(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-539932
(P2024-539932A)
(43)公表日　令和6年10月31日(2024.10.31)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08G 18/67	*(2006.01)*		C08G	18/67	005	4J034
C08G 18/48	*(2006.01)*		C08G	18/48		4J127
C08F 290/06	*(2006.01)*		C08F	290/06		

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全37頁）

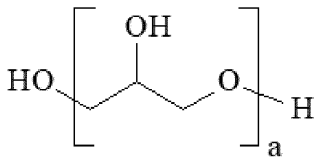
(21)出願番号　特願2024-524416(P2024-524416)
(86)(22)出願日　令和4年7月22日(2022.7.22)
(85)翻訳文提出日　令和6年6月21日(2024.6.21)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/070628
(87)国際公開番号　WO2023/078591
(87)国際公開日　令和5年5月11日(2023.5.11)
(31)優先権主張番号　21306549.3
(32)優先日　令和3年11月4日(2021.11.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),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,
最終頁に続く

(71)出願人　505005522
アルケマ フランス
フランス国 コロンブ、９２７００ リュ、デスティエンヌ、ドルブ、４２０
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　アミン， ザヒドゥル モハマド
神奈川県横浜市保土ヶ谷区神戸町１３４， 横浜 ビジネス パーク， テクニカルセンター １階， アルケマ株式会社
(72)発明者　ファン， ミンシン
中華人民共和国 ５１０６６３ クワンチョウ， コーフォン ロード １， ジー１ビルディング， ２０８号室， アルケマ クワンチョウ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリグリセリンベースのウレタン（メタ）アクリレート

(57)【要約】
本発明は、少なくとも１つのポリグリセリンポリオール；少なくとも１つのポリイソシアネート；及び、少なくとも１つのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの反応から得られるウレタン（メタ）アクリレートに関する。本発明はさらに、ウレタン（メタ）アクリレートを得る方法、ウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物、及びウレタン（メタ）アクリレートの硬化から得られる硬化生成物に関する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ウレタン（メタ）アクリレートであって、前記生成物が、
－　少なくとも１つのポリグリセリンポリオール、
－　少なくとも１つのポリイソシアネート、及び
－　少なくとも１つのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート
の反応から得られる、ウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項２】
１，０００～５０，０００ｇ／モル、好ましくは１，５００～１０，０００ｇ／モル、より好ましくは２，０００～５，０００ｇ／モルの数平均分子量を有する、請求項１に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項３】
ヒドロキシ残基を有する、請求項１又は２に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項４】
ヒドロキシ基を有さない、請求項１又は２に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項５】
ポリグリセリンポリオールが、オキシエチレン基及び／又はオキシプロピレン基を含まず、好ましくはオキシアルキレン基を含まない、請求項１から４のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項６】
ポリグリセリンポリオールが、少なくとも１００ｇ／モル、好ましくは１００～１０，０００ｇ／モル、より好ましくは２００～５００ｇ／モルの数平均分子量を有する、請求項１から５のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項７】
ポリグリセリンポリオールが、次の一般式（Ｉ）：



(I)

［式中、ａは、２～２０、好ましくは２～１０の数である］
を有する、請求項１から６のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項８】
ウレタン（メタ）アクリレート中のポリグリセリンポリオール単位の重量含有量が、ウレタン（メタ）アクリレートの全重量に対して、１～５０重量％、好ましくは２～４０重量％、より好ましくは５～３０重量％である、請求項１から７のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項９】
ポリイソシアネートが、好ましくは、脂肪族、脂環式、又は芳香族ジイソシアネートから選択され、好ましくは脂環式ジイソシアネートである、ジイソシアネートであり、より好ましくはポリイソシアネートはイソホロンジイソシアネートである、請求項１から８のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項１０】
ウレタン（メタ）アクリレート中のポリイソシアネート単位の重量含有量が、ウレタン（メタ）アクリレートの全重量に対して、１０～７０重量％、好ましくは１５～６５重量％、より好ましくは２０～６０重量％である、請求項１から９のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項１１】
ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートが、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート

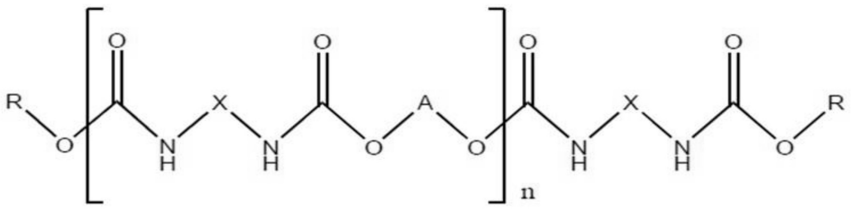
及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、好ましくは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、又は２～２０、好ましくは５～１０のエチレングリコール単位を含むポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートから選択される、請求項１から１０のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

【請求項１２】

ウレタン（メタ）アクリレート中のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート単位の重量含有量が、ウレタン（メタ）アクリレートの全重量に対して、２０～８０重量％、好ましくは２５～７５重量％、より好ましくは３０～７５重量％である、請求項１から１１のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。

【請求項１３】

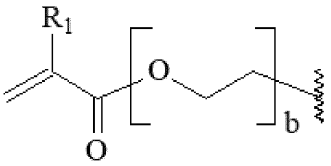
次の一般式（ＩＩＩ）：



(III)

［式中、

－　Ｒは、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートから誘導される単位であり、好ましくは、Ｒは、次の一般式（ＩＶ）：



(IV)

（式中、

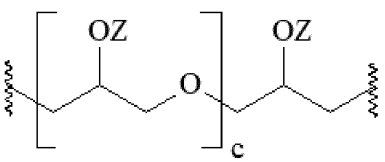
－　Ｒ１は、水素原子及びメチル基から選択され；かつ

－　ｂは、１～３０、好ましくは１～１０までの数である）

を有し、

－　Ｘは、ポリイソシアネートから誘導される単位であり、ポリイソシアネートが２より大きいＮＣＯ官能価を有する場合、前記単位はウレタン（メタ）アクリレート基で置換されていてもよく；

－　Ａは、ポリグリセリンポリオールから誘導される単位であり、好ましくは、Ａは次の一般式（Ｖ）：



(V)

（式中、

－　各Ｚは、水素原子又は基－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｘ－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＲから独立して選択され；かつ

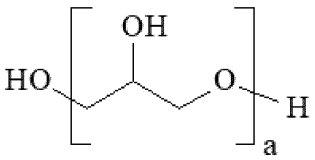
－　ｃは、１～１９、好ましくは１～９までの数である）

を有し、

－　ｎは、１～３０までの数である］
を有する、請求項１から１２のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項１４】
５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～４００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、好ましくは１００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～２００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有する、請求項１から１３のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項１５】
０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９９ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、特に０．１ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、より具体的には０．５ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１８０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、さらに具体的には０．８～１７０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有する、請求項１から１３のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項１６】
ポリイソシアネートのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートに対する比R^1が、０．２～０．９、好ましくは０．５～０．８であり；及び／又は、ポリグリセリンポリオールのポリイソシアネートに対する比R^2が、０．１～０．８、好ましくは０．２～０．５である、請求項１から１５のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート。
【請求項１７】
次の連続工程：
－　ポリイソシアネートをヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートを反応させてソシアネート官能性付加物を形成すること、及び
－　イソシアネート官能性付加物をポリグリセリンポリオールと反応させて、ウレタン（メタ）アクリレートを得ること
を含む、ウレタン（メタ）アクリレートを得るための方法。
【請求項１８】
硬化性組成物であって、
－　請求項１から１６のいずれか一項に記載の、又は請求項１７の方法に従って得られる、ウレタン（メタ）アクリレートと、
－　エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和オリゴマーから選択されるエチレン性不飽和化合物であって、好ましくは単官能性又は多官能性（メタ）アクリルモノマー又はオリゴマーから選択され、より好ましくはアクリロイルモルホリン及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートから選択される、エチレン性不飽和化合物と
を含む、硬化性組成物。
【請求項１９】
エチレン性不飽和化合物が、硬化性組成物の全重量に対して、少なくとも５重量％、好ましくは５～９９重量％、より好ましくは１０～５０重量％、さらに好ましくは１５～３５重量％の量で存在する、請求項１８に記載の硬化性組成物。
【請求項２０】
請求項１から１６のいずれか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレートを硬化することから得られる、又は請求項１８若しくは１９に記載の硬化性組成物を硬化することから得られる硬化生成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも１つのポリグリセリンポリオール；少なくとも１つのポリイソシアネート；及び、少なくとも１つのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの反応から得られるウレタン（メタ）アクリレートに関する。
【０００２】
本発明はさらに、ウレタン（メタ）アクリレートを得る方法、ウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物、及びウレタン（メタ）アクリレートを硬化させて得られる硬化生成物に関する。

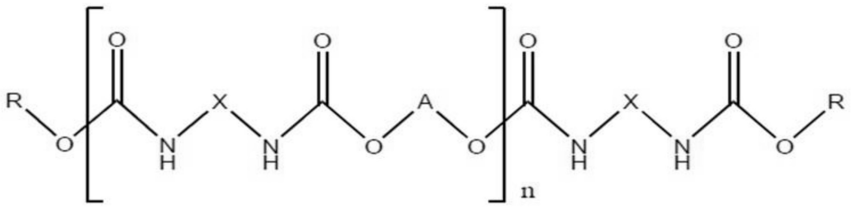
【背景技術】
【０００３】
（メタ）アクリレート官能化ウレタンオリゴマーは、ＵＶ照射又は他の方法を使用して硬化（重合）して、コーティング、接着剤、シーラント、添加剤製造樹脂、成形樹脂などとして機能する硬化組成物を形成することができる組成物の有用な成分であることが分かっている。しかしながら、これらの材料は疎水性であるため、他の成分（例えば、粘着付与剤、アクリレートモノマー、光開始剤など）との配合が難しく、用途が制限される。
【０００４】
したがって、コーティング、医療用途、自動車、及び３Ｄ印刷などのさまざまな用途では、親水性又は水溶性材料の需要が継続的に高まっている。より詳細には、現在利用可能なエネルギー硬化材料は、水溶性と靭性のバランスの取れた特性を欠いている。加えて、ほとんどの材料は、モノマー又はエマルションタイプのポリマーであり、さまざまなエネルギー硬化システムでの使用は困難である。
【０００５】
さらには、粘度が高いため、良好な親水性、並びに良好な機械的特性及び高い反応性を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー又はポリマーは、市場で入手することができない。
【０００６】
特開２０１８１７８０７１号明細書は、高い表面硬度と低いカール特性を示す硬化生成物を与えることができる、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。前記線硬化性樹脂組成物は、ポリグリセリンアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリレートと、３つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレートを含む。
【０００７】
特開２０１６－１８６０３４号明細書は、親水性であり、良好な防曇性を有し、かつ十分な表面硬度を有する硬化膜表面をもたらす活性エネルギー線硬化性コーティング樹脂組成物に関する。このような活性エネルギー線硬化性コーティング樹脂組成物は、ポリグリセロールエチレンオキシド変性（メタ）アクリル化生成物と、エチレンオキシド基を有するリン酸エステル化合物とを含む。
【０００８】
欧州特許第２０１３３０２号明細書は、ポリイソシアネート、高分子量ポリオール、イソシアネート基と反応可能な少なくとも１つの反応性基を含み、直接又は中和剤と反応して塩を生成した後にポリウレタンプレポリマーを水性媒体に分散させることができる少なくとも１つの親水性化合物、イソシアネート基と反応可能な少なくとも２つの反応性基を含むエチレン性不飽和化合物、及びイソシアネート基と反応可能な本質的に１つの反応性基を含むエチレン性不飽和化合物の反応から得られる、エチレン性不飽和ポリウレタンプレポリマーを含む放射線硬化性の水性組成物に関する。
【０００９】
米国特許出願公開第２００４／２５９９７０号明細書は、水性のＵＶ硬化性ポリウレタンエマルション、及びソフトタッチコーティングの製造におけるその使用に関する。このエマルションは、特定のヒドロキシ官能性成分をジイソシアネート及び／又はポリイソシアネートと反応させ、得られた生成物と水との分散液を形成し、その分散液をアミン官能性材料と反応させることによって調製される。
【００１０】
特開２０２１－０４６４８３号明細書には、防曇用途に使用するための、ポリグリセリンポリオールから誘導される過剰量の単位を含むウレタン（メタ）アクリレートが開示されている。
【００１１】
したがって、高い親水性及び良好な機械的特性又は伸びを示す硬化性ウレタン（メタ）アクリレートポリマー組成物が必要とされている。
【発明の概要】

【００１２】
本発明の第１の目的は、
－　少なくとも１つのポリグリセリンポリオール、
－　少なくとも１つのポリイソシアネート、及び
－　少なくとも１つのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート
の反応から得られるウレタン（メタ）アクリレートを提供することである。
【００１３】
幾つかの実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートは、１，０００～５０，０００ｇ／モル、好ましくは１，５００～１０，０００ｇ／モル、より好ましくは２，０００～５，０００ｇ／モルの数平均分子量を有する。
【００１４】
幾つかの実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートはヒドロキシ残基を有する。
【００１５】
幾つかの実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートはヒドロキシ基を有しない。
【００１６】
幾つかの実施形態によれば、ポリグリセリンポリオールは、オキシエチレン基及び／又はオキシプロピレン基を含まず、好ましくはオキシアルキレン基を含まない。
【００１７】
幾つかの実施形態によれば、ポリグリセリンポリオールは、少なくとも１００ｇ／モル、好ましくは１００～１０，０００ｇ／モル、より好ましくは２００～５００ｇ／モルの数平均分子量を有する。
【００１８】
幾つかの実施形態によれば、ポリグリセリンポリオールは、次の一般式（Ｉ）を有する：



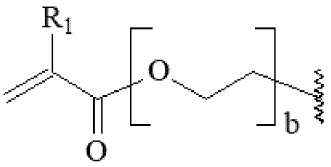
(I)

［式中、ａは、２～２０、好ましくは２～１０までの数である］。
【００１９】
幾つかの実施形態によれば、ポリイソシアネートは、好ましくは脂肪族、脂環式、又は芳香族ジイソシアネートから選択されるジイソシアネート、好ましくは脂環式ジイソシアネートであり、より好ましくは、ポリイソシアネートはイソホロンジイソシアネートである。
【００２０】
幾つかの実施形態によれば、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートから選択され、好ましくは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、又は２～２０、好ましくは５～１０のエチレングリコール単位を含むポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートである。
【００２１】
幾つかの実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートは、次の一般式（ＩＩＩ）を有する：



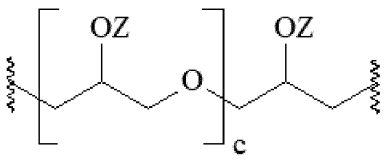
(III)

［式中、
－　Ｒは、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートから誘導される単位であり、好ましくは、Ｒは次の一般式（ＩＶ）：



(IV)

（ここで、
－　Ｒ１は、水素原子及びメチル基から選択され、かつ
－　ｂは、１～３０、好ましくは１～１０までの数である）
を有し、
－　Ｘは、ポリイソシアネートから誘導される単位であり、ポリイソシアネートが２より大きいＮＣＯ官能価を有する場合、前記単位は任意選択的にウレタンアクリレート基で置換され、
－　Ａは、ポリグリセリンポリオールから誘導される単位であり、好ましくは、Ａは次の一般式（Ｖ）：



(V)

（ここで、
－　各Ｚは、水素原子又は基－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｘ－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＲから独立して選択され、かつ
－　ｃは、１～１９、好ましくは１～９までの数である）
を有し、
－　ｎは、１～３０までの数である］。
【００２２】
Ｘが２より大きいＮＣＯ官能価を有するポリイソシアネートから誘導される単位である場合、Ｘは、少なくとも１つのウレタン結合と少なくとも１つの（メタ）アクリレート基とを含むウレタン（メタ）アクリレート基で置換されてもよく、例えば、Ｘは、式－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＲのウレタン（メタ）アクリレート基で置換されてもよく、ここでＲは上述したとおりである。
【００２３】
幾つかの実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートは、５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～４００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、好ましくは１００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～２００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有する。

【００２４】
幾つかの実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートは、０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９９ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、特に０．１ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、より具体的には０．５ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１８０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、さらに具体的には０．８～１７０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有する。
【００２５】
幾つかの実施形態によれば、ポリイソシアネートのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートに対する比R^1は０．２～０．９、好ましくは０．５～０．８であり、及び／又はポリグリセリンポリオールのポリイソシアネートに対する比R^2は０．１～０．８、好ましくは０．２～０．５である。
【００２６】
本発明は、次の一連の工程：
－　ポリイソシアネートをヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートを反応させてソシアネート官能性付加物を形成すること、及び
－　イソシアネート官能性付加物をポリグリセリンポリオールと反応させて、ウレタン（メタ）アクリレートを得ること
を含む、ウレタン（メタ）アクリレートを得る方法にも関する。
【００２７】
本発明は、上記方法によって得られるウレタン（メタ）アクリレートにも関する。
【００２８】
本発明は、
－　上述のウレタン（メタ）アクリレート、
－　エチレン性不飽和モノマー又はエチレン性不飽和オリゴマーから選択されるエチレン性不飽和化合物であって、好ましくは単官能性又は多官能性（メタ）アクリルモノマー又はオリゴマーから選択され、より好ましくはアクリロイルモルホリン及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートから選択される、エチレン性不飽和化合物
を含む硬化性組成物にも関する。
【００２９】
幾つかの実施形態によれば、エチレン性不飽和化合物は、硬化性組成物の総重量に対して、少なくとも５重量％、好ましくは５～９９重量％、より好ましくは１０～５０重量％、さらに好ましくは１５～３５重量％の量で存在する。
【００３０】
本発明は、上述のウレタン（メタ）アクリレートの硬化、又は上述の硬化性組成物の硬化から得られる硬化生成物にも関する。
【００３１】
本発明は、上記ニーズを満たすことを可能にする。特に、本発明は、高い親水性と良好な機械的特性を示す硬化性ウレタン（メタ）アクリレートポリマー組成物を提供する。
【００３２】
これは、本発明によるウレタン（メタ）アクリレートによって達成される。より具体的には、ポリグリセリンポリオールの存在により、高い親水性、高い反応性、及び良好な機械的特性を有する生成物を得ることが可能となる。加えて、本発明のウレタン（メタ）アクリレートの粘度は、ポリイソシアネートのポリグリセリンポリオールに対する当量比を最適化することによって制御することができる。
【発明を実施するための形態】
【００３３】
これより、以下の記載によって本発明を限定することなく、さらに詳細に説明する。
【００３４】
ウレタン（メタ）アクリレート
本発明は、
－　少なくとも１つのポリグリセリンポリオール、

－　少なくとも１つのポリイソシアネート、及び
－　少なくとも１つのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート
の反応から得られるウレタン（メタ）アクリレートに関する。

【００３５】

「ウレタン（メタ）アクリレート」という用語は、少なくとも１つのウレタン結合と少なくとも１つの（メタ）アクリレート官能基とを含む化合物を指す。このような化合物は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーと呼ばれることもある。「ウレタン結合」とは、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－結合又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－結合を意味する。「（メタ）アクリレート官能基」という用語は、アクリレート官能基（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ＝CH_2）又はメタクリレート官能基（－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｃ（CH_3）＝CH_2）のいずれかを指す。

【００３６】

本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、上記化合物の反応生成物である。本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ウレタン（メタ）アクリレートの混合物でありうる。

【００３７】

本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ポリグリセリンポリオールをベースとしており、言い換えれば、ポリグリセリンポリオールから誘導される１つ以上の単位を含む。本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ポリグリセリンポリオールの混合物をベースとすることができる。

【００３８】

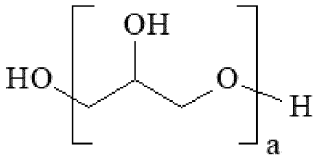
「ポリグリセリンポリオール」又は「ポリグリセリン」とは、グリセロールの重合生成物、言い換えれば、グリセロールから誘導される繰り返し単位を含む分子を意味する。

【００３９】

幾つかの実施形態によれば、ポリグリセリンポリオールのヒドロキシ基は置換されていない（遊離ヒドロキシ基）。「ヒドロキシ基」とは－ＯＨ基を意味する。とりわけ、ポリグリセリンポリオールは、オキシエチレン基及び／又はオキシプロピレン基を含まなくてもよく、好ましくはオキシアルキレン基を含まない。言い換えれば、ポリグリセリングリコールは、好ましくはエトキシル化及び／又はプロポキシル化されておらず、さらに好ましくはアルコキシル化されていない。

【００４０】

好ましい実施形態によれば、ポリグリセリンポリオールは、次の一般式（Ｉ）：



(I)

［式中、ａは、２～２０、好ましくは２～１０の数である］
を有することができる。

【００４１】

ウレタン（メタ）アクリレート中のポリグリセリンポリオール単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、１～５０重量％、好ましくは２～４０重量％、より好ましくは４～３０重量％でありうる。

【００４２】

一実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレート中のポリグリセリンポリオール単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、４～２５重量％、４～２０重量％、４～１５重量％、又は４～１０重量％でありうる。

【００４３】

別の実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレート中のポリグリセリンポリオール単位

の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、５～２５重量％、１０～２５重量％、１５～２５重量％、又は２０～２５重量％でありうる。

【００４４】

ウレタン（メタ）アクリレート中のポリグリセリンポリオール単位（％ＰＧ）の重量含有量は、次式によって決定することができる：

$$\%\,\mathrm{PG} = \frac{m_{\text{ﾎﾟﾘｸﾞﾘｾﾘﾝ}}}{m_{\text{ﾎﾟﾘｸﾞﾘｾﾘﾝ}} + m_{\text{ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ}} + m_{\text{ｱｸﾘﾚｰﾄ}}} \times 100$$

［式中、

$m_{\text{ポリグリセリン}}$は、ウレタン（メタ）アクリレート（グラム単位）の調製に用いられるポリグリセリンポリオールの重量であり、

$m_{\text{ポリイソシアネート}}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるポリイソシアネートの重量（グラム単位）であり、

$m_{\text{アクリレート}}$は、ウレタン（メタ）アクリレーの調製に用いられるヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの重量（グラム単位）である］。

【００４５】

幾つかの実施形態によれば、ポリグリセリンポリオールは、少なくとも１００ｇ／モル、好ましくは１００～１０，０００ｇ／モル、より好ましくは２００～５００ｇ／モルの数平均分子量を有しうる。例えば、ポリグリセリンポリオールは、１００～２００ｇ／モル；又は２００～４００ｇ／モル；又は４００～６００ｇ／モル；又は６００～８００ｇ／モル；又は８００～１，０００ｇ／モル；又は１，０００～１，５００ｇ／モル；又は１，５００～２，０００ｇ／モル；又は２，０００～２，５００ｇ／モル；又は２，５００～３，０００ｇ／モル；又は３，０００～３，５００ｇ／モル；又は３，５００～４，０００ｇ／モル；又は４，０００～４，５００ｇ／モル；又は４，５００～５，０００ｇ／モル；又は５，０００～５，５００ｇ／モル；又は５，５００～６，０００ｇ／モル；又は６，０００～６，５００ｇ／モル；又は６，５００～７，０００ｇ／モル；又は７，０００～７，５００ｇ／モル；又は７，５００～８，０００ｇ／モル；又は８，０００～８，５００ｇ／モル；又は８，５００～９，０００ｇ／モル；又は９，０００～９，５００ｇ／モル；又は９，５００～１０，０００ｇ／モル；又は１０，０００ｇ／モルより大きい数平均分子量を有しうる。

【００４６】

数平均分子量は、次式によって決定することができる：

$$\mathrm{Mw} = (56100 \times F) / \mathrm{OHV}$$

［式中、

Ｆは、ポリグリセリンポリオールのヒドロキシル官能性であり、

ＯＨＶは、ポリグリセリンポリオールのヒドロキシル値（ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ単位）である］。

【００４７】

本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ポリイソシアネートをベースとしており、言い換えれば、ポリイソシアネートから誘導される１つ以上の単位を含む。本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ポリイソシアネートの混合物をベースとすることができる。

【００４８】

「ポリイソシアネート」とは、少なくとも２つの－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ基を有する化合物を意味する。したがって、「ジイソシアネート」とは、２つの－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ基を有する化合物を意味する。

【００４９】

ポリイソシアネートに関しては、この化合物は、脂肪族、脂環式、及び芳香族ポリイソシアネート、並びにそれらの組合せから選択することができ、より好ましくは脂肪族及び

脂環式ポリイソシアネート、並びにそれらの組合せであり、さらに好ましくは、ポリイソシアネートは脂環式ポリイソシアネートでありうる。

【００５０】

好ましい実施形態によれば、ポリイソシアネートは、ジイソシアネート化合物であるか、又はジイソシアネート化合物の混合物である。

【００５１】

本発明のある特定の実施形態によれば、ジイソシアネートは、次の一般式（ＩＩ）で表すことができる：

（ＩＩ）　ＯＣＮ－Ｘ－ＮＣＯ

［式中、Ｘは、二価の有機部分、例えば二価の炭化水素部分である］。二価の炭化水素部分は、例えば、脂肪族（直鎖、分枝鎖、又は環状の脂肪族部分など）、芳香族又は芳香脂肪族であってもよい。二価の有機部分が、炭素原子及び水素原子に加えて、Ｎ、Ｏ、又はハロゲンなどの１つ以上のヘテロ原子を含むことも可能である。

【００５２】

３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート又はＩＰＤＩとも呼ばれる）などの脂環式ジイソシアネートを利用することができる。他の適切なポリイソシアネートとしては、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、水素化テトラメチルキシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、ノルボラン（norborane）ジイソシアネート（ＮＢＤＩ）、トリメチレンヘキサメチレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネートなど（それらのイソシアネート官能性ビウレット、それらのアロホネート（allophonates）、及びそれらのイソシアヌレートを含む）が挙げられうるが、これらに限定されない。異なるポリイソシアネートの混合物を使用してもよい。

【００５３】

ウレタン（メタ）アクリレート中のポリイソシアネート単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、１０～７０重量％、好ましくは１５～６５重量％、より好ましくは２０～６０重量％でありうる。

【００５４】

一実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレート中のポリイソシアネート単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、２０～５５重量％、２０～５０重量％、２０～４５重量％、２０～４０重量％、又は２０～３５重量％でありうる。

【００５５】

別の実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレート中のポリイソシアネート単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、２５～６０％、３０～６０重量％、３５～６０重量％、４０～６０重量％、又は４５～６０重量％でありうる。

【００５６】

ウレタン（メタ）アクリレート中のポリイソシアネート単位（％ＰＩ）の重量含有量は、次式によって決定することができる：

$$\%\,PI = \frac{m_{ポリイソシアネート}}{m_{ポリグリセリン} + m_{ポリイソシアネート} + m_{アクリレート}} \times 100$$

［式中、

$m_{ポリグリセリン}$は、ウレタン（メタ）アクリレート（グラム単位）の調製に用いられるポリグリセリンポリオールの重量であり、

$m_{ポリイソシアネート}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるポリイソシアネートの重量（グラム単位）であり、

$m_{アクリレート}$は、ウレタン（メタ）アクリレーの調製に用いられるヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの重量（グラム単位）である］。

【００５７】
本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートをベースとしており、言い換えれば、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートから誘導される１つ以上の単位を含む。本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの混合物をベースとすることができる。
【００５８】
「ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート」とは、少なくとも１つのヒドロキシ基と、少なくとも１つの（メタ）アクリレート基（構造－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ＝ＣＨ$_2$又は－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｃ（ＣＨ$_3$）＝ＣＨ$_2$に相当する）とを含む化合物を意味する。
【００５９】
好ましい実施形態によれば、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、１～５の範囲の（メタ）アクリレート官能性（アクリレート及び／又はメタクリレート官能性）を有する（すなわち、分子あたり１～５の（メタ）アクリレート官能基を含む）。
【００６０】
幾つかの実施形態によれば、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、好ましくは、１つのヒドロキシル官能性を有しうる。
【００６１】
あるいは、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、２以上のヒドロキシル官能性を有しうる（すなわち、１分子あたり２つ以上のヒドロキシル基を含む）。
【００６２】
ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及びアルコキシル化ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートから選択することができる。
【００６３】
適切なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、アクリル酸及びメタクリル酸のエステルが挙げられ、酸はエステル化されてヒドロキシアルキル基をもたらす。アルキル基は、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、又はデシルなどの分岐鎖又は直鎖Ｃ$_2$～Ｃ$_{10}$アルキル基でありうる。ヒドロキシ基は、アルキル基の末端位置、又はアルキル基の鎖に沿って存在することができ、ヒドロキシ基は好ましくは第一級又は第二級である。アルキル基は、任意選択的に、芳香族基、ハロゲンなどで置換されていてもよい。アルキル基上に複数のヒドロキシ基が存在していてもよい（例えば、グリセリンモノ（メタ）アクリレートなど）。前述のように、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、分子あたり１つ、２つ、又はそれ以上の（メタ）アクリレート基を含みうる。本発明に有用なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの例としては、アクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＡ）、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＭＡ）、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（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、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（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、グリセリンモノ－及びジ（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１－アクリルオキシ－３－（メタ）アクリルオキシプロパン、トリメチロールプロパンモノ－及びジ（メタ）アクリレート、ジ（トリメチロールプロパン）モノ－、ジ－及びトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンモノ－及びジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ－、ジ－、及びトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ－、ジ－、トリ－、テトラ－、及びペンタ（メタ）アクリレートなど、並びにそれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。
【００６４】
適切なアルコキシル化ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ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、ポリプロピレングリコールモノ

（メタ）アクリレート、（メタ）アクリレート基でモノエステル化されたエチレン／プロピレン混合ポリオール、ジ（テトラメチレン）グリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなど、並びにそれらの組合せが挙げられるが、これらに限定されない。好ましいアルコキシル化ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、２～２０、好ましくは５～１０のエチレングリコール単位を含む、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートである。

【００６５】

適切なヒドロキシル官能性エポキシ（メタ）アクリレートとしては、限定はしないが、エポキシ化合物（例えば、ビスフェノールＡ樹脂などのエポキシ樹脂）と（メタ）アクリル酸との反応によって得られる、モノマー及びオリゴマー化合物が挙げられ、ここで、（メタ）アクリル酸によるエポキシ基の開環により、ヒドロキシル官能性と（メタ）アクリレート官能性の両方が導入される。適切な市販のヒドロキシル官能性エポキシ（メタ）アクリレートの例としては、Ｓａｒｔｏｍｅｒ（Ａｒｋｅｍａ社の一事業部門）が販売する、ＣＮ１３２及びＣＮ１１６製品が挙げられ、これらはエポキシ基の開環によりメタクリレート官能性と第二級ヒドロキシル官能性の両方を有する脂肪族エポキシアクリレートである。

【００６６】

適切なヒドロキシル官能性ポリエステル（メタ）アクリレートとしては、限定はしないが、ポリエステルポリオールのモノ（メタ）アクリレートエステルが挙げられ、ここで、ポリエステルポリオールは、二酸とジオールの縮合重合反応生成物である。

【００６７】

本発明によるウレタン（メタ）アクリレートを形成するために、異なるヒドロキシル官能性（メタ）アクリレートの混合物又は組合せを利用することができる。

【００６８】

ウレタン（メタ）アクリレート中のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、２０～８０重量％、好ましくは２５～７５重量％、より好ましくは３０～７５重量％でありうる。

【００６９】

一実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレート中のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、３０～５５重量％、３０～５０重量％、３０～４５重量％、３０～４０重量％、又は３０～３５重量％でありうる。

【００７０】

別の実施形態では、ウレタン（メタ）アクリレート中のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート単位の重量含有量は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して、３５～７５重量％、４０～７５重量％、４５～７５重量％、５０～７５重量％、又は５５～７５重量％でありうる。

【００７１】

ウレタン（メタ）アクリレート中のヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート単位の重量含有量（％ＨＦ）は、次式によって決定することができる：

$$\%\,\mathrm{HF} = \frac{m_{\text{アクリレート}}}{m_{\text{ポリグリセリン}} + m_{\text{ポリイソシアネート}} + m_{\text{アクリレート}}} \times 100$$

［式中、

$m_{\text{ポリグリセリン}}$は、ウレタン（メタ）アクリレート（グラム単位）の調製に用いられるポリグリセリンポリオールの重量であり、

$m_{\text{ポリイソシアネート}}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるポリイソシアネートの重量（グラム単位）であり、

$m_{\text{アクリレート}}$は、ウレタン（メタ）アクリレーの調製に用いられるヒドロキシ官能性

（メタ）アクリレートの重量（グラム単位）である］。

【００７２】

前述のように、本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、上記化合物の反応生成物である。

【００７３】

ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリグリセリンポリオールから誘導される単位と、ポリイソシアネートから誘導される単位とで構成される骨格を有しうる。このような単位が交互になっていてよい。したがって、ポリグリセリンポリオールのヒドロキシ基は、ポリイソシアネートのイソシアネート基と反応してウレタン結合を形成することができる。したがって、イソシアネート誘導単位は、ポリグリセリンポリオール単位の間に位置づけられて、ポリグリセリンポリオール単位と結合することができる。さらには、このような生成物の末端は、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートから誘導される単位を含みうる。言い換えれば、このような末端は、ポリイソシアネートのイソシアネート基とヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートのヒドロキシ基が反応してウレタン結合を形成した後に形成されうる。

【００７４】

好ましい実施形態によれば、ウレタン（メタ）アクリレートは、ポリイソシアネートから誘導される単位、ポリグリセリンポリオールから誘導される単位、及びヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートから誘導される単位から本質的になるか、又はそれらからなる。

【００７５】

本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、１，０００～５０，０００ｇ／モル、好ましくは１，５００～１０，０００ｇ／モル、より好ましくは２，０００～５，０００ｇ／モルの数平均分子量を有しうる。例えば、このような数平均分子量は、１，０００～５，０００ｇ／モル；又は５，０００～１０，０００ｇ／モル；又は１０，０００～１５，０００ｇ／モル；又は１５，０００～２０，０００ｇ／モル；又は２０，０００～２５，０００ｇ／モル；又は２５，０００～３０，０００ｇ／モル；又は３０，０００～３５，０００ｇ／モル；又は３５，０００～４０，０００ｇ／モル；又は４０，０００～４５，０００ｇ／モル；又は４５，０００～５０，０００ｇ／モルでありうる。数平均分子量は、ポリスチレン標準物質を使用したゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって決定することができる。

【００７６】

幾つかの実施形態によれば、本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、線状構造を有しうる。これは、例えば、ウレタン（メタ）アクリレートがヒドロキシ残基を含む場合である。言い換えれば、ポリグリセリングリコール中に存在する第二級ヒドロキシ基は、ポリイソシアネートと反応していない。

【００７７】

他の実施形態によれば、本発明によるウレタン（メタ）アクリレートは、分岐構造を有しうる。この場合、ポリグリセリンポリオールの第二級ヒドロキシ基は、ポリイソシアネートと反応している。したがって、この場合、ウレタン（メタ）アクリレートには、ヒドロキシ基が存在しない可能性がある。

【００７８】

ポリグリセリングリコール中に存在する第二級ヒドロキシ基がポリイソシアネートと反応していない場合、ウレタン（メタ）アクリレートの耐水性及び水溶性は、より高くなる。ポリグリセリングリコール中に存在する第二級ヒドロキシ基とポリイソシアネートとの反応は、反応温度（例えば、低温では、第二級ヒドロキシ基とポリイソシアネートとの反応を回避することができる）と、反応中のポリグリセリンポリオールの添加速度とによって制御することができる。

【００７９】

ウレタン（メタ）アクリレート反応生成物は、５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～４００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、好ましくは又は１００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～２００ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を

有しうる。

【００８０】

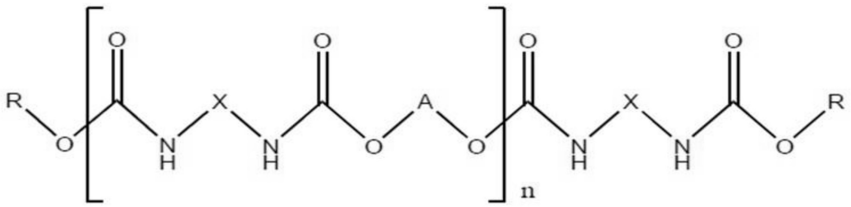
ウレタン（メタ）アクリレートは、０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９９ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、特に０．１ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、より具体的には０．５ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１８０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、さらに具体的には０．８ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１７０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有しうる。例えば、ウレタン（メタ）アクリレートは、０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、特に０．１ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有しうる。あるいは、ウレタン（メタ）アクリレートは、５０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１９９ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ、特に７０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ～１７０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇのＯＨ値を有しうる。

【００８１】

ウレタン（メタ）アクリレートのＯＨ値は、滴定法で決定することができる。この手順は、ウレタン（メタ）アクリレートのヒドロキシル基を過剰のｐ－トルエンスルホニルイソシアネート（ＴＳＩ）と定量的に反応させて、酸性カルバメートを形成することを包含する。反応の最後に水を加えて、未反応のイソシアネートをスルホンアミドに変換する。カルバメートは、本質的に非水性の媒体中で、電位差滴定法により、ｔ－ブチルアンモニウムヒドロキシドで滴定される。滴定法は、ＡＳＴＭ規格Ｅ１８９９－１６に記載されているとおりでありうる。

【００８２】

好ましくは、ウレタン（メタ）アクリレート反応生成物は、次の一般式（ＩＩＩ）を有する：



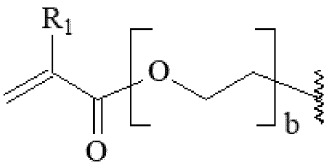
(III)

【００８３】

この式において、Ｘは、ポリイソシアネートから誘導される単位である。Ｘは上述したとおりである。

【００８４】

Ｒは、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートから誘導される単位である（このような化合物は上に説明されている）。好ましくは、Ｒは、次の一般式（ＩＶ）を有しうる：



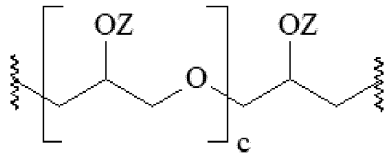
(IV)

【００８５】

この式において、R_1は、水素原子及びメチル基から選択される。加えて、ｂは、１～３０、好ましくは１～１０までの数である。

【００８６】

さらには、Ａは、ポリグリセリンポリオールから誘導される単位である（このような化合物も上で説明されている）。好ましくは、Ａは、次の一般式（Ｖ）を有しうる：



(V)

【００８７】
この式において、各Ｚは、水素原子又は基－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－Ｘ－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＲから独立して選択される。

【００８８】
ｃは、１～１９、好ましくは１～９までの数である。

【００８９】
最後に、式（ＩＩＩ）において、ｎは、１～３０までの数である。

【００９０】
ウレタン（メタ）アクリレートを得る方法
本発明はさらに、ウレタン（メタ）アクリレートを得る方法に関する。好ましい実施形態によれば、このような方法を実施することにより、上述のウレタン（メタ）アクリレートが得られる。

【００９１】
このような方法は、ポリイソシアネートをヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートを反応させてソシアネート官能性付加物を形成する第１の工程を含む。

【００９２】
ポリイソシアネート及びヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートは、上述したとおりでありうる。

【００９３】
「イソシアネート官能性付加物」とは、ポリイソシアネートとヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートとの重付加反応の生成物を意味する。

【００９４】
このような工程は、例えば反応器内で行うことができる。

【００９５】
ポリイソシアネートのヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートに対する比Ｒ^{1}は、０．２～０．９、好ましくは０．５～０．８でありうる。

【００９６】
上記比Ｒ^{1}は、次式によって計算することができる：

$$R^{1} = \frac{n_{アクリレート}}{n_{ポリイソシアネート}}$$

［式中、
$n_{アクリレート}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート中のＯＨ基のモル数であり、
$n_{ポリイソシアネート}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるポリイソシアネート中のＮＣＯ基のモル数である］。

【００９７】
$n_{アクリレート}$及び$n_{ポリイソシアネート}$のモル数は、次式によって計算することができる：

$$n_{アクリレート} = \frac{m_{アクリレート} \times f_{アクリレート}}{Mw_{アクリレート}}$$

［式中、
$m_{アクリレート}$は、ウレタン（メタ）アクリレーの調製に用いられるヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの重量（グラム単位）であり、
$Mw_{アクリレート}$は、ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの分子量（ｇ／モル単位）であり、
$f_{アクリレート}$ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレート中のＯＨ基の数である。

$$n_{ポリイソシアネート} = \frac{m_{ポリイソシアネート} \times f_{ポリイソシアネート}}{Mw_{ポリイソシアネート}}$$

［式中、
$m_{ポリイソシアネート}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるポリイソシアネートの重量（グラム単位）であり、
$Mw_{ポリイソシアネート}$は、ポリイソシアネートの分子量（ｇ／モル単位）であり、
$f_{ポリイソシアネート}$は、ポリイソシアネート中のＮＣＯ基の数である］。

【００９８】
幾つかの実施形態によれば、イソシアネート官能性付加物の形成は、触媒を使用せずに行うことができる。

【００９９】
他の実施形態によれば、イソシアネート官能性付加物の形成は、ウレタン触媒と呼ばれる触媒の存在下で行うことができる。本明細書で用いられる場合、「ウレタン触媒」とは、ヒドロキシル基とイソシアネート基との間の反応を触媒してウレタン結合を形成することが可能な物質を意味する。したがって、ウレタン触媒は、所与の温度でこのような反応が起こる速度を加速することができ、及び／又はウレタン触媒の不存在下で目標の完了度が達成される温度よりも低い温度で、このような反応の目標の完了度を達成することができる。

【０１００】
当技術分野で知られているスズベースのウレタン触媒のいずれも利用することができる（例えば、ジラウリン酸ジブチルスズ）。しかしながら、ある特定の実施形態によれば、非スズウレタン触媒、又は非スズウレタン触媒の組合せが用いられる。

【０１０１】
適切な非スズウレタン触媒としては、例えば、ビスマスのカルボキシレート錯体（ビスマスオクタン酸など）；ジルコニウムのアセチルアセトネート錯体；ハフニウムのアセチルアセトネート錯体；チタンのアセチルアセトネート錯体；ジルコニウムのβ－ジケチミネート錯体；ハフニウムのβ－ジケチミネート錯体；チタンのβ－ジケチミネート錯体；ジルコニウムのアミジネート錯体；ハフニウムのアミジネート錯体；チタンのアミジネート錯体；亜鉛のカルボキシレート錯体；第三級アミン；イミダゾール；Ｎ－複素環式カルベン；テトラアルキルアンモニウム（擬）ハロゲン化物；ホスフィン；及び、それらの組合せからなる群より選択される１つ以上の非スズウレタン触媒が挙げられる。

【０１０２】
典型的には、ウレタン触媒は、ウレタン（メタ）アクリレートの総重量に基づいて、０．０００１～０．１重量％の量で利用することができる。

【０１０３】
このような工程は、３０～６０℃、好ましくは５０～５５℃の温度で行うことができる。

【０１０４】
本発明による方法は、イソシアネート官能性付加物をポリグリセリンポリオールと反応させてウレタン（メタ）アクリレートを得る第２の工程をさらに含む。ポリグリセリンポリオール及びウレタン（メタ）アクリレートは、上で定義したとおりでありうる。

【０１０５】

第２の工程は、例えば、イソシアネート官能性付加物を含む反応器にポリグリセリンポリオールを添加することによって行うことができる。幾つかの好ましい実施形態によれば、この添加は、滴下によって行われる。あるいは、この添加は、バッチ式で行うことができる（例えば、ポリグリセリンポリオールを、１回又は複数回に分けて反応器に添加してもよい）。

【０１０６】

反応器内へのポリグリセリンポリオールの添加速度は、ヒドロキシ基を欠くウレタン（メタ）アクリレートよりも、ヒドロキシ残基を有するウレタン（メタ）アクリレートの方が速くなりうる。これにより、副反応（とりわけ、ポリグリセリンポリオールの第二級ヒドロキシ基とポリイソシアネートとの反応）を回避することができる。

【０１０７】

例えば、ポリグリセリンポリオールの添加速度は、ＯＨ残基を有するウレタン（メタ）アクリレートでは、１，０００ｍＬの反応器内で１０～１５ｇ／分でありうるのに対し、ＯＨ基を有しないウレタン（メタ）アクリレートでは、ポリグリセリンポリオールの添加速度は、１，０００ｍＬの反応器内で２～３ｇ／分でありうる。

【０１０８】

ポリグリセリンポリオールのポリイソシアネートに対する比R^2は、０．１～０．８、好ましくは０．２～０．５でありうる。

【０１０９】

上記比R^2は、次式によって計算することができる：

$$R^2 = \frac{n_{ポリグリセリン}}{n_{ポリイソシアネート}}$$

［式中、

$n_{ポリグリセリン}$は、ポリグリセリンポリオール中のＯＨ基のモル数であり、

$n_{ポリイソシアネート}$は、ポリイソシアネート中のＮＣＯ基のモル数である］。

【０１１０】

$n_{ポリグリセリン}$及び$n_{ポリイソシアネート}$のモル数は、次式によって計算することができる：

$$n_{ポリグリセリン} = \frac{m_{ポリグリセリン} \times f_{ポリグリセリン}}{Mw_{ポリグリセリン}}$$

［式中、

$m_{ポリグリセリン}$は、ウレタン（メタ）アクリレート（グラム単位）の調製に用いられるポリグリセリンポリオールの重量であり、

$Mw_{ポリグリセリン}$は、ポリグリセリンポリオールの分子量（ｇ／モル単位）であり、

$f_{ポリグリセリン}$は、ポリグリセリンポリオール中のＯＨ基の数である］。

$$n_{ポリイソシアネート} = \frac{m_{ポリイソシアネート} \times f_{ポリイソシアネート}}{Mw_{ポリイソシアネート}}$$

［式中、

$m_{ポリイソシアネート}$は、ウレタン（メタ）アクリレートの調製に用いられるポリイソシアネートの重量（グラム単位）であり、

$Mw_{ポリイソシアネート}$は、ポリイソシアネートの分子量（ｇ／モル単位）であり、

$f_{ポリイソシアネート}$は、ポリイソシアネート中のＮＣＯ基の数である］。

【０１１１】

ウレタン（メタ）アクリレートがヒドロキシ残基を有する場合には、このような工程は

、５５～７０℃、好ましくは６０～６５℃の温度で行うことができる。
【０１１２】
ウレタン（メタ）アクリレートがヒドロキシ基を有しない場合には、このような工程は、７５～８５℃の温度で行うことができる。
【０１１３】
さらには、望ましくない副反応を防ぐために、オリゴマーの調製に用いられる成分が反応している間、ブチル化ヒドロキシトルエンなどの酸化防止剤（安定剤）が存在してもよく、及び／又はそのような反応が起こっている間に反応混合物を空気で散布してもよい。さらには、オリゴマーの調製に用いられる異なる成分間の化学量論は、ポリウレタン鎖延長及び／又は末端基官能化の特定の所望の程度を達成するために、従来の慣行に従って調整することができる。
【０１１４】
硬化性組成物
本発明はさらに、硬化性組成物に関する。「硬化性組成物」とは、硬化して、重合硬化物質を提供することが可能な組成物を意味する。
【０１１５】
硬化性組成物は、ウレタン（メタ）アクリレートとエチレン性不飽和化合物とを含む。
【０１１６】
ウレタン（メタ）アクリレートは、上述したとおりでありうる。
【０１１７】
ウレタン（メタ）アクリレートは、硬化性組成物の総重量に対して、９５重量％以下、好ましくは１～９５重量％、より好ましくは５０～９０重量％、さらに好ましくは６５～８５重量％の含有量で硬化性組成物中に存在しうる。
【０１１８】
エチレン性不飽和化合物は、典型的には、分子あたり１つ以上のエチレン性不飽和官能基、好ましくは分子あたり１つ以上の（メタ）アクリル官能基を含む。本明細書で用いられる場合、「（メタ）アクリル官能基」という用語は、アクリロイル官能基（－Ｃ（＝Ｏ）－ＣＨ＝CH_2）又はメタクリロイル官能基（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｃ（CH_3）＝CH_2）のいずれかを指す。（メタ）アクリル官能基は、アクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、又はメタクリルアミド官能基に含まれうる。（メタ）アクリル官能基を有する化合物は、（メタ）アクリル官能化化合物と呼ばれる。
【０１１９】
あるいは、エチレン性不飽和化合物は、例えば、ビニル官能基及びアリル官能基を含む他の種類の適切なエチレン性不飽和官能基を含んでいてもよい。
【０１２０】
追加の反応性成分は、以下にさらに詳しく説明するように、モノマー又はオリゴマーの特性を有するものでありうる。
【０１２１】
幾つかの実施形態によれば、エチレン性不飽和化合物は、（メタ）アクリル官能化化モノマー及び（メタ）アクリル官能化オリゴマーから選択される（メタ）アクリル官能化化合物を含みうる。
【０１２２】
当技術分野で知られている（メタ）アクリレート官能化オリゴマーのいずれも、本発明の硬化性組成物に使用することができる。幾つかの実施形態によれば、このようなオリゴマーは、分子あたり２つ以上の（メタ）アクリレート官能基を含む。このようなオリゴマーの数平均分子量は、例えば約５００～約５０，０００まで、広範囲に変化しうる。
【０１２３】
適切な（メタ）アクリレート官能化オリゴマーには、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、アクリル（

メタ）アクリレートオリゴマー、ポリジエン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート（メタ）アクリレートオリゴマー、及びそれらの組合せが含まれる。このようなオリゴマーは、本発明の多成分系を使用して調製された硬化樹脂発泡体の柔軟性、強度、及び／又は弾性率などの特性を高めるために、１つ以上の（メタ）アクリレート官能化モノマーと組み合わせて選択及び使用することができる。

【０１２４】

例示的なポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマーには、アクリル酸又はメタクリル酸又はそれらの混合物とヒドロキシル基末端ポリエステルポリオールとの反応生成物が含まれる。反応プロセスは、特にポリエステルポリオールが二官能性である場合に、ポリエステルポリオールのヒドロキシ基の全て又は本質的に全てが（メタ）アクリル化されるように実施することができる。ポリエステルポリオールは、ポリヒドロキシル官能成分（特にジオール）とポリカルボン酸官能性化合物（特に、ジカルボン酸及び無水物）の重縮合反応によって製造することができる。ポリヒドロキシル官能性成分及びポリカルボン酸官能性成分はそれぞれ、直鎖状、分岐状、脂環式、又は芳香族構造を有することができ、個別に又は混合物として使用することができる。

【０１２５】

適切なエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーの例としては、アクリル酸若しくはメタクリル酸又はそれらの混合物とグリシジルエーテル若しくはエステルとの反応生成物が挙げられる。

【０１２６】

適切なポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、アクリル酸又はメタクリル酸又はそれらの混合物と、ポリエーテルポリオール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールなど）であるポリエーテルオールとの縮合反応生成物が挙げられるが、これらに限定されない。適切なポリエーテルオールは、エーテル結合及び末端ヒドロキシ基を含む直鎖状又は分岐状の物質でありうる。ポリエーテルオールは、テトラヒドロフラン又はアルキレンオキシドなどの環状エーテルとスターター分子との開環重合によって調製することができる。適切なスターター分子には、水、ポリヒドロキシル官能性材料、ポリエステルポリオール、及びアミンなどが含まれる。

【０１２７】

本発明の多成分系に使用することができるポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー（「ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー」と呼ばれることもある）には、脂肪族及び／又は芳香族ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオール、並びに（メタ）アクリレート末端基でキャップされた脂肪族及び／又は芳香族ポリエステルジイソシアネート及びポリエーテルジイソシアネートをベースとしたウレタンが含まれる。適切なポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、例えば、脂肪族ポリエステルベースのウレタンジアクリレートオリゴマー及びテトラアクリレートオリゴマー、脂肪族ポリエーテルベースのウレタンジ－及びテトラ－アクリレートオリゴマー、並びに脂肪族ポリエステル／ポリエーテルベースのウレタンジ－及びテトラ－アクリレートオリゴマーが挙げられる。

【０１２８】

さまざまな実施形態では、ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、脂肪族及び／又は芳香族ジイソシアネートを、ＯＨ基末端ポリエステルポリオール（芳香族、脂肪族、及び脂肪族／芳香族混合のポリエステルポリオールを含む）、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリオルガノシロキサンポリオール（例えば、ポリジメチルシロキサンポリオール）、又はポリジエンポリオール（例えば、ポリブタジエンポリオール）、又はそれらの組合せと反応させて、イソシアネート官能化オリゴマーを形成し、次いでこれをヒドロキシエチルアクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシ官能化（メタ）アクリレートと反応させて末端（メタ）アクリレート基を提供することによって、調製することができる。例えば

、ポリウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーは、分子あたり２つ、３つ、４つ、又はそれより多くの（メタ）アクリレート官能基を含みうる。

【０１２９】

適切なアクリル（メタ）アクリレートオリゴマー（当該技術分野では「アクリルオリゴマー」とも呼ばれる）には、一又は複数の（メタ）アクリレート基（オリゴマーの末端又はアクリル骨格のペンダントでありうる）で官能化されたオリゴマーアクリル骨格を有する物質として説明することができるオリゴマーが含まれる。アクリル骨格は、アクリルモノマーの繰り返し単位で構成されるホモポリマー、ランダムコポリマー、又はブロックコポリマーでありうる。アクリルモノマーは、C_1－C_6アルキル（メタ）アクリレートなどの任意のモノマー（メタ）アクリレート、並びにヒドロキシル、カルボン酸、及び／又ははエポキシ基を有する（メタ）アクリレートなどの官能化（メタ）アクリレートでありうる。アクリル（メタ）アクリレートオリゴマーは、当技術分野で知られている任意の手順を使用して調製することができ、例えば、少なくとも一部がヒドロキシ、カルボン酸、及び／又はエポキシ基（例えば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート）で官能化されたモノマーをオリゴマー化して官能化オリゴマー中間体を得、次に、これを１つ以上の（メタ）アクリレート含有反応物と反応させて、所望の（メタ）アクリレート官能基を導入する。

【０１３０】

例示的な（メタ）アクリレート官能化モノマー及びオリゴマーとしては、エトキシル化ビスフェノールＡ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；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート；テトラ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；１，４－ブタンジオールジアクリレート；１，４－ブタンジオールジメタクリレート；ジエチレングリコールジアクリレート；ジエチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート；１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコール（６００）ジメタクリレート（ここで、６００はポリエチレングリコール部分のおおよその数平均分子量を指す）；ポリエチレングリコール（２００）ジアクリレート；１，１２－ドデカンジオールジメタクリレート；テトラエチレングリコールジアクリレート；トリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリブタジエンジアクリレート；メチルペンタンジオールジアクリレート；ポリエチレングリコール（４００）ジアクリレート；エトキシル化$_2$ビスフェノールＡジメタクリレート；エトキシル化$_3$ビスフェノールＡジメタクリレート；エトキシル化$_3$ビスフェノールＡジアクリレート；シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート；シクロヘキサンジメタノールジアクリレート；エトキシル化$_{10}$ビスフェノールＡジメタクリレート（ここで、「エトキシル化」の後の数字は分子あたりのオキシアルキレン部分の平均数である）；ジプロピレングリコールジアクリレート；エトキシル化$_4$ビスフェノールＡジメタクリレート；エトキシル化$_6$ビスフェノールＡジメタクリレート；エトキシル化$_8$ビスフェノールＡジメタクリレート；アルコキシル化ヘキサンジオールジアクリレート；アルコキシル化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート；ドデカンジアクリレート；エトキシル化$_4$ビスフェノールＡジアクリレート；エトキシル化$_{10}$ビスフェノールＡジアクリレート；ポリエチレングリコール（４００）ジメタクリレート；ポリプロピレングリコール（４００）ジメタクリレート；金属ジアクリレート；改質金属ジアクリレート；金属ジメタクリレート；ポリエチレングリコール（１０００）ジメタクリレート；メタクリル化ポリブタジエン；プロポキシル化$_2$ネオペンチルグリコールジアクリレート；エトキシル化$_{30}$ビスフェノールＡジメタクリレート；エトキシル化$_{30}$ビスフェノールＡジアクリレート；アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート；ポリエチレングリコールジメタクリレート；１，３－ブチレングリコールジアクリレート；エトキシル化$_2$ビスフェノールＡジメタクリレート；ジプロピレングリコールジアクリレート；エトキシル化$_4$ビスフェノールＡジアクリレート；ポリエチレン

グリコール（６００）ジアクリレート；ポリエチレングリコール（１０００）ジメタクリレート；トリシクロデカンジメタノールジアクリレート；プロポキシル化$_2$ネオペンチルグリコールジアクリレート；アルコキシル化脂肪族のジアクリレート、アルコールトリメチロールプロパントリメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート；エトキシル化$_{20}$トリメチロールプロパントリアクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート；エトキシル化$_3$トリメチロールプロパントリアクリレート；プロポキシル化$_3$トリメチロールプロパントリアクリレート；エトキシル化$_6$トリメチロールプロパントリアクリレート；プロポキシル化６トリメチロールプロパントリアクリレート；エトキシル化$_9$トリメチロールプロパントリアクリレート；アルコキシル化三官能アクリレートエステル；三官能メタクリレートエステル；三官能アクリレートエステル；プロポキシル化$_3$グリセリルトリアクリレート；プロポキシル化$_{5.5}$グリセリルトリアクリレート；エトキシル化$_{15}$トリメチロールプロパントリアクリレート；三官能リン酸エステル；三官能アクリル酸エステル；ペンタエリスリトールテトラアクリレート；ジ－トリメチロールプロパンテトラアクリレート；エトキシル化$_4$ペンタエリスリトールテトラアクリレート；ペンタエリスリトールポリオキシエチレンテトラアクリレート；ジペンタエリスリトールペンタアクリレート；ペンタアクリレートエステル；エポキシアクリレートオリゴマー；エポキシメタクリレートオリゴマー；ウレタンアクリレートオリゴマー；ウレタンメタクリレートオリゴマー；ポリエステルアクリレートオリゴマー；ポリエステルメタクリレートオリゴマー；ステアリルメタクリレートオリゴマー；アクリルアクリレートオリゴマー；ペルフルオロ化アクリレートオリゴマー；ペルフルオロ化メタクリレートオリゴマー；アミノアクリレートオリゴマー；アミン変性ポリエーテルアクリレートオリゴマー；及び、アミノメタクリレートオリゴマーを挙げることができる。

【０１３１】

幾つかの実施形態によれば、エチレン性不飽和化合物は、分子あたり単一のアクリレート又はメタクリレート官能基を含む（メタ）アクリレート官能化化合物を含みうる（本明細書では「モノ（メタ）アクリレート官能化化合物」と呼ぶ）。当技術分野で知られているこのような任意の化合物を使用することができる。

【０１３２】

適切なモノ（メタ）アクリレート官能化化合物の例としては、脂肪族アルコールのモノ－（メタ）アクリレートエステル（ここで、脂肪族アルコールは、直鎖、分岐鎖、又は脂環式であってよく、モノアルコール、ジアルコール、又はポリアルコールでありうるが、１つのヒドロキシル基のみが（メタ）アクリル酸でエステル化されている）；芳香族アルコールのモノ－（メタ）アクリレートエステル（アルキル化フェノールを含むフェノール類など）；アルキルアリールアルコールのモノ－（メタ）アクリレートエステル（ベンジルアルコールなど）；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、及びポリプロピレングリコールなどのオリゴマー及びポリマーグリコールのモノ－（メタ）アクリレートエステル；グリコール、オリゴマーグリコール、ポリマーグリコールのモノアルキルエーテルのモノ－（メタ）アクリレートエステル；アルコキシル化（例えば、エトキシル化及び／又はプロポキシル化）脂肪族アルコールのモノ－（メタ）アクリレートエステル（ここで、脂肪族アルコールは直鎖、分岐鎖、又は脂環式であってよく、モノ－アルコール、ジ－アルコール、又はポリアルコールでありうるが、アルコキシル化脂肪族アルコールの１つのヒドロキシル基のみが（メタ）アクリル酸でエステル化されていることを条件とする）；アルコキシル化（例えば、エトキシル化及び／又はプロポキシル化）芳香族アルコール（アルコキシル化フェノールなど）のモノ－（メタ）アクリレートエステル；カプロラクトンモノ（メタ）アクリレート；などが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１３３】

次の化合物は、本発明の硬化性組成物での使用に適したモノ（メタ）アクリレート官能化化合物の具体的な例である：メチル（メタ）アクリレート；エチル（メタ）アクリレー

ト；ｎ－プロピル（メタ）アクリレート；ｎ－ブチル（メタ）アクリレート；イソブチル（メタ）アクリレート；ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート；２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート；ｎ－オクチル（メタ）アクリレート；イソオクチル（メタ）アクリレート；ｎ－デシル（メタ）アクリレート；ｎ－ドデシル（メタ）アクリレート；トリデシル（メタ）アクリレート；テトラデシル（メタ）アクリレート；ヘキサデシル（メタ）アクリレート；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート；２－及び３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート；２－メトキシエチル（メタ）アクリレート；２－エトキシエチル（メタ）アクリレート；２－及び３－エトキシプロピル（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；アルコキシル化テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート；２－（２－エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；イソデシル（メタ）アクリレート：２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート：ラウリル（メタ）アクリレート；イソボルニル（メタ）アクリレート；２－フェノキシエチル（メタ）アクリレート；アルコキシル化フェノール（メタ）アクリレート；アルコキシル化ノニルフェノール（メタ）アクリレート；環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート；トリメチルシクロヘキサノール（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールモノブチルエーテル（メタ）アクリレート；トリエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート；エトキシル化ラウリル（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；及び、それらの組合せ。

【０１３４】

エチレン性不飽和化合物は、（メタ）アクリルアミドモノマーを含みうる。適切な（メタ）アクリルアミドモノマーの例としては、（メタ）アクリルアミド；Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド；イソプロピル（メタ）アクリルアミド；Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－シクロペンチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ，Ｎ－ジブチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－ブチル（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，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ，－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－オクチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－デシル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－ドデシル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－オクタデシル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド；Ｎ－イソブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ，３，３－テトラメチルアクリルアミド；Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド；Ｎ－［２－ヒドロキシエチル］（メタ）アクリルアミド；Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド；アクリロイルモルホリン；及び、それらの組合せが挙げられる。

【０１３５】

好ましい実施形態によれば、エチレン性不飽和化合物は、単官能性又は多官能性の（メタ）アクリルモノマー又はオリゴマーから選択することができ、より好ましくはアクリロイルモルホリン及びポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートから選択される。

【０１３６】

エチレン性不飽和化合物は、硬化性組成物の総重量に対して、少なくとも５重量％、好ましくは５～９９重量％、より好ましくは１０～５０重量％、さらに好ましくは１５～３５重量％の含有量で硬化性組成物中に存在しうる。

【０１３７】

本発明による硬化性組成物は、１つ以上の添加剤をさらに含みうる。このような添加剤としては、安定剤、光開始剤、酸化防止剤／光安定剤、光遮断剤／吸収剤、重合禁止剤、発泡防止剤、流動剤又はレベリング剤、着色料、顔料、分散剤（湿潤剤、界面活性剤）、

スリップ添加剤、充填剤、連鎖移動剤、チキソトロピック剤、艶消し剤、耐衝撃性改良剤、ワックス、又はコーティング、シーラント、接着剤、成形、３Ｄ印刷、又はインク技術において従来から利用されている添加剤のいずれかを含む、他のさまざまな添加剤が挙げられるが、これらに限定されない。このような添加剤は、硬化性組成物の総重量に対して、１５重量％以下、好ましくは１０重量％以下の含有量で存在しうる。

【０１３８】

安定剤に関しては、この成分により、十分な保存安定性と保存期間をもたらすことが可能となる。硬化性組成物の成分（特に、（メタ）アクリレート官能基を有する硬化性組成物の成分）の望ましくない反応を防ぐために、硬化性組成物の調製に用いられる方法の各段階に、１つ以上のこのような安定剤が存在することが有利である。本明細書で用いられる場合、「安定剤」という用語は、化学線の不存在下で組成物中に存在する（メタ）アクリレート官能基の反応又は硬化を遅らせるか又は防止する、化合物又は物質を意味する。しかしながら、安定剤の量と種類は、組成物が化学線に曝露されても硬化可能な状態を保つ（すなわち、安定剤が組成物の放射線硬化を妨げない）ように選択することが有利である。典型的には、本発明の目的に有効な安定剤は、フリーラジカル安定剤（すなわち、フリーラジカル反応を阻害することによって機能する安定剤）として分類される。

【０１３９】

（メタ）アクリレート官能化化合物に関連する当該技術分野で知られている安定剤のいずれも、本発明に利用することができる。キノンは、本発明の文脈で用いることができる特に好ましいタイプの安定剤である。本明細書で用いられる場合、「キノン」という用語には、キノンとヒドロキノンの両方、並びにそれらのエーテル、例えば、ヒドロキノンのモノアルキル、モノアリール、モノアラルキル、及びビス（ヒドロキシアルキル）エーテルなどが含まれる。ヒドロキノンモノメチルエーテルは、利用することができる適切な安定剤の一例である。

【０１４０】

硬化性組成物中の安定剤の濃度は、使用するために選択された特定の安定剤又は安定剤の組合せによって異なり、また、望ましい安定化の程度及び安定剤の不存在下での硬化性組成物中の成分の劣化に対する感受性によっても異なる。しかしながら、典型的には、硬化性組成物は、５０～５，０００ｐｐｍの安定剤を含むように配合される。ある特定の実施形態によれば、硬化性組成物を製造するために用いられる方法の各段階における反応混合物は、例えば少なくとも５０ｐｐｍの安定剤など、少なくとも幾らかの安定剤を含む。

【０１４１】

幾つかの実施形態によれば、本明細書に記載される硬化性組成物は、少なくとも１つの光開始剤を含みうる。光開始剤とは、放射線（例えば、化学線）に曝露されると、硬化性組成物中に存在する重合有機物質の反応及び硬化を開始する種を形成する、あらゆる種類の物質とみなすことができる。適切な光開始剤には、フリーラジカル光開始剤とカチオン性光開始剤の両方、及びそれらの組合せが含まれる。

【０１４２】

フリーラジカル重合開始剤は、照射されるとフリーラジカルを形成する物質である。とりわけ、フリーラジカル光開始剤の使用が好ましい。本発明の硬化性組成物での使用に適したフリーラジカル光開始剤の非限定的な種類としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ベンジル、ベンジルケタール、アントラキノン、ホスフィンオキシド、α－ヒドロキシケトン、フェニルグリオキシレート、α－アミノケトン、ベンゾフェノン、チオキサントン、キサントン、アクリジン誘導体、フェナゼン誘導体、キノキサリン誘導体、及びトリアジン化合物が挙げられる。

【０１４３】

光開始剤の量は、選択された（一又は複数の）光開始剤、硬化性組成物中に存在する重合性種の量及び種類、用いられる放射線源及び放射線条件、その他の要因に応じて、適宜変更することができる。典型的には、しかしながら、光開始剤の量は、硬化性組成物の総重量に基づいて、０．０５重量％～５重量％、好ましくは０．１重量％～２重量％であり

うる。

【０１４４】

さらには、本発明の硬化性組成物は、特に硬化性組成物の光硬化を包含する三次元印刷方法において樹脂として硬化性組成物が用いられる場合には、１つ以上の光遮断剤（当該技術分野では吸収剤と呼ばれることもある）を含みうる。（一又は複数の）光遮断剤は、例えば非反応性の顔料及び染料を含む、３次元印刷技術で知られている任意のこのような物質でありうる。光遮断剤は、例えば、可視光遮断剤又はＵＶ光遮断剤でありうる。適切な光遮断剤の例としては、二酸化チタン、カーボンブラック、並びに、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、オキサニリド、ベンゾフェノン、チオキサントン、ヒドロキシフェニルトリアジン、スーダンＩ、ブロモチモールブルー、２，２’－（２，５－チオフェンジイル）ビス（５－ｔｅｒｔ－ブチルベンゾオキサゾール）（「Ｂｅｎｅｔｅｘ　ＯＢ　Ｐｌｕｓ」というブランド名で販売される）、及びベンゾトリアゾール紫外線吸収剤などの有機紫外線吸収剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１４５】

光遮断剤の量は、必要に応じて、又は特定の用途に応じて変更することができる。概して、硬化性組成物が光遮断剤を含む場合、それは硬化性組成物の総重量に基づいて、０．００１～１０重量％の濃度で存在する。

【０１４６】

有利には、本発明の硬化性組成物は、溶媒を含まない、すなわち非反応性揮発性物質（大気圧で１５０℃以下の沸点を有する物質）を含まないように配合することができる。例えば、本発明の硬化性組成物は、非反応性溶媒をほとんど又は全く含まなくてもよく、例えば、硬化性組成物の総重量に基づいて、１０％未満、又は５％未満、又は１％未満、又はさらに０％の非反応性溶媒を含みうる。

【０１４７】

硬化性組成物の使用

前述のように、本発明による硬化性組成物は、１つ以上の光開始剤を含むことができ、光硬化性でありうる。

【０１４８】

あるいは、本発明による硬化性組成物は、開始剤を含まず、電子線エネルギーによって（少なくとも部分的に）硬化可能であってもよい。

【０１４９】

あるいは、本発明による硬化性組成物には、加熱時又は促進剤の存在下で分解し、化学的に硬化可能な（すなわち、硬化性組成物を放射線に曝露する必要がない）少なくとも１つのフリーラジカル開始剤が含まれる。加熱時又は促進剤の存在下で分解する少なくとも１つのフリーラジカル開始剤は、例えば、過酸化物又はアゾ化合物を含みうる。この目的に適した過酸化物としては、少なくとも１つのペルオキシ（－Ｏ－Ｏ－）部分を含む、任意の化合物、特に任意の有機化合物を挙げることができ、例えば、ジアルキル、ジアリール、及びアリール／アルキルの過酸化物、ヒドロペルオキシド、過炭酸塩、過酸エステル、過酸、アシル過酸化物などである。少なくとも１つの促進剤は、例えば、少なくとも１つの第三級アミン、及び／又は金属含有塩（例えば、鉄、コバルト、マンガン、バナジウムなどの遷移金属のカルボン酸塩、及びそれらの組合せ）に基づいた１つ以上の他の還元剤を含みうる。（一又は複数の）促進剤は、室温又は周囲温度でフリーラジカル開始剤の分解を促進して活性フリーラジカル種を生成するように選択することができ、その結果、硬化性組成物を加熱又はベイクすることなく硬化性組成物の硬化が達成される。他の実施形態では、促進剤は存在せず、硬化性組成物は、フリーラジカル開始剤の分解を引き起こし、硬化性組成物中に存在する（一又は複数の）重合性化合物の硬化を開始するフリーラジカル種を生成するのに有効な温度まで加熱される。

【０１５０】

ウレタン（メタ）アクリレートは、６０℃で１００～１００，０００ｍＰａ・ｓ、好ま

しくは６０℃で２００～２０，０００ｍＰａ・ｓの粘度を有しうる。粘度は、ＡＳＴＭ規格Ｄ１０８４及びＡＳＴＭ規格Ｄ２５５６のいずれか格を使用して、回転式ブルックフィールド粘度計で測定される。

【０１５１】

本明細書に記載される硬化性組成物は、フリーラジカル重合、カチオン重合、又は他のタイプの重合によって硬化に供される組成物でありうる。フリーラジカル開始剤（例えば、光開始剤、パーオキサイド開始剤）などの１つ以上の開始剤が硬化性組成物中に存在してもよい。

【０１５２】

特定の実施形態では、硬化性組成物は光硬化される（すなわち、光、特に可視光又はＵＶ光などの化学線への曝露によって硬化される）。

【０１５３】

硬化性組成物の最終用途としては、インク、コーティング、接着剤、積層造形用樹脂（３Ｄ印刷樹脂など）、成形樹脂、シーラント、複合材料、帯電防止層、電子アプリケーション、再利用可能な材料、刺激を検知してそれに応答できるスマート材料、及び生体医学材料が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１５４】

本明細書に記載される硬化性組成物から調製された硬化組成物は、例えば、三次元物品（ここで、三次元物品は、硬化組成物から本質的になるか、又は硬化組成物からなっていてよい）、コーティングされた物品（基板が硬化組成物の１つ以上の層でコーティングされ、基板が硬化組成物で完全に包まれた、カプセル化された物品を含む）、積層又は接着された物品（物品の第１の構成要素が硬化組成物によって第２の構成要素に積層又は接着されている）、複合物品又は印刷物品（硬化組成物を使用して、紙、プラスチック、又はＭ－含有基板などの基板にグラフィックなどが印刷されている）に使用することができる。

【０１５５】

硬化前に、硬化性組成物は、任意の知られている従来の方法、例えば、噴霧、ナイフコーティング、ローラーコーティング、キャスティング、ドラムコーティング、浸漬など、及びそれらの組合せによって、基板表面に塗布することができる。転写プロセスを用いた間接的な適用も使用することができる。基板は、それぞれ金属基板又はプラスチック基板などの高表面エネルギー基板又は低表面エネルギー基板などの、任意の商業的に関連する基板でありうる。基板には、金属、紙、厚紙、ガラス、例えばポリオレフィン、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）などの熱可塑性プラスチック、及びそれらのブレンド、複合材料、木材、皮革、並びにそれらの組合せが含まれる。接着剤として使用する場合、硬化性組成物を２つの基板の間に配置し、その後硬化させることができ、硬化した組成物によって基板が接着され、接着された物品が得られる。本発明による硬化性組成物は、バルク方式で形成又は硬化させることもできる（例えば、硬化性組成物を適切な型に流し込み、次に、硬化させてもよい）。

【０１５６】

硬化は、硬化性組成物を加熱すること、及び／又は硬化性組成物を可視光又はＵＶ光、赤外線、及び／又は電子ビーム放射線などの放射線源に曝露することなどにより、硬化性組成物にエネルギーを供給することによって加速又は促進することができる。したがって、硬化組成物は、硬化によって形成した、硬化性組成物の反応生成物とみなすことができる。硬化性組成物は、化学線に曝露することによって部分的に硬化させることができ、部分的に硬化した物品を加熱することによってさらなる硬化を達成することができる。例えば、硬化性組成物から形成される物品（例えば、３Ｄ印刷物品）は、４０℃～１２０℃の温度で５分～１２時間加熱することができる。

【０１５７】

本発明による硬化性組成物の複数の層を基板表面に塗布することができ；複数の層は、同時に硬化させることもできる（例えば、単一の放射線照射により）、又は各層を順次硬

化させてから、硬化性組成物の追加の層を塗布することもできる。

【０１５８】

本明細書に記載される硬化性組成物は、三次元印刷用途における樹脂として使用することができる。三次元（３Ｄ）印刷（積層造形とも呼ばれる）は、建築材料を積み重ねて３Ｄデジタルモデルを製造するプロセスである。３Ｄ印刷物体は、物体のコンピュータ支援設計（ＣＡＤ）データを利用し、３Ｄ物体の断面に対応する二次元（２Ｄ）の層又はスライスを順次構築することによって生成される。ステレオリソグラフィー（ＳＬ）は、液体樹脂を放射線に選択的に曝露することによって硬化させて各２Ｄ層を形成する、積層造形法の一種である。放射線は電磁波又は電子ビームの形でありうる。最も一般的に適用されるエネルギー源は、紫外線、可視光線、又は赤外線である。したがって、本明細書に記載される硬化性組成物は、３Ｄ印刷技法を使用して三次元物品を製造する際に使用することを意図した、３Ｄ印刷樹脂配合物として使用することができる。このような三次元物品は、自立型／自己支持型であってもよく、硬化された本発明による組成物から本質的に構成されるか、又はそれで構成されるものでありうる。三次元物品はまた、前述の硬化組成物から本質的になるかまたは前述の硬化組成物から本質的になるか、又は前述の硬化組成物からなる、少なくとも１つの成分と、そのような硬化組成物以外の１つ以上の材料（例えば、金属成分又は熱可塑性成分）からなる少なくとも１つの追加成分とを含む、複合材料であってもよい。本発明の硬化性組成物は、デジタル光印刷（ＤＬＰ）において特に有用であるが、本発明の硬化性組成物を使用して他のタイプの三次元（３Ｄ）印刷方法（例えば、ＳＬＡ、インクジェット）を実施することもできる。本発明の硬化性組成物は、本発明の硬化性組成物から形成された物品の足場又は支持体として機能する別の材料と一緒に、三次元印刷動作に使用することができる。

【０１５９】

したがって、本発明の硬化性組成物は、三次元物体の構築を段階的に又は層ごとに実施する方法を含む、さまざまなタイプの三次元製造又は印刷技法の実施に有用である。このような方法では、層形成は、可視光線、ＵＶ、又は他の化学線照射などの放射線への曝露作用下で硬化性組成物を固化（硬化）させることによって実施することができる。例えば、成長する物体の上面又は底面に新しい層が形成されてもよい。本発明の硬化性組成物は、連続的に行われる積層造形による三次元物体の製造方法にも有利に使用することができる。例えば、物体は液体界面から生成されてもよい。このタイプの適切な方法は、当技術分野では「連続液体界面（又は界面相）生成物（又は印刷））」（「ＣＬＩＰ」）法と呼ばれることもある。このような方法は、例えば、国際公開第２０１４／１２６８３０号；国際公開第２０１４／１２６８３４号；国際公開第２０１４／１２６８３７号；及び、Tumbleston et al., “Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects,” Science Vol. 347, Issue 6228, pp. 1349-1352 (March 20, 2015)に記載されており、その開示内容は、あらゆる目的のために、その全体がここに参照することによって本明細書に組み込まれる。

【０１６０】

酸素透過性ビルドウィンドウ上でステレオリソグラフィーを実施する場合、硬化性組成物の薄い未硬化層である酸素含有「デッドゾーン」を、ウィンドウと製造中の硬化物品の表面との間に生成することにより、本発明による硬化性組成物を使用した製品の製造をＣＬＩＰ手順で可能にすることができる。このようなプロセスでは、分子状酸素の存在によって硬化（重合）が阻害される硬化性組成物が用いられる；このような阻害は、例えば、フリーラジカル機構によって硬化可能な硬化性組成物において典型的に観察される。望ましいデッドゾーンの厚さは、光子束及び硬化性組成物の光学特性及び硬化特性などのさまざまな制御パラメータを選択することによって維持することができる。ＣＬＩＰプロセスは、液体形態で維持された硬化性組成物の浴の下の酸素透過性で化学線（例えば、ＵＶ）を透過するウィンドウを通して、化学線（例えば、ＵＶ）画像の連続シーケンス（デジタル光処理画像ユニットなどによって生成されうる）を投影することによって進行する。前進する（成長する）物体の下の液体界面は、ウィンドウの上に生成されたデッドゾーンに

よって維持される。硬化する物品は、デッドゾーンより上の硬化性組成物浴から連続的に引き出され、これは、硬化されて成長する物品に組み込まれる硬化性組成物の量を補うために、追加の量の硬化性組成物を浴に供給することによって、補充することができる。

【実施例】

【０１６１】

以下の実施例は本発明を限定することなく説明する。

【０１６２】

材料及び方法

次の化合物を実施例で使用した：

参照	種類	化学名 (供給元)
R-PG	ポリオール	ポリグリセリン(ジグリセリン 15～35%、トリグリセリン 40～60%、テトラグリセリン 10～30%) Mw=240g/モル OHV=1,090～1,240mg KOH/g (阪本薬品工業株式会社)
PGL-06		ポリグリセリン(ヘキサグリセリン 80～100%) Mw=462g/モル OHV=900～1,000mg KOH/g (株式会社ダイセル)
グリセロール		グリセロール (和光純薬工業株式会社)
DEG		ジエチレングリコール (和光純薬工業株式会社)
PTMG		ポリテトラメチレングリコール Mw=650g/モル (三菱ケミカルグループ株式会社)
IPDI	ジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート (和光純薬工業株式会社)
AOI-VM	イソシアネートアクリレート	アクリル酸 2-イソシアナトエチル (昭和電工株式会社)
HEA	ヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート	アクリル酸 2-ヒドロキシエチル (和光純薬工業株式会社)
EA-051	ヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート	ポリエチレングリコールモノアクリレート Mw=340g/モル (Hannong Chemicals 社)
AE-400	ヒドロキシ官能性(メタ)アクリレート	ポリエチレングリコールモノアクリレート Mw=520g/モル (日油株式会社)
SR252NS	(メタ)アクリレートモノマー	ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート (Sartomer(Guangzhou) Chemicals Ltd.)
ACMO	(メタ)アクリレートモノマー	アクリロイルモルホリン (KJ ケミカルズ株式会社)
Irgacure 184	開始剤	1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (東京化成工業株式会社)

【０１６３】

実施例のさまざまな特性を測定するために、次の方法を使用した：

【０１６４】

耐水性：

耐水性は親水性の度合いを評価することができ、数値が大きいほど親水性が高いことを示す。耐水性の測定方法では、０．５ｇのウレタン（メタ）アクリレートを、１００ｍＬビーカー中で１０ｍＬのテトラヒドロフランに２５℃で混合し、分散させ、ビュレットを混合物に加えた。イオン交換水を徐々に加え、混合物が白濁するまでに必要なイオン交換水の量（ｍＬ）を測定した。このイオン交換水の量（ｍＬ）を耐水量と定義した。

【０１６５】

水溶性：

水溶性は、ウレタン（メタ）アクリレートを水と混合し、次に、濁り又は相分離のいずれかによって不相溶性が示されるレベルを決定することによって測定した。１０．０ｇのウレタン（メタ）アクリレートを、２５℃で９０ｍＬの水に混合し、分散させた。混合溶液を２５℃で１時間保持し、水溶解度を次のように定義した：

１：非溶解性

２：部分的に溶解し、１時間後に相分離又は濁りが生じる

３：完全に溶解するが、１時間後に相分離又は濁りが生じる

４：完全に溶解し、１時間後に相分離又は濁りが生じない。

【０１６６】

引張試験（引張応力、引張係数、及び伸び）

ＪＩＳ　Ｋ　７１２７：１９９９及びＪＩＳ　Ｋ　７１６１：１９９４に準拠して、３０～１００μｍの厚さを有する硬化した試料（ダンベルＮｏ－５）の破断伸び（機械方向）、引張応力、及び弾性率を測定した。グリップ間の距離は８ｃｍとした。破断伸びの計算に使用した最初の試料の長さは、試験片の狭い部分の長さ（２．５ｃｍ）であった。歪み速度は３ｃｍ／分であった。引張応力の値は、試験片が破断する直前の値とした。

【０１６７】

振り子の硬さ

振り子の硬さは、ＳＰ０５０５　Ｋｏｅｎｉｇ法によるＩＳＯ　１５２２：２００６に準拠して、振り子硬度計で１０ミクロン厚の硬化した試料に対して測定した。

数平均分子量

数平均分子量は、ポリスチレン標準物質を使用したゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で決定した。ＧＰＣの測定条件は以下の通りである。

モデル：Ａｌｌｉａｎｃｅ社製、Ｗａｔｅｒｓ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎの高速液体クロマトグラフシステム

－　カラム：ＳＨＯＤＥＸ　ＧＰＣ　ＫＦ－Ｇ／－４０１ＨＱ／－４０２．５ＨＱ／－４０３ＨＱ（４．６×２５０ｍｍ）

－　溶出剤：ＴＨＦ

－　流量：０．４５ｍＬ／分

－　温度：４０℃

－　試料の注入量及び濃度：５μＬ、１０ｍｇ／ｍＬ

－　検出：ＲＩ（示差屈折計）

－　データを収集及び処理するシステム：Ｗａｔｅｒｓ　Ｅｍｐｏｗｅｒ３

【０１６８】

粘度

粘度は、回転式ブルックフィールド粘度計を使用して６０℃で測定した。当技術分野で知られているように、回転式ブルックフィールド粘度計を使用して粘度を測定するには、すべて非常に類似したさまざまなＡＳＴＭ方法（ＡＳＴＭ　Ｄ１０８４及びＡＳＴＭ　Ｄ２５５６など）を使用することができ、スピンドルのサイズは、トルクが５０％～び７０％の間になるように選択する。特定のＡＳＴＭ方法を、液体試料の粘性がどの程度か、及び、液体がニュートン流体であるか非ニュートン流体であるかなどの要因に基づいて選択

した。
【０１６９】
実施例１～１１は本発明に従ったものであり、実施例１２～１５は比較例である。比較例１２～１４では、ポリグリセリンポリオールを、本発明の範囲外の異なるポリオールに置き換えた。比較例１５は、ポリイソシアネート及びヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートの代わりにＮＣＯ官能基を有する（メタ）アクリレートを使用して得られる。
【０１７０】
実施例１（本発明に係る）
４３．３ｇのＩＰＤＩ、０．１ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。３０．２０ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、６．３ｇのＲ－ＰＧを混合物に滴下して加え、Ｒ－ＰＧの第一級及び第二級ヒドロキシ官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で２２，５００ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレート及び２０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、２，５５０ｇ／モルのＭｎを有していた。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、０．９ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。
【０１７１】
実施例２（本発明に係る）
３８．７５ｇのＩＰＤＩ、０．１ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。２４．３０ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、６．７５ｇのＲ－ＰＧを混合物に滴下して加え、Ｒ－ＰＧの第一級及び第二級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で１５，８００ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、２，７２０ｇ／モルのＭｎを有していた。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１．０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。
【０１７２】
実施例３（本発明に係る）
３７．８０ｇのＩＰＤＩ、０．２ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。２４．３０ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、８．１５ｇのＰＧＬ－０６を混合物に滴下して加え、ＰＧＬ－０６の第一級及び第二級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で１７，２５０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、３，１７０ｇ／モルのＭｎを有していた。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１．０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。
【０１７３】
実施例４（本発明に係る）
２５．９グラムのＩＰＤＩ、０．２グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。４９．３グラムのＥＡ－０５１を、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０グラムのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、４．５グラムのＲ－ＰＧを混合物に滴下して加え、Ｒ－ＰＧの第

一級及び第二級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で１，６３０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレートと２０重量％のＡＣＭＯとを含む。ウレタンアクリレートは、３，２５０ｇ／モルのＭｎを有する。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１．０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。

【０１７４】

実施例５（本発明に係る）

１９．８グラムのＩＰＤＩ、０．２グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１０００ｍＬの反応器に入れた。５６．４５グラムのＡＥ－４００を、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０グラムのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、３．４５グラムのＲ－ＰＧを混合物に滴下して加え、Ｒ－ＰＧの第一級及び第二級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で１，８５０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレートと２０重量％のＡＣＭＯとを含む。ウレタンアクリレートは、４，４００ｇ／モルのＭｎを有する。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、０．８ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。

【０１７５】

実施例６（本発明に係る）

３４．０ｇのＩＰＤＩ、０．２ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。２１．４０ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、反応器の温度を６０℃に保持した。次に、１４．３０ｇのＲ－ＰＧを混合物に非常に迅速に加え、Ｒ－ＰＧの第一級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、６０～６５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で２，６７０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、１，８６０ｇ／モルのＭｎを有していた。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１４０ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。

【０１７６】

実施例７（本発明に係る）

２４．０グラムのＩＰＤＩ、０．２グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。４５．５０グラムのＥＡ－０５１を、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０グラムのＡＣＭＯを混合物に加え、反応器の温度を６０℃に保持した。次に、１０．２０グラムのＲ－ＰＧを混合物に非常に迅速に加え、Ｒ－ＰＧの第一級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、６０～６５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で９００ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレートと２０重量％のＡＣＭＯとを含む。ウレタンアクリレートは、２，２００ｇ／モルのＭｎを有する。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１０８ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。

【０１７７】

実施例８（本発明に係る）

２３．０２グラムのＩＰＤＩ、０．０８グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。４８．８０グラムのＥＡ－０５１を、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０グラムのＳＲ２５２ＮＳを混合物に

加え、反応器の温度を６０℃に保持した。次に、８．０グラムのＲ－ＰＧを混合物に非常に迅速に加え、Ｒ－ＰＧの第一級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、６０～６５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で７００ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレート及び２０重量％のＳＲ２５２ＮＳを含む。ウレタンアクリレートは、１，９７０ｇ／モルのＭｎを有する。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、８８ｍｇＫＯＨ／ｇである。

【０１７８】

実施例９（本発明に係る）

２０．８５グラムのＩＰＤＩ、０．２グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１ｍＬの反応器に入れた。４３．９５グラムのＥＡ－０５１を、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０グラムのＡＣＭＯを混合物に加え、反応器の温度を６０℃に保持した。次に、１４．９０グラムのＰＧＬ－０６を混合物に非常に迅速に加え、Ｒ－ＰＧの第一級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、６０～６５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で６５０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレートと２０重量％のＡＣＭＯとを含む。ウレタンアクリレートは、２，０９０ｇ／モルのＭｎを有する。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１４７ｍｇＫＯＨ／ｇである。

【０１７９】

実施例１０（本発明に係る）

１８．６５グラムのＩＰＤＩ、０．２グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。５３．１５グラムのＡＥ－４００を、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。２０．０グラムのＡＣＭＯを混合物に加え、反応器の温度を６０℃に保持した。次に、７．９グラムのＲ－ＰＧを混合物に非常に迅速に加え、Ｒ－ＰＧの第一級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、６０～６５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で１，１２０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレートと２０重量％のＡＣＭＯとを含む。ウレタンアクリレートは、３，１２０ｇ／モルのＭｎを有する。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、７５ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。

【０１８０】

実施例１１（本発明に係る）

３０．０ｇのＩＰＤＩ、０．２ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。２３．６０ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、反応器の温度を６０℃に保持した。次に、１６．１０ｇのＰＧＬ－０６を混合物に非常に迅速に加え、Ｒ－ＰＧの第一級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、６０～６５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で９２０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、１，７５０ｇ／モルのＭｎを有していた。ウレタンアクリレートのＯＨ値は、１５５ｍｇ　ＫＯＨ／ｇである。

【０１８１】

実施例１２（比較例）

４０．１ｇのＩＰＤＩ、０．１ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。２５．２０ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加

物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、４．７５ｇのグリセロールを混合物に滴下して加え、グリセロールの第一級及び第二級ヒドロキシル官能基をイソシアネート官能性付加物と反応させた。混合物を、７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で１０，６５０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、２，２００ｇ／モルのＭｎを有していた。

【０１８２】

実施例１３（比較例）

３８．３ｇのＩＰＤＩ、０．１ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。２４．０５ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、７．４５ｇのＤＥＧを混合物に滴下して加えた。混合物を、７５～８５℃で２～４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で８７０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、１，７５０ｇ／モルのＭｎを有していた。

【０１８３】

実施例１４（比較例）

２４．０５ｇのＩＰＤＩ、０．１ｇのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１ｇのジラウリン酸ジブチルスズを１Ｌの反応器に入れた。１５．１ｇのＨＥＡを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５０～６０℃で２時間反応させてイソシアネート官能性付加物を形成した。３０．０ｇのＡＣＭＯを混合物に加え、次に７５℃で加熱した。次に、３０．６５ｇのＰＴＭＧを混合物に滴下して加えた。混合物を、７５～８５℃で２～－４時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で４８０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、７０重量％のウレタンアクリレート及び３０重量％のＡＣＭＯで構成されていた。ウレタンアクリレートは、２，１５０ｇ／モルのＭｎを有していた。

【０１８４】

実施例１５（比較例）

２０．３グラムのＲ－ＰＧ、０．２グラムのブチル化ヒドロキシトルエン、及び０．１グラムのジラウリン酸ジブチルスズを１０００ｍＬの反応器に入れた。５９．４０グラムのＡＯＩ－ＶＭを、乾燥空気を吹き込みながら滴下して加え、５５～６０℃で２時間反応させた。２０．０グラムのＡＣＭＯを混合物に加え、混合物を６０℃で２時間反応させた。最終的な樹脂は、６０℃で５６０ｍＰａ・ｓの粘度を有する、無色透明の物質であった。最終的な樹脂は、８０重量％のウレタンアクリレートと２０重量％のＡＣＭＯとを含む。ウレタンアクリレートは、１，２４０ｇ／モルのＭｎを有する。

【０１８５】

実施例１６（比較例）

特開２０２１－０４６４８３号明細書の合成例１を再現することにより、ウレタン（メタ）アクリレートを合成した。最終的な樹脂は、６０℃で１８０，０００ｍＰａ・ｓの粘度を有する、白く濁った物質であった。ウレタン（メタ）アクリレートは、２００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えるＯＨ値、及びウレタン（メタ）アクリレートの総重量に対して５０重量％を超えるポリグリセリンポリオール単位の重量含有量を有する。

【０１８６】

実施例１７

次のプロセスを使用して、上記配合物を硬化した：

【０１８７】

各配合物（樹脂）を、重合性化合物の重量に基づいて、５重量％Ｉｒｇａｃｕｒｅ １８４と混合した。このブレンドを、＃１０～＃５０のアプリケーションワイヤロッドを使

用して、１００μｍのＰＥＴフィルム上にコーティングした。コーティングされた基板を、４００～１，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}のＨｇランプを備えたＵＶ硬化装置で１５ｍ／分の速度で硬化した。

実施例	耐水値	水溶性	破断時の引張応力 (psi)	引張係数 (psi)	伸び (%)	振り子の硬さ (s)
1(本発明)	5.05	3	11,220	397,650	10	187
2(本発明)	5.80	4	10,020	360,550	12	183
3(本発明)	6.95	4	9,450	325,900	15	196
4(本発明)	8.69	4	1,310	4,970	126	57
5(本発明)	14.95	4	490	1,860	96	45
6(本発明)	8.28	4	8,700	277,030	13	187
7(本発明)	12.65	4	440	1,600	88	45
8(本発明)	13.75	4	390	2,430	51	75
9(本発明)	14.70	4	400	1,500	84	42
10(本発明)	18.30	4	285	720	72	33
11(本発明)	10.49	4	7,340	244,050	12	196
12(比較例)	4.12	2	6,220	267,500	6	180
13(比較例)	4.28	2	4,040	36,300	55	70
14(比較例)	3.2	1	3,600	48,700	65	82
15(比較例)	4.90	3	1,060	11,600	39	39
16(比較例)	0.15	1	585	1,770	69	175

【０１８８】

上記データから、本発明による配合物（実施例１～１１）は、比較配合物（実施例１２～１６）と比較して、高い親水性を示す硬化生成物を得ることを可能にすると結論付けることができる。ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートとしてポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートをベースとしたウレタン（メタ）アクリレートは、最も高い親水性と良好な伸びを有する。ヒドロキシ官能性（メタ）アクリレートとしてヒドロキシルアルキル（メタ）アクリレートを用いて得られるウレタン（メタ）アクリレートは、優れた機械的特性を有する。

【０１８９】

ヨルダン国特許出願公開第２０２１－０４６４８３号明細書に開示される比較例１６のウレタン（メタ）アクリレートは、極めて高い粘度を有しており、非常に濁っており、親水性が乏しく、アルコール、アルカリ、及び酸に対する耐性が乏しく、本発明によるウレタン（メタ）アクリレートと比較して低い機械的特性を示している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/070628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F290/06 C08G18/48 C08G18/32 C08G18/67 B33Y70/00
C08G18/24 C08G18/75 C08G18/81 C09D175/16 C09J175/16
ADD.
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)
C08F C08G B33Y C09D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021 046483 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 25 March 2021 (2021-03-25) cited in the application the whole document	1-20
A	US 2017/240751 A1 (MORIKAWA TAKASHI [JP] ET AL) 24 August 2017 (2017-08-24) paragraphs [0003], [0020], [0028] - [0047] paragraphs [0159] - [0175], [0181] - [0200]; examples 1-4; table 1	1-20
A	JP 2016 186034 A (NEOS KK) 27 October 2016 (2016-10-27) cited in the application the whole document	1-20

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 October 2022	21/10/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Neugebauer, Ute

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/070628

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2021046483 A	25-03-2021	NONE	
US 2017240751 A1	24-08-2017	CN 107097414 A	29-08-2017
		JP 6672874 B2	25-03-2020
		JP 2017148962 A	31-08-2017
		US 2017240751 A1	24-08-2017
JP 2016186034 A	27-10-2016	JP 6416680 B2	31-10-2018
		JP 2016186034 A	27-10-2016

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

Ｆターム（参考）
4J034 DA01 DB03 DB07 DG01 FA01 FB01 FC01 FD01 HA01 HA07 HC22 HC46 HC52 HC61 HC71 HC73 KA01 KB02 KC17 KD02 KE02 QB05 QB14 QB19 RA07 RA08
4J127 AA01 AA02 AA03 AA04 BB041 BB121 BB221 BC051 BC141 BD431 BD451 BD471 BE121 BE12Y BE241 BE24Y BF131 BF13Z BF611 BF61Y BG041 BG04Y BG131 BG13Y BG13Z BG271 BG27Y BG27Z BG281 BG28Z CB161 CC181 CC291 FA01 FA08 FA14 FA15 FA57