. ヒドロキシエチルメタクリレート

3. ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド



10

【0093】

従って、本発明は、目的となることを遂行し、目的を達成し、その利益を言及しただけでなく、他の内在することをも言及するようにうまく適合されている。本発明は、図示および説明され、本発明の特定の好ましい実施形態を言及することにより定義されているが、上記の言及は、本発明を限定するものではなく、いかなる限定も推論されることはない。本発明では、関連する技術分野において通常の知識を有するものによって想起されるように、形態および機能において大幅に修正し、改変しおよび均等物とすることが可能である。発明の図示および記載された好ましい実施形態は単なる例示であり、本発明の範囲を網羅するものではない。従って、本発明は、均等物をあらゆる点で完全に認知して、添付の特許請求の範囲の主旨および範囲によってのみ限定されることを意図している。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/047032
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K 8/87(2006.01)i, A61Q 3/02(2006.01)i, A61Q 3/00(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) A61K 8/87; C09D 175/14; C08B 3/00; C08F 2/50; C08B 15/04; C09D 175/16; C09D 7/12; C09J 175/14; C08F 2/46; A61Q 3/02; A61Q 3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: radiation-curable, nail coating composition, tin-free, polyester urethane, photoinitiator, stability		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6803394 B2 (LILLEY, PAMELA H. et al.) 12 October 2004 See claims 1, 4-5 and 13; and cols. 1, 3, 6, 8, 10, 13, 14 and 19.	1-28
Y	US 2012-0041131 A1 (SOMMER, STEFAN et al.) 16 February 2012 See claim 1; and paras. 0005, 0010, 0028, 0125, 0151, 0155-0159 and 0182.	1-28
A	US 2012-0004340 A1 (RANEY, ROBERT R. et al.) 05 January 2012 See the whole document.	1-28
A	US 7879994 B2 (BUCHANAN, CHARLES MICHAEL et al.) 01 February 2011 See the whole document.	1-28
A	BLANK, WERNER J., 'Advances in catalysis for organic coatings', CHIMIA International Journal for Chemistry, May 2002, Vol. 56, No. 5, pp. 191-196 See the whole document.	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 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 23 September 2013 (23.09.2013)		Date of mailing of the international search report 24 September 2013 (24.09.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer HEO Joo Hyung Telephone No. +82-42-481-8150 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2013/047032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6803394 B2	12/10/2004	AU 2001-24411 A1 EP 1241959 A1 US 2002-0010226 A1 US 2003-0073753 A1 US 6391938 B1 US 6481444 B1 US 6599958 B2 WO 01-43579 A1	25/06/2001 25/09/2002 24/01/2002 17/04/2003 21/05/2002 19/11/2002 29/07/2003 21/06/2001
US 2012-0041131 A1	16/02/2012	BR P11004096 A2 CA 2719227 A1 CN 102051040 A DK 2316867 T3 EP 2316867 A1 EP 2316867 B1 ES 2385441 T3 HR P20120642 T1 JP 2011-094141 A KR 10-2011-0047997 A SI 2316867 T1 TW 201120079 A	24/07/2012 30/04/2011 11/05/2011 27/08/2012 04/05/2011 09/05/2012 24/07/2012 31/10/2012 12/05/2011 09/05/2011 28/09/2012 16/06/2011
US 2012-0004340 A1	05/01/2012	US 8367045 B2	05/02/2013
US 7879994 B2	01/02/2011	BR P10415764 A CN 102276732 A CN 1886427 A CN 1886427 B EP 1689787 A2 EP 2532683 A2 EP 2532683 A3 EP 2532684 A2 EP 2532684 A3 JP 2007-515515 A JP 2012-224874 A JP 2012-233205 A JP 5122821 B2 US 2005-0192434 A1 US 2011-0098464 A1 US 2013-116425 A1 US 2013-116426 A1 US 2013-116427 A1 US 2013-131333 A1 US 2013-203982 A1 WO 2005-054297 A2 WO 2005-054297 A3	26/12/2006 14/12/2011 27/12/2006 23/05/2012 16/08/2006 12/12/2012 20/03/2013 12/12/2012 20/03/2013 14/06/2007 15/11/2012 29/11/2012 16/01/2013 01/09/2005 28/04/2011 09/05/2013 09/05/2013 09/05/2013 23/05/2013 08/08/2013 16/06/2005 06/10/2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

F ターム(参考) 4C083 AC031 AC101 AC121 AC181 AC211 AC212 AC341 AC342 AC391 AC392
AC401 AC402 AC441 AC511 AC641 AC892 AD071 AD072 AD091 AD092
AD261 BB33 CC28 DD41 EE01 EE07 FF01