

(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 3 月 2 日(02.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/033732 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *C07C 69/52* (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073378
- (22) 国際出願日: 2016 年 8 月 9 日(09.08.2016)
- (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 2015-164092 2015 年 8 月 21 日(21.08.2015) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 谷内 健太郎(YACHI Kentaro); 〒4550026
愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東亜合成株
式会社内 Aichi (JP). 橋本 直樹(HASHIMOTO Na-
oki); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地
東亜合成株式会社内 Aichi (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, 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, KN, KP, KR, 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: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化型組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a curable composition, preferably an actinic-ray-curable composition, which has a low viscosity and gives cured objects excellent in terms of appearance and hardness. [Solution] A curable composition comprising the following components (A) and (B). Component (A) is a (meth)acrylate mixture which comprises glycerin tri(meth)acrylate as a main ingredient and in which the content of high-molecular-weight components is less than 30%, in terms of the areal high-molecular-weight component proportion in % defined by a specific equation, the content being obtained by gel permeation chromatography. Component (B) is a product of the reaction of an oligomer having two or more (meth)acryloyl groups or/and an organic polyisocyanate with a hydroxylated (meth)acrylate.

(57) 要約: 【課題】組成物が低粘度で、硬化物の外観及び硬度に優れる硬化型組成物、好ましくは活性エネルギー線硬化型組成物の提供。【解決手段】下記 (A) 成分及び (B) 成分を含む硬化型組成物。
(A) 成分: グリセリントリ (メタ) アクリレートを主成分とする (メタ) アクリレート混合物であり、混合物中の高分子量体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により得られた値であって、特定式で定義される高分子量体の面積%として 30%未満であるもの (B) 成分: 2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有するオリゴマー又は、及び有機多価イソシアネートと水酸基含有 (メタ) アクリレートの反応物

WO 2017/033732 A1

明 細 書

発明の名称：硬化型組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化型組成物に関し、好ましくは活性エネルギー線硬化型組成物に関し、コーティング剤、インキ及び成形材等の種々の用途に使用可能であり、特に、プラスチック塗料及び木工塗料等のコーティング用途に好ましく使用可能であり、これら技術分野に属する。

尚、本明細書においては、「アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基」を「(メタ)アクリロイル基」と、「アクリレート及び／又はメタクリレート」を「(メタ)アクリレート」と、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」を「(メタ)アクリル酸」と表す。

背景技術

[0002] 従来、プラスチック及び木材等の種々の基材に対しては、基材表面を保護したり、美観や意匠性を付与する目的で、塗料組成物を使用して基材上に保護膜を形成する手法が用いられる。

塗料組成物としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー〔以下、「(メタ)アクリルオリゴマー」という〕を含む硬化型組成物が広く用いられ、さらには、速硬化性を有し、工程を短縮化できる等の利点を有するため、活性エネルギー線の照射により硬化する活性エネルギー線硬化型組成物が広く用いられるようになっている。

又、塗料用の活性エネルギー線硬化型組成物としては、(メタ)アクリルオリゴマー以外にも、有機多価イソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリレートの反応物であるウレタンアダクトと称される化合物も使用される。当該ウレタンアダクトを含む組成物は、その硬化物が硬度及び耐擦傷性に優れるという特長を有している。

[0003] 従来、(メタ)アクリルオリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリエステル(メタ)アクリレー

トが知られている。

これら（メタ）アクリルオリゴマーは、粘度が高くレベリング性が悪いいため、有機溶剤で希釈により低粘度化して塗工することでレベリング性を向上させる場合がある。当該組成物は、塗工時のレベリング性は向上するものの、有機溶剤を乾燥させ、活性エネルギー線を照射した後の硬化膜の外観が不良となってしまうものであった。又、ウレタンアダクトにおいても、同様の問題を有していた。

[0004] 上記以外の問題を解決するため、それ自身も活性エネルギー線の照射で硬化し、しかも組成物を低粘度化させることができるという（メタ）アクリレート、いわゆる反応性希釈剤を配合する検討が行われている。

具体的には、（メタ）アクリルオリゴマーと、低粘度の反応性希釈剤として、25℃粘度が100 mPa・s以下のテトラエチレングリコールジアクリレート（以下、「TEGDA」という）、トリメチロールプロパントリアクリレート（以下、「TMPTA」という）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アクリレート（以下、「EO-TMPTA」という）等の2官能又は3官能（メタ）アクリレートモノマーを配合したものが知られている（特許文献1、2、3）。

これらの組成物によれば、塗工時のレベリング性を向上させ、硬化膜外観を改善することができる。

しかしながら、前記した既存の反応性希釈剤を配合した組成物は、硬化膜外観は改善できるものの、（メタ）アクリルオリゴマーが本来有する硬化膜物性、具体的には硬度及び耐擦傷性等が低下してしまうことが問題となっていた。又、ウレタンアダクトを配合した組成物においても、同様の問題を有していた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平04-77514号公報

特許文献2：特開平10-259218号公報

特許文献3：特開2005-75987号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明者らは、組成物が低粘度で、硬化物の外観及び硬度に優れる硬化型組成物、好ましくは活性エネルギー線硬化型組成物を見出すため鋭意検討を行ったのである。

課題を解決するための手段

- [0007] 前記した課題を解決するためには、低粘度の反応性希釈剤として、エチレンオキサイド鎖を有せず、アクリロイル基濃度が高い化合物として、グリセリントリ（メタ）アクリレート（以下、「GLY-TA」という）が有効と考えられる。

GLY-TAを工業的に得るためには、グリセリンとアクリル酸の脱水エステル化による製造方法が考えられる。しかしながら、脱水エステル化反応では、特に、2級水酸基の反応性が低いため高分子量体が多く生成してしまい工業的に得ることが困難であり、GLY-TAは市場には流通していない。このため、従来、（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマー又は／及びウレタンアダクトとGLY-TAからなる硬化型組成物は知られていない。

- [0008] 本発明者らは、前記課題を解決するためには、特定のGLY-TAと（メタ）アクリルオリゴマー又は／及びウレタンアダクトを含む硬化型組成物が、組成物が低粘度で、硬化物の外観及び硬度に優れることを見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明の効果

- [0009] 本発明の組成物によれば、組成物が低粘度で、硬化物の外観及び硬度に優れ、さらにこれらを同時に満足することができる。

発明を実施するための形態

- [0010] 本発明は、下記（A）成分及び（B）成分を含む硬化型組成物に関する。

(A) 成分：G L Y－T Aを主成分とする（メタ）アクリレート混合物であり、混合物中の高分子量体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「G P C」という）測定により得られた値であって、下記式（１）で定義される高分子量体の面積％として３０％未満であるもの。

$$\text{高分子量体の面積\%} = \left[(R - I - L) / R \right] \times 100 \quad \cdots (1)$$

式（１）における記号及び用語は、後記の通りである。

(B) 成分：（メタ）アクリルオリゴマー又は／及び有機多価イソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物（以下、「ウレタンアダクト」という）

以下、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分、その他の成分及び使用方法について説明する。

[0011] １．（Ａ）成分

（Ａ）成分は、G L Y－T Aを主成分とする（メタ）アクリレート混合物である。

本発明においては、（Ａ）成分としてG L Y－T Aを主成分とするものを目的とするため、（Ａ）成分中の高分子量体が、G P C測定により得られた値であって、下記式（１）で定義される高分子量体の面積％として３０％未満とし、好ましくは２５％未満とし、より好ましくは２０％未満とする。

[0012] $\text{高分子量体の面積\%} = \left[(R - I - L) / R \right] \times 100 \quad \cdots (1)$

式（１）における記号及び用語は、以下を意味する。

- ・ R : （Ａ）成分中の検出ピークの総面積
- ・ I : G L Y－T Aを含む検出ピークの面積
- ・ L : G L Y－T Aを含む検出ピークよりも重量平均分子量（以下、「M w」という）が小さい検出ピークの総面積

尚、本発明において、M wとは、溶媒としてテトラヒドロフラン（以下、「T H F」という）を使用し、G P Cにより測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値を意味する。

[0013] （Ａ）成分中の高分子量体の面積％をこの範囲とすることで、組成物を低

粘度にすることができ、硬化物の硬度に優れた組成物を得ることができる。

尚、本発明におけるGPCにより測定した分子量は、以下の条件で測定した値を意味する。

- ・検出器：示差屈折計（RI検出器）
- ・カラムの種類：架橋ポリスチレン系カラム
- ・カラムの温度：25～50℃の範囲内
- ・溶離液：THF

[0014] (A)成分は、GLY-TAを主成分とするものであり、水酸基価が低いものが好ましい。具体的には水酸基価が、60mg KOH/g以下のものが好ましく、より好ましくは45mg KOH/g以下である。

(A)成分の水酸基価をこの範囲とすることで、組成物を低粘度にすることができ、硬化物の硬度に優れた組成物を得ることができる。

尚、本発明において水酸基価とは、試料1g中の水酸基と当量の水酸化カリウムのmg数を意味する。

[0015] (A)成分としては、グリセリンと1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物〔以下、「単官能(メタ)アクリレート」という〕をエステル交換反応させて得られるものが好ましい。

前記した通り、グリセリンと(メタ)アクリル酸を脱水エステル化反応させる製造方法では、2級水酸基の反応性が低いため高分子量体が多く生成してしまい、工業的にGLY-TAを製造することが困難である。これに対して、グリセリンと単官能(メタ)アクリレートのエステル交換反応によれば、GLY-TAを主成分とする(メタ)アクリレート混合物を製造することが可能となる。

[0016] グリセリンと単官能(メタ)アクリレートのエステル交換反応の場合、(メタ)アクリレート混合物が得られる。具体的には、GLY-TAの他、グリセリンジ(メタ)アクリレート及び高分子量体を得られ、製造条件によっては少量のグリセリンモノ(メタ)アクリレートが得られる。

高分子量体の例としては、例えば、GLY-TAの(メタ)アクリロイル

基に、グリセリンジ（メタ）アクリレートの水酸基がマイケル付加した化合物等といったマイケル付加型の構造を有する多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0017] 以下、エステル交換反応による（A）成分の製造方法に関して、多価アルコール、単官能（メタ）アクリレート、触媒及び（A）成分の製造方法について説明する。

[0018] 1-1. 多価アルコール

（A）成分の原料として使用する多価アルコールは、グリセリンである。

本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲であれば、グリセリンと、グリセリン以外の多価アルコール（以下、「その他多価アルコール」という）の一種以上を任意に組み合わせて使用してもよい。

その他多価アルコールを併用する場合の割合としては、グリセリン100重量部に対して、50重量部以下が好ましい。

[0019] その他多価アルコールとしては、分子中に少なくとも2個以上のアルコール性水酸基を有する脂肪族アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコール、多価アルコールエーテル等であり、分子内にその他の官能基や結合、例えばフェノール性水酸基、ケトン基、アシル基、アルデヒド基、チオール基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、ニトロ基、ビニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド結合、イミド結合、ペプチド結合、ウレタン結合、アセタール結合、ヘミアセタール結合及びヘミケタール結合等を有してもよい。

[0020] 2個のアルコール性水酸基を有する2価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ジオキサングリコール、N-メチルジエ

タノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、m-トリルジエタノールアミン、p-トリルジエタノールアミン、N, N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、N-ニトロソジエタノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ラクタミド、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)オキサミド、3-モルホリノー1, 2-プロパンジオール、2, 6-ピリジンジメタノール、3-(ジメチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-(ジエチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、アロキサンチン二水和物、(+)-N, N, N', N'-テトラメチル-L-酒石酸ジアミド、(-)-N, N, N', N'-テトラメチル-D-酒石酸ジアミド、N-プロピル-N-(2, 3-ジヒドロキシプロピル)ペルフルオロ-n-オクチルスルホンアミド、チミジン、クロラムフェニコール、チアンフェニコール、D-エリスロノラクトン、メチル4, 6-O-ベンジリデン- α -D-グルコピラノシド、フェニル4, 6-O-ベンジリデン-1-チオ- β -D-グルコピラノシド、1, 2:5, 6-ジ-O-イソプロピリデン-D-マンニトール、1, 2-O-イソプロピリデン- α -D-キシロフラノース、2, 6-ジ-O-パルミトイル-L-アスコルビン酸、イソソルビド及びこれらのアルキレンオキサイド付加物、さらにはヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、チオビスフェノール、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC及びビスフェノールZ等のフェノール性水酸基を有する化合物のアルキレンオキサイド付加物、ポリカーボネートジオール等のカーボネート結合を有するアルコール等が挙げられる。

[0021] 3個のアルコール性水酸基を有する3価アルコールの具体例としては、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチ

ル) イソシアヌレート、ヘキサントリオール、オクタントリオール、デカントリオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、1-[ビス2-(ヒドロキシエチル)アミノ]-2-プロパノール、D-パンテノール、DL-パンテノール、ウリジン、5-メチルウリジン、シチジン、イノシン、アデノシン、ロイコマイシンA3、ロイコマイシンA4、ロイコマイシンA6、ロイコマイシンA8、塩酸クリンダマイシン-水和物、プレドニゾロン、メチル β -D-アラビノピラノシド、メチル β -L-フコピラノシド、メチル α -L-フコピラノシド、D-ガラクトール、4-メトキシフェニル3-O-アリル- β -D-ガラクトピラノシド、4-メトキシフェニル3-O-ベンジル- β -D-ガラクトピラノシド、1,6-アンヒドロ β -D-グルコース、 α -クロラロース、 β -クロラロース、4,6-O-エチリデン- α -D-グルコピラノース、D-グルカル、1,2-O-イソプロピリデン- α -D-グルコフラノース、D-グルクロノ-6,3-ラクトン、2-デオキシ-D-リボース、メチル β -D-リボフラノシド、D-(+)-リボノ-1,4-ラクトン、メチル- β -D-キシロピラノシド、6-O-パルミトイル-L-アスコルビン酸、6-O-ステアロイル-L-アスコルビン酸、3-O-エチル-L-アスコルビン酸及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0022] 4個のアルコール性水酸基を有する4価アルコールの具体例としては、ジトリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)ブタンジアミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)ブタンジアミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)ヘキサンジアミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)ヘキサンジアミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N-ヘキサノイル-D-グルコサミン、N-バレリル-D-グルコサミン、N-トリフルオロアセチル-D-グルコサ

ミン、N-ベンゾイル-D-グルコサミン、5-アセトアミド-N, N'-ビス(2, 3-ジヒドロキシプロピル)-2, 4, 6-トリヨードイソフタルアミド、スピラマイシン、クラリスロマイシン、ロイコマイシンA1、ロイコマイシンA5、ロイコマイシンA7、ロイコマイシンA9、ロイコマイシンA13、リンコマイシン塩酸塩一水和物、ジアゾリジニル尿素、D-(-)-アラビノース、DL-アラビノース、L-(+)-アラビノース、meso-エリトリール、D-(+)-フコース、L-(-)-フコース、アリル α -D-ガラクトピラノシド、メチル β -D-ガラクトピラノシド、メチル α -D-ガラクトピラノシド一水和物、4-メトキシフェニル β -D-ガラクトピラノシド、2-ニトロフェニル β -D-ガラクトピラノシド、4-ニトロフェニル α -D-ガラクトピラノシド、4-ニトロフェニル β -D-ガラクトピラノシド、フェニル β -D-ガラクトピラノシド、N-アセチル-D-ガラクトサミン水和物、D-(+)-ガラクトサミン塩酸塩、アルブチン、2-デオキシ-D-グルコース、エスクリン1.5水和物、D-(+)-グルコノー1, 5-ラクトン、D-グルクロンアミド、ヘリシン、メチル α -D-グルコピラノシド、メチル β -D-グルコピラノシド0.5水和物、4-メトキシフェニル β -D-グルコピラノシド、4-ニトロフェニル β -D-グルコピラノシド一水和物、4-ニトロフェニル α -D-グルコピラノシド、ノニル β -D-グルコピラノシド、n-オクチル β -D-グルコピラノシド、フェニル β -D-グルコピラノシド水和物、フロリジン水和物、ピセイド、プエラリン、N-アセチル-D-グルコサミン、N-ベンゾイル-D-グルコサミン、D-(+)-グルコサミン塩酸塩、N-ヘキサノイル-D-グルコサミン、N-バレリル-D-グルコサミン、L-(+)-グロン酸 γ -ラクトン、D-(-)-リキソース、L-(+)-リキソース、3, 4-O-イソプロピリデン-D-マンニトール、メチル α -D-マンノピラノシド、D-マンノー1, 4-ラクトン、4-メトキシフェニル α -D-マンノピラノシド、N-アセチル-D-マンノサミン一水和物、D-(-)-リボース、L-リボース、D-(+)-キシロース、DL-キシ

ロース、L-(-)-キシロース、D-アラボアスコルビン酸、L-アスコルビン酸、L-トレイトール及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0023] 5個のアルコール性水酸基を有する5価アルコールの具体例としては、トリトリメチロールエタン、トリトリメチロールプロパン、トリグリセリン、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン、ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン、N, N, N', N'', N'''-ペンタキス(2-ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N'''-ペンタキス(2-ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン、ミグリトール、エリスロマイシン、アジスロマイシン二水和物、D-(+)-アラビトール、DL-アラビトール、L-(-)-アラビトール、D-(-)-フルクトース、L-(+)-フルクトース、D-(+)-ガラクトース、L-(-)-ガラクトース、 β -D-グルコース、D-(+)-グルコース、L-(-)-グルコース、D-グルコースジエチルメルカプタール、サリシン、L-グロース、D-(+)-マンノース、L-(-)-マンノース、リビトール、L-(-)-ソルボース、D-タガトース、キシリトール、スクラロース、アスコルビン酸グリセリル及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

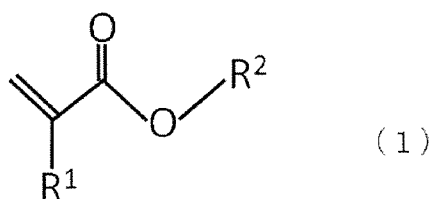
[0024] 6個以上のアルコール性水酸基を有する多価アルコールの具体例としては、ポリトリメチロールエタン、ポリトリメチロールプロパン、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、イオヘキソール、ガラクチトール、D-ソルビトール、L-ソルビトール、myo-イノシトール、scyllo-イノシトール、D-マンニトール、L-マンニトール、イカリイン、アミグダリン、D-(+)-セロビオース、ジオスミン、2-O- α -D-グルコピラノシル-L-アスコルビン酸、ヘスペリジン、D-(+)-ラクトース一水和物、ラクツロース、D-(+)-マルトース一水和物、D-(+)-メリビオース一水和物、メチルヘスペリジン、マルチトール、ナリンギン水和物、ネオヘスペリジ

ンジヒドロカルコン水和物、パラチノース水和物、ルチン水和物、D-（+）-スクロース、ステビオシド、D-（+）-ツラノース、D-（+）-トレハロース（無水）、D-（+）-トレハロース二水和物、D-（+）-メレチトース水和物、D-（+）-ラフィノース五水和物、レバウジオシドA、スタキオース、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、デンプン、ポリビニルアルコール及びこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0025] 1-2. 単官能（メタ）アクリレート

（A）成分の原料として使用する単官能（メタ）アクリレートは、分子中に1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であり、例えば、下記一般式（1）で示される化合物が挙げられる。

[0026] [化1]



[0027] 式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 R^2 は炭素数1～50の有機基を表す。

[0028] 上記一般式（1）における R^2 の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-又は*i*-プロピル基、*n*-、*i*-又は*t*-ブチル基、*n*-、*s*-又は*t*-アミル基、ネオペンチル基、*n*-、*s*-又は*t*-ヘキシル基、*n*-、*s*-又は*t*-ヘプチル基、*n*-、*s*-又は*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、カプリル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、ペンタデシル基、セチル基、ヘプタデシル基、ステアリル基、ノナデシル基、アラキル基、セリル基、ミリスチル基、メリシル基、ビニル基、アリル基、メタリル基、クロチル基、1，1-ジメチル-2-プロペニル基、2-メチルブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、ブテニル基、ペンテ

ニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オレイル基、リノール基、リノレン基、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、トリシクロデカニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基、シンナミル基、ナフチル基、アントラニル基、メトキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、メトキシエトシキエトキシエチル基、3-メトキシブチル基、エトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、シクロペントキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、シクロペントキシエトキシエチル基、シクロヘキシルオキシエトキシエチル基、ジシクロペンテニルオキシエチル基、フェノキシエチル基、フェノキシエトキシエチル基、グリシジル基、 β -メチルグリシジル基、 β -エチルグリシジル基、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基、2-オキセタンメチル基、3-メチル-3-オキセタンメチル基、3-エチル-3-オキセタンメチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロフルフリル基、テトラヒドロピラニル基、ジオキサゾラニル基、ジオキサニル基、N,N-ジメチルアミノエチル基、N,N-ジエチルアミノエチル基、N,N-ジメチルアミノプロピル基、N,N-ジエチルアミノプロピル基、N-ベンジル-N-メチルアミノエチル基、N-ベンジル-N-メチルアミノプロピル基等が挙げられる。

R^2 としては、これら官能基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、及び2-エチルヘキシル基等の炭素数1~8のアルキル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基及び2-メトキシブチル基等のアルコキシアリル基、

N, N-ジメチルアミノエチル基、N, N-ジエチルアミノエチル基、N, N-ジメチルアミノプロピル基、N, N-ジエチルアミノプロピル基等のジアルキルアミノ基が好ましい。

[0029] 本発明ではこれらの単官能（メタ）アクリレートで又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。

これらの単官能（メタ）アクリレートの中では、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート及び2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の炭素数1～8のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチルアクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、並びにN, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートが好ましく、特に殆どの多価アルコールに対して良好な反応性を示し、入手が容易な炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリレート、及び炭素数1～2のアルキル基を有するアルコキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

さらに、多価アルコールの溶解を促進し、極めて良好な反応性を示す炭素数1～2のアルキル基を有するアルコキシアルキル（メタ）アクリレートがより好ましく、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

さらに又、単官能（メタ）アクリレートとしては、アクリレートが反応性に優れるため特に好ましい。

[0030] (A) 成分の製造方法における多価アルコールと単官能（メタ）アクリレートの使用割合は特に制限はないが、多価アルコール中の水酸基合計1モルに対して単官能（メタ）アクリレートを0.4～10.0モルが好ましく、より好ましくは0.6～5.0モルである。単官能（メタ）アクリレートを0.4モル以上により副反応を抑制することができる。又、10.0モル以下とすることで、GLY-TAの生成量を多くすることができ、生産性を向上させることができる。

[0031] 1-3. 触媒

(A) 成分の製造方法におけるエステル交換反応触媒としては、例えば、スズ系触媒、チタン系触媒及び硫酸等の従来公知のものを使用することができる。

本発明では、G L Y - T A を効率的に高収率で製造できる点で、触媒として下記触媒 X 及び Y を併用することが好ましい。

触媒 X：アザビシクロ構造を有する環状 3 級アミン又はその塩若しくは錯体（以下、「アザビシクロ系化合物」という）、アミジン又はその塩若しくは錯体（以下、「アミジン系化合物」という）、ピリジン環を有する化合物又はその塩若しくは錯体（以下、「ピリジン系化合物」という）、及びホスフィン又はその塩若しくは錯体（以下、「ホスフィン系化合物」という）からなる群から選ばれる一種以上の化合物

触媒 Y：亜鉛を含む化合物。

以下、触媒 X 及び触媒 Y について説明する。

[0032] 1-3-1. 触媒 X

触媒 X は、アザビシクロ系化合物、アミジン系化合物、ピリジン系化合物及びホスフィン系化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物である。

触媒 X としては、前記した化合物群の中でも、アザビシクロ系化合物、アミジン系化合物及びピリジン系化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物が好ましい。これら化合物は、触媒活性に優れ (A) 成分を好ましく製造できる他、反応終了後に後記する触媒 Y と錯体を形成し、当該錯体は反応液に難溶解性であるため、ろ過及び吸着等による簡便な方法により反応終了後の反応液から容易に除去できる。特に、アザビシクロ系化合物は、その触媒 Y との錯体が反応液に難溶解性となるため、ろ過及び吸着等によりさらに容易に除去することができる。

一方、ホスフィン系化合物は、触媒活性に優れるものの、触媒 Y と錯体を形成し難いか、又は、錯体を形成した場合は反応液に易溶解性であり、反応終了後の反応液中にホスフィン系化合物又は錯体の大部分が溶解したままとなるため、ろ過及び吸着等による簡便な方法により反応液から除去し難い。

このため、最終製品中にもホスフィン系触媒が残存してしまい、これにより製品の保存中に、濁りや触媒の析出が発生したり、経時的に増粘又はゲル化してしまうという保存安定性の問題を生じることがあり、組成物の成分として使用する場合も同様の問題を有することがあった。

[0033] アザビシクロ系化合物の具体例としては、1-アザビシクロ [1, 1, 0] ブタン、1, 3-ジアザビシクロ [1, 1, 0] ブタン、1-アザビシクロ [2, 1, 0] ヘプタン、1, 3-ジアザビシクロ [2, 1, 0] ヘプタン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 1, 0] ヘプタン、1-アザビシクロ [2, 2, 0] ヘキサン、1, 3-ジアザビシクロ [2, 2, 0] ヘキサン、1-アザビシクロ [2, 1, 1] ヘキサン、1, 3-ジアザビシクロ [2, 1, 1] ヘキサン、1-アザビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、1, 3-ジアザビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、1-アザビシクロ [3, 2, 0] ヘプタン、1, 3-ジアザビシクロ [3, 2, 0] ヘプタン、1, 4-ジアザビシクロ [3, 2, 0] ヘプタン、1, 6-ジアザビシクロ [3, 2, 0] ヘプタン、1, 3-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1-アザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、1, 3-ジアザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、1, 4-ジアザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、1, 5-ジアザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、1, 6-ジアザビシクロ [3, 2, 1] オクタン、1-アザビシクロ [4, 1, 1] オクタン、1, 3-ジアザビシクロ [4, 1, 1] オクタン、1, 4-ジアザビシクロ [4, 1, 1] オクタン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 1, 1] オクタン、1, 6-ジアザビシクロ [4, 1, 1] オクタン、1, 7-ジアザビシクロ [4, 1, 1] オクタン、1-アザビシクロ [4, 2, 0] オクタン、1, 3-ジアザビシクロ [4, 2, 0] オクタン、1, 4-ジアザビシクロ [4, 2, 0] オクタン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 2, 0] オクタン、1, 7-ジアザビシクロ [4, 2, 0] オクタン、1-アザビシクロ [3, 3, 1] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [3, 3, 1] ノナン、1, 4-ジアザビシクロ [3, 3, 1] ノナン、1, 5

ージアザビシクロ [3, 3, 1] ノナン、1-アザビシクロ [3, 2, 2] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [3, 2, 2] ノナン、1, 4-ジアザビシクロ [3, 2, 2] ノナン、1, 5-ジアザビシクロ [3, 2, 2] ノナン、1, 6-ジアザビシクロ [3, 2, 2] ノナン、1, 8-ジアザビシクロ [3, 2, 2] ノナン、1-アザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 4-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 6-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 7-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1, 8-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、1-アザビシクロ [4, 2, 1] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [4, 2, 1] ノナン、1, 4-ジアザビシクロ [4, 2, 1] ノナン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 2, 1] ノナン、1, 6-ジアザビシクロ [4, 2, 1] ノナン、1, 7-ジアザビシクロ [4, 2, 1] ノナン、1-アザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 4-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 5-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 6-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 7-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 2, 0] ノナン、1-アザビシクロ [5, 1, 1] ノナン、1, 3-アザビシクロ [5, 1, 1] ノナン、1, 4-アザビシクロ [5, 1, 1] ノナン、1, 5-アザビシクロ [5, 1, 1] ノナン、1, 6-アザビシクロ [5, 1, 1] ノナン、1, 7-アザビシクロ [5, 1, 1] ノナン、1-アザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1, 3-ジアザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1, 4-ジアザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1, 5-ジアザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1, 6-ジアザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1, 7-ジアザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1, 8-ジアザビシクロ [6, 1, 0] ノナン、1-アザビシクロ [7, 1, 0] デカン、1, 9-ジアザビシクロ [7, 1, 0] デカン、1-アザビシクロ [6, 2, 0] デカン、1, 8-ジアザビシクロ [6, 2,

0] デカン、1-アザビシクロ [6, 1, 1] デカン、1, 8-ジアザビシクロ [6, 1, 1] デカン、1-アザビシクロ [5, 3, 0] デカン、1, 7-ジアザビシクロ [5, 3, 0] デカン、1-アザビシクロ [5, 2, 1] デカン、1, 7-ジアザビシクロ [5, 2, 1] デカン、1-アザビシクロ [4, 3, 1] デカン、1, 6-ジアザビシクロ [4, 3, 1] デカン、1-アザビシクロ [4, 2, 2] デカン、1, 6-ジアザビシクロ [4, 2, 2] デカン、1-アザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカン、1, 7-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカン、1-アザビシクロ [5, 3, 1] ウンデカン、1, 7-ジアザビシクロ [5, 3, 1] ウンデカン、1-アザビシクロ [5, 2, 2] ウンデカン、1, 7-ジアザビシクロ [5, 2, 2] ウンデカン、1-アザビシクロ [4, 4, 1] ウンデカン、1, 7-ジアザビシクロ [4, 4, 1] ウンデカン、1-アザビシクロ [4, 3, 2] ウンデカン、1, 7-ジアザビシクロ [4, 3, 2] ウンデカン、1-アザビシクロ [3, 3, 0] オクタン、1-アザビシクロ [4, 3, 0] ノナン、キヌクリジン、ルピナン、ルピニン、キノリジジン、3-ヒドロキシキヌクリジン、3-キヌクリジノン、キンコリン、キンコリジン、シンコニジン、シンコニン、キニジン、キニン、クプレイン、イボガイン、スワインソニン、カスタノスペルミン、ミアンセリン、ミルタザピン、カナジン、トレーガー塩基、1-アザビシクロ [2, 2, 2] オクタン-3-カルボン酸、トリエチレンジアミン (別名: 1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン。以下、「DABCO」という)、ヘキサメチレンテトラミン、3-キノリジノン塩酸塩、3-クロロ-1-アザビシクロ [2, 2, 2] オクタン塩酸塩、シンコニジン二塩酸塩、シンコニン塩酸塩水和物、シンコニジン硫酸塩二水和物、ヒドロキニジン塩酸塩、シンコニン硫酸塩二水和物、キニン塩酸塩二水和物、硫酸キニーネ二水和物、キニンリン酸塩、キニジン硫酸塩二水和物、ミアンセリン塩酸塩、1, 1'- (ブタン-1, 4-ジイル) ビス [4-アザ-1-アゾニアビシクロ [2, 2, 2] オクタン]ジブロミド、1, 1'- (デカン-1, 10-ジイル) ビス [4-アザ-1-アゾニアビシクロ [2, 2,

2] オクタン] ジブロミド、ビス(トリメチルアルミニウム)－1,4－ジアザビシクロ[2, 2, 2] オクタン付加物、ビスムチン、キヌクリジン塩酸塩、3－キヌクリジノン塩酸塩、3－ヒドロキシキヌクリジン塩酸塩、D A B C O 塩酸塩、キヌクリジン酢酸塩、3－キヌクリジノン酢酸塩、3－ヒドロキシキヌクリジン酢酸塩、D A B C O 酢酸塩、キヌクリジンアクリル酸塩、3－キヌクリジノンアクリル酸塩、3－ヒドロキシキヌクリジンアクリル酸塩、D A B C O アクリル酸塩等が挙げられる。

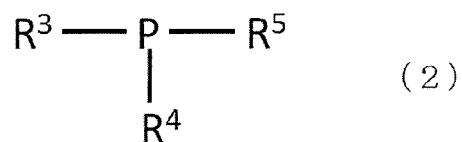
[0034] アミジン系化合物の具体例としては、イミダゾール、N－メチルイミダゾール、N－エチルイミダゾール、1－ベンジル－2－メチルイミダゾール、1－ベンジル－2－フェニルイミダゾール、1－ビニルイミダゾール、1－アリルイミダゾール、1, 8－ジアザビシクロ[5, 4, 0] ウンデカ－7－エン（以下、「D B U」という）、1, 5－ジアザビシクロ[4, 3, 0] ノナ－5－エン（以下、「D B N」という）、N－メチルイミダゾール塩酸塩、D B U 塩酸塩、D B N 塩酸塩、N－メチルイミダゾール酢酸塩、D B U 酢酸塩、D B N 酢酸塩、N－メチルイミダゾールアクリル酸塩、D B U アクリル酸塩、D B N アクリル酸塩、フタルイミドD B U等が挙げられる。

[0035] ピリジン系化合物の具体例としては、ピリジン、2－メチルピリジン、3－メチルピリジン、4－メチルピリジン、2－エチルピリジン、3－エチルピリジン、4－エチルピリジン、2－プロピルピリジン、4－プロピルピリジン、4－イソプロピルピリジン、4－tert－ブチルピリジン、4－アミルピリジン、4－（1－エチルプロピル）ピリジン、4－（5－ノニル）ピリジン、2－ビニルピリジン、2, 3－ジメチルピリジン、2, 4－ジメチルピリジン、2, 5－ジメチルピリジン、2, 6－ジメチルピリジン、3, 4－ジメチルピリジン、3, 5－ジメチルピリジン、3, 5－ジエチルピリジン、N, N－ジメチル－4－アミノピリジン（以下、「D M A P」という）、2, 4, 6－トリメチルピリジン、2, 6－ジtert－ブチルピリジン、N, N－ジメチル－2－アミノピリジン、4－ピペリジノピリジン、4－ピロリジノピリジン、4－フェニルピリジン、キノリン、2－メチル

キノリン、3-メチルキノリン、4-メチルキノリン、6-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、イソキノリン、1-メチルイソキノリン、アクリジン、3,4-ベンゾキノリン、5,6-ベンゾキノリン、7,8-ベンゾキノリン、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2,6-ジヒドロキシピリジン、2-(ヒドロキシメチル)ピリジン、3-(ヒドロキシメチル)ピリジン、4-(ヒドロキシメチル)ピリジン、5-ヒドロキシイソキノリン、2-メトキシピリジン、3-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、2,6-ジメトキシピリジン、1,5-ナフチリジン、1,6-ナフチリジン、1,7-ナフチリジン、1,8-ナフチリジン、2,6-ナフチリジン、2,7-ナフチリジン、2,2'-ビピリジル、3,3'-ビピリジル、4,4'-ビピリジル、2,3'-ビピリジル、2,4'-ビピリジル、3,4'-ビピリジル、4,4'-エチレンジピリジン、1,3-ジ(4-ピリジル)プロパン、1,10-フェナントロリン-水和物、2-(トリメチルシリル)ピリジン、DMA P 塩酸塩、DMA P 酢酸塩、DMA P アクリル酸塩、1-メチルピリジニウムクロリド、1-プロピルピリジニウムクロリド、ボラン-ピリジン コンプレックス、ボラン-2-ピコリン コンプレックス、パラトルエンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。

[0036] ホスフィン系化合物は、下記一般式(2)で示される構造を含む化合物等が挙げられる。

[0037] [化2]



[0038] [式(2)において、R³、R⁴及びR⁵は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数6～24のアリール基、若しくは、炭素数5～20のシクロアルキル基を意味す

る。R³、R⁴及びR⁵としては、同一であっても異なっても良い]
表す。)

[0039] ホスフィン系化合物の具体例としては、トリフェニルホスフィン、(S)－(－)－BINAP、(R)－(＋)－BINAP、(±)－BINAP、2, 2'－ビス(ジフェニルホスフィノ)ビフェニル、キサントホス、4, 6－ビス(ジフェニルホスフィノ)フェノキサジン、ビス[2－(ジフェニルホスフィノ)フェニル]エーテル、(2－ブロモフェニル)ジフェニルホスフィン、ビス(ペンタフルオロフェニル)フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノベンゼン－3－スルホン酸ナトリウム、ジフェニル－1－ピレニルホスフィン、ジフェニル－2－ピリジルホスフィン、4－(ジメチルアミノ)フェニルジフェニルホスフィン、1, 1'－ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R, R'')－2, 2''－ビス(ジフェニルホスフィノ)－1, 1''－ビフェロセン、(R)－N, N－ジメチル－1－[(S)－2－(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン、(S)－N, N－ジメチル－1－[(R)－2－(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン、(R)－N, N－ジメチル－1－[(S)－1', 2－ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン、(S)－N, N－ジメチル－1－[(R)－1', 2－ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル]エチルアミン、4－ジフェニルホスフィノメチルポリスチレン樹脂、(R)－(＋)－2－ジフェニルホスフィノ－2'－メトキシ－1, 1'－ビナフチル、(S)－(－)－2－ジフェニルホスフィノ－2'－メトキシ－1, 1'－ビナフチル、2－(ジフェニルホスフィノ)安息香酸、4－(ジフェニルホスフィノ)安息香酸、2－(ジフェニルホスフィノ)ベンズアルデヒド、(S)－(－)－5, 5'－ビス[ジ(3, 5－キシリル)ホスフィノ]－4, 4'－ビー1, 3－ベンゾジオキソール、(R)－(＋)－5, 5'－ビス[ジ(3, 5－キシリル)ホスフィノ]－4, 4'－ビー1, 3－ベンゾジオキソール、(S)－(＋)－5, 5'－ビス[ジ(3, 5－ジ－t e r t－ブチル－4－メトキシフェニル)ホスフィノ]－4, 4'－ビー1, 3－ベ

ンゾジオキソール、(R) - (-) - 5, 5' - ビス [ジ (3, 5 - ジ - t e
 r t - ブチル - 4 - メトキシフェニル) ホスフィノ] - 4, 4' - ビ - 1, 3
 - ベンゾジオキソール、(ペンタフルオロフェニル) ジフェニルホスフィン
 、(S) - (-) - 5, 5' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 4, 4' - ビ
 - 1, 3 - ベンゾジオキソール、(R) - (+) - 5, 5' - ビス (ジフェニ
 ルホスフィノ) - 4, 4' - ビ - 1, 3 - ベンゾジオキソール、トリス (4 -
 メトキシフェニル) ホスフィン、トリ (p - トリル) ホスフィン、トリ (o
 - トリル) ホスフィン、トリ (m - トリル) ホスフィン、トリス (2, 6 -
 ジメトキシフェニル) ホスフィン、トリフェニルボラン - トリフェニルホ
 スフィン コンプレックス、トリフェニルホスフィン ボラン、トリス (ペン
 タフルオロフェニル) ホスフィン、トリス [3, 5 - ビス (トリフルオロメ
 チル) フェニル] ホスフィン、トリス (4 - フルオロフェニル) ホスフィン
 、パラスチリルジフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムブロマ
 イド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、n - ブチルトリフェニ
 ルホスホニウムブロマイド、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロ
 ライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホ
 スホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラ
 p - トリルボレート、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート・酢酸錯
 体、エチルトリフェニルホスホニウムヨード、トリス (4 - メトキシ - 3,
 5 - ジメチルフェニル) ホスフィン、(+)-D I O P、(-)-D I O P
 、1, 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 3 - ビス (ジフェニ
 ルホスフィノ) プロパン、1, 2 - ビス (ジメチルホスフィノ) エタン、1
 , 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、1, 6 - ビス (ジフェニルホ
 スフィノ) ヘキサン、1, 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ペンタン、ビ
 ス (ジフェニルホスフィノ) メタン、t r a n s - 1, 2 - ビス (ジフェニ
 ルホスフィノ) エチレン、(S, S) - キラホス、(R, R) - D I P A M
 P、(S, S) - D I P A M P、1, 2 - ビス [ビス (ペンタフルオロフェ
 ニル) ホスフィノ] エタン、(2 R, 3 R) - (-) - N o r p h o s、(

2 S, 3 S) - (+) - Norphos、2-ブテニル (ジ-tert-ブチル) ホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシル (1, 1-ジフェニル-1-プロペン-2-イル) ホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ジフェニルプロピルホスフィン、2- (ジ-tert-ブチルホスフィノ) ビフェニル、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ) ビフェニル、2- (ジシクロヘキシルホスフィノ) -2'- (ジメチルアミノ) ビフェニル、1- [2- (ジ-tert-ブチルホスフィノ) フェニル] -3, 5-ジフェニル-1H-ピラゾール、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、(4-ジメチルアミノフェニル) ジ-tert-ブチルホスフィン、ジ-tert-ブチル (3-メチル-2-ブテニル) ホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、イソプロピルジフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ (2-フリル) ホスフィン、トリ (2-チエニル) ホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン等が挙げられる。

[0040] 本発明ではこれらの触媒Xを単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。これらの触媒Xの中では、キヌクリジン、3-キヌクリジノン、3-ヒドロキシキヌクリジン、DABCO、N-メチルイミダゾール、DBU、DBN、DMAP、トリフェニルホスフィン、トリ (p-トリル) ホスフィン、トリ (m-トリル) ホスフィン、トリス (4-メトキシフェニル) ホスフィン、トリス (4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ホスフィンが好ましく、特に殆どの多価アルコールに対して良好な反応性を示し、入手が容易な3-ヒドロキシキヌクリジン、DABCO、N-メチルイミダゾール、DBU、DMAP、トリフェニルホスフィン、トリ (m-トリル) ホスフィンが好ましい。

[0041] (A) 成分の製造方法における触媒Xの使用割合は特に制限はないが、多価アルコール中の水酸基合計1モルに対して、触媒Xを0.0001~0.5モル使用することが好ましく、より好ましくは0.0005~0.2モル

である。触媒Xを0.0001モル以上使用することで、目的のGLY-TAの生成量を多くすることができ、0.5モル以下とすることで、副生成物の生成や反応液の着色を抑制し、反応終了後の精製工程を簡便にすることができる。

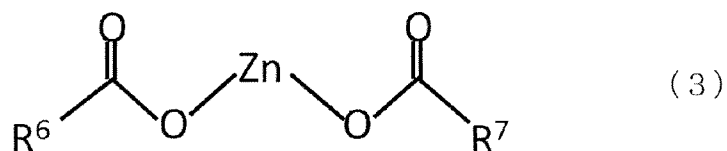
[0042] 1-3-2. 触媒Y

触媒Yは、亜鉛を含む化合物である。

触媒Yとしては、亜鉛を含む化合物であれば種々の化合物を使用することができるが、反応性に優れることから有機酸亜鉛及び亜鉛ジケトンエノラートが好ましい。

有機酸亜鉛としては、蓚酸亜鉛等の二塩基酸亜鉛及び下記一般式(3)で表される化合物を挙げることができる。

[0043] [化3]



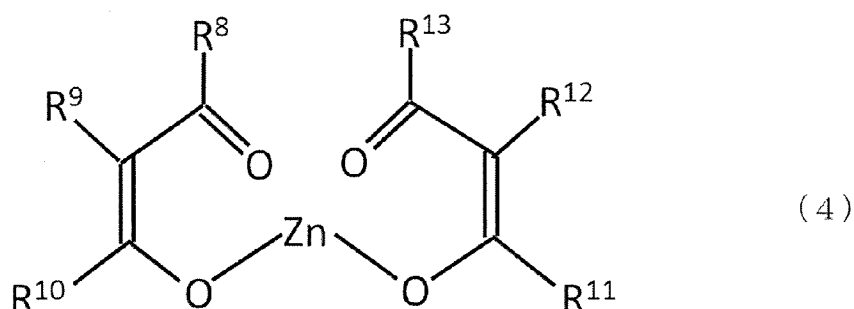
[0044] [式(3)において、R⁶及びR⁷は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数6～24のアリール基、若しくは、炭素数5～20のシクロアルキル基を意味する。R⁶及びR⁷としては、同一であっても異なっても良い]

前記式(3)の化合物としては、R⁶及びR⁷が、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基である化合物が好ましい。R⁶及びR⁷において、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状アルキル基は、フッ素及び塩素等のハロゲン原子を有しない官能基であり、当該官能基を有する触媒Yは、高収率でGLY-TAを製造できるため好ましい。

[0045] 亜鉛ジケトンエノラートとしては、下記一般式(4)で表される化合物を挙げることができる。

[0046]

[化4]



[0047] 〔式（４）において、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数１～２０の直鎖状又は分岐状アルケニル基、炭素数６～２４のアリール基、若しくは炭素数５～２０のシクロアルキル基を意味する。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} としては、同一であっても異なっても良い〕

[0048] 上記一般式（３）で表される亜鉛を含む化合物の具体例としては、酢酸亜鉛、酢酸亜鉛二水和物、プロピオン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、シクロヘキサノ酸亜鉛、２－エチルヘキサノ酸亜鉛、安息香酸亜鉛、ｔ－ブチル安息香酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛等が挙げられる。

尚、これらの亜鉛を含む化合物について、その水和物又は溶媒和物又は触媒Ｘとの錯体が存在する場合には、該水和物及び溶媒和物及び触媒Ｘとの錯体も（Ａ）成分の製造方法における触媒Ｙとして使用できる。

[0049] 上記一般式（４）で表される亜鉛を含む化合物の具体例としては、亜鉛アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート水和物、ビス（２，６－ジメチルー３，５－ヘプタンジオナト）亜鉛、ビス（２，２，６，６－テトラメチルー３，５－ヘプタンジオナト）亜鉛、ビス（５，５－ジメチルー２，４－ヘキサノジオナト）亜鉛等が挙げられる。なお、これらの亜鉛を含む化合物について、その水和物又は溶媒和物又は触媒Ｘとの錯体が存在する場合には、該水和物及び溶媒和物及び触媒Ｘとの錯体も（Ａ）成分の製造方法における触

媒 Y として使用できる。

[0050] 触媒 Y における、有機酸亜鉛及び亜鉛ジケトンエノラートとしては、前記した化合物を直接使用することができるが、反応系内でこれら化合物を発生させ使用することもできる。

例えば、金属亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、塩化亜鉛及び硝酸亜鉛等の亜鉛化合物（以下、「原料亜鉛化合物」という）を原料として使用し、有機酸亜鉛の場合は、原料亜鉛化合物と有機酸を反応させる方法、亜鉛ジケトンエノラートの場合は、原料亜鉛化合物と 1, 3-ジケトンとを反応させる方法等が挙げられる。

[0051] 本発明ではこれらの触媒 Y を単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。これらの触媒 Y の中では、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートが好ましく、特に殆どの多価アルコールに対して良好な反応性を示し、入手が容易な酢酸亜鉛、アクリル酸亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートが好ましい。

[0052] (A) 成分の製造方法における触媒 Y の使用割合は特に制限はないが、多価アルコール中の水酸基合計 1 モルに対して、触媒 Y を 0.0001～0.5 モル使用することが好ましく、より好ましくは 0.0005～0.2 モルである。触媒 Y を 0.0001 モル以上使用することで、目的の GLY-TA の生成量を多くすることができ、0.5 モル以下とすることで、副生成物の生成や反応液の着色を抑制し、反応終了後の精製工程を簡便にすることができる。

[0053] 1-4. (A) 成分の製造方法

(A) 成分は、エステル交換触媒の存在下に、グリセリンと単官能（メタ）アクリレートとをエステル交換反応させて製造される。

前記した通り、(A) 成分の製造方法としては、触媒として前記触媒 X 及び Y を併用する製造方法が好ましく、以下、当該製造方法について説明する。

[0054] (A) 成分の製造方法における触媒 X と触媒 Y の使用割合は特に制限はな

いが、触媒Yの1モルに対して、触媒Xを0.005～10.0モル使用することが好ましく、より好ましくは0.05～5.0モルである。0.005モル以上使用することで、目的のGLY-TAの生成量を多くすることができ、10.0モル以下とすることで、副生成物の生成や反応液の着色を抑制し、反応終了後の精製工程を簡便にすることができる。

[0055] 本発明で併用する触媒Xと触媒Yの組合せとしては、触媒Xがアザビシクロ系化合物で、触媒Yが前記一般式(3)で表される化合物の組み合わせが好ましく、さらに、アザビシクロ系化合物がDABCOであり、前記一般式(3)で表される化合物が酢酸亜鉛及び／又はアクリル酸亜鉛である組み合わせが最も好ましい。

この組合せが、GLY-TAを収率よく得られることに加え、反応終了後の色調に優れることから、色調が重要視される各種工業用途に好適に使用できる。さらには比較的安価に入手可能な触媒であることから、経済的に有利な製造方法となる。

[0056] 本発明で使用する触媒X及び触媒Yは、上記反応の最初から添加してもよいし、途中から添加してもよい。又、所望の使用量を一括で添加してもよいし、分割して添加してもよい。

[0057] (A)成分の製造方法における反応温度は40～180℃であることが好ましく、より好ましくは60～160℃である。反応温度を40℃以上にするすることで、反応速度を速くすることができ、180℃以下とすることで、原料や生成物中の(メタ)アクリロイル基の熱重合を抑制し、反応液の着色を抑制でき、反応終了後の精製工程を簡便にすることができる。

[0058] (A)成分の製造方法における反応圧力は、所定の反応温度を維持できれば特に制限はなく、減圧状態で実施してもよく、又加圧状態で実施してもよい。通常、0.000001～10MPa(絶対圧力)である。

[0059] (A)成分の製造方法においては、エステル交換反応の進行に伴い単官能(メタ)アクリレートに由来する1価アルコールが副生する。該1価アルコールを反応系内に共存させたままでもよいが、該1価アルコールを反応系外

に排出することにより、エステル交換反応の進行をより促進することができる。

[0060] (A) 成分の製造方法では溶媒を使用せずに反応させることもできるが、必要に応じて溶媒を使用してもよい。

溶媒の具体例としては、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、トリアミルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン、アミルトルエン、イソプロピルトルエン、デカリン及びテトラリン等の炭化水素類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジエチルアセタール、ジヘキシルアセタール、*t*-ブチルメチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、トリオキサン、ジオキサン、アニソール、ジフェニルエーテル、ジメチルセロソルブ、ジグリム、トリグリム及びテトラグリム等のエーテル類；1,8-クラウン-6等のクラウンエーテル類；安息香酸メチル及びγ-ブチロラクトン等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン及びベンゾフェノン等のケトン類；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネートなどのカーボネート化合物；スルホラン等のスルホン類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類；尿素類又はその誘導体；トリブチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類、イミダゾリウム塩、ピペリジニウム塩及びピリジニウム塩等のイオン液体；シリコンオイル並びに；水等が挙げられる。

これらの溶媒の中では、炭化水素類、エーテル類、カーボネート化合物及びイオン液体が好ましい。

これらの溶媒は単独で使用してもよく、二種以上を任意に組み合わせて混合溶媒として使用してもよい。

[0061] (A) 成分の製造方法においては、反応液の色調を良好に維持する目的で系内にアルゴン、ヘリウム、窒素及び炭酸ガス等の不活性ガスを導入してもよいが、(メタ)アクリロイル基の重合を防止する目的で系内に含酸素ガスを導入してもよい。含酸素ガスの具体例としては、空気、酸素と窒素の混合ガス、酸素とヘリウムの混合ガス等が挙げられる。含酸素ガスの導入方法としては、反応液中に溶存させたり、又は反応液中に吹込む(いわゆるバブリング)方法がある。

[0062] (A) 成分の製造方法においては、(メタ)アクリロイル基の重合を防止する目的で反応液中に重合禁止剤を添加することが好ましい。

重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、*tert*-ブチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノール、4-*tert*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、フェノチアジン、*N*-ニトロソ-*N*-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等の有機系重合禁止剤、塩化銅、硫酸銅及び硫酸鉄等の無機系重合禁止剤、並びにジブチルジチオカルバミン酸銅、*N*-ニトロソ-*N*-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等の有機塩系重合禁止剤が挙げられる。

重合禁止剤は、一種を単独で添加しても又は二種以上を任意に組み合わせて添加してもよく、本発明の最初から添加してもよいし、途中から添加してもよい。又、所望の使用量を一括で添加してもよいし、分割して添加してもよい。又、精留塔を経由して連続的に添加してもよい。

重合禁止剤の添加割合としては、反応液中に5~30,000wtppmが好ましく、より好ましくは25~10,000wtppmである。この割合を5wtppm以上とすることで、重合禁止効果を発揮することができ、30,000wtppm以下にすることで、反応液の着色を抑制でき、反応終了後の精製工程を簡便にすることができ、又、得られる(A)成分の硬化

速度の低下を防止することができる。

[0063] (A) 成分の製造方法における反応時間は、触媒の種類と使用量、反応温度、反応圧力等により異なるが、通常 0.1 ～ 150 時間、好ましくは 0.5 ～ 80 時間である。

[0064] (A) 成分の製造方法は、回分式、半回分式及び連続式のいずれの方法によっても実施できる。回分式の一例としては、反応器に多価アルコール、単官能（メタ）アクリレート、触媒及び重合禁止剤を仕込み、含酸素ガスを反応液中にバブリングさせながら所定の温度で攪拌する。その後、エステル交換反応の進行に伴い副生した 1 価アルコールを所定の圧力にて反応器から抜出すことで目的の (A) 成分を生成させる等の方法で実施できる。

[0065] (A) 成分の製造方法で得られた反応生成物に対しては、分離・精製操作を実施することが目的の GLY-TA を純度よく得ることができるため好ましい。

分離・精製操作としては、晶析操作、ろ過操作、蒸留操作及び抽出操作等が挙げられ、これらを組み合わせることが好ましい。晶析操作としては、冷却晶析及び濃縮晶析等が挙げられ、ろ過操作としては、加圧ろ過、吸引ろ過及び遠心ろ過等が挙げられ、蒸留操作としては、単式蒸留、分別蒸留、分子蒸留及び水蒸気蒸留等が挙げられ、抽出操作としては、固液抽出、液液抽出等が挙げられる。

該分離精製操作においては溶媒を使用してもよい。又、本発明で使用した触媒及び／又は重合禁止剤を中和するための中和剤や、吸着除去するための吸着剤、副生成物を分解又は除去するための酸及び／又はアルカリ、色調を改善するための活性炭、ろ過効率及びろ過速度を向上するためのケイソウ土等を使用してもよい。

[0066] 2. (B) 成分

(B) 成分は、(メタ) アクリルオリゴマー又は／及びウレタンアダクトである。

(メタ) アクリルオリゴマーの分子量としては、重量平均分子量（以下、

「Mw」という)で600~30,000が好ましく、より好ましくは600~20,000である。

尚、本発明において、Mwとは、GPCにより測定した分子量をポリスチレン換算した価を意味する。

[0067] (メタ)アクリルオリゴマーとしては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、前記分子量を満たす化合物であれば種々の化合物を使用することができ、好ましい化合物としては、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート及びポリエステル(メタ)アクリレートが挙げられる。

さらに、(B)成分としては、ウレタン(メタ)アクリレート及びエポキシ(メタ)アクリレートがより好ましい。ウレタン(メタ)アクリレート及びエポキシ(メタ)アクリレートは、組成物に配合するとより高粘度となってしまうため、粘度低減効果が大きい。

以下、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート及びウレタンアダクトについて説明する。

[0068] 2-1. ウレタン(メタ)アクリレート

ウレタン(メタ)アクリレートは、多価アルコールと有機多価イソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリレート化合物との三者の反応によって得られるものを挙げるができる。

[0069] 多価アルコールとしては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等のポリエーテルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸と ϵ -カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンポリオール、及びポリカーボネートポリオール(例えば、1,6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートポリオール等)等が挙げられる。

[0070] 有機多価イソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシネート、

ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート及びジシクロペンタニルジイソシアネート等のジイソシアネート；

並びにヘキサメチレンジイソシアネート3量体及びイソホロンジイソシアネート3量体等の3個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートが挙げられる。

[0071] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、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、ヒドロキシブチル（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）アクリレート及びヒドロキシオクチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート及びペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノ（メタ）アクリレート；

並びにトリメチロールプロパンジ（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又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート等の水酸基含有多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0072] ウレタン（メタ）アクリレートは、前記化合物を使用して常法により得られたものが使用できる。

具体的には、ジブチルスズジラウレート等の付加触媒存在下、使用する有機イソシアネートとポリオール成分を加熱攪拌し付加反応せしめ、さらにヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを添加し、加熱攪拌し付加反応せしめることにより得られる。

[0073] これら以外のウレタンポリ（メタ）アクリレートの例としては、文献「UV・EB硬化材料」〔（株）シーエムシー、1992年発行〕の70～74頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

[0074] 2-2. エポキシ（メタ）アクリレート

エポキシ（メタ）アクリレートは、エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加反応させた化合物であり、前記文献「UV・EB硬化材料」の74～75頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

[0075] エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

芳香族エポキシ樹脂としては、具体的には、レゾルシノールジグリシジルエーテル；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン又はそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル；フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；グリシジルフタルイミド；o-フタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。

これら以外にも、文献「エポキシ樹脂－最近の進歩－」（昭晃堂、1990年発行）2章や、文献「高分子加工」別冊9・第22巻増刊号 エポキシ樹脂[高分子刊行会、昭和48年発行]の4～6頁、9～16頁に記載されている様な化合物を挙げる事ができる。

[0076] 脂肪族エポキシ樹脂としては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル；ネオペンチルグリコール、ジブロモネオペンチルグリコール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル、並びにペンタエリスリトール及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ、トリ又はテトラグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル；水素添加ビスフェノールA及びそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエーテル；ハイドロキノンジグリシジルエーテル等が挙げられる。

これら以外にも、前記文献「高分子加工」別冊エポキシ樹脂の3～6頁に記載されている化合物を挙げることができる。

[0077] これら芳香族エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂以外にも、トリアジン核を骨格に持つエポキシ化合物、例えばTEPIC[日産化学(株)]、デナコールEX-310[ナガセ化成(株)]等が挙げられ、又前記文献「高分子加工」別冊エポキシ樹脂の289～296頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

上記において、アルキレンオキサイド付加物のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が好ましい。

[0078] 2-3. ポリエステル(メタ)アクリレート

ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との脱水縮合物等が挙げられる。

[0079] ここで、ポリエステルポリオールとしては、ポリオールとのカルボン酸又はその無水物との反応物等が挙げられる。

ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

カルボン酸又はその無水物としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸及びトリメリット酸等の二塩基酸又はその無水物等が挙げられる。

これら以外のポリエステルポリ(メタ)アクリレートとしては、前記文献

「UV・EB硬化材料」の74～76頁に記載されているような化合物等が挙げられる。

[0080] 2-4. ウレタンアダクト

ウレタンアダクトは、有機多価イソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物である。

[0081] ウレタンアダクトにおいて、有機多価イソシアネート及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、前記化合物を挙げることができる。

ウレタンアダクトにおいては、水酸基含有（メタ）アクリレートとして、水酸基含有多官能（メタ）アクリレートを使用したものが好ましい。

これらの中でも、硬化物の硬度及び耐擦傷性により優れる点で、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有し、水酸基を1個有する化合物が好ましく、具体的には、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート及びジ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。

[0082] ウレタンアダクトの別の好ましい化合物としては、3個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートと水酸基含有モノ（メタ）アクリレートの反応物が挙げられる。

水酸基含有モノ（メタ）アクリレートとしては、前記した化合物と同様の化合物が挙げられる。

3個以上のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネートの例としては、前記したヘキサメチレンジイソシアネート3量体及びイソホロンジイソシアネート3量体等を挙げることができる。

[0083] 3. 硬化型組成物

本発明は、前記（A）成分及び（B）成分を含む硬化型組成物に関する。

組成物の製造方法としては、常法に従えば良く、（A）成分及び（B）成分、並びに必要に応じて後記するその他の成分を攪拌・混合して得ることができる。

さらに、組成物の製造方法としては、前記触媒X及びYの存在下に、グリ

セリンと単官能（メタ）アクリレートエステル交換反応させて得られる、GLY-TAを主成分とする（メタ）アクリレート混合物（A）を製造する工程、及び

得られた（A）成分と（B）成分を攪拌・混合する工程を含む硬化型組成物の製造方法が好ましい。

当該製造方法によれば、（A）成分を高収率で製造でき、しかも得られる（A）成分中の高分子量体が少ないために低粘度で不純物が少なく、このため得られる組成物を各種物性に優れるものとすることができる点で好ましい。

当該工程としては、前記した（A）成分の製造方法に従えば良い。

[0084] （A）及び（B）成分の含有割合としては、（A）及び（B）成分の合計量100重量%中に、（A）及び（B）成分を、それぞれ10～70重量%及び30～90重量%含むことが好ましく、（A）及び（B）成分を、それぞれ10～60重量%及び40～90重量部含むことがより好ましい。

（A）成分の含有割合を10重量%以上とするか、又は（B）成分の含有割合を90重量%以下とすることで、組成物の粘度を低粘度とすることができ、塗工性や硬化物の外観に優れるものとすることができ、（A）成分の含有割合を70重量%以下とするか、又は（B）成分の含有割合を30重量%以上とすることで、硬化物の硬度及び耐擦傷性により優れるものとすることができる。

[0085] 組成物の粘度としては、目的に応じて適宜設定すれば良い。

本発明の組成物を、コーティング剤として使用する場合は、100～5,000 mPa・sが好ましく、より好ましくは100～4,000 mPa・sである。当該粘度範囲とすることで、組成物のレベリング性を向上させ、硬化膜外観を改善することができる。

尚、本発明における粘度とは、E型粘度計を使用して25℃で測定した値を意味する。

[0086] 本発明の組成物は、活性エネルギー線硬化型組成物及び熱硬化型組成物の

いずれにも使用することができるが、活性エネルギー線硬化型組成物が好ましい。

[0087] 本発明の組成物は、前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を必須成分とするものであるが、目的に応じて種々の成分を配合することができる。

その他の成分としては、具体的には、光重合開始剤〔以下、「（Ｃ）成分」という〕、熱重合開始剤〔以下、「（Ｄ）成分」という〕、前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分以外のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、「（Ｅ）成分」という〕、有機溶剤〔以下、「（Ｆ）成分」という〕、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料・染料、レベリング剤、シランカップリング剤、表面改質剤、ポリマー及び重合禁止剤等が挙げられる。

以下、これらの成分について説明する。

尚、後記するその他の成分は、例示した化合物の１種のみを使用しても良く、２種以上を併用しても良い。

[0088] １）（Ｃ）成分

本発明の組成物を活性エネルギー線硬化型組成物として使用し、さらに電子線硬化型組成物として使用する場合は、（Ｃ）成分（光重合開始剤）を含有させず、電子線により硬化させることも可能である。

本発明の組成物を活性エネルギー線硬化型組成物として使用する場合には、特に、活性エネルギー線として紫外線及び可視光線を用いたときには、硬化の容易性やコストの観点から、（Ｃ）成分を更に含有することが好ましい。

活性エネルギー線として電子線を使用する場合には、必ずしも配合する必要はないが、硬化性を改善させるため必要に応じて少量配合することもできる。

[0089] （Ｃ）成分の具体例としては、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、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、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、オリゴ〔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、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)]フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)ブタン-1-オン及び3, 6-ビス(2-メチル-2-モルフォリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾール等のアセトフェノン系化合物；

ベンゾイン、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及びベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物；

ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、メチル-2-ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルフォニル)プロパン-1-オン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン及び4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、及びビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4'-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド化合物；並びにチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン、3-[3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イル-オキシ]-2-ヒドロキシプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド及びフルオロチオキサントン等のチオキサントン系化合物

等が挙げられる。

前記以外の化合物としては、ベンジル、フェニルグリオキシ酸メチル、エチル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィネート、エチルアントラキノン及びフェナントレンキノン及びカンファーキノン等が挙げられる。

[0090] これら化合物の中でも、 α -ヒドロキシフェニルケトン類が、大気下において、薄膜のコーティングであっても表面硬化性が良好で好ましく、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、及び２-ヒドロキシ-２-メチル-１-フェニルプロパン-１-オンがより好ましい。

又、硬化物の膜厚を厚くする必要がある場合、例えば５０ μ m以上とする必要がある場合は、硬化物内部の硬化性を向上させる目的や、紫外線吸収剤や顔料を併用する場合は、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、及びビス（２，６-ジメトキシベンゾイル）-２，４，４-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物や、２-メチル-１-[４-(メチルチオ)]フェニル-２-モルフォリノプロパン-１-オン、２-ベンジル-２-ジメチルアミノ-１-(４-モルフォリノフェニル)ブタン-１-オン、２-ジメチルアミノ-２-(４-メチルベンジル)-１-(４-モルフォリン-４-イルフェニル)ブタン-１-オン等を併用することが好ましい。

[0091] (C)成分の含有割合は、硬化性成分合計量１００重量部に対して０．１～１０重量部が好ましく、より好ましくは０．５～８重量部である。(C)成分の割合を０．１重量部以上にすることで、組成物の光硬化性を良好にし、密着性に優れるものとすることができ、１０重量部以下とすることで、硬化物の内部硬化性が良好にすることができ、基材との密着性を良好にすることができる。

尚、本発明において「硬化性成分」とは、熱又は活性エネルギー線により硬化する成分であり、(A)及び(B)成分を意味し、後記する(E)成分

を配合する場合は、(A)、(B)及び(E)成分を意味する。

[0092] 2) (D) 成分

(D) 成分は熱重合開始剤であり、組成物を熱硬化型組成物として使用する場合には、(D) 成分を配合することができる。

熱重合開始剤としては、種々の化合物を使用することができ、有機過酸化物及びアゾ系開始剤が好ましい。

有機過酸化物の具体例としては、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ) 2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、 α 、 α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、t-ブ

チルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド等が挙げられる。

アゾ系化合物の具体例としては、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾジ-*t*-オクタン、アゾジ-*t*-ブタン等が挙げられる。

これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。又、有機過酸化物は還元剤と組み合わせることによりレドックス反応とすることも可能である。

[0093] これら熱重合開始剤の使用量としては、硬化性成分合計量100重量部に対して、10重量部以下が好ましい。

熱重合開始剤を単独で用いる場合は、通常のラジカル熱重合の常套手段にしたがって行えばよく、場合によっては(C)成分(光重合開始剤)と併用し、光硬化させた後にさらに反応率を向上させる目的で熱硬化を行うこともできる。

[0094] 3) (E) 成分

(E)成分は、前記(A)及び(B)成分以外のエチレン性不飽和化合物であり、組成物の硬化物に種々の物性を付与する目的で配合する。

(E)成分におけるエチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基及び(メタ)アリル基等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

尚、下記において、「単官能」とは、エチレン性不飽和基を1個有する化合物を意味し、「〇官能」とはエチレン性不飽和基を〇個有する化合物を意味し、「多官能」とはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を意味する。

[0095] (E)成分において、単官能エチレン性不飽和化合物の具体例としては、

前記した単官能（メタ）アクリレートと同様の化合物が挙げられ、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート及び2-メトキシエチルアクリレートが好ましい。

前記した単官能（メタ）アクリレート以外の化合物としては、（メタ）アクリル酸、アクリル酸のマイケル付加型のダイマー、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（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、ブチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、アルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（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、4-ヒドロキシブチルアクリレート、パラクミルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、オルトフェニルフェノール（メタ）アクリレート、オルトフェニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンメチロール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、N-（2-（メタ）アクリロキシエチル）ヘキサヒドロフタルイミド、N-（2-（メタ）アクリロキシエチル）テトラヒドロフタルイミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン及びN-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

[0096] 2官能（メタ）アクリレート化合物としては、具体的には、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（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、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート及びノナンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

- [0097] 3官能以上（メタ）アクリレート化合物としては、3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物であれば種々の化合物が挙げられ、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のトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンのトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールのトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ（メタ）アクリレート等のポリオールポリ（メタ）アクリレート；並びにグリセリンアルキレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールアルキレンオキサイド付加物のトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ（メタ）アクリレート等のポリオールアルキレンオキサイド付加物のポリ（メタ）アクリレート；
- イソシアヌル酸アルキレンオキサイド付加物のトリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

前記したアルキレンオキサイド付加物の例としては、エチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、並びに、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

- [0098] （E）成分の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部中に0～60重量%含むことが好ましく、より好ましくは0～30重量%である。

(E) 成分の含有割合が60重量%以下とすることで、特に多官能エチレン性不飽和化合物の場合には、硬化物が脆くなってしまうことを防止することができる。

[0099] 4) (F) 成分

(F) 成分は、有機溶剤であり、組成物を低粘度化し、基材への塗工性を改善する等の目的で配合する。

[0100] (F) 成分の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール及びブタノール等のアルコール化合物；エチレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル化合物；ダイアセトンアルコール等のアセトンアルコール；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族化合物；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン化合物；ジブチルエーテル等のエーテル化合物；並びにN-メチルピロリドン等が挙げられる。

これらの中でも、アルキレングリコールモノエーテル化合物、ケトン化合物が好ましく、アルキレングリコールモノエーテル化合物がより好ましい。

[0101] (F) 成分の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部に対して、10～1,000重量部であることが好ましく、50～500重量部であることがより好ましく、50～300重量部であることがさらに好ましい。

上記範囲であると、組成物を塗工に適当な粘度とすることができ、後記する公知の塗布方法で組成物を容易に塗布することができる。

[0102] 5) 酸化防止剤

酸化防止剤は、硬化物の耐熱性、耐候性等の耐久性を向上させる目的で配合する。

酸化防止剤としては、たとえばフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、たとえば、ジ-tert-ブチルヒドロキソ

ルエン等のヒンダードフェノール類を挙げることができる。市販されているものとしては、(株)アデカ製のAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-80等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン等のホスフィン類や、亜リン酸トリアルキルや亜リン酸トリアリール等が挙げられる。これらの誘導体で市販品としては、たとえば(株)アデカ製、アデカスタブPEP-4C、PEP-8、PEP-24G、PEP-36、HP-10、260、522A、329K、1178、1500、135A、3010等が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、チオエーテル系化合物が挙げられ、市販品としては(株)アデカ製AO-23、AO-412S、AO-503A等が挙げられる。

これらは1種を用いても2種類以上を用いてもよい。これら酸化防止剤の好ましい組合せとしては、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との併用、及びフェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤の併用が挙げられる。

酸化防止剤の含有割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量100重量部に対して0.01～5重量部が好ましく、より好ましくは0.1～1重量部である。

含有割合を0.1重量部以上とすることで、組成物の耐久性を向上させることができ、一方、5重量部以下とすることで、硬化性や密着性を良好にすることができる。

[0103] 6) 紫外線吸収剤

紫外線吸収剤は、硬化物の耐光性を向上させる目的で配合する。

紫外線吸収剤としては、BASF社製TINUVIN400、TINUVIN405、TINUVIN460、TINUVIN479等のトリアジン系紫外線吸収剤や、TINUVIN900、TINUVIN928、TINUVIN1130等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることがで

きる。

紫外線吸収剤の含有割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量100重量部に対して0.01～5重量部が好ましく、より好ましくは0.1～1重量部である。含有割合を0.01重量%以上とすることで、硬化物の耐光性を良好なものとすることができ、一方、5重量%以下とすることで、組成物の硬化性に優れるものとすることができる。

[0104] 7) 顔料・染料

顔料としては、有機顔料及び無機顔料等が挙げられる。

有機顔料の具体例としては、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザエロー、ベンジジンエロー及びピラゾロンレッド等の不溶性アゾ顔料；リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット及びパーマネントレッド2B等の溶性アゾ顔料；アリザリン、インダントロン及びチオインジゴマルーン等の建染染料からの誘導体；フタロシアニンブルー及びフタロシアニングリーン等のフタロシアニン系有機顔料；キナクリドンレッド及びキナクリドンマゼンタ等のキナクリドン系有機顔料、ペリレンレッド及びペリレンスカーレット等のペリレン系有機顔料；イソインドリノンエロー及びイソインドリノンオレンジ等のイソインドリノン系有機顔料；ピランスロンレッド及びピランスロンオレンジ等のピランスロン系有機顔料；チオインジゴ系有機顔料；縮合アゾ系有機顔料；ベンズイミダゾロン系有機顔料；キノフタロンエロー等のキノフタロン系有機顔料、イソインドリンエロー等のイソインドリン系有機顔料；並びにその他の顔料として、フラバンスロンエロー、アシルアミドエロー、ニッケルアゾエロー、銅アゾメチンエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド及びジオキサジンバイオレット等が挙げられる。

又、前記無機顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック及び合成鉄黒等を挙げることができる。尚、前記フィラーで例示

したカーボンブラックは、無機顔料としても使用することができる。

染料としては、従来から知られた種々の化合物を使用することができる。

[0105] 8) シランカップリング剤

シランカップリング剤は、硬化物と基材との界面接着強度を改善する目的で配合する。

シランカップリング剤としては、基材との接着性向上に寄与できるものであれば特に特に限定されるものではない。

[0106] シランカップリング剤としては、具体的には、2-(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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0107] シランカップリング剤の配合割合は、目的に応じて適宜設定すれば良く、硬化性成分合計量100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、より好ましくは1~5重量部である。

配合割合を0.1重量部以上にすることで、組成物の接着力を向上させることができ、一方、10重量部以下とすることで、接着力の経時変化を防止することができる。

[0108] 9) 表面改質剤

本発明の組成物は、塗布時のレベリング性を高める目的や、硬化物の滑り性を高めて耐擦傷性を高める目的等のため、表面改質剤を添加してもよい。

表面改質剤としては、表面調整剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、

スベリ性付与剤、防汚性付与剤等が挙げられ、これら公知の表面改質剤を使用することができる。

それらのうち、シリコン系表面改質剤及びフッ素系表面改質剤が好適に挙げられる。具体例としては、シリコン鎖とポリアルキレンオキサイド鎖とを有するシリコン系ポリマー及びオリゴマー、シリコン鎖とポリエステル鎖とを有するシリコン系ポリマー及びオリゴマー、パーフルオロアルキル基とポリアルキレンオキサイド鎖とを有するフッ素系ポリマー及びオリゴマー、並びに、パーフルオロアルキルエーテル鎖とポリアルキレンオキサイド鎖とを有するフッ素系ポリマー及びオリゴマー等が挙げられる。

又、滑り性の持続力を高めるなどの目的で、分子中にエチレン性不飽和基、好ましくは（メタ）アクリロイル基を有する表面改質剤を使用してもよい。

[0109] 表面改質剤の含有割合は、硬化性成分の合計量 100 重量部に対して、0.01～1.0 重量部であることが好ましい。上記範囲であると、塗膜の表面平滑性に優れる。

[0110] 1.0) ポリマー

本発明の組成物は、得られる硬化物の耐カール性をより改良する目的等で、ポリマーをさらに含有していてもよい。

好適なポリマーとしては、（メタ）アクリル系ポリマーが挙げられ、好適な構成モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、N-（2-（メタ）アクリロキシエチル）テトラヒドロフタルイミド等が挙げられる。（メタ）アクリル酸を共重合したポリマーの場合、グリシジル（メタ）アクリレートを付加させて（メタ）アクリロイル基をポリマー鎖に導入してもよい。

ポリマーの含有割合は、硬化性成分の合計量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部であることが好ましい。上記範囲であると、得られる硬化物の耐カール性により優れる。

[0111] 4. 用途

本発明は、硬化型組成物に関し、種々の用途に使用可能である。具体的には、コーティング剤、インキ及び成形材等が挙げられる。

本発明の組成物は、低粘度であり、硬化物の外観、硬度及び耐擦傷性に優れるため、コーティング用組成物として好ましく使用することができ、コーティング用組成物としては、さらに、プラスチック塗料及び木工塗料等により使用することができる。

本発明の組成物は、好ましくは活性エネルギー線硬化型組成物として使用することができる。

[0112] 5. 使用方法

本発明の組成物の使用方法としては、常法に従えば良い。

例えば、基材に組成物を塗布した後、活性エネルギー線を照射するか又は加熱することにより硬化させて硬化させる方法等が挙げられる。

具体的には、適用される基材に組成物を通常の塗装方法により塗布した後、活性エネルギー線硬化型組成物の場合には活性エネルギー線を照射して硬化させる方法、又熱硬化型組成物の場合は加熱して硬化させる方法等が挙げられる。成形材料等の用途の場合には、所定の型枠に組成物を注入した後、活性エネルギー線硬化型組成物の場合には活性エネルギー線を照射することにより硬化させる方法、又熱硬化型組成物の場合は加熱して硬化させる方法等が挙げられる。

活性エネルギー線の照射方法や加熱方法は、従来の硬化方法として知られている一般的な方法を採用すれば良い。

又、組成物に（C）成分（光重合開始剤）及び（D）成分（熱重合開始剤）を併用し、これを活性エネルギー線照射した後、加熱硬化させることにより、基材との密着性を向上させる方法も採用することができる。

[0113] 本発明の組成物が適用できる基材としては、種々の材料に適用でき、プラスチック、木材、金属、無機材料及び紙等が挙げられ、プラスチック及び木

材が特に好ましい。

プラスチックの具体例としては、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ノルボルネン等の環状オレフィンモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂及びポリウレタン樹脂等が挙げられる。

木材としては、自然の木材及び合成木材等が挙げられる。

金属としては、鋼板、アルミ及びクロム等の金属、酸化亜鉛（ZnO）及び酸化インジウムスズ（ITO）等の金属酸化物等が挙げられる。

無機材料としては、ガラス、モルタル、コンクリート及び石材等が挙げられる。

これらの中でも、プラスチック基材が特に好ましい。

[0114] 基材に対する組成物硬化物の膜厚は、目的に応じて適宜設定すればよい。硬化物の厚さとしては、使用する基材や製造した硬化物を有する基材の用途に応じて選択すればよいが、1～500 μ mであることが好ましく、5～200 μ mであることがより好ましい。

[0115] 本発明の組成物の基材への塗工方法としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、バーコーター、アプリーケーター、ドクターブレード、ディップコーター、ロールコーター、スピンコーター、フローコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースロールコーター、ダイコーター、リップコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター及びインクジェット等で塗工する方法が挙げられる。

[0116] 本発明の組成物を硬化させるための活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線及び電子線等が挙げられるが、紫外線が好ましい。

紫外線照射装置としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線（UV）無電極ランプ、発光ダイオード（LED）等が挙げられる。

照射エネルギーは、活性エネルギー線の種類や配合組成に応じて適宜設定

すべきものであるが、一例として高圧水銀ランプを使用する場合を挙げると、UV-A領域の照射エネルギーで100～5,000 mJ/cm²が好ましく、200～1,000 mJ/cm²がより好ましい。

実施例

[0117] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。

尚、以下において「部」とは重量部を意味する。

[0118] 1. 製造例

1) 製造例 1 (エステル交換法によるGLY-TA1の製造)

攪拌機、温度計、ガス導入管、精留塔及び冷却管を取付けた1リットルのフラスコに、グリセリンを63.60部(0.69モル)、2-メトキシエチルアクリレートを700.99部(5.39モル)、触媒XとしてDABCOを5.47部(0.05モル)、触媒Yとして酢酸亜鉛を8.94部(0.05モル)、ハイドロキノンモノメチルエーテルを1.56部(仕込んだ原料の総重量に対して2000 wt ppm)仕込み、含酸素ガス(酸素を5容量%、窒素を95容量%)を液中にバブリングさせた。

反応液温度105～130℃の範囲で加熱攪拌させながら、反応系内の圧力を110～760 mmHgの範囲で調整し、エステル交換反応の進行に伴い副生した2-メトキシエタノールと2-メトキシエチルアクリレートの混合液を精留塔及び冷却管を介して反応系から抽出した。また、該抽出液と同重量部の2-メトキシエチルアクリレートを反応系に随時追加した。加熱攪拌開始から30時間後に反応系内の圧力を常圧に戻して抽出を終了した。反応液を室温まで冷却して沈殿物をろ過分離した後、ろ液に珪酸アルミニウム〔協和化学工業(株)製キョーワード700(商品名)]を1.0部、活性炭〔フタムラ化学(株)製太閤S(商品名)]を1.0部投入し、乾燥空気をバブリングさせながら、温度70～95℃、圧力0.001～100 mmHgの範囲で8時間の減圧蒸留を行い、未反応の2-メトキシエチルアクリレートを含む留出液を分離した。釜液に珪藻土〔昭和化学工業(株)製ラヂオライト(商品名)]を2.0部添加して加圧ろ過を行い、得られたろ液を

精製処理物とした。

UV検出器を備えた高速液体クロマトグラフを用いて該精製処理物の組成分析を行った結果、グリセリントリアクリレートを主要成分として含むことを確認した（以下、「GLY-TA1」という）。精製処理物の収率は90%であった。得られた精製処理物の水酸基価を下記方法に従い測定した結果、17mg KOH/gであった。その結果を表1に示す。

[0119] 2) 製造例2～同4（エステル交換法によるGLY-TA2～4の製造）

触媒X及びYとして、下記表1に示す化合物を使用する以外は製造例1と同様の方法に従い、GLY-TA2～4を製造した。それらの結果を表1に示す。

[0120] 3) 精製処理物の評価方法

前記製造例で得られた精製処理物について、下記に示す方法に従い、高分子量体GPC面積、粘度及び水酸基価を測定した。それらの結果を表1に示す。

[0121] (1) 高分子量体GPC面積%

得られた精製処理物について、下記条件のGPC測定により、高分子量体の面積%を算出した。

[0122] ◆GPC測定条件

・装置：Waters（株）製 GPC システム名 1515 2414
717P RI

・検出器：RI検出器

・カラム：ガードカラム 昭和電工（株）製 Shodex KFG（8μm 4.6×10mm）、本カラム2種類 Waters（株）製 styragel HR 4E THF（7.8×300mm）+styragel HR 1 THF（7.8×300mm）

・カラムの温度：40℃

・溶離液組成：THF（内部標準として硫黄を0.03%含むもの）、流量 0.75mL/分

・高分子量体の面積（％）の算出方法

G P C測定結果より、下記式（１）に基づき算出した。

$$\text{高分子量体の面積}\% = \left[(R - I - L) / R \right] \times 100 \quad \cdots (1)$$

式（１）における記号及び用語は、前記した通りである。

[0123] (2) 粘度

得られた精製処理物の粘度をE型粘度計（25℃）で測定した。

[0124] (3) 水酸基価

得られた精製処理物にアセチル化試薬を加えて温浴槽中で加熱処理する。
放冷後、フェノールフタレイン溶液を指示薬として水酸化カリウムエタノール溶液で酸を滴定して、水酸基価を求めた。

[0125] [表1]

		触媒X	触媒Y	精製 収率 (%)	高分子量体 GPC面積%	25℃ 粘度 (mPa・s)	水酸基価 (mgKOH/g)
製造例 1	GLY- TA1	DABCO	酢酸亜鉛	90	20.0	29	17
製造例 2	GLY- TA2	N-メチル イミダゾール	アクリル酸 亜鉛	91	18.0	28	8
製造例 3	GLY- TA3	DMAP	亜鉛アセチル アセトナート	89	20.0	30	13
製造例 4	GLY- TA4	トリフェニル ホスフィン	酢酸亜鉛	92	18.7	27	7

[0126] 2. 実施例及び比較例

1) 活性エネルギー線硬化型組成物の製造

下記表2, 3, 4, 5に示す化合物を表2, 3, 4, 5に示す割合で攪拌・混合し、活性エネルギー線硬化型組成物を製造した。

得られた組成物を使用し、後記する評価を行った。それらの結果を表2, 3, 4, 5に示す。

[0127] 尚、表2～5における数字は部数を意味する。

又、表2～5における略号は下記を意味する。

◆ (B) 成分

・UA306H：多官能ウレタンアクリレート（ペンタエリスリトールトリ

アクリレートとヘキサメチレンジイソシアネートの反応物であるウレタンアダクト)、共栄社化学(株)製UA306H

・M1200:二官能ウレタンアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスM-1200

・SP1509:ビスフェノールA型エポキシアクリレート、昭和電工(株)製、リポキシSP-1509

・M8100:多官能ポリエステルアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスM-8100;トルエン含有率0.1%品を使用

◆(C)成分

・IRG907:2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、BASF社製IRGACURE907

◆(E)成分〔(A)及び(B)成分以外のアクリレート〕

・TMPTA:トリメチロールプロパントリアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスM-309、25℃粘度90mPa・s

・EO-TMPTA:エチレンオキサイド3モル変性トリメチロールプロパントリアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスM-350、25℃粘度60mPa・s

・TEGDA:テトラエチレングリコールジアクリレート、東亜合成(株)製アロニックスM-240、25℃粘度20mPa・s

[0128] 2) 評価方法

(1) 組成物物性

(ア) 粘度

得られた組成物の粘度をE型粘度計(25℃)で測定した。

[0129] (2) 硬化物物性

(イ) 外観

得られた組成物を、膜厚5μmとなるようコスモシャインA4300(厚み100μm)にバーコーターで塗布した。

得られた試験体を、アイグラフィックス(株)製高圧水銀ランプを用い、

365 nmを中心とする紫外線領域（UV-A）強度500 mW/cm²にて、1パスあたり200 mJ/cm²の照射エネルギーとなるよう調整したコンベアにて、空気雰囲気下で、搬送を行い、紫外線照射した。

得られた硬化塗膜の外観（レベリング性、ハジキ）を目視で観察し、以下の3水準で評価を行った。

○：レベリング不良やハジキが見られない。

△：ややレベリング不良やハジキが見られる。

×：レベリング不良やハジキがはっきりと見られる。

[0130] （ウ）鉛筆硬度

（イ）で得られた硬化物の鉛筆硬度を、JISK5600-5-4に従い、750 g荷重にて評価を行った。

[0131] （エ）硬化物のユニバーサル硬さ

得られた組成物を、膜厚20 μmとなるよう10 cm画のガラス基板上にバーコーターで塗布し、アイグラフィックス（株）製高圧水銀ランプを用い、365 nmを中心とする紫外線領域（UV-A）強度500 mW/cm²にて、1パスあたり200 mJ/cm²の照射エネルギーとなるよう調整したコンベアにて、空気雰囲気下で、搬送を行い、紫外線照射した。

得られた硬化物の硬度を、超微小硬度計（（株）フィッシャーインストルメンツ製、H-100C）を用い、室温においてビッカース圧子の最大荷重が20 mNとなる条件で表面硬度を測定したときのユニバーサル硬さで評価した。

[0132] （オ）耐擦傷性

（イ）で得られた硬化物の耐擦傷性を、スチールウール#0000を用いて荷重500 gで100往復後、以下の5水準で評価を行った。

◎：傷なし

○：傷1本以上10本未満

△：傷10本以上50本未満

×：傷50本以上100本未満

××：傷１００本以上

[0133] [表2]

	組成物 (部)									評価結果				
	(A)				(E)			(B)	(C)	粘度 (mPa・s)	外 観	鉛 筆 硬 度	ユニバ ーサル 硬さ (N/mm ²)	耐 擦 傷 性
	GLY -TA 1	GLY -TA 2	GLY -TA 3	GLY -TA 4	TMP TA	EO- TMP TA	TEG DA	UA 306H	IRG 907					
実施例 1	25							75	5	2,250	○	3 H	308	◎
実施例 2	50							50	5	380	○	3 H	301	◎
実施例 3		50						50	5	380	○	3 H	302	◎
実施例 4			50					50	5	390	○	3 H	301	◎
実施例 5				50				50	5	380	○	3 H	301	◎
比較例 1								100	5	18,050	×	3 H	318	◎
比較例 2					25			75	5	4,140	△	2 H	298	○
比較例 3					50			50	5	1,040	△	2 H	276	○
比較例 4						25		75	5	2,880	○	2 H	261	○
比較例 5						50		50	5	600	○	2 H	223	△
比較例 6							25	75	5	1,130	○	H	252	○
比較例 7							50	50	5	170	○	H	189	△

[0134] 実施例１～同５、及び比較例１～同７の組成物は、（Ｂ）成分としてウレタンアダクトを含む組成物である。

実施例１～同５の本発明の組成物は、低粘度であり、その硬化物が、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さに優れるものであった。ウレタンアダクトを含む組成物は、さらに耐擦傷性にも優れるものであった。

これに対して、（Ａ）成分を含まないウレタンアダクトのみからなる比較例１の組成物は、粘度が実施例と比較して一桁も大きい高粘度となっており、又、その硬化物が、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さに優れ、加えて、耐擦傷性にも優れるものの、外観が大きく悪化してしまった。

又、従来の低粘度反応性希釈剤を含む比較例２～同７の組成物は、低粘度であるものの、その硬化物が対応する実施例の組成物と比較して、外観、鉛

筆硬度及びユニバーサル硬さのいずれかが低下し、加えて耐擦傷性も低下してしまうものであった。

[0135] [表3]

	組成物 (部)									評価結果				
	(A)				(E)			(B)	(C)	粘度 (mPa・s)	外 観	鉛 筆 硬 度	ユニバ ーサル 硬さ (N/mm ²)	耐 擦 傷 性
	GLY -TA 1	GLY -TA 2	GLY -TA 3	GLY -TA 4	TMP TA	EO- TMP TA	TEG DA	M 1200	IRG 907					
実施例 6	50							50	5	3,370	○	H	150	△
実施例 7		50						50	5	3,370	○	H	151	△
実施例 8			50					50	5	3,380	○	H	150	△
実施例 9				50				50	5	3,370	○	H	150	△
比較例 8								100	5	178,000 (50℃)	×	3 B	15	×
比較例 9					50			50	5	10,740	△	F	130	×
比較例 10						50		50	5	5,390	○	F	91	×
比較例 11							50	50	5	1,090	○	F	28	×

[0136] 実施例6～同9、及び比較例8～同11の組成物は、(B)成分としてウレタンアクリレートを含む組成物である。

実施例6～同9の本発明の組成物は、低粘度であり、その硬化物が、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さに優れるものであった。

これに対して、(A)成分を含まないアクリルオリゴマーのみからなる比較例8の組成物は、粘度が実施例と比較して50℃において二桁も大きい高粘度となってしまい、又、その硬化物が、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さいずれもが大きく悪化してしまった。

又、従来の低粘度反応性希釈剤を含む比較例9～同11の組成物は、低粘度であるものの、その硬化物が対応する実施例の組成物と比較して、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さのいずれかが低下してしまうものであった。

又、耐擦傷性について検討すると、評価方法が過酷なため実施例6～同9の本発明の組成物の評価結果は△であるが、通常の条件では優れるものである。これに対して、比較例8～同11の組成物は、耐擦傷性が低下してしま

った。

[0137] [表4]

	組成物 (部)									評価結果				
	(A)				(E)			(B)	(C)	粘度 (mPa·s)	外 観	鉛 筆 硬 度	ユニバ ーサル 硬さ (N/mm ²)	耐擦 傷性
	GLY -TA 1	GLY -TA 2	GLY -TA 3	GLY -TA 4	TMP TA	EO- TMP TA	TEG DA	SP 1509	IRG 907					
実施例 10	50							50	5	1,370	○	H	240	△
実施例 11		50						50	5	1,370	○	H	241	△
実施例 12			50					50	5	1,380	○	H	240	△
実施例 13				50				50	5	1,370	○	H	240	△
比較例 12								100	5	153 万	×	F	212	××
比較例 13					50			50	5	4,210	△	H	223	△
比較例 14						50		50	5	2,440	○	F	178	×
比較例 15							50	50	5	540	○	F	150	×

[0138] 実施例10～同13、及び比較例12～同15の組成物は、(B)成分としてポリエステルアクリレートを含む組成物である。

実施例10～同13の本発明の組成物は、低粘度であり、その硬化物が、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さが優れるものであった。

これに対して、(A)成分を含まないアクリルオリゴマーのみからなる比較例12の組成物は、粘度が実施例と比較して三桁も大きい高粘度となってしまう、又、その硬化物が、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さのいずれもが大きく悪化してしまった。

又、従来の低粘度反応性希釈剤を含む比較例13～同15の組成物について検討する。比較例13の組成物は、実施例と比較して約2倍の高粘度となってしまう、その硬化物が対応する実施例の組成物と比較して、外観が低下してしまう、ユニバーサル硬さがやや低下してしまった。比較例14の組成物は、実施例と比較して高粘度となってしまう、その硬化物が対応する実施例の組成物と比較して、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さが低下してしまった。比較例15の組成物は、低粘度であったが、その硬化物が対応する実施例

の組成物と比較して、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さが低下してしまった。

又、耐擦傷性について検討すると、評価方法が過酷なため実施例 10～同 13 の本発明の組成物の評価結果は△であるが、通常の条件では優れるものである。これに対して、比較例 14 及び同 15 の組成物は、耐擦傷性が低下してしまい、比較例 12 の組成物の耐擦傷性が大きく悪化した。

[0139] [表5]

	組成物 (部)									評価結果				
	(A)				(E)			(B)	(C)	粘度 (mPa·s)	外 観	鉛 筆 硬 度	ユニバ ーサル 硬さ (N/mm ²)	耐擦 傷性
	GLY -TA 1	GLY -TA 2	GLY -TA 3	GLY -TA 4	TMP TA	EO- TMP TA	TEG DA	M 8100	IRG 907					
実施例 14	25							75	5	4,100	○	H	248	△
実施例 15	50							50	5	490	○	H	254	△
実施例 16		50						50	5	490	○	H	256	△
実施例 17			50					50	5	500	○	H	254	△
実施例 18				50				50	5	490	○	H	254	△
比較例 16								100	5	84,900	×	H	237	△
比較例 17					25			75	5	8,460	△	H	237	××
比較例 18					50			50	5	1,490	○	H	239	××
比較例 19						25		75	5	5,400	○	H	212	××
比較例 20						50		50	5	790	○	H	184	××
比較例 21							25	75	5	1,840	○	H	192	××
比較例 22							50	50	5	200	○	H	161	××

[0140] 実施例 14～同 18、及び比較例 16～同 22 の組成物は、(B) 成分としてエポキシアクリレートを含む組成物である。

実施例 14～同 18 の本発明の組成物は、低粘度であり、その硬化物が、外観、鉛筆硬度及びユニバーサル硬さが優れるものであった。

これに対して、(A) 成分を含まないアクリルオリゴマーのみからなる比較例 16 の組成物は、粘度が実施例と比較して一桁も大きい高粘度となってしまう、又、その硬化物が、ユニバーサル硬さが低下し、外観が大きく悪化

してしまった。

又、従来の低粘度反応性希釈剤を含む比較例 16～同 22 の組成物について検討する。比較例 17 の組成物は、実施例と比較して約 2 倍の高粘度となってしまう、その硬化物が対応する実施例の組成物と比較して、外観が低下してしまった。比較例 18～同 22 の組成物は、低粘度であったが、その硬化物が対応する実施例の組成物と比較して、ユニバーサル硬さが低下した。

又、耐擦傷性について検討すると、評価方法が過酷なため実施例 14～同 18 の本発明の組成物の評価結果は△であるが、通常の条件では優れるものである。これに対して、比較例 17～同 22 の組成物は、耐擦傷性が大きく悪化した。

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の組成物は、種々の用途に使用可能であり、コーティング剤、インキ及び成形材等として好ましく使用することができ、特に、プラスチック塗料及び木工塗料等のコーティング用途により好ましく使用することが可能である。

請求の範囲

〔請求項1〕 下記（A）成分及び（B）成分を含む硬化型組成物。

（A）成分：グリセリントリ（メタ）アクリレートを主成分とする（メタ）アクリレート混合物であり、混合物中の高分子量体が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定により得られた値であって、下記式（1）で定義される高分子量体の面積％として30％未満であるもの

$$\text{高分子量体の面積}\% = \left[(R - I - L) / R \right] \times 100 \quad \cdots (1)$$

式（1）における記号及び用語は、以下を意味する。

- ・ R：（A）成分中の検出ピークの総面積
- ・ I：グリセリントリ（メタ）アクリレートを含む検出ピーク的面積
- ・ L：グリセリントリ（メタ）アクリレートを含む検出ピークよりも重量平均分子量が小さい検出ピークの総面積

（B）成分：2個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマー又は／及び有機多価イソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物

〔請求項2〕 前記（A）成分が、グリセリンと1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をエステル交換反応させて得られる、グリセリントリ（メタ）アクリレートを主成分とする（メタ）アクリレート混合物である請求項1記載の硬化型組成物。

〔請求項3〕 前記（A）成分が、下記触媒X及びYの存在下に、グリセリンと1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をエステル交換反応させて得られる、グリセリントリ（メタ）アクリレートを主成分とする（メタ）アクリレート混合物である請求項2に記載の硬化型組成物。

触媒X：アザビシクロ構造を有する環状3級アミン又はその塩若しくは錯体、アミジン又はその塩若しくはその錯体、ピリジン環を有する化合物又はその塩若しくは錯体、及びホスフィン又はその塩若しくは

錯体からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

触媒 Y：亜鉛を含む化合物。

[請求項4] 前記触媒 X として、下記化合物を使用したものである請求項 3 に記載の硬化型組成物。

触媒 X：アザビシクロ構造を有する環状 3 級アミン又はその塩若しくは錯体、アミジン又はその塩若しくはその錯体、及びピリジン環を有する化合物又はその塩若しくは錯体からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

[請求項5] 前記 1 個の（メタ）アクロイル基を有する化合物がアルコキシアルキル（メタ）アクリレートである請求項 2～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物

[請求項6] 前記触媒 Y が、有機酸亜鉛又は／及び亜鉛ジケトンエノラートである請求項 3～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物。

[請求項7] 前記（A）成分の水酸基価が 60 mg KOH/g 以下である請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物。

[請求項8] 前記（B）成分における 2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマーが、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート及びポリエステル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種を含む請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物。

[請求項9] 前記（A）成分及び（B）成分の合計量 100 重量%中に、（A）成分を 10～70 重量%及び（B）成分 30～90 重量%含む請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物。

[請求項10] 請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の組成物を含む活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項11] 更に、光重合開始剤（C）を含む請求項 10 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項12] 請求項 10 又は 11 に記載の組成物を含むコーティング用活性エネルギー

ギー線硬化型組成物。

[請求項13] 請求項12に記載の組成物からなるプラスチック塗料用活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項14] 請求項12に記載の組成物からなる木工塗料用活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項15] 下記触媒X及びYの存在下に、グリセリンと1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物をエステル交換反応させて得られる、グリセリントリ（メタ）アクリレートの主成分とする（メタ）アクリレート混合物（A）を製造する工程、及び
得られた（A）成分と下記（B）成分を攪拌・混合する工程
を含む硬化型組成物の製造方法。

触媒X：アザビシクロ構造を有する環状3級アミン又はその塩若しくは錯体、アミジン又はその塩若しくはその錯体、ピリジン環を有する化合物又はその塩若しくは錯体、及びホスフィン又はその塩若しくは錯体からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

触媒Y：亜鉛を含む化合物。

（B）成分：2個以上の（メタ）アクリロイル基を有するオリゴマー又は／及び有機多価イソシアネートと水酸基含有（メタ）アクリレートの反応物

[請求項16] 1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物がアルコキシアルキル（メタ）アクリレートである請求項15に記載の硬化型組成物の製造方法。

[請求項17] 前記触媒Xが、アザビシクロ構造を有する環状3級アミン又はその塩若しくは錯体、アミジン又はその塩若しくはその錯体、及びピリジン環を有する化合物又はその塩若しくは錯体からなる群から選ばれる一種以上の化合物である請求項15又は請求項16のいずれかに記載の硬化型組成物の製造方法。

[請求項18] 前記触媒Yが、有機酸亜鉛又は／及び亜鉛ジケトンエノラートである

請求項 1 5 ～請求項 1 7 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物の製造方法。

[請求項19] (A) 成分を製造した後、光重合開始剤 (C) を混合する工程を含む請求項 1 5 ～請求項 1 8 のいずれか 1 項に記載の硬化型組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C69/52(2006.01)i, C09D4/02(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)

C08F290/06, C07B61/00, C07C67/03, C07C69/52, C09D4/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	JP 10-198032 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 31 July 1998 (31.07.1998), claims; paragraphs [0011] to [0012]; example 3 (Family: none)	1-7, 9-12
X	JP 49-29632 B1 (Osaka Soda Co., Ltd.), 06 August 1974 (06.08.1974), column 1, lines 15 to 28; column 3, lines 30 to 35 (Family: none)	1-14

☒ 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
11 October 2016 (11.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

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/JP2016/073378

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2016-65207 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 April 2016 (28.04.2016), claims; paragraphs [0009], [0012] to [0016], [0023]; examples & US 2016/0075894 A1 claims; paragraphs [0047], [0054] to [0057], [0073]; examples	1-14
P,A	WO 2015/159611 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 22 October 2015 (22.10.2015), claims; paragraphs [0023] to [0039]; examples (Family: none)	1-19
A	JP 53-105417 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 September 1978 (13.09.1978), claims; page 2, lower left column, line 7 to lower right column, line 14; examples (Family: none)	1-19
A	MAEGAWA, Y. et al., Additive effect of N- heteroaromatics on transesterification catalyzed by tetranuclear zinc cluster, ACS Catalysis, 2011, Vol.1, No.10, p.1178-1182	1-19
A	JP 51-143038 A (Toray Industries, Inc.), 09 December 1976 (09.12.1976), claims; examples (Family: none)	1-19

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, C07B61/00(2006.01)i, C07C67/03(2006.01)i, C07C69/52(2006.01)i, C09D4/02(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. C08F290/06, C07B61/00, C07C67/03, C07C69/52, C09D4/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAlus/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	JP 10-198032 A (日本合成化学工業株式会社) 1998.07.31, 特許請求の範囲, [0011]-[0012], 実施例3 (ファミリーなし)	1-7, 9-12
X	JP 49-29632 B1 (大阪曹達株式会社) 1974.08.06, 第1欄15-28行, 第3欄30-35行 (ファミリーなし)	1-14

☑ 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

11.10.2016

国際調査報告の発送日

18.10.2016

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)

藤本 保

4 J

9552

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
PX	JP 2016-65207 A (株式会社リコー) 2016. 04. 28, 特許請求の範囲, [0009], [0012]-[0016], [0023], 実施例 & US 2016/0075894 A1, 特許請求の範囲, [0047], [0054]-[0057], [0073], 実施例	1-14
PA	WO 2015/159611 A1 (東亜合成株式会社) 2015. 10. 22, 特許請求の範囲, [0023]-[0039], 実施例 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 53-105417 A (三菱レイヨン株式会社) 1978. 09. 13, 特許請求の範囲, 第 2 頁左下欄 7 行-右下欄 14 行, 実施例 (ファミリーなし)	1-19
A	MAEGAWA, Y. et al., Additive effect of N-heteroaromatics on transesterification catalyzed by tetranuclear zinc cluster, ACS Catalysis, 2011, Vol. 1, No. 10, p. 1178-1182	1-19
A	JP 51-143038 A (東レ株式会社) 1976. 12. 09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-19