

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月15日(15.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/259947 A1

(51) 国際特許分類:

A61K 8/87 (2006.01) *A61K 8/55* (2006.01)
A61K 8/35 (2006.01) *A61K 8/81* (2006.01)
A61K 8/37 (2006.01) *A61Q 3/02* (2006.01)
A61K 8/46 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022432

(22) 国際出願日: 2022年6月2日(02.06.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-095549 2021年6月8日(08.06.2021) JP

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人: 株式会社スリーボンド(**THREEBOND CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 森 川 祐 未 (**MORIKAWA, Yumi**); 〒1920398 東京都八王子市南大沢四丁目3番地3 株式会社スリーボンド内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 八田 国際特許業務法人(**HATTA & ASSOCIATES**); 〒1020082 東京都千代田区一番町10番地2 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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,

(54) **Title:** PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION FOR NAIL OR ARTIFICIAL NAIL

(54) 発明の名称: 爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物

(57) **Abstract:** A photocurable resin composition for nails or artificial nails is provided from which cured objects having a gloss can be formed. The photocurable resin composition for nails or artificial nails comprises the following (A) to (D) components, wherein the (C) component is contained in an amount of 0.01-3.0 parts by mass per 100 parts by mass of the compound having (meth)acryloyl groups. (A) component: A urethane (meth)acrylate oligomer (B) component: A compound having three or more (meth)acryloyl functional groups (the (A) component is excluded) (C) component: A polyfunctional thiol compound (D) component: A photoinitiator

(57) 要約: 光沢を有する硬化物を形成することができる爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を提供する。下記の(A)~(D)成分を含み、(メタ)アクリロイル基を有する化合物100質量部に対し、(C)成分を0.01質量部以上3.0質量部以下含む爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物: (A)成分: ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー; (B)成分: (メタ)アクリロイル基を3官能基以上有する化合物((A)成分を除く); (C)成分: 多官能チオール化合物; および (D)成分: 光開始剤。

WO 2022/259947 A1

明 細 書

発明の名称：爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、爪または人工爪の被覆に適した光硬化性樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ネイル分野では光重合性モノマーおよび／またはオリゴマーを含む光硬化性樹脂組成物（UVジェルネイル）が知られている。これらUVジェルネイルは刷毛等を用いて樹脂を爪に塗布した後、光を照射して硬化させることにより爪を装飾して化粧するものであり、艶が美しく、爪との密着性が高い爪化粧膜が得られるものである。このUVジェルネイルではベースコート層、カラー層、トップコート層の多層で形成されており、なかでもトップコート層は下地の装飾を美しく見せるため、光沢と共に無色透明な外観が最も重要とされ、なおかつ装飾を保護する、およびコーティングするための硬さをも必要とされている。

[0003] 特開2019-6689号公報には、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、1分子内に2個以上のチオール基を有する多官能チオール化合物及び1分子内に1個以上のラジカル重合性不飽和結合を有するラジカル重合性化合物を含む表面光沢性に優れた人工爪組成物が開示されている。

[0004] 特開2017-210475号公報には、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、（メタ）アクリル系モノマー、多官能チオール及び光重合開始剤を含有する艶がある光硬化性人工爪組成物が開示されている。

発明の概要

[0005] しかしながら、特開2019-6689号公報および特開2017-210475号公報に記載の組成物の硬化物は、高い光沢性を満たすことが困難であった。

[0006] 本発明は、上記の状況に鑑みてされたものであり、優れた光沢を有する硬

化物を形成することができる爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の要旨を次に説明する。

[1] 下記の(A)～(D)成分を含み、(メタ)アクリロイル基を有する化合物または(A)成分と(B)成分とを含む(メタ)アクリロイル基を有する化合物100質量部に対し、(C)成分を0.01質量部以上3(3.0)質量部以下含む爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物：

(A)成分：ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー；

(B)成分：(メタ)アクリロイル基を3官能基以上有する化合物((A)成分を除く)；

(C)成分：多官能チオール化合物；および

(D)成分：光開始剤。

[2] 前記(C)成分がトリメチロールプロパン骨格を有する多官能チオール化合物である、[1]に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。

[3] 前記(B)成分が(メタ)アクリロイル基を3官能基有する化合物である、[1]または[2]に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。

[4] さらに(F)成分としてポリエーテル系可塑剤を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。

[5] さらに(E)成分として(A)成分および(B)成分以外の(メタ)アクリロイル基を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。

[6] 前記爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を膜厚が0.1mmになるよう塗布し、積算光量7.5kJ/m²で硬化させ、溶剤で硬化物表面の未硬化物を拭き取った時の硬化物表面の光沢度が20°の時67以上88以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。

[7] 前記爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物がトップコート層形成用で

ある、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。

〔８〕〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

〔９〕〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を爪または人工爪に塗布して塗膜を形成後、エネルギー線を照射して前記塗膜を硬化することを含む、爪または人工爪の被覆方法。

発明を実施するための形態

[0008] 以下に発明の詳細を説明する。なお、本明細書において、「 $X \sim Y$ 」は、その前後に記載される数値（ X および Y ）を下限値および上限値として含む意味で使用する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は、室温（ $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ ）／相対湿度 $40 \sim 50\% \text{RH}$ の条件で行う。

[0009] 本発明の一形態は、下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含み、（メタ）アクリロイル基を有する化合物 100 質量部に対し、（Ｃ）成分を 0.01 質量部以上 3.0 質量部以下含む爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物である：

（Ａ）成分：ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー；

（Ｂ）成分：（メタ）アクリロイル基を 3 官能基以上有する化合物（（Ａ）成分を除く）；

（Ｃ）成分：多官能チオール化合物；および

（Ｄ）成分：光開始剤。

[0010] 本発明の一形態に係る爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物によれば、優れた光沢性を有する硬化物を形成することができる。

[0011] ＜（Ａ）成分＞

本発明に係る光硬化性樹脂組成物に含まれる（Ａ）成分は、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであり、（Ａ）成分としては、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とをそれぞれ 1 個以上有するオリゴマーであれば使用できる。ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを添加すると、爪または人工爪に対する密着性の向上、光硬化性樹脂組成物（塗膜）の硬化性およ

び強度の向上効果が得られる。また、「オリゴマー」とは、モノマー単位（（メタ）アクリレートモノマー以外のモノマー単位を含む）が2～数十程度繰り返された重合体をいう。なお、本明細書において、（メタ）アクリロイル基を有する化合物は（メタ）アクリレートのことを指す。（メタ）アクリロイル基は、（メタ）アクリロイル基を（メタ）アクリロイルオキシ基の形態として有していてもよい。また「（メタ）アクリロイル」との語は、アクリロイルおよびメタクリロイルの双方を包含する。よって、例えば、「（メタ）アクリロイル基」との語は、アクリロイル基（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ ）およびメタクリロイル基（ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-$ ）の双方を包含する。また、同様に、「（メタ）アクリレート」との語は、アクリレートおよびメタクリレートの双方を包含し、「（メタ）アクリル」との語は、アクリルおよびメタクリルの双方を包含する。

[0012] （A）成分は、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを1個以上有するオリゴマーであれば特に制限されないが、（メタ）アクリロイル基を2～6個含むことが好ましく、（メタ）アクリロイル基を2～3個有することがさらに好ましく、（メタ）アクリロイル基を3個有することが最も好ましい。（A）成分は、（メタ）アクリロイル基を2個有することが最も好ましい。また（A）成分の（メタ）アクリロイル基はアクリロイル基であることが好ましい。なお、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基の他に、カルボキシ基、リン酸基、ヒドロキシル基等、さらにその他の官能基を有していてもよい。

[0013] （A）成分のオリゴマーの重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000であり、より好ましくは1,200～30,000であり、特に好ましくは1,500～20,000である。かような範囲であれば、作業性良好な粘度を保持しつつ、硬化物の硬化性を良好にすることができる。なお、本明細書において、重量平均分子量は、標準物質としてポリスチレンを用いたゲルろ過クロマトグラフィー（Gel Permeation Chromatography；GPC）で測定された値を採用する。

[0014] (A) 成分は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応によりウレタン結合を形成し、未反応のイソシアネート基に対し、分子内にヒドロキシル基および(メタ)アクリロイル基を有する化合物または(メタ)アクリル酸を付加させることにより合成できるが、当該ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの合成方法は、この方法に限定されるものではない。

[0015] 特に密着性の観点から、上記ポリオールとして、ポリエーテルポリオールや、ビスフェノールなどの芳香族を有するポリエーテルポリオールを用いたポリエーテル骨格ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを使用することが好ましい。(A) 成分は、好ましくはポリエーテル骨格2官能ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーである。ただし、他のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、例えば、ポリエステル骨格ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカプロラクトン骨格ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート骨格ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー等を組み合わせて使用することもできる。

[0016] 市販品の具体例としてはAH-600、UA-510H(共栄社化学株式会社製)や、SUA-008、SUA-023(亜細亜化学工業株式会社製)、UN-6060S、UN-6060PTM、UN-6200、UN-6207、UN-6303、UN-6304、UN-6305、UN-6306(根上工業株式会社製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。(A) 成分としては、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することもできる。

[0017] <(B) 成分>

本発明に係る光硬化性樹脂組成物に含まれる(B) 成分は、(メタ)アクリロイル基を3官能基以上有する化合物である(ただし(A) 成分を除く)。一分子中に含まれる(メタ)アクリロイル基の数は3官能基以上であれば特に限定されないが、良好な硬さを有する硬化物を得る目的から、3~8官能基であると好ましく、3~6官能基であるとさらに好ましく、3官能基であることが最も好ましい。好ましい実施形態では、(B) 成分は、(メタ)

アクリロイル基を3官能基有する化合物である。

[0018] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に含まれる（B）成分の具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（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、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ECH変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ECH変性グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（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ヘキサ（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ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。この中でも適度な硬度と優れた光沢度が得られる観点からエトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（メタ）アクリレート、および／またはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートが好ましい。（B）成分としては、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することもできる。

[0019] 本発明において、（B）成分の含有量は、（A）成分100質量部に対して、3～50質量部であり、より好ましくは5～40質量部であり、さらに好ましくは10～30質量部である。（B）成分が3質量部以上の場合、硬化物の硬さを維持することができる。一方、（B）が50質量部以下の場合、硬化物の透明性を維持することができる。

[0020] <（C）成分>

本発明に係る光硬化性樹脂組成物に含まれる（Ｃ）成分は、多官能チオール化合物である。（Ｃ）成分の含有量は、光硬化性樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリロイル基を有する化合物または前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分とを含む（メタ）アクリロイル基を有する化合物１００質量部に対し、例えば０．０１～４．０質量部であり、０．０１～３（３．０）質量部であり、より好ましくは０．１～２．８質量部であり、さらに好ましくは１～２．５質量部である。多官能チオール化合物を上記範囲含むことで、優れた光沢を有する硬化物を得ることができる。多官能チオール化合物としては、１分子中にチオール基が２つ以上存在する化合物であればどのようなものでも使用することができるが、光沢性の観点からチオール基が３～６官能基であることが好ましく、３官能基であることが最も好ましい。また（メタ）アクリロイル基とチオール基の官能基比率は（メタ）アクリロイル基数／チオール基数が９以上であることが好ましく、１１以上であることがさらに好ましい。また特に制限はないが、上限値としては、（メタ）アクリロイル基数／チオール基数が１０００である。なお前記「（メタ）アクリロイル基を有する化合物１００質量部」とは、後述する（Ｅ）成分を含む組成物である場合、（Ｅ）成分の配合量も考慮した１００質量部を意味し、前記「（メタ）アクリロイル基とチオール基の官能基比率」とは、後述する（Ｅ）成分を含む組成物である場合、（Ｅ）成分の（メタ）アクリロイル基も考慮した比率を意味する。また、（Ｃ）成分の含有量は、前記（Ａ）成分および前記（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、例えば０．０１～４．０質量部であり、好ましくは０．１～３．９質量部であり、より好ましくは１～３．８質量部である。

[0021] （メタ）アクリロイル基とチオール基の官能基比率は、例えば以下の方法で求めた（メタ）アクリロイル基当量およびチオール基当量から算出することができる。

[0022] （メタ）アクリロイル基当量の測定方法としては、以下の方法を使用することができる。

[0023] (メタ) アクリロイル基を有する化合物 1 ~ 2 g をアセトン 20 mL に溶解させ、モルホリンの 20 質量%メタノール溶液 10 mL を添加する。さらに 75 質量%酢酸水溶液 1 mL を加えて 30 分間反応させる。反応終了後、無水酢酸の 40 質量%アセトニトリル溶液 25 mL を加え、攪拌した後、0.5 mol/L 塩化水素メタノール溶液で滴定する (滴定量: A1)。ブランク想定として、(メタ) アクリロイル基を有する化合物を使用しないこと以外は、上記と同様にして、0.5 mol/L 塩化水素メタノール溶液で滴定する (滴定量: A0)。(メタ) アクリロイル基当量を下記式から算出する:

$$(\text{メタ}) \text{ アクリロイル基当量 (g/eq)} = 2000 \times S / [(A0 - A1) \times f]$$

式中、S は、(メタ) アクリロイル基を有する化合物の質量 (g) であり、f は、0.5 mol/L 塩化水素メタノール溶液の力価である。

[0024] チオール基当量の測定方法としては、以下の方法 (ヨウ素滴定法) を使用することができる。

[0025] 多官能チオール化合物 0.2 g にクロロホルム 20 mL を添加して、試料溶液を調製する。デンプン指示薬として、可溶性デンプン 0.275 g を純水 30 g に溶解させる。試料溶液に純水 20 mL、イソプロピルアルコール 10 mL およびデンプン指示薬 1 mL を加え、スターラーで攪拌する。ヨウ素溶液を滴下し、クロロホルム層が緑色を呈した点を終点とする。チオール基当量を以下の式から算出する:

$$\text{チオール基当量 (g/eq)} = \text{多官能チオール化合物の質量 (g)} \times 1000 / \text{ヨウ素溶液の滴定量 (mL)} \times \text{ヨウ素溶液のファクター}。$$

[0026] なお、(メタ) アクリロイル基当量およびチオール基当量は、化学構造から計算された当量を使用してもよい。

[0027] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に含まれる (C) 成分の具体例として、1, 2-エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 3-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1

、 5-ペンタンジチオール、 1、 6-ヘキサンジチオール、 1、 8-オクタンジチオール、 1、 9-ノナンジチオール、 1、 10-デカンジチオール、 1、 2-ベンゼンジチオール、 1、 3-ベンゼンジチオール、 1、 4-ベンゼンジチオール、 3、 6-ジクロロ-1, 2-ベンゼンジチオール、 トルエン-3, 4-ジチオール、 1、 5-ナフタレンジチオール、 エチレングリコールビス(チオグリコレート)、 エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、 1, 4-ブタンジオールビスチオグリコレート、 テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、 トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、 トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、 トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、 トリス[(3-メルカプトプロピオニロキシ)-エチル]イソシアヌレート、 ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、 ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、 ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、 1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、 ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、 ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、 1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、 ジメルカプトジエチルスルフィド、 1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、 1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、 テトラキス(7-メルカプト-2, 5-ジチアヘプチル)メタン、 トリチオシアヌル酸、 1, 2-ベンゼンジメタン、 チオール、 4, 4'-チオビスベンゼンチオール、 2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、 2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、 1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、 1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、 トリメルカプトプロピオン酸トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、 1, 4-ジメチル

メルカプトベンゼン、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-(N, N-ジブチルアミノ)-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)メタン、1, 1-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)エタン、2, 2-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)イソブタン、2, 2-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)-5-メチルフェニル)プロパン、ビス(2-(2-メルカプトプロポキシ)-5-メチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、トリス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)メタン、1, 1, 1-トリス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)エタン、ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)メタン、2, 2-ビス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)プロパン、トリス(4-(2-メルカプトプロポキシ)フェニル)メタン、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール等があげられる。好ましくは、多官能チオール化合物として、トリメチロールプロパン骨格、ペンタエリスリトール骨格及びジペンタエリスリトール骨格を有する多官能チオール化合物が挙げられ、特に好ましくは、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリス[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]-イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)が挙げられ、さらに好ましくはトリメチロールプロパン骨格を有する多官能チオールが挙げられ、最も好ましくは、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネ

ート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)である。これらの骨格を有することで、より光沢性に優れた硬化物を得ることができる。好ましい実施形態では、(C)成分がトリメチロールプロパン骨格を有する多官能チオール化合物である。(C)成分としては、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することもできる。

[0028] <(D)成分>

本発明に係る光硬化性樹脂組成物に含まれる(D)成分は、光開始剤である。(D)成分としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等のエネルギー線によりラジカル種を発生するラジカル系光開始剤、カチオン種を発生するカチオン系光開始剤、アニオン種を発生するアニオン系光発生剤が挙げられるが、その中でも反応性等の観点から、ラジカル系光開始剤が好ましく、可視光線ラジカル系光開始剤と紫外線ラジカル系光開始剤を併用することが好ましい。また、長期保存安定性の観点から紫外線ラジカル系光開始剤と可視光線ラジカル系光開始剤が5:5~7:3の比率(質量比)で含まれることが好ましい。

[0029] ラジカル系光開始剤は、例えば、アセトフェノン系ラジカル開始剤、ベンゾイン系ラジカル開始剤、ベンゾフェノン系ラジカル開始剤、チオキサントン系ラジカル開始剤、アシルホスフィンオキサイド系ラジカル開始剤、チタノセン系ラジカル開始剤等が挙げられ、この中でも光硬化性に優れるという観点からアセトフェノン系ラジカル開始剤、アシルホスフィンオキサイド系ラジカル開始剤が好ましい。またこれらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なお、アセトフェノン系ラジカル開始剤は紫外線ラジカル系光開始剤に該当し、アシルホスフィンオキサイド系ラジカル開始剤は可視光線ラジカル系光開始剤に該当する。

[0030] アセトフェノン系ラジカル開始剤としては、例えば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、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-

フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノンオリゴマー等が挙げられ、アシルホスフィンオキサイド系ラジカル開始剤としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。（D）成分としては、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することもできる。なお、光沢性と硬化性の両立の観点かアセトフェノン系ラジカル開始剤およびアシルホスフィンオキサイド系ラジカル開始剤を併用することが好ましい。具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンおよび2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドを併用することがより好ましい。

[0031] 本発明において、（D）成分の含有量は、光硬化性樹脂組成物に含まれる（メタ）アクリロイル基を有する化合物または前記（A）成分と前記（B）成分とを含む（メタ）アクリロイル基を有する化合物100質量部に対し、例えば0.1～15質量部であり、より好ましくは1～12質量部であり、さらにより好ましくは3～9質量部である。（D）成分が0.1質量部以上の場合、硬化物の光沢度を維持することができる。一方、（D）成分が15質量部以下の場合、硬化物の透明性を維持することができる。なお前記「（メタ）アクリロイル基を有する化合物100質量部」とは、後述する（E）成分を含む組成物である場合、（E）成分の配合量も考慮した100質量部を意味する。また、（D）成分の含有量は、前記（A）成分および前記（B）成分の合計100質量部に対し、好ましくは3～10質量部である。

[0032] <任意成分>

本発明に対し、本発明の目的を損なわない範囲で、（A）成分および（B）成分以外の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、充填剤、導電性フィラー、シランカップリング剤、可塑剤、粘着剤、消泡剤、顔料、防錆剤、レ

ベリング剤、分散剤、レオロジー調整剤、難燃剤等の添加剤を使用することができる。また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、爪への密着性の観点から溶剤を含まないことが好ましい。

[0033] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に対し、(E)成分として(A)成分および(B)成分以外の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を添加してもよい。(E)成分を添加することにより、爪への密着性の向上や、光硬化性樹脂組成物の流動性の改良を行うことができる。好ましい実施形態では、本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、(E)成分として(A)成分および(B)成分以外の(メタ)アクリロイル基を有する化合物をさらに含む。(A)成分および(B)成分の合計と(E)成分との質量比率((A)成分+(B)成分):(E)成分)は、好ましくは7:3~5:5である。

[0034] (A)成分および(B)成分以外の(メタ)アクリロイル基を1官能基有する化合物の具体例としては、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(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、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール(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、ノニルフェニルポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(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-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘプチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エピクロロヒドリン変性ブチル（メタ）アクリレート、エピクロロヒドリン変性フェノキシ（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでも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クリレート及び／またはヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを加えることが好ましい。これらを加えることで反応性下げることなく、光硬化性樹脂組成物の流動性を下げる事が可能となる。

[0035] （A）成分および（B）成分以外の（メタ）アクリロイル基を2官能基有する化合物の具体例としては、1，3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサングリコールジ（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、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAエトキシレートジ（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ジ（メタ）アクリレート、エピクロロヒドリン変性ビスフェノールA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Sジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロイルイソシアヌレート、イソシアヌル酸EO変性ジ（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でもビスフェノールAエトキシレートジ（メタ）アクリレートおよび／またはイソシアヌル酸EO変性ジ（メタ）アクリレートを加えることが好ましい。これらを加えることで爪との密着性を上げることができる。（E）成分としては、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することもできる。

[0036] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に対し、硬化物の弾性率、流動性などの改良を目的として、本発明の目的を損なわない範囲で充填剤を添加してもよい。具体的には無機質粉体、有機質粉体等が挙げられる。

[0037] 無機質粉体の充填剤としては、ガラス、フュームドシリカ、アルミナ、マイカ、セラミックス、シリコーンゴム粉体、炭酸カルシウム、窒化アルミ、カーボン粉、カオリンクレー、乾燥粘土鉱物、乾燥珪藻土、カオリン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。無機質粉体の配合量は、（A）成分100質量部に対し、0.1～200質量部程度が好ましい。

[0038] フュームドシリカは、光硬化性樹脂組成物の粘度調整又は硬化物の機械的強度を向上させる目的で配合される。好ましくは、ジメチルシラン、トリメチルシラン、アルキルシラン、メタクリロキシシラン、オルガノクロロシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザンなどで表面処理したヒュームドシリカなどが用いられる。フュームドシリカの市販品としては、例えば、アエロジルR972、R972V、R972CF、R974、R976、R976S、R9200、RX50、NAX50、NX90、RX200、RX300、R812、R812S、R8200、RY50、NY50、RY200S、RY200、RY300、R104、R106、R20

2、R805、R816、T805、R711、R7200等（日本アエロジル株式会社製）が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。

[0039] 有機質粉体の充填剤としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリカーボネート、ポリメチル（メタ）アクリレートが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。有機質粉体の配合量は、（A）成分100質量部に対し、0.1～200質量部程度が好ましい。

[0040] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に対し、導電性フィラーを添加してもよい。導電性フィラーとしては、例えば金、銀、白金、ニッケル、パラジウム及び有機ポリマー粒子に金属薄膜を被覆したメッキ粒子が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。

[0041] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に対し、シランカップリング剤を添加してもよい。シランカップリング剤としては、例えば γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、オクテニルトリメトキシシラン、グリシドキシオクチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらは、それぞれ単独で用いることも、また二種以上を混合して用いても良い。

[0042] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物に対し、流動性の観点から（F）成分として可塑剤を添加することが好ましい。（F）成分としては、特に制限されないが、例えば、ポリエーテル系可塑剤として、ポリエーテル骨格を有する

化合物が挙げられる。ポリエーテル骨格はポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコールなどのアルキレンオキサイドを有する骨格を意味する。アルキレンオキサイドの繰り返し数は特に制限されないが、例えば、3～300であり、より好ましくは、5～100であり、特に好ましくは10～60の範囲である。またポリカルボン酸エステル系可塑剤として、芳香族ポリカルボン酸エステル、フタル酸エステルとしてジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジヘプチルフタレート（DHP）、ジイソノニルフタレート（DINP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）、ブチルベンジルフタレート（BBP）など、トリメリット酸エステルとしてトリメリット酸トリオクチル（TOTM）、トリメリット酸トリイソデシル（TITM）など、ピロメリット酸エステルとしてピロメリット酸テトラオクチルなど、脂肪族ポリカルボン酸エステルとしてアジピン酸ジ2-エチルヘキシル（DOA）、アジピン酸イソデシル（DIDA）、セバシン酸ジ2-エチルヘキシル（DOS）、セバシン酸ジブチル（DBS）、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル（DOM）、フマル酸ジブチル（DBF）、アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル（DOZ）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル、クエン酸トリオクチル、グリセロールトリアセテートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、リン酸エステル系可塑剤として、トリメチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリー（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、アルキルアリルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ（クロロエチル）ホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス（ β -クロロプロピル）ホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、クレジルフェニルホスフェートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、複数の可塑剤を組み合わせ使用することもできる。

[0043] （F）成分としては、ポリエーテル系可塑剤が好ましく、ポリプロピレン

グリコールを使用することがさらに好ましい。ポリエーテル系可塑剤を使用することで、硬化物の光沢性を下げることなく光硬化性組成物の流動性を最適化することができる。好ましい実施形態では、本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、(F)成分としてポリエーテル系可塑剤をさらに含む。

[0044] (F)成分の数平均分子量としては、特に制限されないが、例えば、200～30000の範囲であり、好ましくは350～10000の範囲であり、特に好ましくは、500～5000の範囲である。なお、前記数平均分子量は、特に断りがない限り、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いた標準ポリスチレン換算法により算出する。上記の範囲内であることで、より一層に、熱伝導性を維持しつつ、引張り強さ、伸張性に優れる硬化物が得られるラジカル硬化性熱伝導性樹脂組成物を得ることができる。

[0045] 前記(F)成分のポリエーテル系可塑剤の市販品としては、特に制限されないが、例えば、PEG#300、PEG#400、PEG#600、PEG#1000、PEG#1500、PEG#15400、PEG#2000、PEG#4000、PEG#6000、PEG#1100、PEG#20000、ユニオールD-700、D-1000、D-1200、D-2000、D-4000、PB-500、PB-700、PB-1000、PB-2000(日油株式会社製)などが挙げられる。

[0046] (F)成分の配合量としては、光硬化性樹脂組成物に含まれる(メタ)アクリロイル基を有する化合物または前記(A)成分と前記(B)成分とを含む(メタ)アクリロイル基を有する化合物100質量部に対し、1～20質量部が好ましく、3～15質量部が更に好ましく、5～13質量部が特に好ましい。(F)成分を1質量部以上添加することで低粘度化でき、(F)成分を20質量部以下添加することで硬化物の光沢度を維持することができる。なお前記「(メタ)アクリロイル基を有する化合物100質量部」とは、(E)成分を含む組成物である場合、(E)成分の配合量も考慮した100質量部を意味する。また、(F)成分の含有量は、前記(A)成分および前記(B)成分の合計100質量部に対し、好ましくは5～18質量部である。

。

[0047] 上述のとおり、本発明に係る爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物によれば、優れた光沢性を有する硬化物を形成することができる。

[0048] 本発明の一実施形態において、本発明に係る爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を膜厚が0.1 mmになるよう塗布し、積算光量7.5 kJ/m²で硬化させ、溶剤で硬化物表面の未硬化物を拭き取った時の硬化物表面の光沢度が20°の時67以上88以下である。

[0049] 本発明の一実施形態は、本発明に係る爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物である。

[0050] 本発明における人工爪とは、ヒト若しくは動物の爪上に、装飾及び／又は保護を目的に形成される層を指す。また、例えば、上記他の人工爪としては、爪の装飾及び／又は保護を目的とする任意の形状の樹脂基材（付け爪）などが挙げられる。また人工爪の形状は特に制限はなく、爪を被覆するように形成してもよく、または爪を延長させる目的で爪よりも大きな形を形成してもよい。また、美観を向上させるためのストーン等のアイテムを爪に接着させる目的で形成してもよい。

[0051] 人工爪の構成は一般的には爪の表面にベースコート用光硬化性樹脂組成物を硬化してなるベースコート層（爪への密着力付与、色移り防止等を目的とした層）を形成し、その上にカラー用光硬化性樹脂組成物を硬化してなるカラー層（色材等を含み装飾を目的とした層）を形成し、さらにその上にトップコート用光硬化性樹脂組成物を硬化してなるトップコート層（コーティング、光沢付与、美観の向上を目的とした層）を形成する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、爪または人工爪の上に層を形成する目的で使用すれば特に制限はないが、光沢度を有していることからトップコート層形成用光硬化性樹脂組成物として用いることが好ましい。好ましい実施形態では、本発明に係る光硬化性樹脂組成物は、トップコート層形成用である。

[0052] 本発明に係る光硬化性樹脂組成物を施術する前に、直接爪に塗布する場合には密着性を向上させるために爪の表面をファイル（やすり）等でサンディ

ングを実施後、エタノールを主成分とする爪専用溶剤で埃、油分、水分などを取り除く。本発明に係る光硬化性樹脂組成物を塗布する際には、筆や刷毛などで硬化前の状態で厚さ50～300 μm の塗膜を形成する。また、本発明に係る光硬化性樹脂組成物をベースコート用樹脂、カラー用樹脂などの硬化膜の上に直接塗布してもよい。塗布の際に事前にプライマーを使用してもよい。硬化する際は光硬化性組成物にエネルギー線を照射して硬化する。ここで言うエネルギー線とは、 α 線や β 線等の放射線、 γ 線やX線等の電磁波、電子線（EB）、波長100～380nm程度の紫外線、波長381～800nm程度の可視光線等の広義の光全てを含むものであり、好ましくは紫外線や可視光線である。硬化する際の照射装置としては、市販されているネイルUVランプやネイルLEDランプを使用する。照射時間としては、15～120秒であり、指への影響を考慮すると、好ましくは20～70秒である。また積算光量としては3～15 kJ/m^2 であることが好ましく、5～10 kJ/m^2 であることがより好ましい。また本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化物表面を爪専用の拭き取り溶剤で拭き取ることが好ましい。そうすることでより優れた艶を発揮することができる。なお、前記爪専用の拭き取り溶剤はエタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン等を主成分とするものが挙げられるが、これらに限らない。

[0053] 本発明の他の形態は、本発明に係る光硬化性樹脂組成物を爪または人口爪に塗布して塗膜を形成後、エネルギー線を照射して前記塗膜を硬化することを含む、爪または人口爪の被覆方法である。

[0054] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、（A）成分～（D）成分および必要に応じてその他の成分の所定量を配合して、プラネタリミキサー等の混合手段を使用して、遮光条件下で好ましくは10～50 $^{\circ}\text{C}$ の温度で好ましくは0.1～5時間混合することにより製造することができる。

実施例

[0055] 以下に実施例をあげて本発明を更に詳細の説明をするが、本発明はこれら

実施例に限定されるものではない。またこれより光硬化性樹脂組成物を単に樹脂とも言う。

[0056] <光硬化性樹脂組成物の調製>

各成分を表 1 に示す質量部で採取し、25℃環境において、遮光条件下でプラネタリミキサーを用いて60分混合し、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0057] <(A) 成分>

a 1 : ポリエーテル骨格 2 官能ウレタンアクリレート (ART RESIN UN-6303、根上工業株式会社製、重量平均分子量 : 4000)

<(B) 成分>

b 1 : イソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレート (アロニックス M-313 (65 質量%)、東亜合成株式会社製)

b 2 : トリメチロールプロパントリアクリレート (NK エステル A-TMPT、新中村化学工業株式会社製)

b 3 : トリメチロールプロパントリメタアクリレート (NK エステル TMPT、新中村化学工業株式会社製)

b 4 : エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート (サートマー SR502、サートマー社製)

<(C) 成分>

c 1 : トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート) (TMMP-20P、SC 有機化学株式会社製)

c 2 : トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトブチレート) (カルンズ MT-TPMB、昭和電工株式会社製)

c 3 : ジペンタエリスリトール ヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) (DPMP、SC 有機化学株式会社製)

c 4 : ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (PEMP11-20P、SC 有機化学株式会社製)

c 5 : ペンタエリスリトール テトラキス (3-メルカプトブチレート) (カ

レンズMT PE 1、昭和電工株式会社製)

<(D) 成分>

d 1 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (DOUBLE CURE 184、Double bond Chemical社製)

d 2 : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (DOUBLECURE TPO、Double bond Chemical社製)

<(E) 成分>

e 1 : イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート (アロニックスM-313 (35質量%)、東亜合成株式会社製)

e 2 : ビスフェノールAエトキシレートジメタクリレート (NKエステルBPE-80N、新中村化学株式会社製)

e 3 : 4-ヒドロキシブチルアクリレート (4-HBA、大阪有機化学株式会社)

e 4 : 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (アクリルエステルHP、三菱レイヨン株式会社)

<(F) 成分>

f 1 : ポリプロピレングリコール (ユニオールD-700、日油株式会社)

。

[0058] 表1の実施例、比較例において使用した試験方法は下記の通りである。

[0059] <光沢度測定>

0.8×70×150mmの黒色試験片 (電着後片面アミノアルキドクリヤー、材質:SPCC-SD)の表面を脱脂、洗浄し膜厚が0.1mmになるようにスペーサーをセットし、樹脂を約2~3ml程度塗布し、ガラス棒を用いてスキージした。その後ネイルLEDランプ (レクシアEX 30W

波長395~405nm;株式会社プリアンファ製)を用いて硬化させ、測定用硬化物を作製した (硬化条件:照射時間30秒、積算光量7.5kJ/m²)。その後、アセトンをつぶりと染みこませたコットンで拭き取った

。光沢度計（G l o s s C h e c k e r、株式会社堀場製作所製）を用いて 60° と 20° の値を測定した。艶が優れているという観点から、以下の評価基準にて、○であることが好ましく、◎であることがさらに好ましい。

《評価基準》

◎： 20° の時 $67 \sim 88$

○： 60° の時 $81 \sim 90$

×： 60° の時 80 以下。

[0060] <粘度測定>

表 1 に示す光硬化性樹脂組成物をそれぞれ 0.5 mL 採取して、測定用カップ内に吐出した。以下の条件で、EHD 型粘度計（東機産業株式会社製）にて粘度測定を行った。その結果を「粘度（ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ）」とした。爪の被覆（装飾）時において、樹脂の流動の抑制や塗布のしやすさなどの作業性の観点から、以下の評価基準にて、○であることが好ましく、◎であることがさらに好ましい。

《評価基準》

◎： $0.5 \sim 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

○： $49 \sim 150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

×： $0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満または $150 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より大きい

《測定条件》

コーンローター： $3^{\circ} \times R14$

回転速度： 1 rpm

測定時間： 3 分

測定温度： 25°C （チラーにより温度制御した）。

[0061] <硬度測定>

1. $0 \times 150 \times 150 \text{ mm}$ の青板ガラスの上に厚さ 1 mm のスペーサーを置き、光硬化性樹脂組成物を塗布した。その上から PET フィルムを重ね、さらにもう 1 枚の青板ガラスを重ねて光硬化性樹脂組成物を挟み、高圧水銀灯（硬化条件：積算光量 $30 \text{ kJ} / \text{m}^2$ ）を用いて 2 枚の青板ガラスの表面

と裏面から2回照射し、厚さ1 mmの硬化物を作成した（PETフィルム及び青板ガラスを透過するUVが上記の硬化条件になるように調整し硬化を行った）。同様にして硬化物を3枚作成し、2時間放置した。その後、青板ガラスおよびPETフィルムをはがし、厚さ1 mmのシート状硬化物をPETフィルムが付着していた面が上になるように3枚重ねた。平滑面でタイプDデュロメータ試験器を用いて重ねたシート状硬化物の硬度を測定した。なお、測定は5回行い、最大値と最小値を除いた3回の平均値を求めた。日常生活において、傷がつきにくく、剥がれが生じにくいためには、下記評価基準にて、○であることが好ましい。

《評価基準》

○：D70～100

×：D70未満

《測定条件》

デュロメータ押しつけ速度：3.0 mm/sec

数値読み取り方法：デュロメータの測定部先端が測定対象に密着した後から1秒以内の最大値。

[0062]

[表1]

[illegible]

[0063] 表1の実施例によれば、光沢度に優れた硬化物を形成できる光硬化性樹脂組成物であることが分かる。実施例1と実施例3～6とでは（C）成分が異なるが、いずれの硬化物も優れた光沢度を有しており、実施例1と実施例7～9とでは（B）成分が異なるが、いずれの硬化物も優れた光沢度を有している。

[0064] 表1の比較例によれば、比較例1は、（C）成分を含有していないため、硬化物の光沢度が劣っている。また、比較例2では、（C）成分の添加量が（A）成分、（B）成分及び（E）成分100質量部に対し3質量部（3.0）を超えるため、硬化物の光沢度が劣っていることが分かる。また比較例3および比較例4では、（B）成分を（E）成分に置き換えているが、硬化物の光沢度が優れない結果となった。また比較例5では、（B）成分を含んでいないため、硬化物の光沢度が劣ることが分かる。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化時にコーティングに必要な硬さを有し、光沢のある硬化物を形成することができる爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物であるので、ネイル分野で広く使用することができる。

[0066] 本出願は、2021年6月8日に出願された日本特許出願番号2021-095549号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の（Ａ）～（Ｄ）成分を含み、（メタ）アクリロイル基を有する化合物１００質量部に対し、（Ｃ）成分を０．０１質量部以上３．０質量部以下含む、爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物：
- （Ａ）成分：ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー；
- （Ｂ）成分：（メタ）アクリロイル基を３官能基以上有する化合物（（Ａ）成分を除く）；
- （Ｃ）成分：多官能チオール化合物；および
- （Ｄ）成分：光開始剤。
- [請求項2] 前記（Ｃ）成分がトリメチロールプロパン骨格を有する多官能チオール化合物である、請求項１に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ｂ）成分が（メタ）アクリロイル基を３官能基有する化合物である、請求項１に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] さらに（Ｆ）成分としてポリエーテル系可塑剤を含む、請求項１に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] さらに（Ｅ）成分として前記（Ａ）成分および前記（Ｂ）成分以外の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含む、請求項１に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を膜厚が０．１ｍｍになるよう塗布し、積算光量 7.5 kJ/m^2 で硬化させ、溶剤で硬化物表面の未硬化物を拭き取った時の硬化物表面の光沢度が 20° の時６７以上８８以下である、請求項１に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物がトップコート層形成用である、請求項１に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項１～６のいずれか１項に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の爪または人工爪用光硬化性樹脂組成物を爪または人工爪に塗布して塗膜を形成後、エネルギー線を照射して前記塗膜を硬化することを含む、爪または人工爪の被覆方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A61K 8/87 (2006.01)i; A61K 8/35 (2006.01)i; A61K 8/37 (2006.01)i; A61K 8/46 (2006.01)i; A61K 8/55 (2006.01)i; A61K 8/81 (2006.01)i; A61Q 3/02 (2006.01)i FI: A61K8/87; A61Q3/02; A61K8/81; A61K8/46; A61K8/37; A61K8/55; A61K8/35 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) A61K8/87; A61K8/35; A61K8/37; A61K8/46; A61K8/55; A61K8/81; A61Q3/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																										
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2011/024810 A1 (BRIDGESTONE CORP.) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, paragraph [0020], examples 1, 2, 4-6</td> <td>1-3, 5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-203023 A (PRIOR CO., LTD.) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraphs [0003], [0005], [0028], [0029], examples 2, 3</td> <td>1-3, 5-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2011-121867 A (THREE BOND CO., LTD.) 23 June 2011 (2011-06-23) paragraphs [0013], [0014]</td> <td>4, 8-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2008-174743 A (CRAY VALLEY S. A.) 31 July 2008 (2008-07-31) paragraphs [0001], [0014], [0018]-[0025]</td> <td>4, 8-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2005-289991 A (L'OREAL) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 1-3, 69</td> <td>4, 8-9</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 2011/024810 A1 (BRIDGESTONE CORP.) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, paragraph [0020], examples 1, 2, 4-6	1-3, 5-8	Y		1-9	X	JP 2017-203023 A (PRIOR CO., LTD.) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraphs [0003], [0005], [0028], [0029], examples 2, 3	1-3, 5-9	Y		1-9	Y	JP 2011-121867 A (THREE BOND CO., LTD.) 23 June 2011 (2011-06-23) paragraphs [0013], [0014]	4, 8-9	Y	JP 2008-174743 A (CRAY VALLEY S. A.) 31 July 2008 (2008-07-31) paragraphs [0001], [0014], [0018]-[0025]	4, 8-9	Y	JP 2005-289991 A (L'OREAL) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 1-3, 69	4, 8-9
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																								
X	WO 2011/024810 A1 (BRIDGESTONE CORP.) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, paragraph [0020], examples 1, 2, 4-6	1-3, 5-8																								
Y		1-9																								
X	JP 2017-203023 A (PRIOR CO., LTD.) 16 November 2017 (2017-11-16) claims, paragraphs [0003], [0005], [0028], [0029], examples 2, 3	1-3, 5-9																								
Y		1-9																								
Y	JP 2011-121867 A (THREE BOND CO., LTD.) 23 June 2011 (2011-06-23) paragraphs [0013], [0014]	4, 8-9																								
Y	JP 2008-174743 A (CRAY VALLEY S. A.) 31 July 2008 (2008-07-31) paragraphs [0001], [0014], [0018]-[0025]	4, 8-9																								
Y	JP 2005-289991 A (L'OREAL) 20 October 2005 (2005-10-20) claims 1-3, 69	4, 8-9																								
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																										
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																										
Date of the actual completion of the international search 13 July 2022		Date of mailing of the international search report 02 August 2022																								
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022432**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-005260 A (SATODA KAKO KK) 16 January 2014 (2014-01-16) claims, paragraphs [0030]-[0032], examples 2-7, 18, 20, 26, 27	1-9
Y	WO 2016/072353 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 12 May 2016 (2016-05-12) claims, paragraphs [0022]-[0025]	1-9
Y	JP 2017-210475 A (SAKURA COLOR PRODUCTS CORP.) 30 November 2017 (2017-11-30) claims, paragraph [0009], example 8	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/022432

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2011/024810	A1	03 March 2011	US 2012/0157564 A1 claims, paragraph [0042], examples 1, 2, 4-6 EP 2471873 A1 CN 102482502 A	
JP	2017-203023	A	16 November 2017	US 2017/0319461 A1 claims, paragraphs [0004], [0006], [0029], [0030], experimental examples 2, 3 CN 107412009 A	
JP	2011-121867	A	23 June 2011	US 2012/0276028 A1 paragraphs [0019], [0020] WO 2011/071029 A1 EP 2510920 A1 CN 102770119 A KR 10-2012-0103682 A	
JP	2008-174743	A	31 July 2008	US 2008/0153924 A1 paragraphs [0002], [0028], [0034]-[0043] WO 2008/080536 A1 EP 1935934 A1 CN 101568581 A KR 10-2009-0103884 A	
JP	2005-289991	A	20 October 2005	US 2005/0220731 A1 claims 1-3, 81 EP 1595524 A1	
JP	2014-005260	A	16 January 2014	(Family: none)	
WO	2016/072353	A1	12 May 2016	US 2017/0312201 A1 claims, paragraphs [0030]- [0033] CN 107072924 A	
JP	2017-210475	A	30 November 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A61K 8/87(2006.01)i; A61K 8/35(2006.01)i; A61K 8/37(2006.01)i; A61K 8/46(2006.01)i; A61K 8/55(2006.01)i; A61K 8/81(2006.01)i; A61Q 3/02(2006.01)i FI: A61K8/87; A61Q3/02; A61K8/81; A61K8/46; A61K8/37; A61K8/55; A61K8/35		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） A61K8/87; A61K8/35; A61K8/37; A61K8/46; A61K8/55; A61K8/81; A61Q3/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/024810 A1 (株式会社ブリヂストン) 03.03.2011 (2011-03-03) 請求の範囲、[0020]、実施例1-2、4-6	1-3, 5-8
Y		1-9
X	JP 2017-203023 A (PRIOR CO LTD) 16.11.2017 (2017-11-16) 特許請求の範囲、[0003]、[0005]、[0028] - [0029]、 実施例2-3	1-3, 5-9
Y		1-9
Y	JP 2011-121867 A (株式会社スリーボンド) 23.06.2011 (2011-06-23) [0013] - [0014]	4, 8-9
Y	JP 2008-174743 A (クレ、バレ、ソシエテ、アノニム) 31.07.2008 (2008-07-31) [0001]、[0014]、[0018] - [0025]	4, 8-9
Y	JP 2005-289991 A (ロリアル) 20.10.2005 (2005-10-20) 請求項1-3、6-9	4, 8-9
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13.07.2022		国際調査報告の発送日 02.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 池田 周士郎 4D 4801 電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-005260 A (里田化工株式会社) 16.01.2014 (2014 - 01 - 16) 特許請求の範囲、 [0 0 3 0] - [0 0 3 2]、実施例 2 - 7、1 8、2 0、2 6 - 2 7	1-9
Y	W0 2016/072353 A1 (株式会社スリーボンド) 12.05.2016 (2016 - 05 - 12) 請求の範囲、 [0 0 2 2] - [0 0 2 5]	1-9
Y	JP 2017-210475 A (株式会社サクラクレパス) 30.11.2017 (2017 - 11 - 30) 特許請求の範囲、 [0 0 0 9]、実施例 8	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/022432

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2011/024810	A1	03.03.2011	US 2012/0157564 A1 claims、[0042]、Example 1-2, 4-6 EP 2471873 A1 CN 102482502 A	
JP	2017-203023	A	16.11.2017	US 2017/0319461 A1 claims、[0004]、 [0006]、[0029] - [0030]、Experimental Example 2-3 CN 107412009 A	
JP	2011-121867	A	23.06.2011	US 2012/0276028 A1 [0019] - [0020] WO 2011/071029 A1 EP 2510920 A1 CN 102770119 A KR 10-2012-0103682 A	
JP	2008-174743	A	31.07.2008	US 2008/0153924 A1 [0002]、[0028]、[0034] - [0043] WO 2008/080536 A1 EP 1935934 A1 CN 101568581 A KR 10-2009-0103884 A	
JP	2005-289991	A	20.10.2005	US 2005/0220731 A1 claim1-3, 81 EP 1595524 A1	
JP	2014-005260	A	16.01.2014	(ファミリーなし)	
WO	2016/072353	A1	12.05.2016	US 2017/0312201 A1 claims、[0030] - [0033] CN 107072924 A	
JP	2017-210475	A	30.11.2017	(ファミリーなし)	