

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7703295号
(P7703295)

(45)発行日 令和7年7月7日(2025.7.7)

(24)登録日 令和7年6月27日(2025.6.27)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 F	290/06 (2006.01)	C 0 8 F	290/06
C 0 8 G	18/08 (2006.01)	C 0 8 G	18/08 0 1 9
C 0 8 G	18/48 (2006.01)	C 0 8 G	18/48
C 0 8 G	18/66 (2006.01)	C 0 8 G	18/66 0 6 6
C 0 8 G	18/67 (2006.01)	C 0 8 G	18/67 0 5 0
請求項の数 10 (全29頁)			
(21)出願番号	特願2019-51251(P2019-51251)	(73)特許権者	000006035
(22)出願日	平成31年3月19日(2019.3.19)		三菱ケミカル株式会社
(65)公開番号	特開2020-152786(P2020-152786 A)	(74)代理人	東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43)公開日	令和2年9月24日(2020.9.24)		100079382
審査請求日	令和3年11月4日(2021.11.4)	(74)代理人	弁理士 西藤 征彦
審判番号	不服2023-13283(P2023-13283/J 1)	(74)代理人	100123928
審判請求日	令和5年8月8日(2023.8.8)	(74)代理人	弁理士 井▲崎▼ 愛佳
		(74)代理人	100136308
		(74)代理人	弁理士 西藤 優子
		(74)代理人	100207295
		(74)代理人	弁理士 寺尾 茂泰
		(72)発明者	酒谷 修平
			大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日
			本合成化学工業株式会社内
		合議体	
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物およびコーティング剤組成物ならびにウレタン（メタ）アクリレート系化合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

カルボキシ基を含有するポリオール（a1）、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）および下記一般式（1）で示されるアルキレングリコール誘導体（a4）が反応されてなる自己乳化性ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって、
上記自己乳化性ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）、カルボキシ基含有ポリオール（a1）、アルキレングリコール誘導体（a4）を順次仕込み反応させる方法、または、ポリイソシアネート系化合物（a2）、カルボキシ基含有ポリオール（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）、アルキレングリコール誘導体（a4）を順次仕込み反応させる方法により得られ、

上記カルボキシ基を含有するポリオール（a1）が、脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸であり、上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）が、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、上記カルボキシ基を含有するポリオール（a1）、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）および一般式（1）で示されるアルキレングリコール誘導体（a4）の合計に対し、上記カルボキシ基を含有するポリオール（a1）の割合が0.1～20重量％であり、上記ポリイソシアネート系化合物（a2）の割合が1～80重量％であり、上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）の割合が10～95重量％であり、

下記一般式（１）で示されるアルキレングリコール誘導体（a 4）の割合が１～８０重量％であり、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の（メタ）アクリロイル基濃度が１～１０mmol／g、酸価が１～２０mg KOH／gであり、上記アルキレングリコール誘導体（a 4）の数平均分子量が１００～２０，０００であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【化１】



ここで、Xはアルキレン基、Yは水素であり、nは１以上の整数である。

【請求項２】

上記カルボキシ基を含有するポリオール（a 1）が、分子量１００～２００のジオールモノカルボン酸またはその中和塩であることを特徴とする請求項１記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項３】

上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、中和されてなることを特徴とする請求項１または２記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項４】

上記ポリイソシアネート系化合物（a 2）が、脂環式系ポリイソシアネートであることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項５】

更に、光重合開始剤（B）を含有してなることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項６】

更に、エチレン性不飽和モノマー（C）を含有してなることを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項７】

自己乳化性を有することを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項８】

請求項１～７のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が水性溶媒中で分散されてなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物。

【請求項９】

請求項８に記載の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物からなることを特徴とするコーティング剤組成物。

【請求項１０】

カルボキシ基を含有するポリオール（a 1）、ポリイソシアネート系化合物（a 2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 3）および下記一般式（１）で示されるアルキレングリコール誘導体（a 4）が反応されてなる自己乳化性ウレタン（メタ）アクリレート系化合物であって、
上記自己乳化性ウレタン（メタ）アクリレート系化合物が、ポリイソシアネート系化合物（a 2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 3）、カルボキシ基含有ポリオール（a 1）、アルキレングリコール誘導体（a 4）を順次仕込み反応させる方法、または、ポリイソシアネート系化合物（a 2）、カルボキシ基含有ポリオール（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 3）、アルキレングリコール誘導体（a 4）を順次仕込み反応させる方法により得られ、

10

20

30

40

50

上記カルボキシ基を含有するポリオール（a1）が、脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸であり、上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）が、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、上記カルボキシ基を含有するポリオール（a1）、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）および一般式（1）で示されるアルキレングリコール誘導体（a4）の合計に対し、上記カルボキシ基を含有するポリオール（a1）の割合が0.1～20重量%であり、上記ポリイソシアネート系化合物（a2）の割合が1～80重量%であり、上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）の割合が10～95重量%であり、下記一般式（1）で示されるアルキレングリコール誘導体（a4）の割合が1～80重量%であり、（メタ）アクリロイル基濃度が1～10mmol/g、酸価が1～20mg KOH/gであり、上記アルキレングリコール誘導体（a4）の数平均分子量が100～20,000であることを特徴とするウレタン（メタ）アクリレート系化合物。

10

【化2】



ここで、Xはアルキレン基、Yは水素であり、nは1以上の整数である。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関し、更に詳しくは、樹脂組成物の水分散性に優れるとともに基材にコーティングした場合の塗膜の硬度、耐擦傷性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、それを用いてなるエマルジョン組成物およびコーティング剤組成物に関するものである。更に新規なウレタン（メタ）アクリレート系化合物に関するものである。

【背景技術】

30

【0002】

従来、ポリエステルジオールやポリエーテルジオール等のジオール化合物、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物およびヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレートを反応させたウレタン（メタ）アクリレートは、活性エネルギー線硬化型樹脂として知られており、木工塗料やプラスチックコーティング剤等の用途に使用されている。

【0003】

かかるウレタン（メタ）アクリレートは一般的に粘度が高いため、その使用に当たっては有機溶剤や反応性希釈剤により希釈して粘度調整を行った上で塗工し、その後、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより硬化して塗膜を形成するものである。

40

しかし、上記有機溶剤により希釈する場合には、近年の、大気汚染や作業環境、火災の危険性等に対するVOC規制下において問題となっている。一方、反応性希釈剤により希釈する場合には、低粘度化のために反応性希釈剤を大量に必要とする場合があり、十分な塗膜物性を得にくい等の問題がある。

【0004】

このような状況下において、近年では、水分散型等の水系化の要望が高まっている。例えば、特許文献1では、カルボキシ基含有ウレタン（メタ）アクリレートを、水混和率が100重量%以上の水溶性反応性希釈剤の存在下で製造するとともに、当該カルボキシ基含有ウレタン（メタ）アクリレートのカルボキシ基をアミン塩とした後、更に水を加え、乳化する水性活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が提案されている。

50

【0005】

また、特許文献2では、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレートから選ばれる硬化性オリゴマーの少なくとも1種を反応性乳化剤の存在下に、水溶媒中に分散させてなる水分散型硬化性樹脂組成物が提案されている。

更に、特許文献3では、ポリイソシアネート化合物(a1)中のイソシアネート基が、ポリアルキレングリコール誘導体(a2)の水酸基および、水酸基含有(メタ)アクリレート(a3)の水酸基と、それぞれウレタン結合を形成してなるポリイソシアネート系誘導体が提案されている。

【0006】

【文献】特開平11-279242号公報

【文献】特開2000-159847号公報

【文献】特開2003-201331号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1の開示技術では、カルボキシ基をウレタンアクリレートの骨格に導入するものであり、水性化はできるが、ウレタンアクリレート自体のアクリロイル基濃度については考慮されておらず、塗膜の表面硬度については充分ではない。また、上記特許文献1の開示技術は、安定に乳化させるためにアクリロイルモルホリン等の水溶性反応性希釈剤を加えるため、高硬度な塗膜を得ることは困難である。

【0008】

また、上記特許文献2の開示技術では、水分散させるために乳化剤が必要となり、かかる乳化剤として、重合性不飽和基を1個有する反応性界面活性剤を用いている。かかる反応性界面活性剤を用いて得られるエマルジョン組成物は、反応性界面活性剤の重合性不飽和基がアリル基やビニル基のものがほとんどである。これらアリル基やビニル基の反応性は低く、硬化塗膜中に遊離しているため、温水に浸漬した際に反応性界面活性剤が水に溶出し、硬化塗膜の目減りが生じることがある等、塗膜硬度や耐温水性の点で不充分である。

【0009】

上記特許文献3の開示技術では、ポリアルキレングリコール誘導体由来の親水性構造を有することにより水性化できるものの、近年の要求性能の高まりに伴って、更なる水性化と塗膜の表面硬度、耐擦傷性に優れたものが求められている。

【0010】

そこで、本発明ではこのような背景下において、溶剤や反応性希釈剤、市販の乳化剤を用いる必要もなく、自己乳化型で水分散性に優れ、更に塗膜の表面硬度および耐擦傷性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ポリイソシアネート、水酸基含有(メタ)アクリレートおよびポリアルキレングリコール誘導体に、更にカルボキシ基を含有するポリオールを加えて反応されてなるウレタン(メタ)アクリレート系化合物を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を用い、上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の(メタ)アクリロイル基濃度を比較的高めにし、上記ポリアルキレングリコール誘導体の数平均分子量を比較的小さめにするにより、良好な自己乳化性および乳化後安定性を有するエマルジョンが得られ、表面硬度および耐擦傷性に優れた硬化塗膜が形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0012】

即ち、本発明は、カルボキシ基を含有するポリオール(a1)、ポリイソシアネート系化合物(a2)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a3)および下記一般式(1)で示されるアルキレングリコール誘導体(a4)が反応されてなるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)を含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって

10

20

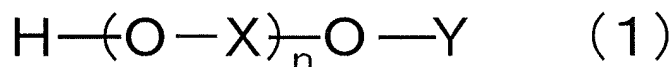
30

40

50

、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の（メタ）アクリロイル基濃度が1～10mmol/gであり、上記アルキレングリコール誘導体（a4）の数平均分子量が100～20,000である活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を第1の要旨とするものである。

【化1】



ここで、Xはアルキレン基、Yは水素、アルキル基、アルキルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、アシル基のいずれかであり、nは1以上の整数である。

【0013】

更に、本発明は、上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が水性溶媒中で分散されてなる活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を第2の要旨とし、更に、上記活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物からなるコーティング剤組成物を第3の要旨とする。

また、本発明は、カルボキシ基を含有するポリオール（a1）、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）および上記一般式（1）で示されるアルキレングリコール誘導体（a4）が反応されてなり、（メタ）アクリロイル基濃度が1～10mmol/gであり、上記アルキレングリコール誘導体（a4）の数平均分子量が100～20,000であるウレタン（メタ）アクリレート系化合物を第4の要旨とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、カルボキシ基を含有するポリオール（a1）、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）および上記一般式（1）で示されるアルキレングリコール誘導体（a4）が反応されてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物であって、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の（メタ）アクリロイル基濃度が1～10mmol/gであり、上記アルキレングリコール誘導体（a4）の数平均分子量が100～20,000である。そのため、自己乳化型で水分散性に優れ、更に塗膜の表面硬度および耐擦傷性に優れた効果を有するものであり、塗料、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、ハードコート用コーティング剤、インク、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、粘着剤、接着剤、粘接着剤、版材等、各種の被膜形成材料として非常に有用である。

通常、耐擦傷性や硬度を上げるためにはウレタン（メタ）アクリレート系化合物の（メタ）アクリロイル基濃度を高めようとするが、逆に乳化適正が低下してしまうものであるところ、本発明において、カルボキシ基を含有するポリオール由来の構造部位と特定のアルキレングリコール誘導体由来の構造部位の両方を含有させることにより、相反する物性を良好に満足する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得ることができたものである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を実施するための形態について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明において、「（メタ）アクリル」とはアクリルあるいはメタクリルを、「（メタ）アクリロイル」とはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、「（メタ）アクリレート」とはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。

【0016】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、水性溶媒に分散することができる特定のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含むものである。以下、各構成成分について説明する。

【0017】

〔ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）〕

上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、通常の水分散性ウレタン（メタ）アクリレートよりも高い（メタ）アクリロイル基濃度を有し、また、その分子構造に含まれる親水基の鎖長が比較的短いものである。

上記のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、カルボキシ基を含有するポリオール（a1）、ポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）および特定の数平均分子量を有するアルキレングリコール誘導体（a4）を反応させて得られるものである。

【0018】

〔カルボキシ基を含有するポリオール（a1）〕

上記カルボキシ基を含有するポリオール〔以下、単に「カルボキシ基含有ポリオール」と称する場合がある〕（a1）の分子量は、好ましくは100～200であり、より好ましくは110～180、特に好ましくは120～160である。

【0019】

また、上記カルボキシ基含有ポリオール（a1）としては、例えば、脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸、芳香族のポリヒドロキシカルボン酸等が挙げられ、好ましくは、脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸である。

【0020】

上記脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸としては、例えば、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン酸、メバロン酸、パントイン酸等のジオールモノカルボン酸、酒石酸等のジオールジカルボン酸、シキミ酸等のトリオールモノカルボン酸、キナ酸等のテトラオールモノカルボン酸等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、カルボキシ基含有ポリオール（a1）としては、上記ポリヒドロキシカルボン酸の中和物、特に脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸の中和物であってもよい。

【0021】

上記カルボキシ基含有ポリオール（a1）としては、自己乳化性の点から、脂肪族のポリヒドロキシカルボン酸が好ましく、より好ましくは、分子量100～200のジオールモノカルボン酸またはその中和塩であり、特に好ましくはジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸である。更には、製造時の反応に要する時間と、硬化塗膜の鉛筆硬度とのバランスの点から、2種以上のジオールモノカルボン酸を併用することが好ましく、とりわけジメチロールブタン酸とジメチロールプロピオン酸を併用することが好ましい。

【0022】

〔ポリイソシアネート系化合物（a2）〕

上記ポリイソシアネート系化合物（a2）としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート、ペンタメチ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式系ポリイソシアネート、あるいはこれらポリイソシアネートの3量体化合物または多量体化合物、アロファネート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、水分散型ポリイソシアネート等が挙げられる。これらポ

リイソシアネート系化合物（a 2）は1種もしくは2種以上併せて用いることができる。

【0023】

また、上記ポリイソシアネート系化合物（a 2）は、各種ポリオール、例えば、低分子量のポリオールや高分子量のポリオール、なかでもポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、（メタ）アクリル系ポリオール等のポリオールとポリイソシアネート系化合物との反応物であってもよい。

【0024】

これらのなかでも、反応性および汎用性に優れる点で、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、リジンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式系ジイソシアネートが好ましく、特に好ましくは脂環式系ジイソシアネートであり、更に好ましくは、イソホロンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートであり、殊に好ましくはイソホロンジイソシアネートである。

【0025】

〔水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 3）〕

上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 3）としては、例えば、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、2-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、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル基の炭素数が1～16（好ましくは1～12）のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を1個有する化合物（ただし後述する下記一般式（1）のYが（メタ）アクリロイル基であるポリアルキレングリコール誘導体（a 4）を除く）；グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を2個有する化合物；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性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ペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を3個以上有する化合物等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0026】

これらのなかでも、高硬度な硬化塗膜が得られる点から、分子中に（メタ）アクリロイル基を2個以上有する水酸基含有（メタ）アクリレートが好ましく、より好ましくは分子中に（メタ）アクリロイル基を3個以上有する水酸基含有（メタ）アクリレートであり、特に好ましくは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ペンタ（メタ）アクリレートであり、更に好ましくはジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートである。

【0027】

〔アルキレングリコール誘導体（a 4）〕

アルキレングリコール誘導体（a 4）としては、下記一般式（1）で示される構造のものであればよく、両末端が水酸基、または片末端の水酸基の水素がアルキル基、アルキルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、アシル基のいずれかで置換されたものが挙げられる。

10

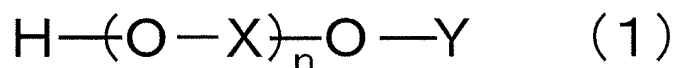
20

30

40

50

【化 2】



ここで、Xはアルキレン基、Yは水素、アルキル基、アルキルフェニル基、
(メタ)アクリロイル基、アリル基、アシル基のいずれかであり、nは1以上の整数である。

10

【0028】

上記一般式(1)のYが水素であるアルキレングリコール誘導体(a4)の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のオキシアルキレン構造を有するポリアルキレングリコールやこれらポリアルキレングリコールのランダム或いはブロック共重合体等の直鎖構造のポリエーテル系ポリオール等が挙げられる。

【0029】

上記一般式(1)のYがアルキル基、アルキルフェニル基であるアルキレングリコール誘導体(a4)の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルセチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

20

【0030】

上記一般式(1)のYが(メタ)アクリロイル基であるアルキレングリコール誘導体(a4)の具体例としては、例えば、ポリエチ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、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

【0031】

上記一般式(1)のYがアリル基であるアルキレングリコール誘導体(a4)の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノアリルエーテル等が挙げられる。

【0032】

上記一般式(1)のYがアシル基であるアルキレングリコール誘導体(a4)の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリプロピレングリコールモノラウレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等が挙げられる。

40

【0033】

上記のなかでも親水性の点からポリエチレングリコール誘導体が好ましく、エチレンオキサイド付加の繰り返し数nが2~300、特に4~100、更には6~50であることがより好ましい。更には、乳化性の点で、Yが水素であることが特に好ましい。

また、アルキレングリコール誘導体(a4)は、単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。

【0034】

50

上記アルキレングリコール誘導体 (a 4) の数平均分子量は 100~20,000 である。好ましくは 150~5,000 であり、より好ましくは 200~2,000 であり、殊に好ましくは 300~950 である。かかる数平均分子量が小さすぎると自己乳化が難しくなり、数平均分子量が大きすぎると硬化塗膜の耐水性や硬度が低下する。

【0035】

更に、アルキレングリコール誘導体 (a 4) の水酸基価は 20~500 mg KOH/g が好ましく、特に 50~400 mg KOH/g、更には 100~300 mg KOH/g が好ましい。かかる水酸基価が低すぎると硬化塗膜の耐水性や硬度が低下する傾向があり、高すぎると自己乳化が難しくなる傾向がある。

【0036】

〔ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) の製造方法〕

本発明で用いるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) は、カルボキシ基含有ポリオール (a 1)、ポリイソシアネート系化合物 (a 2)、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3)、および特定の数平均分子量を有するアルキレングリコール誘導体 (a 4) を反応させることにより得られる。

【0037】

上記 (a 1) ~ (a 4) 成分を反応させる際の割合は、カルボキシ基含有ポリオール (a 1)、ポリイソシアネート系化合物 (a 2)、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3)、およびアルキレングリコール誘導体 (a 4) の合計に対し、上記カルボキシ基含有ポリオール (a 1) の割合が、好ましくは 0.1~20 重量%、より好ましくは 0.5~10 重量%、特に好ましくは 1~5 重量%であり、上記ポリイソシアネート系化合物 (a 2) の割合が、好ましくは 1~80 重量%、より好ましくは 5~40 重量%、特に好ましくは 7~25 重量%であり、上記水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3) の割合が、好ましくは 10~95 重量%、より好ましくは 30~90 重量%、特に好ましくは 50~85 重量%であり、上記アルキレングリコール誘導体 (a 4) の割合が、好ましくは 1~80 重量%であり、より好ましくは 3~50 重量%、特に好ましくは 5~20 重量%である。(a 1) ~ (a 4) 成分の割合が、上記範囲外であると、得られるウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) の乳化性や、硬化塗膜の硬度が低下する傾向がある。

【0038】

本発明においては、ポリオール成分となる上記カルボキシ基含有ポリオール (a 1) とアルキレングリコール誘導体 (a 4) の割合 (重量比) については、乳化性の点で特に 1/99~95/5 であることが好ましく、更には 3/97~50/50、特に 5/95~30/70 であることが好ましい。

【0039】

上記 (a 1) ~ (a 4) を用いてウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) を得る方法は、特に限定されず、例えば、

(i) カルボキシ基含有ポリオール (a 1)、ポリイソシアネート系化合物 (a 2)、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3) およびアルキレングリコール誘導体 (a 4) を一括に仕込み反応させる方法、

(ii) ポリイソシアネート系化合物 (a 2)、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3)、カルボキシ基含有ポリオール (a 1) およびアルキレングリコール誘導体 (a 4) を順次仕込み反応させる方法、

(iii) ポリイソシアネート系化合物 (a 2)、カルボキシ基含有ポリオール (a 1)、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3) およびアルキレングリコール誘導体 (a 4) を順次仕込み反応させる方法、

(iv) ポリイソシアネート系化合物 (a 2)、アルキレングリコール誘導体 (a 4)、カルボキシ基含有ポリオール (a 1) および水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 3) を順次仕込み反応させる方法、

等が挙げられる。

なかでも、反応制御の安定性の点から (ii) および (iii) の方法が好ましく、特に好ましくは (ii) の方法である。

【0040】

また、上記反応においては、反応を促進する目的で触媒を用いることも好ましく、かかる触媒としては、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチル錫、ビスアセチルアセトナート亜鉛、ジルコニウムトリス（アセチルアセトネート）エチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート等の有機金属化合物、オクチル酸錫、オクテン酸錫、ヘキサン酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、塩化第1錫、塩化第2錫、酢酸カリウム等の金属塩、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のアミン系触媒、硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の他、ジブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等の有機ビスマス化合物や、2-エチルヘキサン酸ビスマス塩、ナフテン酸ビスマス塩、イソデカン酸ビスマス塩、ネオデカン酸ビスマス塩、ラウリル酸ビスマス塩、マレイン酸ビスマス塩、ステアリン酸ビスマス塩、オレイン酸ビスマス塩、リノール酸ビスマス塩、酢酸ビスマス塩、ビスマスリビスネオデカノエート、ジサリチル酸ビスマス塩、ジ没食子酸ビスマス塩等の有機酸ビスマス塩等のビスマス系触媒等が挙げられる。なかでも、ジブチル錫ジラウレート、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセンが好適である。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0041】

更に、上記反応においては、重合禁止剤を用いることが好ましい。

上記重合禁止剤としては、重合禁止剤として使われている公知一般のものを使用することができ、例えば、*p*-ベンゾキノン、ナフトキノン、トルキノン、2,5-ジフェニル-*p*-ベンゾキノン等のキノン類、ヒドロキノン、2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ-*tert*-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチルクレゾール、*p*-*tert*-ブチルカテコール等のフェノール類を挙げることができる。なかでもフェノール類が好ましく、特に好ましくは、2,6-ジ-*tert*-ブチルクレゾールである。これらは、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

【0042】

反応温度は、通常30～100℃、好ましくは40～90℃であり、反応時間は、通常2～30時間、好ましくは3～20時間である。

【0043】

かくして、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が得られる。

【0044】

上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の（メタ）アクリロイル基濃度は、1～10mmol/gである。好ましくは、3～9mmol/gであり、特に好ましくは5～8mmol/gである。（メタ）アクリロイル基濃度が低すぎると、硬化塗膜の硬度が低下し、（メタ）アクリロイル基濃度が高すぎると、乳化性が低下する。

【0045】

また、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量は通常、1,500～30,000であり、好ましくは1,700～10,000、特に好ましくは2,000～5,000である。

かかる重量平均分子量が小さすぎると乳化性が低下する傾向があり、大きすぎると高粘度となり取り扱いにくくなる傾向がある。

【0046】

なお、本発明において重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均

分子量であり、高速液体クロマトグラフ（Waters社製、「ACQUITY APC システム」）に、カラム：ACQUITY APC XT 450×1本、ACQUITY APC XT 200×1本、ACQUITY APC XT 45×2本の4本を直列にして用いることにより測定される。

【0047】

また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の60℃における粘度は、通常1,000～300,000mPa・sであり、好ましくは1,200～100,000mPa・s、特に好ましくは1,500～50,000mPa・sであることが好ましい。かかる粘度が上記範囲外では塗工性が低下する傾向がある。

なお、粘度の測定法はE型粘度計による。

10

【0048】

上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の酸価は、1～40mg KOH/gが好ましく、より好ましくは3～30mg KOH/gであり、特に好ましくは5～20mg KOH/gである。上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の酸価が低すぎる場合は、乳化性が低下し、酸価が高すぎる場合は、高粘度となって取り扱いにくくなったり、硬化塗膜の硬度が低下する。

なお、上記酸価は、JIS K 0070に準じた方法で求めることができる。

【0049】

また、乳化性の点から、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を、中和したウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の中和物を用いることも好ましい。

20

【0050】

上記中和に用いる塩基としては、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられ、通常、これらの塩基は水溶液として用いられる。なかでも乾燥性や汎用性の点からアンモニア水溶液が好ましい。

【0051】

また、上記塩基の使用量としては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が有するカルボン酸1モル当量に対して、塩基が通常0.5～2モル当量、好ましくは0.8～1.5モル当量である。塩基の使用量が上記範囲外であると、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の中和物の乳化性が低下する傾向がある。

30

【0052】

上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の中和物のpHは、通常7～14であり、好ましくは8～12である。pHが上記範囲外であると、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の中和物の乳化性および乳化安定性が低下する傾向がある。

【0053】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物、好ましくは、光重合開始剤（B）、エチレン性不飽和モノマー（C）、必要に応じて、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）以外のウレタン（メタ）アクリレート系化合物やその他の成分を含有してなるものである。

40

【0054】

〔光重合開始剤（B）〕

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、活性エネルギー線を照射した際の硬化を促進する点から、光重合開始剤（B）を含有することが好ましい。また、光重合開始剤（B）は単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。

【0055】

上記光重合開始剤（B）としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えば、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピレンフェニル)-2-ヒドロキシ-2

50

ーメチルプロパンー1ーオン、1ー(4ードデシルフェニル)ー2ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル(2ーヒドロキシー2ープロピル)ケトン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーメチルー1ー〔4ー(メチルチオ)フェニル〕ー2ーモルホリノプロパンー1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4ーフェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルサルファイド、3,3'ージメチルー4ーメトキシベンゾフェノン、チオキサソソ、2ークロルチオキサソソ、2ーメチルチオキサソソ、2,4ージメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、カンファーキノ、ジベンゾスベロン、2ーエチルアンスラキノ、4',4'ージエチルイソフタロフェノン、3,3',4,4'ーテトラ(ーブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、 α ーアシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10ーフェナンスレンキノ、4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニルー(2ーヒドロキシー2ープロピル)ケトン等が挙げられ、なかでもベンジルジメチルケタール、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインイソプロピルエーテル、4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル(2ーヒドロキシー2ープロピル)ケトン、2ーヒドロキシー2ーメチルー1ーフェニルプロパンー1ーオンが好ましく、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが特に好ましい。

【0056】

また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、水性溶媒に分散させた活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物とした場合に、その機能をより発揮させる点から、水溶性または水分散性を有する光重合開始剤を使用してもよい。

上記水溶性または水分散性をもつ光重合開始剤としては、例えば、2ー(3ージメチルアミノー2ーヒドロキシプロポキシ)ー3,4ージメチルー9Hーチオキサントンー9ーオンメトクロライド(オクテルケミカルズ社製、「Quantacure QTX」)や、1ー〔4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル〕ー2ーヒドロキシー2ーメチルー1ープロパンー1ーオン(IGM Resins社製、「オムニラッド2959」)等が挙げられる。なかでも1ー〔4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ーフェニル〕ー2ーヒドロキシー2ーメチルー1ープロパンー1ーオンが好ましい。

【0057】

かかる光重合開始剤(B)の配合量は、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)100重量部に対して(後述するエチレン性不飽和モノマー(C)を含有する場合は、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)とエチレン性不飽和モノマー(C)との合計100重量部に対して)、0.01~10重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.1~5重量部である。かかる配合量が少なすぎると硬化速度が低下したり、硬化が不十分となる傾向があり、多すぎても硬化性は向上せず経済性が低下する傾向がある。

【0058】

更に、光重合開始剤(B)の助剤として、例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4,4'ージメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4'ージエチルアミノベンゾフェノン、2ージメチルアミノエチル安息香酸、4ージメチルアミノ安息香酸エチル、4ージメチルアミノ安息香酸(nーブトキシ)エチル、4ージメチルアミノ安息香酸イソアミル、4ージメチルアミノ安息香酸2ーエチルヘキシル、2,4ージエチルチオキサソソ、2,4ージイソプロピルチオキサソソ等を併用してもよい。

【0059】

〔エチレン性不飽和モノマー(C)〕

上記エチレン性不飽和モノマー(C)としては、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するものであればよく、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能以上のモノマーが挙げられる。上記のエチレン性不飽和モノマー(C)は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0060】

上記単官能モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（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（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート等のフタル酸誘導体のハーフエステル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、プトキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシエ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-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートモノエステル等が挙げられる。

【0061】

また、上記単官能モノマーとして、上記の他にアクリル酸のミカエル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも挙げられ、アクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる。また、特定の置換基をもつカルボン酸である2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、例えば2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。更に、オリゴエステルアクリレートも挙げられる。

【0062】

上記2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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、ブチレングリコールジ（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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフ

エートジエステル等が挙げられる。

【0063】

上記3官能以上のモノマーとしては、例えば、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、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ペンタ（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、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0064】

また、本発明では、乳化安定性や樹脂との相溶性の点で水溶性または水分散性を有するエチレン性不飽和モノマーを使用してもよい。

上記水溶性または水分散性を有するエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリロイルモルフォリン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、エチレンオキサイド変性エポキシアクリレート、ポリエチレングリコールを主成分とするポリエステルアクリレート等が挙げられる。なかでもアクリロイルモルフォリン、ポリエチレングリコールジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート等が好ましい。

【0065】

上記エチレン性不飽和モノマー（C）の配合量は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して500重量部以下であることが好ましく、より好ましくは300重量部以下、特に好ましくは100重量部以下である。かかる使用量が多すぎると硬化塗膜の硬度が低くなる傾向があり、また乳化性が低下する傾向がある。

【0066】

〔その他の成分〕

また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、必要に応じて、乳化剤（界面活性剤）、フィラー、染料、油、可塑剤、ワックス類、乾燥剤、分散剤、湿潤剤、ゲル化剤、安定剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、補強剤、艶消し剤、架橋剤、シリカ、水分散されたシリカ、防腐剤等を配合してもよい。

【0067】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物を含むものである。上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物は、疎水性であるポリイソシアネート系化合物（a2）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a3）由来の構造部位、および親水性であるカルボキシ基含有ポリオール（a1）、アルキレングリコール誘導体（a4）由来の構造部位を有することから、自己乳化性を有する。そのため、水性溶媒中に分散することができ、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性溶媒中に分散させることにより、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物とすることができる。

【0068】

本発明において、「自己乳化性」とは、乳化させる際にせん断力等を必要とせず、水性溶媒と接触することにより、自ら乳化する性質を意味する。

【0069】

本発明の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、例えば、上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、濃度30重量%の水分散液とし、室温（23℃）で2週間静置した後であっても、沈殿は見られず、均一な分散状態を維持することができる。

【0070】

以下、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物について説明する。

【0071】

本発明の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、以下の乳化方法によって得ることができる。

上記乳化方法としては、例えば、

（1）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物と、水性溶媒を一括で仕込み、通常30～80℃、好ましくは45～65℃で攪拌する方法、

（2）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物を通常30～80℃、好ましくは45～65℃で攪拌しながら、水性溶媒を滴下する方法、

（3）水性溶媒を通常30～80℃、好ましくは45～65℃で攪拌しながら、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物を滴下する方法、
等が挙げられる。

なかでも、均一なエマルジョンとすることができる点で、（2）の方法が好ましい。

【0072】

また、光重合開始剤（B）、エチレン性不飽和モノマー（C）、その他の成分を配合する場合には、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物と、光重合開始剤（B）、エチレン性不飽和モノマー（C）、その他の成分を予め配合してから攪拌し乳化させてもよいし、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物と水性溶媒とを乳化させた後、光重合開始剤（B）、エチレン性不飽和モノマー（C）、その他の成分を配合してもよい。但し、光重合開始剤（B）、エチレン性不飽和モノマー（C）、その他の成分の配合方法は、これらの方法に限定されるものではない。

【0073】

上記水性溶媒としては、水に限らず、乳化の状態を損なわない範囲で、水に炭素数1～5の低級アルコール等を混合した溶媒であってもよい。

【0074】

水性溶媒の使用量については、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物全体の5～95重量%となる量であることが好ましく、特に好ましくは10～80重量%、更に好ましくは20～60重量%である。水性溶媒の使用量が少なすぎると粘度が高くなりすぎる傾向があり、多すぎると塗工時の乾燥負荷が大きくなる傾向がある。

【0075】

得られた活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の不揮発分濃度は5～80重量%であることが塗工の作業性の点で好ましく、特に10～70重量%、更には20～60重量%が好ましい。かかる不揮発分濃度が低すぎると塗工時に基材に対してハジキが生じやすく、また乾燥負荷が大きくなる傾向があり、高すぎると流動性が低くなり、塗工が困難となる傾向がある。

【0076】

また、得られた活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物中のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）またはその中和物の粒子については、その平均粒子径が1～1,000nmであることが好ましく、特に10～500nm、更には20～200nmであることが好ましい。かかる平均粒子径が小さすぎるとエマルジョン粘度が大きくなり取り扱いにくくなる傾向があり、大きすぎると凝集が起こりやすく、乳化安定性が低下する傾向がある。なお、ここでいう平均粒子径は、散乱強度分布の粒径値平均を指す。

【0077】

更に、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の粘度は、5～20,000mPa・s（20℃）であることが好ましく、特に10～10,000mPa・s（20℃）、更には20～5,000mPa・s（20℃）であることが好ましい。かかる粘度が低

10

20

30

40

50

すぎると膜厚の制御が困難となる傾向があり、高すぎると取り扱いが困難となり塗工作業性が低下する傾向がある。なお、粘度の測定法はE型粘度計による。

【0078】

上記活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、更に、エチレングリコール等の凍結融解安定剤、その他のエマルジョン、ブチルセロソルブ等の造膜剤、N-メチルピロリドンや3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド等の水分散補助のための極性溶剤等を配合してもよい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いてもよい。

【0079】

上記活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、基材に塗工した後、乾燥させ、その後、活性エネルギー線を照射することにより硬化される。

10

【0080】

本発明の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を塗工する対象である基材としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂等やそれらの成型品(フィルム、シート、カップ等)等のプラスチック基材、また、ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、シクロオレフィンフィルム等の光学フィルム、それらの複合基材、またはガラス繊維や無機物を混合した上記材料の複合基材等、金属(アルミニウム、銅、鉄、SUS、亜鉛、マグネシウム、これらの合金等)やガラス、木材、紙または、これらの基材上にプライマー層を設けた基材等が挙げられる。

20

【0081】

本発明の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の塗工方法としては、例えば、スプレー、シャワー、グラビア、ディッピング、ロール、スピン、スクリーン印刷等のようなウェットコーティング法が挙げられ、通常は常温(特に加熱しない温度範囲)の条件下で、基材に塗工すればよい。

【0082】

また、上記乾燥条件としては、温度が、通常40~120℃、好ましくは50~100℃で、乾燥時間が、通常1~20分間、好ましくは2~10分間であればよい。

【0083】

基材上に塗工された活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を硬化させる際に使用する活性エネルギー線としては、例えば、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、γ線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線または電子線、とりわけ紫外線が好ましい。

30

なお、電子線の照射により硬化を行う場合は、光重合開始剤(B)を用いなくても硬化し得る。

【0084】

紫外線の照射により硬化させる際には、150~450nm波長域の光を発する高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LEDランプ等を用いて、通常30~3,000mJ/cm²、好ましくは100~1,500mJ/cm²の紫外線を照射すればよい。

40

紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

【0085】

塗工膜厚(硬化後の膜厚)としては、通常、活性エネルギー線硬化型の塗膜として光重合開始剤が均一に反応するように光線を透過させるという点から、1~1,000μmであればよく、好ましくは2~500μmであり、特に好ましくは3~200μmである。

【0086】

本発明の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、塗料、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、ハードコート用コーティング剤、インク、磁性粉コーティング

50

バインダー、サンドブラスト用被膜、粘着剤、接着剤、粘接着剤、版材等、各種の被膜形成材料として有用に用いられるものである。

【実施例】

【0087】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

【0088】

実施例に先立って、以下のウレタン（メタ）アクリレート系化合物を調製した。

【0089】

〔ウレタンアクリレート系化合物（A-1）の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート103g（0.465mol）、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：48.0mg KOH/g〕653g（0.558mol）、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が2.1%以下となった時点で、ジメチロールブタン酸3.45g（0.023mol）、ジメチロールプロピオン酸9.36g（0.070mol）を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.0%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価：113.0mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量993〕231g（0.233mol）を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物（A-1）を得た（重量平均分子量：2,600、粘度：1,400mPa・s/60℃、酸価：5.2mg KOH/g、アクリロイル基濃度：6.53mmol/g）。

【0090】

〔ウレタンアクリレート系化合物（A-2）の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート137g（0.617mol）、ジメチロールブタン酸4.57g（0.031mol）、ジメチロールプロピオン酸12.4g（0.093mol）を加え、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が26.9%以下となった時点で、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0mg KOH/g〕666g（0.617mol）、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.9%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価：193.0mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量581〕180g（0.309mol）を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物（A-2）を得た（重量平均分子量：3,100、粘度：3,400mPa・s/60℃、酸価：6.9mg KOH/g、アクリロイル基濃度：6.66mmol/g）。

【0091】

〔ウレタンアクリレート系化合物（A-3）の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート137g（0.617mol）、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0mg KOH/g〕666g（0.617mol）、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が3.2%以下となった時点で、ジメチロールブタン酸4.57g（0.031mol）、ジメチロールプロピオン酸12.4g（0.093mol）を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.9%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価：193.0mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量581〕180g（0.309mol）を加え、60

10

20

30

40

50

℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A-3)を得た(重量平均分子量:2,700、粘度:3,000mPa・s/60℃、酸価:6.9mg KOH/g、アクリロイル基濃度:6.6mmol/g)。

【0092】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A-4)の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート133g(0.599mol)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価:52.0mg KOH/g〕(本発明の(a3)に該当)710g(0.658mol)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が2.7%以下となった時点で、ジメチロールブタン酸5.32g(0.036mol)、ジメチロールプロピオン酸11.2g(0.084mol)を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.5%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価:193.0mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量581〕140g(0.239mol)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A-4)を得た(重量平均分子量:2,500、粘度:3,400mPa・s/60℃、酸価:6.7mg KOH/g、アクリロイル基濃度:7.10mmol/g)。

【0093】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A-5)の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート135g(0.608mol)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価:52.0mg KOH/g〕754g(0.699mol)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が2.4%以下となった時点で、ジメチロールブタン酸4.95g(0.033mol)、ジメチロールプロピオン酸11.0g(0.082mol)を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.3%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価:288.0mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量390〕94.7g(0.239mol)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A-5)を得た(重量平均分子量:2,500、粘度:5,300mPa・s/60℃、酸価:6.5mg KOH/g、アクリロイル基濃度:7.54mmol/g)。

【0094】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A-6)の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート141g(0.635mol)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価:52.0mg KOH/g〕686g(0.635mol)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が3.2%以下となった時点で、ジメチロールブタン酸12.2g(0.083mol)、ジメチロールプロピオン酸12.4g(0.092mol)を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.4%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価:192.0mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量584〕149g(0.254mol)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A-6)を得た(重量平均分子量:2,800、粘度:4,500mPa・s/60℃、酸価:9.8mg KOH/g、アクリロイル基濃度:6.86mmol/g)。

【0095】

〔ウレタンアクリレート系化合物 (A-7) の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート 141 g (0.635 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0 mg KOH/g〕343 g (0.318 モル)、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.1 g を加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が 8.2% 以下となった時点で、ジメチロールブタン酸 12.2 g (0.083 モル)、ジメチロールプロピオン酸 12.4 g (0.092 モル) を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が 5.0% 以下となった時点で 70℃まで冷却し、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0 mg KOH/g〕343 g (0.318 モル) を加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が 1.4% 以下となった時点で 60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価：192.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量 584〕149 g (0.254 モル) を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が 0.1% 以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物 (A-7) を得た (重量平均分子量：2,800、粘度：4,800 mPa・s/60℃、酸価：9.8 mg KOH/g、アクリロイル基濃度：6.86 mmol/g)。

【0096】

〔ウレタンアクリレート系化合物 (A-8) の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート 136 g (0.613 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0 mg KOH/g〕661 g (0.613 モル)、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.1 g を加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が 3.2% 以下となった時点で、ジメチロールブタン酸 11.8 g (0.080 モル)、ジメチロールプロピオン酸 11.9 g (0.089 モル) を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が 1.4% 以下となった時点で 60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価：192.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量 584〕179 g (0.306 モル) を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が 0.1% 以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物 (A-8) を得た (重量平均分子量：2,600、粘度：3,200 mPa・s/60℃、酸価：9.5 mg KOH/g、アクリロイル基濃度：6.61 mmol/g)。

【0097】

〔ウレタンアクリレート系化合物 (A-9) の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート 130 g (0.586 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0 mg KOH/g〕728 g (0.674 モル)、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.1 g を加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が 2.4% 以下となった時点で、ジメチロールブタン酸 11.8 g (0.080 モル)、ジメチロールプロピオン酸 11.8 g (0.088 モル) を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が 0.8% 以下となった時点で 60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価：192.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量 584〕118 g (0.202 モル) を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が 0.1% 以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物 (A-9) を得た (重量平均分子量：2,600、粘度：5,000 mPa・s/60℃、酸価：9.4、アクリロイル基濃度：7.28 mmol/g)。

【0098】

〔ウレタンアクリレート系化合物 (A-10) の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート 141 g (0.636 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0 m

g KOH/g) 686 g (0.636 モル)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1 gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が3.2%以下となった時点で、ジメチロールプロピオン酸23.9 g (0.178 モル)を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.4%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価: 192.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量584〕149 g (0.254 モル)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A-10)を得た(重量平均分子量: 2,500、粘度: 4,900 mPa·s/60℃、酸価: 10.0 mg KOH/g、アクリロイル基濃度: 6.86 mmol/g)。

10

【0099】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A-11)の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート141 g (0.634 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価: 52.0 mg KOH/g) 684 g (0.634 モル)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1 gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が3.2%以下となった時点で、ジメチロールブタン酸26.3 g (0.178 モル)を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が1.4%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価: 192.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量584〕148 g (0.254 モル)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A-11)を得た(重量平均分子量: 2,500、樹脂粘度: 5,400 mPa·s/60℃、酸価: 10.0 mg KOH/g、アクリロイル基濃度: 6.84 mmol/g)。

20

【0100】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A'-1)の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート96.1 g (0.432 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価: 48.0 mg KOH/g) 606 g (0.519 モル)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1 gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が2.1%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価: 114.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量984〕298 g (0.302 モル)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A'-1)を得た(重量平均分子量: 3,500、粘度: 1,200 mPa·s/60℃、酸価: 0 mg KOH/g、アクリロイル基濃度: 6.08 mmol/g)。

30

【0101】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A'-2)の調製〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート125 g (0.562 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価: 52.0 mg KOH/g) 728 g (0.675 モル)、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.1 gを加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が2.2%以下となった時点で60℃まで冷却し、ポリエチレングリコール〔水酸基価: 193.0 mg KOH/g、水酸基価から計算される数平均分子量581〕147 g (0.253 モル)を加え、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.1%以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物(A'-2)を得た(重量平均分子量: 3,800、粘度: 4,500 mPa·s/60℃、酸価: 0 mg KOH/g、アクリロイル基濃度: 7.28 mmol/g)。

40

【0102】

〔ウレタンアクリレート系化合物(A'-3)の調製〕

50

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、イソホロンジイソシアネート 157 g (0.707 モル)、ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物〔水酸基価：52.0 mg KOH/g〕763 g (0.707 モル)、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 1.65 g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.1 g を加え、70℃で反応させた。残存イソシアネート基が 3.2% 以下となった時点で、ジメチロールブタン酸 41.9 g (0.283 モル)、ジメチロールプロピオン酸 37.9 g (0.283 モル) を加え、90℃で反応させた。残存イソシアネート基が 0.1% 以下となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート系化合物 (A'-3) を得た (重量平均分子量：2,200、粘度：67,000 mPa・s/60℃、酸価：31.7 mg KOH/g、アクリロイル基濃度：7.63 mmol/g)。

10

【0103】

上記で得られたウレタンアクリレート系化合物の組成を下記表 1 および表 2 に示す。

【0104】

20

30

40

50

【表 1】

	ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の組成								重量平均 分子量	粘度 (mPa・s/ 60℃)	酸価 (mgKOH/g)	(メタ) アクリロイル 基濃度 (mmol/g)
	カルボキシ基含有 ポリオール		ポリイソシアネート 系化合物		水酸基含有(メタ) アクリレート系化合物		アルキレン グリコール誘導体					
	種類	(部)	種類	(部)	種類	(部)	種類	(部)				
A-1	DMBA DMPA	0.34 0.94	IPDI	10.3	DPHA	65.3	PEG-1000	23.1	2,600	1,400	5.2	6.53
A-2	DMBA DMPA	0.46 1.24	IPDI	13.7	DPHA	66.6	PEG-600	18	3,100	3,400	6.9	6.66
A-3	DMBA DMPA	0.46 1.24	IPDI	13.7	DPHA	66.6	PEG-600	18	2,700	3,000	6.9	6.66
A-4	DMBA DMPA	0.53 1.12	IPDI	13.3	DPHA	71.0	PEG-600	14	2,500	3,400	6.7	7.10
A-5	DMBA DMPA	0.50 1.10	IPDI	13.5	DPHA	75.4	PEG-400	9.5	2,500	5,300	6.5	7.54
A-6	DMBA DMPA	1.22 1.24	IPDI	14.1	DPHA	68.6	PEG-600	14.9	2,800	4,500	9.8	6.86
A-7	DMBA DMPA	1.22 1.24	IPDI	14.1	DPHA	68.6	PEG-600	14.9	2,800	4,800	9.8	6.86
A-8	DMBA DMPA	1.18 1.19	IPDI	13.6	DPHA	66.1	PEG-600	17.9	2,600	3,200	9.5	6.61
A-9	DMBA DMPA	1.18 1.18	IPDI	13	DPHA	72.8	PEG-600	11.8	2,600	5,000	9.4	7.28

DMBA:ジメチロールブタン酸、DMPA:ジメチロールプロピオン酸、IPDI:インホロンジイソシアネート、
DPHA:ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物、PEG:ポリエチレングリコール

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の組成							重量平均 分子量	粘度 (mPa・s/ 60℃)	酸価 (mgKOH/g)	(メタ) アクリロイル 基濃度 (mmol/g)	
	カルボキシ基含有ポリ オール		ポリイソシアネート 系化合物		水酸基含有(メタ) アクリレート系化合物		アルキレン					
							グリコール誘導体					
												種類
A-10	DMPA	2.39	IPDI	14.1	DPHA	68.6	PEG-600	14.9	10.0	6.86		
A-11	DMBA	2.63	IPDI	14.1	DPHA	68.4	PEG-600	14.8	10.0	6.84		
A'-1	—	—	IPDI	9.6	DPHA	60.6	PEG-1000	29.8	0	6.08		
A'-2	—	—	IPDI	12.5	DPHA	72.8	PEG-600	14.7	0	7.28		
A'-3	DMBA DMPA	4.19 3.79	IPDI	15.7	DPHA	76.3	—	—	31.7	7.63		

DMBA:ジメチロールブタン酸、DMIPA:ジメチロールプロピオン酸、IPDI:イソホロンジイソシアネート、
DPHA:ジペンタエリスリトールのアクリル酸付加物、PEG:ポリエチレングリコール

【0106】

上記で得られたウレタンアクリレート系化合物を、下記のように水性溶媒に分散させて乳化を行い、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を調製した。

【0107】

〔実施例1〕

内温計、攪拌機、冷却管を備えたフラスコに、製造例1で作製したウレタンアクリレート系化合物（A-1）300gを加え、50℃で予備攪拌を行い、25%アンモニア水溶液を2.4g（酸1モル当量に対し、アンモニア1.25モル当量）加え中和を行った。その後、室温のイオン交換水697.6gを20分間以上の間隔を空けながら5回に分け

10

20

30

40

50

て加え、その間 50℃で撹拌を続けた。加温を止めてから更に 1 時間撹拌を行い、ウレタンアクリレート系化合物 (A-1) の樹脂分 30% の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物 (粘度: 22 mPa・s / 20℃、pH: 9.1) を得た。

【0108】

〔実施例 2～11〕

ウレタンアクリレート系化合物 (A-1) の代わりにウレタンアクリレート系化合物 (A-2)～(A-11) をそれぞれ用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、ウレタンアクリレート系化合物 (A-2)～(A-11) の樹脂分 30% の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物をそれぞれ得た。

【0109】

〔比較例 1〕

ウレタンアクリレート系化合物 (A-1) の代わりにウレタンアクリレート系化合物 (A'-1) を用い、中和を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ウレタンアクリレート系化合物 (A'-1) の樹脂分 30% の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を得た。

【0110】

〔比較例 2〕

ウレタンアクリレート系化合物 (A'-1) の代わりにウレタンアクリレート系化合物 (A'-2) を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を得ようとしたが、水に分散させることができなかった。

【0111】

〔比較例 3〕

ウレタンアクリレート系化合物 (A-1) の代わりにウレタンアクリレート系化合物 (A'-3) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を得ようとしたが、水に分散させることができなかった。

【0112】

〔活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の外観〕

実施例 1～11、および比較例 1～3 で調製した樹脂分 30% の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の外観を、目視にて下記の通り評価した。結果を後記の表 3、4 に示す。

〔評価基準〕

○・・・沈殿なく均一に分散

×・・・沈殿あり

【0113】

〔活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の安定性〕

実施例 1～11、および比較例 1 で得られた樹脂分 30% の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を、23℃下で 2 週間静置した後の外観を、目視にて下記の通り評価した。結果を後記の表 3、4 に示す。

〔評価基準〕

○・・・沈殿なく均一に分散

×・・・沈殿あり

【0114】

<<評価用塗膜サンプルの作製>>

実施例 1～11、および比較例 1 で得られた樹脂分 30% の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物 100 部 (樹脂分 30%) に対し、光重合開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンとの共融混合物 (IGM Resins 社製、「オムニラッド 500」) を 1.2 部配合し、撹拌混合した。これを、易接着ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (東洋紡社製; コスモシャイン A4300、厚み 125 μm) 上に、バーコーターによって塗布し、90℃で 3 分間乾燥させた後、高圧水銀灯にて積算光量 450 mJ / cm² となるように紫外線照射し、活性エネルギー線硬

10

20

30

40

50

化型エマルジョン組成物を硬化させ、膜厚 10 μm の評価用塗膜サンプルを作製した。

得られた評価用塗膜サンプルを用いて、以下の評価を行った。

実施例 1 ～ 11、および比較例 1 の評価の結果を後記の表 3、4 に示す。

【0115】

〔鉛筆硬度〕

上記の評価用塗膜サンプルを用いて、JIS K 5600-5-4 に準じて鉛筆硬度を測定し、下記の通り評価した。

実施例 1 ～ 11、および比較例 1 の評価の結果を後記の表 3、4 に示す。

（評価基準）

◎・・・3H以上

○・・・2H

×・・・H以下

【0116】

〔耐擦傷性〕

上記の評価用塗膜サンプルを用いて、真鍮ブラシにて荷重 1 kg で 10 往復回塗膜表面を擦り、傷の有無を目視で確認し、下記の通り評価した。

実施例 1 ～ 11、および比較例 1 の評価の結果を後記の表 3、4 に示す。

（評価基準）

○・・・傷がなかった

△・・・少し傷があった

×・・・多数の傷があった

【0117】

10

20

30

40

50

【表 3】

	樹脂分30%の活性エネルギー線硬化型 エマルジョン組成物					光重合開始剤		鉛筆硬度		耐擦傷性
	ウレタン(メタ) アクリレート系化合物	外観	安定性	[部]*	種類	[部]	硬度	評価		
実施例1	A-1	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	△	
実施例2	A-2	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○	
実施例3	A-3	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○	
実施例4	A-4	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	3H	◎	○	
実施例5	A-5	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	3H	◎	○	
実施例6	A-6	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○	
実施例7	A-7	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○	
実施例8	A-8	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○	
実施例9	A-9	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	3H	◎	○	

※ ()内の数字は、樹脂分換算量を表す

【 0 1 1 8 】

【表 4】

	樹脂分30%の活性エネルギー線硬化型 エマルジョン組成物				光重合開始剤		鉛筆硬度		耐擦傷性
	ウレタン(メタ) アクリレート系化合物	外観	安定性	[部]※	種類	[部]	硬度	評価	
実施例10	A-10	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○
実施例11	A-11	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	2H	○	○
比較例1	A'-1	○	○	100 (30)	オムニラッド500	1.2	H	×	○
比較例2	A'-2	×	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	A'-3	×	—	—	—	—	—	—	—

※ () 内の数字は、樹脂分換算量を表す

【0119】

上記表3、4から明らかなように、(a1)～(a4)成分を反応させて得られたウレタンアクリレート系化合物(A)の中和物を含む、実施例1～11の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、水分散液の外観および安定性に優れるものであり、更には、硬化塗膜の鉛筆硬度、耐擦傷性にも優れるものであった。

一方、(a1)成分を用いず、(a2)～(a4)成分を反応させて得られたウレタンアクリレート系化合物(A'-1)を含む、比較例1の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、水分散液の外観および安定性、硬化塗膜の耐擦傷性に優れるものの、硬化塗膜の鉛筆硬度に劣るものであった。

10

20

30

40

50

また、同じく（a 1）成分を用いず、（a 2）～（a 4）成分を反応させて得られたウレタンアクリレート系化合物（A' - 2）含む、比較例 2 は、水に分散させることができず、硬化塗膜も得られなかった。

また、（a 4）成分を用いず、（a 1）～（a 3）成分を反応させて得られたウレタンアクリレート系化合物（A' - 3）を含む、比較例 3 の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、水に分散させることができず、硬化塗膜も得られなかった。

【産業上の利用可能性】

【0120】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含有するため、自己乳化型で水分散性に優れ、更に塗膜の表面硬度および耐擦傷性に優れたものであり、塗料、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、ハードコート用コーティング剤、インク、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、粘着剤、接着剤、粘接着剤、版材等、各種の被膜形成材料として非常に有用である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審判長 細井 龍史

審判官 小出 直也

審判官 北澤 健一

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 1 6 8 8 0 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 2 5 1 3 6 1 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 5 8 3 0 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C08F290/06

C08G18/67

C08G18/08

C08G18/48

C08G18/66