

(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
2017年6月29日(29.06.2017)

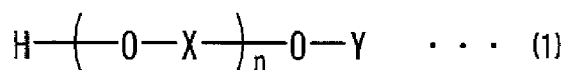


(10) 国際公開番号
WO 2017/110843 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) *C09D 175/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088039
- (22) 国際出願日: 2016年12月21日(21.12.2016)
- (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 2015-249753 2015年12月22日(22.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 辻本 篤志(TSUJIMOTO Atsushi); 〒5300018 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 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 米田 圭啓(YONEDA Yoshihiro); 〒5300043 大阪府大阪市北区天満二丁目12番3号
南末広ビル1階 天馬国際特許商標事務所内 Osaka (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, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVATION ENERGY BEAM-CURING RESIN COMPOSITION, ACTIVATION ENERGY BEAM-CURING EMULSION COMPOSITION, AND COATING AGENT COMPOSITION

(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及びコーティング剤組成物



(57) Abstract: Provided is an activation energy beam-curing resin composition having excellent self-emulsifying properties with respect to aqueous media, as well as having an excellent coating hardness and hot-water resistance when coated onto a base and cured. The activation energy beam-curing resin composition is characterized by containing: a urethane(meth)acrylate compound (A) obtained by an isocyanate group in a polyisocyanate compound (a1) forming urethane linkages with the hydroxyl group in a hydroxyl group-containing (meth)acrylate compound (a2) and with the hydroxyl group in an oxyalkylene group-containing compound (a3) shown in general formula (1); and ethoxylated trimethylolpropane tri(meth)acrylate (B). [In the formula, X is an alkylene group, Y is either a hydrogen atom, an alkyl group, a (meth)acryloyl group, an allyl group, or an acyl group, and n is an integer equal to or greater than 1.]

(57) 要約: 水性媒体に対する自己乳化性に優れ、かつ基材にコーティングし硬化させた場合に形成される塗膜の硬度及び耐温水性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供すること。多価イソシアネート系化合物(a1)中のイソシアネート基が水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)の水酸基及び下記一般式(1)で示されるオキシアルキレン基含有化合物(a3)の水酸基とそれぞれウレタン結合を形成してなるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)と、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(B)とを含有す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。[式中、Xはアルキレン基、Yは水素原子、アルキル基、(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。]

WO 2017/110843 A1

明 細 書

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及びコーティング剤組成物

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、水性媒体に対する自己乳化性に優れ、かつ基材にコーティングした硬化させた場合に硬度及び耐温水性に優れる塗膜が得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関するものである。また、本発明は、前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体に分散してなる活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物、及び前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体に分散してなるコーティング剤組成物にも関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、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と、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と、ヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレートと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、紫外線硬化して塗膜を形成するものである。

しかし、有機溶剤により希釈する場合には、大気汚染や作業環境、火災の危険性等に対する近年のVOC規制下において問題となるものであった。一方、反応性希釈剤により希釈する場合には、低粘度化に大量の反応性希釈剤を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等があった。

[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、多官能性オリゴマーとして多官能性ウレタンアクリレート系化合物を用い、多官能性反応性界面活性剤として親水性基と疎水性基とを有するウレタンアクリレート系化合物を用い、多官能性オリゴマーが、多官能性反応性界面活性剤の存在下に、水性媒体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（例えば、特許文献 1 参照。）が提案されている。また、硬化塗膜の耐温水性を向上させたり、温水浸漬後における塗膜外観の白化を改善するために、比較的極性の高いポリオールを構造中に導入したウレタン（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エマルジョン組成物（例えば、特許文献 2 参照。）も提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2008-303258 号公報

特許文献2：特開 2011-12120 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献 1 や特許文献 2 に開示の技術では、プラスチック基材への平時の塗膜密着性が充分とはいえず、加えて、平時のみならず温水浸漬後においても塗膜の外観変化がなく良好と判定されているものの、実用的な観点からは満足のいく塗膜密着性を有していないという問題があった。特にプラスチックコーティングの分野においては、耐久試験前後に塗膜外観に変化が生じないことは基本的な要求物性であり、更に耐久試験後の塗膜密着性についても、平時と同様の評価条件で評価した際に、塗膜密着性に変化が無いことが実用上重要な物性指標とされている。

また、汎用性のあるプラスチック基材としては、ABS 基材の他に、より耐熱性を有するポリカーボネート基材があるが、そのいずれに対しても実用上必要とされる塗膜密着性を有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が求

められる。

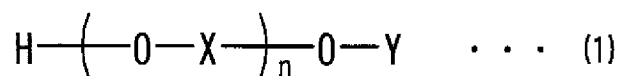
[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、水性媒体に対する自己乳化性に優れ、かつ基材にコーティングし硬化させた場合に硬度及び耐温水性に優れる塗膜が得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体に分散してなる活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物、及び前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体に分散してなるコーティング剤組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] 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、オキシアルキレン構造を有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物と、特定構造のエチレン性不飽和モノマーとを併用することにより、水性媒体に対する自己乳化性に優れ、基材にコーティングし硬化させた場合に、硬度が高く、温水浸漬後においても白化等の塗膜外観の悪化や密着性能の低下が生じ難い硬化塗膜を得ることができる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、多価イソシアネート系化合物（a1）中のイソシアネート基が水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）の水酸基及び下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a3）の水酸基とそれぞれウレタン結合を形成してなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）と、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）とを含有す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に存するものである。

[0010] [化1]



[式中、Xはアルキレン基、Yは水素原子、アルキル基、（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。]

[0011] 更に、本発明では、上記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体に分散してなる、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物、及び前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体に分散してなるコーティング剤組成物を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、水性媒体に対する自己乳化性に優れ、かつ基材にコーティングし硬化させた場合に硬度及び耐温水性に優れる塗膜が得られるものであり、温水浸漬後においても白化等の塗膜外観の悪化や密着性能の低下が生じ難いため、例えば、塗料、粘着剤、接着剤、粘接着剤、インク、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、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、版材、光学フィルムトップコート用のコーティング剤、金属蒸着やスパッタリング膜、ガラス修飾向けのコーティング剤など、各種の被膜形成材料として非常に有用である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に、本発明を詳細に説明する。

なお、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。

[0014] [活性エネルギー線硬化型樹脂組成物]

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）及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）を含有してなるものである。

[0015] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、多価イソシアネート系化合物（a1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）及び下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a3）からなるウレタン（メタ）アクリレート化合物であって、多価イ

ソシアネート系化合物（a 1）中のイソシアネート基が、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基及び下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a 3）の水酸基と、それぞれウレタン結合を形成してなるウレタン（メタ）アクリレート化合物である。

なお、本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、親水性を有する一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a 3）由来の親水性の構造部位を有し、かつ水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の疎水性残基を有することから界面活性剤としての役割を果たすものである。

[0016] 多価イソシアネート系化合物（a 1）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；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、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、1，3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等の脂環式系ポリイソシアネート；或いはこれらポリイソシアネートの3量体化合物又は多量体化合物、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（例えば、東ソー（株）製の「アクアネート100」、「アクアネート110」、「アクアネート200」、「アクアネート210」等）等が挙げられる。

これら多価イソシアネート系化合物（a 1）は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0017] これらの中でも、硬化塗膜の黄変が少ない点や、硬化収縮が小さい点で脂

環式ポリイソシアネートが好ましく用いられ、特にイソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンが更に好ましく用いられる。

[0018] 水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a2)としては、例えば、単官能の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物、2官能の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物、3官能以上の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物、その他の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物が挙げられる。

単官能の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(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、5-ヒドロキシペンチル(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、8-ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアシルエステル等の1級水酸基含有(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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等の2級水酸基含有(メタ)アクリレート；2,2-ジメチル-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の3級水酸基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。

2官能の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、グリセロールエピクロロヒドリン変性1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

3官能以上の水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物としては、例えば、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、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。

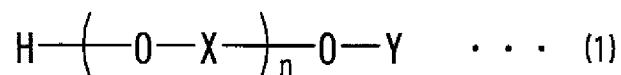
その他の水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これら水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）は1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

[0019] これらの中でも、硬度や耐水性の点で、多官能の水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物が好ましく、特に好ましくは3官能以上の水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物、更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、更に好ましくは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、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ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートである。

[0020] オキシャルキレン基含有化合物（a 3）は、下記一般式（1）で示されるものであり、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0021] [化1]



ここで、Xはアルキレン基、Yは水素原子、アルキル基、（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。

[0022] 上記一般式(1)中のXはアルキレン基であり、中でも、親水性に優れる点で、炭素数1~10のアルキレン基が好ましく、より好ましくは、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等の炭素数1~4のアルキレン基、特に、エチレン基が好ましい。また、nが2以上のポリオキシアルキレン鎖部位の場合は、オキシアルキレン基含有化合物(a3)は同一オキシアルキレン鎖のホモ重合体でもよいし、相異なるオキシアルキレン鎖がランダム或いはブロック状に共重合したものでもよい。

[0023] 上記、一般式(1)中のnは1以上の整数であり、好ましくは3~300、特に好ましくは5~200、更に好ましくは5~100、殊に好ましくは6~50である。nの値が大きすぎると塗膜の硬度や耐温水性が低下する傾向がある。

[0024] 上記一般式(1)中のYは、水素原子、アルキル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基、アシル基のいずれかであるが、これらの中でも、親水性と反応性のバランスに優れる点で水素原子、アルキル基、(メタ)アクリロイル基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

上記、アルキル基としては、通常、炭素数1~20、好ましくは1~10のものが用いられる。これらの中でも、特にメチル基、エチル基であることが好ましい。

上記アシル基としては、例えば、アセチル基、アセトイミドイル基、チオアセチル基、ベンゼンスルホニル基、ホスホノトリドイル基、ホスホノイル基等が挙げられるが、これらの中でもアセチル基が好ましい。

[0025] オキシアルキレン基含有化合物(a3)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[0026] Yが水素原子の場合、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、ポリブチレングリコール、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド/ブチレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチ

レングリコール（ブロックコポリマー）、ポリプロピレングリコールーポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール（ブロックコポリマー）、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール（ランダムコポリマー）、ポリオキシテトラメチレングリコールーポリエチレングリコールーポリオキシテトラメチレングリコール（ブロックコポリマー）、ポリオキシテトラメチレングリコールーポリエチレングリコールーポリオキシテトラメチレングリコール（ブロックコポリマー）、ポリエチレングリコールーポリオキシテトラメチレングリコール（ランダムコポリマー）、ポリプロピレングリコールーポリオキシテトラメチレングリコールーポリプロピレングリコール（ブロックコポリマー）、ポリオキシテトラメチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリオキシテトラメチレングリコール（ブロックコポリマー）、ポリプロピレングリコールーポリオキシテトラメチレングリコール（ランダムコポリマー）等が挙げられる。

[0027] Yがアルキル基の場合、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等のポリエチレングリコール誘導体；ポリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のポリプロピレングリコール誘導体；などが挙げられる。

[0028] Yが（メタ）アクリロイル基の場合、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコール誘導体、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコールー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ー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。

[0029] Yがアシル基の場合、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル等のポリエチレングリコール誘導体、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル等のポリプロピレングリコール誘導体、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーモノアリルエーテル等が挙げられる。

[0030] Yがアシル基の場合、例えば、ポリエチ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のポリエチレングリコール誘導体等が挙げられる。

[0031] 上記の中でも、オキシアルキレン基含有化合物（a 3）としては、ポリエチレングリコール誘導体（式（1）中のXがエチレン基である化合物）が好ましく、特に好ましくはエチレンオキサイド付加モル数（式（1）中のnの値）が5～200であるポリエチレングリコール誘導体、更に好ましくはエチレンオキサイド付加モル数（式（1）中のnの値）が5～100であるポリエチレングリコール誘導体、殊に好ましくはエチレンオキサイド付加モル数（式（1）中のnの値）が6～50であるポリエチレングリコール誘導体が親水基と疎水基のバランスに優れる点で好ましい。

エチレンオキサイド付加モル数nが小さすぎると安定した乳化分散液が得難い傾向があり、大きすぎると硬化塗膜とした際の硬度や耐温水性が低下する傾向がある。更には、硬化性への影響の点で、Yが水素原子、アルキル基、（メタ）アクリロイル基であることが好ましく、特に好ましくは水素原子である。

[0032] また、上記一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a 3）の重量平均分子量としては、通常100～10,000が好ましく、特に200～6,000、更には400～3,000が好ましい。かかる重量平均分子量が小さすぎると安定した乳化分散液が得難い傾向があり、大きすぎると硬化塗膜とした際の耐温水性が低下する傾向がある。

[0033] 更に、上記一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a 3）の水酸基価としては、通常2～560mg KOH/gが好ましく、特に10～280mg KOH/g、更には25～200mg KOH/gが好まし

い。かかる水酸基価が小さすぎると硬化塗膜の耐温水性が低下する傾向があり、大きすぎると乳化安定性が低下する傾向がある。

[0034] 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、多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）及びオキシアルキレン基含有化合物（a 3）を反応させて、多価イソシアネート系化合物（a 1）中のイソシアネート基が、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基及びポリオキシアルキレン基含有化合物（a 3）の水酸基と、それぞれウレタン結合を形成することにより得られる。

[0035] 例えば、多価イソシアネート系化合物（a 1）が2個のイソシアネート基を有する場合は、1個のイソシアネート基がオキシアルキレン基含有化合物（a 3）の水酸基とウレタン結合を形成し、残りの1個のイソシアネート基が水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基とウレタン結合を形成したウレタン（メタ）アクリレート系化合物となる。また、ポリイソシアネート系化合物（a 1）が3個のイソシアネート基を有する場合は、1個のイソシアネート基がオキシアルキレン基含有化合物（a 3）（または水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2））の水酸基とウレタン結合を形成し、残りの2個のイソシアネート基が水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）（またはオキシアルキレン基含有化合物（a 3））の水酸基とウレタン結合を形成したウレタン（メタ）アクリレート系化合物となる。

[0036] 上記ウレタン結合を形成する反応を行うに当たっては、例えば、（イ）多価イソシアネート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）及びオキシアルキレン基含有化合物（a 3）を一括に仕込み反応させる方法、（ロ）多価イソシアネート系化合物（a 1）と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）とを反応させた後、オキシアルキレン基含有化合物（a 3）を反応させる方法、（ハ）多価イソシアネート系化合物（a 1）とオキシアルキレン基含有化合物（a 3）とを反応させた後、水

酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）を反応させる方法、が挙げられるが、反応制御の安定性と製造時間の短縮の観点から、上記（ロ）の方法が好ましい。

[0037] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造に際しては、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、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチル錫等の有機金属化合物、オクチル酸錫、オクテン酸亜鉛、オクテン酸錫、ナフテン酸コバルト、塩化第1錫、塩化第2錫等の金属塩；トリエチルアミン、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-エチルモルホリン等のアミン系触媒；ビスマス系触媒；などが挙げられる。ビスマス系触媒としては、例えば、硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の無機ビスマス化合物；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；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などが挙げられる。これらの中でも、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。

[0038] また、反応温度は、通常30～90℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間は、通常2～10時間、好ましくは3～8時間である。

[0039] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量としては、通常500～50，000であることが好ましく、特に750～20，000、更には1，000～10，000であることが好ましい。かかる重量平均分子量が小さすぎると硬化塗膜が脆くなる傾向があり、大きすぎると

高粘度となり取り扱いにくく、また硬化塗膜の硬度が低下する傾向がある。

[0040] なお、上記の重量平均分子量とは、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ィー（昭和電工（株）製、「Shodex GPC system-11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10,000段／本、充填剤材質：スチレンージビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu\text{m}$ ）の3本直列を用いることにより測定される。

[0041] また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の粘度については、60℃における粘度で、200～20,000 mPa・sであることが好ましく、特に350～5,000 mPa・s、更には500～3,000 mPa・sであることが好ましい。かかる粘度が高すぎると水媒体へ均一に分散することが難しくなる傾向があり、低すぎると自己乳化性能が低く、溶液が層分離しやすい傾向がある。

なお、粘度はE型粘度計により測定される。

[0042] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の含有量としては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）の各含有量の合計中（（B）以外のエチレン性不飽和モノマー（E）を含有する場合は、（A）と（B）と（E）の各含有量の合計中）、5～55重量%であることが好ましく、特に好ましくは15～50重量%、更に好ましくは23～45重量%である。上記含有量が少なすぎると、エマルジョンの安定性が低下する傾向があり、多すぎると塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

[0043] 本発明で用いられる、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）としては、例えば、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートが挙げられ、例えば、新中村化学工業（株）製「A-TMPT-3EO」、「A-TMPT-9EO」、「AT-20E」、「AT-30E」、BASFジャパン（株）製「ラロマーLR-8863

」、Sartomer製「SR-454」、「SR499」、「SR502」等の市販品を用いることができる。

[0044] エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）の含有量としては、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、40～1,500重量部であることが好ましく、特に好ましくは50～1,300重量部、更に好ましくは60～330重量部、殊に好ましくは90～220重量部である。かかる含有量が少なすぎると硬化塗膜の密着性が低下する傾向があり、多すぎると塗膜が脆くなる傾向がある。

[0045] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、活性エネルギー線の照射により重合を開始させる光重合開始剤（C）を含有してなることが、活性エネルギー線を照射させる際に硬化を促進させる点で好ましい。光重合開始剤（C）の添加のタイミングは特に限定されず、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水分散させる前に添加してもよいし、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水分散させた後に添加してもよい。

[0046] 上記光重合開始剤（C）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のアセトフェノン類；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等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2,

4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、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シド等のアシルフォスフィンオキシド類；等が挙げられる。なお、これら光重合開始剤(C)は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0047] これらの中でも、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類を用いることが好ましく、特に、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを用いることが好ましい。

[0048] また、これらの助剤として、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'-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等を併用することも可能である。

[0049] 本発明においては、更に水系の分散液の組成物としての用途面での機能を

より多く発揮させる点で、水溶性または水分散性をもつ光重合開始剤（C）を使用することも好ましく、例えば、2-（3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ）-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメトクロライド（オクテルケミカルズ社製、「Quantacure QTX」）や、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（BASF社製、「イルガキュア2959」）、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の混合物（BASF社製、「イルガキュア500」）、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（BASF社製、「イルガキュア819」）等の光重合開始剤が挙げられる。中でも1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（BASF社製、「イルガキュア2959」）、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の混合物（BASF社製、「イルガキュア500」）の水溶性または水分散性の光重合開始剤が好適である。

[0050] 光重合開始剤（C）の使用量は、（A）、（B）成分の合計（下記（D）、（E）成分を含有する場合は、（A）、（B）、（D）及び（E）成分の合計）100重量部に対して1～10重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～8重量部、更に好ましくは2～6重量部である。かかる使用量が少なすぎると紫外線等の活性エネルギー線照射による硬化の硬化速度が極めて遅くなり、目的とする硬化塗膜が得られない傾向がある。使用量が多すぎても硬化性は向上せず、また硬化塗膜の黄変の原因となる傾向もある。

[0051] また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、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（D）、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）以外のエチレン性不飽和モノマー（E）を含有していてもよい。

[0052] 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（D）としては、例えば、多価イソシアネート系化合物（d 1）及び水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（d 2）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D 1）や、多価イソシアネート系化合物（d 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（d 2）及びポリオール系化合物（d 3）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D 2）が挙げられるが、本発明においては、塗膜硬度を向上させる点では、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D 1）を、硬化塗膜の密着性を阻害しない範囲で、含有させることが好ましい。

なお、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0053] 多価イソシアネート系化合物（d 1）としては、上記（a 1）と同様のものが例示でき、硬化塗膜の黄変が少ない点や、硬化収縮が小さい点で脂環式多価イソシアネート化合物が好ましく用いられ、特にはイソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンが更に好ましく用いられる。

[0054] 上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（d 2）としては、上記（a 2）と同様のものが例示できる。

[0055] 上記ポリオール系化合物（d 3）としては、例えば、水酸基を2個以上含有する化合物であればよく、例えば、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオール、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、ポリイソプレン系ポリオール、（メタ）アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール等が挙げられる。

[0056] これらの中でも、コストの点では、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオールが好ましく用いられ、汎用性の点ではポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオールが好ましく用いられる。

[0057] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）は、以上のような成分を、公知の反応手段により反応させることで製造することができる。

通常、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D 1）の場合は、多価イソシアネート系化合物（d 1）及び水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（d 2）を反応器に一括または別々に仕込み公知の反応手段によりウレタン化反応させて製造することができる。

また、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D 2）の場合は、多価イソシアネート系化合物（d 1）及び水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（d 2）の他に、更にポリオール系化合物（d 3）を反応器に一括または別々に仕込み公知の反応手段によりウレタン化反応させて製造することができるが、この場合には、ポリオール系化合物（d 3）と多価イソシアネート系化合物（d 1）とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（d 2）を反応させて製造する方法が、ウレタン化反応の安定性や副生成物の低減等の点で有用である。

[0058] 上記のウレタン化反応においては、反応系の残存イソシアネート基含有率が0.5重量%以下になる時点で反応を終了させることにより、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）が得られる。

[0059] また、上記ウレタン化反応においては、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、上記ウレタン（メタ）アクリレート（A）の製造に用いられる触媒と同様のものが用いられる。

[0060] ウレタン化反応においては、イソシアネート基に対して反応する官能基を有しない有機溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族類；等の有機溶剤を用いることができる。

[0061] また、反応温度は、通常30～90℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間は、通常2～10時間、好ましくは3～8時間である。

[0062] 本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）は、架橋密度を大きくし、硬化塗膜の硬度をより向上させる点から、エチレン性不飽和基を2～20個有することが好ましく、3～18個有することが特に好ましく、5～15個有することが更に好ましい。

かかるエチレン性不飽和基数が多すぎると硬化後の架橋密度が高くなりすぎて、硬化収縮が大きくなるため密着性が低下する傾向があり、少なすぎると十分な架橋密度が得られず、硬化塗膜における硬度の向上が見込めない傾向がある。

[0063] 本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）の重量平均分子量としては、好ましくは500～30,000、特に好ましくは1,000～20,000、更に好ましくは1,500～10,000である。

特に、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）として、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D1）を用いる場合、重量平均分子量としては、好ましくは500～10,000、特に好ましくは800～8,000、更に好ましくは1,000～5,000、殊に好ましくは1,200～3,500である。

かかる重量平均分子量が高すぎると組成物の粘度が高くなり、水分散し難くなる傾向があり、かかる重量平均分子量が低すぎると相対的な架橋密度が高くなるものの、硬化塗膜の硬度向上が見込めない傾向がある。

[0064] なお、上記の重量平均分子量は、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、上記と同様の方法で測定することができる。

[0065] 本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）の60℃における粘度は、200～30,000 mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは500～15,000 mPa・sである。かかる粘度が上記範囲外では、水媒体への分散性が低下する傾向がある。

なお、粘度はE型粘度計により測定される。

[0066] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）を含有する場合におけるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（D）の含有量は、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、30重量部以下であることが好ましく、特に25重量部以下、更には20重量部以下、殊には10重量部以下であること

が好ましい。かかる含有量が多すぎると乳化分散性が難しくなり、溶液安定性が低下したり、密着性を阻害する要因となる傾向がある。

[0067] 本発明においては、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）に加えて、（B）以外のエチレン性不飽和モノマー（E）を、塗膜密着性や水溶液の溶液安定性を阻害しない範囲で、含有してもよい。

[0068] エチレン性不飽和モノマー（E）としては、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。

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、（メタ）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、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）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。

[0069] また、上記の他に（メタ）アクリル酸のミカエル付加物あるいは2-（メタ）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、（メタ）アクリル酸のミカエル付加物としては、例えば、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。

[0070] 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-ヘキサングリコールジ（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（メタ）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ェートジエステル等が挙げられる。

[0071] 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（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、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、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、カプロラクトン変性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。

[0072] これらエチレン性不飽和モノマー（E）は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、エチレン性不飽和モノマー（E）は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に別途配合するものであってもよいし、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）やウレタン（メタ）アクリレ

ート系化合物（D）の製造原料として製造時に一部を系中に残存させたものであってもよい。

[0073] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物がエチレン性不飽和モノマー（E）を含有する場合におけるエチレン性不飽和モノマー（E）の含有量は、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、60重量部以下であることが好ましく、特に好ましくは55重量部以下、更に好ましくは50重量部以下である。かかる含有量が多すぎると乳化分散し難しくなり、溶液安定性が低下する傾向がある。

[0074] また、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、粘着付与剤、UV吸収剤、有機・無機フィラー可塑剤、防腐・防黴剤、分散剤、湿潤剤安定剤、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、補強剤、艶消し剤、架橋剤、防錆剤、凍結融解安定剤、顔料、着色剤、増粘剤、等を適宜配合することもできる。

[0075] 更に、従来公知の乳化剤、例えば、重合性不飽和基を有さない界面活性剤や重合性不飽和基を1個有する反応性界面活性剤を適宜併用することもできる。

[0076] かくして上記のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）を配合し、好ましくは更に光重合開始剤（C）配合することにより、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が得られる。

[0077] [活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物]

上記のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を水性媒体中で分散させることにより、本発明の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物が得られ、本発明のコーティング剤組成物として用いることができる。

[0078] 水性媒体としては、水を用いることができ、また本発明のエマルジョン形態を損なわない範囲で、水に低級アルコールなどを混合した混合溶媒を用い

ることもできる。

[0079] 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製造方法としては、例えば、下記（１）～（４）の方法などが挙げられる。

（１）ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（Ｂ）及び水性媒体、必要に応じて、更に、光重合開始剤（Ｃ）やウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ｄ）、エチレン性不飽和モノマー（Ｅ）を一括で仕込み、通常３０～７０℃、好ましくは５０～６５℃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）及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（Ｂ）、必要に応じて、更に、光重合開始剤（Ｃ）やウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ｄ）、エチレン性不飽和モノマー（Ｅ）を通常４０～６５℃、好ましくは５５～６０℃で混合し、攪拌しながら水性媒体を滴下する方法、

（３）エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（Ｂ）、必要に応じて、更に、光重合開始剤（Ｃ）やウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ｄ）、エチレン性不飽和モノマー（Ｅ）を通常４０～４３℃、好ましくは５５～６５℃に加温して、界面活性剤として作用し、水に分散させたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）を滴下して、攪拌する方法、

（４）水に分散させたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（Ａ）中に、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（Ｂ）を室温で滴下して、通常、室温～４０℃で攪拌する方法。

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製造方法は、これらの方法に限定されるものではない。また、いずれの方法においても、光重合開始剤（Ｃ）を用いる場合には、遮光下もしくは、光重合開始剤（Ｃ）の開裂が起こらない光源下で混合作業を行うことが好ましい。

[0080] 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１０～８０重量%であることが塗工の作業性の点で好ましく、特に１５～７

0重量%、更には20～65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。

[0081] 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10～800nm、更には20～600nm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活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物の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、乳化安定性の低下を招く傾向がある。

なお、平均粒子径は以下の方法より求められるものである。

500gの水にエマルジョン組成物を0.1g滴下し、攪拌分散して評価用サンプルを作成し、Particle Sizing Systems社製「NICOMP380」を用い、23℃における平均粒子径をVolume-Wt NICOMP DISTRIBUTIONモードによって求める。

[0082] 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としては、1～5,000mPa・s(20℃)であることが好ましく、特に2～2,500mPa・s(20℃)、更には4～1,500mPa・s(20℃)であることが好ましい。かかる粘度が低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、粘度はB型粘度計により測定される。

[0083] [コーティング剤組成物]

かくして本発明で用いる活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物が得られるのであり、当該エマルジョン組成物は各種基材上に塗膜を形成するための硬化性樹脂組成物(コーティング剤組成物)として、例えば、各種基材へのトップコート剤やアンカーコート剤などとして有効に用いられるものである。例えば、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を基材に塗工し

、乾燥させた後、活性エネルギー線を照射することにより塗膜が硬化されて、基材上に硬化塗膜を形成することができる。

塗工方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレー、シャワー、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る。

[0084] 各種基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロペンタジエンのようなポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ABS樹脂、アクリル系樹脂、金属、ガラス等からなる成形品（フィルム、シート、カップ、等）が挙げられる。

[0085] かか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、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。

なお、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤（C）を用いなくても硬化し得る。

[0086] 紫外線照射により硬化させる方法としては、150～450 nm波長域の光を発する光源、例えば、高圧水銀ランプ、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、LEDランプ等を用いて、通常100～3,000 mJ/cm²程度照射する方法が挙げられる。

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。

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、断りのない限り重量基準を意味する。

[0088] [ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の製造]

温度計、攪拌機及び水冷コンデンサーを備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート(a1)(イソシアネート基含有量37.8%)94.1g(0.42モル)と2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール2.0g、ジブチルスズジラウリレート0.02gを仕込み、60℃以下でジペンタエリスリトールペンタアクリレート(a2)(0.51モル)(ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(水酸基価50.0mgKOH/g)569.8gとして仕込む)を約2時間で滴下し、60℃で2時間反応させた。残存イソシアネート基が2.1%となった時点で更にポリエチレングリコール(a3)(重量平均分子量993.1、エチレンオキサイド付加モル数22、水酸基価113mgKOH/g)336.2g(0.34モル)を55℃にて添加し、60℃で4時間反応させて、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート(A-1)を含有する樹脂組成物を得た(樹脂分濃度100%)。

上記の調製で得られた組成物は、ウレタンアクリレート(A-1)が69.4%含有され、エチレン性不飽和モノマー(E-1)(ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物)が30.6%含有されたものであり、また、重量平均分子量は2,500であった。

[0089] エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(B)として以下のものを用意した。

・(B-1)エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(BASFジャパン(株)製、「ラロマーLR-8863」)

[0090] 光重合開始剤(C)として以下のものを用意した。

・(C-1)1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンの混合物(BASF社製、「イルガキュア500」)

[0091] <実施例1>

上記で得られたウレタンアクリレート(A-1)を含有する樹脂組成物1

44. 1部（ウレタンアクリレート（A-1）100部、エチレン性不飽和化合物（E-1）44. 1部）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（B-1）1296. 8部を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製した。

上記で調製した活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を60℃で攪拌混合して均一とした樹脂溶液に、60℃に保ち攪拌を続けながら、イオン交換水1440. 9部を滴下して乳化分散液を得た。得られた乳化分散液を室温に戻し、光重合開始剤（C-1）57. 6部、レベリング剤（共栄社化学（株）製、「ポリフローKL260」）4. 32部を添加した後、均一に混合して、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物（不揮発分濃度50%）を得た。

[0092] <実施例2～5>

各成分の配合量を表1のとおりとした以外は実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製し、更に活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物（不揮発分濃度50%）を得た。

[0093] <比較例1>

エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（B-1）を含有させず、各成分の配合量を表1のとおりとした以外は実施例1と同様にして、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製し、更に活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物（不揮発分濃度50%）を得た。

[0094] <比較例2～4>

エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（B-1）を含有させず、下記の親水性モノマー（E-2）～（E-4）をさらに含有させた以外は実施例4と同様にして、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製し、活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物（不揮発分濃度50%）を得た。

・（E-2）アクリロイルモルフォリン（KJケミカルズ（株）製、「ACMO」）

- ・（E－3）エトキシ化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業（株）製、「A－G L Y－2 0 E」）
- ・（E－4）エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業（株）製、「A T M－3 5 E」）

[0095]

[表1]

	活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物					
	ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)	エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(B)	エチレン性不飽和モノマー(E)	光重合開始剤(C)	レベリング剤	イオン交換水
実施例1	(A-1) 100	(B-1) 1297	(E-1) 44.1	(C-1) 57.6	4.32	1441
実施例2	(A-1) 100	(B-1) 336	(E-1) 44.1	(C-1) 19.2	1.44	480
実施例3	(A-1) 100	(B-1) 216	(E-1) 44.1	(C-1) 14.4	1.08	360
実施例4	(A-1) 100	(B-1) 144	(E-1) 44.1	(C-1) 11.5	0.86	288
実施例5	(A-1) 100	(B-1) 96	(E-1) 44.1	(C-1) 9.6	0.72	240
比較例1	(A-1) 100	—	(E-1) 44.1	(C-1) 5.8	0.43	144
比較例2	(A-1) 100	—	(E-1) 44.1 (E-2) 144	(C-1) 11.5	0.86	288
比較例3	(A-1) 100	—	(E-1) 44.1 (E-3) 144	(C-1) 11.5	0.86	288
比較例4	(A-1) 100	—	(E-1) 44.1 (E-4) 144	(C-1) 11.5	0.86	288

注) 表中の値は配合重量部である。

[0096] 上記で得られた活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物について、以

下の評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表 2 に示す。

[0097] <溶液安定性>

上記で得られた実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 4 の活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物（活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の乳化分散液）を常温下で静置し、24 時間後の外観を目視で確認した。

（評価基準）

○・・・分散液の分離は確認されなかった。

×・・・分散液の分離が発生していた。

[0098] <塗膜密着性>

上記で得られた活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物を、ポリカーボネート基板（日本テストパネル（株）製、標準試験板）上にアプリケーションを用いて、乾燥後の膜厚が $25\ \mu\text{m}$ となるように塗工し、 60°C で 10 分間乾燥した後、高圧水銀灯ランプ 80W、1 灯を用いて、18 cm の高さから $3.4\ \text{m/min}$ のコンベア速度で 2 パスの紫外線照射（積算照射量 $800\ \text{mJ/cm}^2$ ）を行い、硬化塗膜を形成した。得られた硬化塗膜について、基材への塗膜密着性を、JIS K 5400（1990 年版）に準じて基盤目テープ法により評価した。

また、得られた硬化塗膜の塗膜外観を目視にて観察した。

（評価基準）

○・・・100/100（試験後も、塗膜が全て基材に密着）であり、

かつ目視観察において塗膜外観が透明であった。

△・・・100/100（試験後も、塗膜が全て基材に密着）であったが、

目視観察において塗膜外観に曇りがあった。

×・・・99/100～0/100（試験後に、塗膜が基材から一部剥離～全て剥離）

[0099] <塗膜硬度>

上記で得られた硬化塗膜について、JIS K 5600-5-4 に準じ

て鉛筆硬度を測定した。

(評価基準)

○・・・HB以上

×・・・HB未満

[0100] <耐温水性>

[塗膜密着性]

上記平時での塗膜密着性評価において、100/100となったものについて、80℃に保持した精製水に1時間浸漬した後、基材への塗膜密着性を、JIS K 5400 (1990年版) に準じて碁盤目テープ法により評価した。

なお、温水浸漬後の塗膜密着性の評価は、温水から硬化塗膜を取り出した直後および1時間後において実施した。

また、温水浸漬後の塗膜外観を目視にて観察した。

(評価基準)

○・・・100/100 (試験後も、塗膜が全て基材に密着)であり、

かつ目視観察において塗膜外観が透明であった。

△・・・100/100 (試験後も、塗膜が全て基材に密着)であったが、

目視観察において塗膜外観に曇りがあった。

×: 99/100～0/100 (試験後に、塗膜が基材から一部剥離～全て剥離)

[0101]

[表2]

	溶液安定性	塗膜硬度	塗膜密着性	耐温水性 〔塗膜密着性〕			
				80°C×1h 取り出し直後		80°C×1h 取り出し1h後	
				塗工直後			
実施例1	○	F ○	100/100 (外観量有り)	△	100/100 (外観量有り)	100/100 (外観量有り)	△
実施例2	○	F ○	100/100 (外観量有り)	△	100/100 (外観量有り)	100/100 (外観量有り)	△
実施例3	○	F ○	100/100 (外観透明)	○	100/100 (外観透明)	100/100 (外観透明)	○
実施例4	○	F ○	100/100 (外観透明)	○	100/100 (外観透明)	100/100 (外観透明)	○
実施例5	○	F ○	100/100 (外観透明)	○	100/100 (外観透明)	100/100 (外観透明)	○
比較例1	○	F ○	0/100 (外観透明)	×	—	—	—
比較例2	×	—	—	—	—	—	—
比較例3	×	—	—	—	—	—	—
比較例4	○	B ×	100/100 (外観透明)	○	10/100 (外観透明)	70/100 (外観透明)	×

[0102] 上記結果より、実施例1～5に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、自己乳化性を有する組成物であり、そのエマルジョン組成物は、溶液安定性に優れ、硬化塗膜を形成した際の塗膜硬度に優れるものである。特に、実施例3～5においては、平時の基材への塗膜密着性、耐温水性（温水浸漬後の塗膜密着性、塗膜外観）のいずれにも優れるものであることが分かる。また、実施例1、2についても、温水浸漬後の塗膜外観に曇りがみられるも

の、平時の基材への塗膜密着性、温水浸漬後の塗膜密着性に優れるものであることが分かる。

一方、特定構造を有するエチレン性不飽和化合物であるエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）を含有しない比較例1の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、硬化塗膜を形成した際に平時においてさえも、基材への塗膜密着性が得られなかった。

また、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（B）の代わりに、親水性のモノマーであるアクリロイルモルフォリン、親水骨格を有するグリセリントリアクリレートのエチレンオキサイド付加体、ペンタエリスリトールのエチレンオキサイド付加体を含有してなる比較例2～4の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる活性エネルギー線硬化型エマルジョン組成物は、溶液安定性、硬化塗膜を形成した際の平時の塗膜密着性、塗膜硬度、耐温水性のいずれかに劣り、全てを満足することはできないものであった。

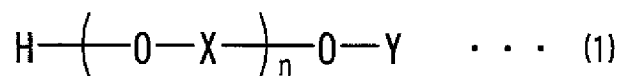
産業上の利用可能性

[0103] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、水性媒体に対する自己乳化性に優れるため、水性媒体に乳化分散した際の溶液安定性に優れる。また、基材にコーティングし硬化させた場合に形成される塗膜の硬度及び耐温水性に優れるものであり、温水浸漬後においても白化等の塗膜外観の悪化や密着性能の低下が生じ難いため、例えば、塗料、粘着剤、接着剤、粘接着剤、インク、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、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、版材、光学フィルムトップコート用のコーティング剤、金属蒸着やスパッタリング膜、ガラス修飾向けのコーティング剤など、各種の被膜形成材料として非常に有用である。

請求の範囲

【請求項1】 多価イソシアネート系化合物（a 1）中のイソシアネート基が水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基及び下記一般式（1）で示されるオキシアルキレン基含有化合物（a 3）の水酸基とそれぞれウレタン結合を形成してなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）と、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）とを含有す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】



【式中、Xはアルキレン基、Yは水素原子、アルキル基、（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。】

【請求項2】 エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（B）の含有量が、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、40～1,500重量部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】 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が水性媒体に分散し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4】 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が水性媒体に分散してなることを特徴とするコーティング剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/00-290/14, C09D4/02, C09D5/02, C09D175/00-175/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-124467 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 May 1999 (11.05.1999), claims; example C5 (Family: none)	1, 2 3, 4
Y	JP 2008-303258 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0009], [0045], [0052] to [0055] (Family: none)	1-4
Y	JP 2015-4040 A (Ube Industries, Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; paragraphs [0030] to [0034]; examples (Family: none)	1-4

☒ 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
16 March 2017 (16.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-245015 A (Bayer AG.), 28 September 1990 (28.09.1990), claims & US 5095066 A claims & EP 381862 A1	1-4
A	JP 2007-191529 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D175/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F290/00-290/14, C09D4/02, C09D5/02, C09D175/00-175/16

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 11-124467 A（株式会社日本触媒）1999.05.11, 特許請求の範囲, 実施例 C5（ファミリーなし）	1, 2 3, 4
Y	JP 2008-303258 A（日本合成化学工業株式会社）2008.12.18, 特許 請求の範囲, [0009], [0045], [0052]-[0055]（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2015-4040 A（宇部興産株式会社）2015.01.08, 特許請求の範囲, [0030]-[0034], 実施例（ファミリーなし）	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 のぞみ

4 J

4513

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2-245015 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1990. 09. 28, 特許請求の範囲 & US 5095066 A(特許請求の範囲) & EP 381862 A1	1-4
A	JP 2007-191529 A (荒川化学工業株式会社) 2007. 08. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4