

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-193615

(P2017-193615A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017. 10. 26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/30 (2006.01)	C08F 8/30	4 J 0 3 4
C08G 18/62 (2006.01)	C08G 18/62 O O 4	4 J 1 0 0
C08G 18/71 (2006.01)	C08G 18/71 O 1 0	4 J 1 2 7
C08F 8/44 (2006.01)	C08G 18/62 O 1 6	
C08F 299/06 (2006.01)	C08F 8/44	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-84124 (P2016-84124)
 (22) 出願日 平成28年4月20日 (2016. 4. 20)

(71) 出願人 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (72) 発明者 佐藤 陽
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
 菱レイヨン株式会社内
 Fターム(参考) 4J034 BA03 DB03 DB08 DC02 DP13
 DP18 GA33 GA36 HA01 HA07
 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22
 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67
 HC71 HC73 KB01 KC17 KD02
 RA07 RA13 RA14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性反応性重合体、その製造方法、及び光硬化性水性組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い光沢性を有する硬化物を形成しうる光硬化性水性組成物、その組成物の硬化物及びその硬化物を有する物品、並びにその組成物の成分である水性反応性重合体及びその製造方法の提供。

【解決手段】 芳香族ビニル化合物 (M 1) 由来の繰り返し単位を含み、アルカリ化合物で変性された酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している重合性不飽和基を有する側鎖とを有する水性反応性重合体 (A 4) と光重合開始剤 (B) とを含む光硬化性水性組成物 (C)。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ビニル化合物（M 1）由来の繰り返し単位を含み、アルカリ化合物で変性された酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している重合性不飽和基を有する側鎖とを有する水性反応性重合体（A 4）。

【請求項 2】

前記ビニル化合物（M 1）がスチレンである請求項 1 記載の水性反応性重合体（A 4）。

【請求項 3】

芳香族ビニル化合物（M 1）由来の繰り返し単位、水酸基含有単量体（M 2）由来の繰り返し単位及び酸基含有単量体（M 3）由来の繰り返し単位を含む水酸基及び酸基を含有する重合体（A 1）に、イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物（A 2）を反応させて、酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している前記化合物（A 2）由来の重合性不飽和基を有する側鎖とを有する反応性重合体（A 3）を得て、得られた反応性重合体（A 3）の酸基の少なくとも一部をアルカリ化合物で変性させる請求項 1 又は 2 に記載の水性反応性重合体（A 4）の製造方法。

【請求項 4】

前記化合物（A 2）が、イソホロンジイソシアネートの一方のイソシアネート基と、水酸基及び重合性不飽和基を有する単量体（M 4）の水酸基とがウレタン結合した化合物である、請求項 3 に記載の水性反応性重合体（A 4）の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の水性反応性重合体（A 4）と光重合開始剤（B）とを含む光硬化性水性組成物（C）。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の光硬化性水性組成物（C）に活性エネルギー線を照射することで得られる硬化物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の硬化物を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い光沢性を有する硬化物を形成しうる水性反応性重合体、その製造方法、その重合体を含む光硬化性水性組成物、その組成物の硬化物、及びその硬化物を有する物品に関する。

【背景技術】

【0002】

活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線・電子線等の活性エネルギー線を照射することにより短時間で硬化し、強靱性、柔軟性、耐擦傷性、耐候性、耐薬品性等の優れた特性を有する硬化物層を各種基材表面に形成することができる。そこで、この活性エネルギー線硬化性（以下、「光硬化性」ともいう。）組成物は、木工用、塩ビ床材用、プラスチック成型品用、プラスチックフィルム用、光ファイバー被覆材用、光ディスク被覆材用、注型用、光学部材用途、電子部品用途等、多くの産業用途に使用されている。このような光硬化性組成物としては、例えばアクリル系オリゴマー、モノマー、希釈剤として有機溶剤及び光重合開始剤から構成される組成物が使用されている。このような活性エネルギー線硬化性組成物は希釈剤として有機溶剤を含有しているため、硬化の際に有機溶剤が揮発して作業環境を悪化させる問題があった。特に近年では、大気汚染防止、消防法上の規制、労働安全衛生等の観点から組成物中に有機溶剤を含まないものが求められている。

【0003】

これに対して、特許文献 1 では有機溶剤を含まない水分散体の光硬化性水性組成物が提

案されている。しかしながら特許文献 1 記載の光硬化性水性組成物は、得られる硬化物の光沢が低いために、満足な外観が得られないという欠点があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004-10779 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上述の背景になされたものであり、その目的とするところは高い光沢性を有する硬化物を形成しうる光硬化性水性組成物、その組成物の硬化物及びその硬化物を有する物品、並びにその組成物の成分である水性反応性重合体及びその製造方法を提供する。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下を提供する。

1. 芳香族ビニル化合物 (M1) 由来の繰り返し単位を含み、アルカリ化合物で変性された酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している重合性不飽和基を有する側鎖とを有する水性反応性重合体 (A4)。

【0007】

2. 前記ビニル化合物 (M1) がスチレンである前記 1 記載の水性反応性重合体 (A4)。

20

【0008】

3. 芳香族ビニル化合物 (M1) 由来の繰り返し単位と、水酸基含有単量体 (M2) 由来の繰り返し単位及び酸基含有単量体 (M3) 由来の繰り返し単位を含む水酸基及び酸基を含有する重合体 (A1) に、イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物 (A2) を反応させて、酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している前記化合物 (A2) 由来の重合性不飽和基を有する側鎖とを有する反応性重合体 (A3) を得て、得られた反応性重合体 (A3) の酸基の少なくとも一部をアルカリ化合物で変性させる前記 1 又は 2 に記載の水性反応性重合体 (A4) の製造方法。

【0009】

30

4. 前記化合物 (A2) が、イソホロンジイソシアネートの一方のイソシアネート基と、水酸基及び重合性不飽和基を有する単量体 (M4) の水酸基とがウレタン結合した化合物である、前記 3 に記載の水性反応性重合体 (A4) の製造方法。

【0010】

5. 前記 1 又は 2 に記載の水性反応性重合体 (A4) と光重合開始剤 (B) とを含む光硬化性水性組成物 (C)。

【0011】

6. 前記 5 に記載の光硬化性水性組成物 (C) に活性エネルギー線を照射することで得られる硬化物。

【0012】

40

7. 前記 6 に記載の硬化物を有する物品。

【発明の効果】

【0013】

本発明の水性反応性重合体を含む光硬化性水性組成物は、高い光沢性を有する硬化物を形成することが出来る。また、本発明の方法によれば、この水性反応性重合体を製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの形態に限定されるものではない。

50

【0015】

本明細書において「(メタ)アクリレート」とはアクリレートとメタクリレートとの総称であり、アクリレート及びメタクリレート的一方又は両方を意味する。「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基とメタクリロイル基との総称であり、これらの一方又は両方を意味する。(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸との総称であり、これらの一方又は両方を意味する。なお、本明細書において「主鎖」というときは、反応性重合体において最も炭素数の多い炭素鎖を意味するものとする。

【0016】

本発明の水性反応性重合体(A4)(以下「重合体A4」という。)は、芳香族ビニル化合物(M1)(以下「単量体M1」という。)由来の繰り返し単位を含み、アルカリ化合物で変性された酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している重合性不飽和基を有する側鎖を有するものである。本発明の重合体A4は、単量体M1由来の繰り返し単位、水酸基含有単量体(M2)(以下「単量体M2」という。)由来の繰り返し単位及び酸基含有単量体(M3)(以下「単量体M3」という。)由来の繰り返し単位を含む水酸基及び酸基を含有する重合体(A1)(以下「重合体A1」という。)に、イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物(A2)(以下「化合物A2」という。)を反応させて、酸基を有する主鎖と、ウレタン結合を介して主鎖に結合している化合物A2由来の重合性不飽和基を有する側鎖とを有する反応性重合体(A3)(以下「重合体A3」という。)を得て、得られた重合体A3の酸基の少なくとも一部をアルカリ化合物で変性させ水媒体中で分散させることで製造することが好ましい。重合体A1は、例えば単量体M1と単量体M2と単量体M3を共重合して製造することができる。

【0017】

重合体A1は重合体A4の原料であって、重合体A4を含む本発明の光硬化性水性組成物(C)(以下「組成物C」という。)から得られる硬化物(以下単に「硬化物」ともいう。)に高い光沢性を付与するものである。単量体M1の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等を挙げることができる。単量体M1は1種類単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、硬化物の光沢と重合体A1を製造する際の重合のしやすさという点から、スチレンが好ましい。

【0018】

重合体A1の全繰り返し単位に占める単量体M1由来の繰り返し単位の組成比は、1質量%以上35質量%以下が好ましく、3質量%以上33質量%以下がより好ましく、15質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。単量体M1由来の繰り返し単位の組成比は多いほど硬化物に高い光沢性を付与することができる。また単量体M1由来の繰り返し単位の組成比は少ないほど硬化物の耐候性が良好になる。

【0019】

単量体M2は、後述するようにイソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物A2のイソシアネート基との反応点となる水酸基を、重合体A1に付与するための成分であるとともに、重合体A4に水酸基価を付与し、さらには本発明の組成物Cから得られる硬化物に十分な耐候性を付与するための成分である。

【0020】

単量体M2の具体例としては、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシ5-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,2,3-トリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2,3-トリヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,1,2-トリ

リヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（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）アクリレート等の芳香環含有ヒドロキシ（メタ）アクリレート；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、1, 2-ジヒドロキシポリエチルオキシド（メタ）アクリレート、1, 2-ジヒドロキシポリプロピレンオキシド（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；1, 2, 3-トリヒドロキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のヒドロキシポリアルキレンオキシド（メタ）アクリレート；等を挙げることが出来る。これらの中でも、耐候性その他の単量体との重合のしやすさの点で、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートがより好ましい。なお、単量体M2は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。硬化物に高い可撓性を付与したい場合には、単量体M2としてヒドロキシポリアルキレンオキシド（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。また、硬化物の硬度を高くしたい場合には、水酸基を2つ以上有する単量体M2を用いることが好ましい。

10

20

【0021】

重合体A1の全繰返し単位に占める単量体M2由来の繰返し単位の組成比は、1質量%以上60質量%以下が好ましく、5質量%以上55質量%以下がより好ましく、10質量%以上50質量%以下がさらに好ましい。単量体M2由来の繰返し単位の組成比により重合体A1、重合体A3及び重合体A4の水酸基価を調節することができる。

【0022】

単量体M3は、後述するように重合体A3に酸基を付与するとともに、重合体A3の酸基をアルカリ化合物で変性することにより、重合体A4に水分散性を付与するための成分でもある。

30

【0023】

単量体M3の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノ（2-（メタ）アクリロキシエチル）、 ω -カルボキシ-ポリカプロラク톤モノ（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート類；クロトン酸のようなクロトン系カルボキシル基含有単量体；マレイン酸及びその無水物のようなマレイン系カルボキシル基含有単量体；イタコン酸及びその無水物のようなイタコン系カルボキシル基含有単量体；シトラコン酸及びその無水物のようなシトラコン系カルボキシル基含有単量体；フマル酸、メサコン酸、ケイ皮酸、等を挙げることができる。これらの中では重合のし易さの点で、カルボキシル基含有（メタ）アクリレート類が好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸がより好ましい。なお、単量体M3は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

【0024】

重合体A1の全繰返し単位に占める単量体M3由来の繰返し単位の組成比は、1質量%以上50質量%以下が好ましく、5質量%以上40質量%以下がより好ましく、8質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。単量体M3由来の繰返し単位の組成比により重合体A1及び重合体A3の酸価を調節することができる。

【0025】

重合体A1は、硬化物の硬度や強靱性を調整する目的として、単量体M1と単量体M2

50

、及び単量体M 3以外の単量体(M 5)(以下「単量体M 5」という。)由来の繰り返し単位を任意に含んでもよい。単量体M 5の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(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、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、*i*-ペンチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等の直鎖もしくは分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル(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、アダマンチル(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、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等の脂環式骨格を有するアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジリエーテル等のグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル類；フェノキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO付加物(メタ)アクリレート、*o*-ビフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族環含有(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸アンモニウム、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム等の(メタ)アクリル酸塩類；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の環状エーテル含有(メタ)アクリレート；*N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等の(メタ)アクリルアミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -シアノアクリレート、ジシアノビニリデン、フマロニトリル等のシアン化ビニル類；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、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・モノエタノールアミン塩、ジフェニル((メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、3-クロロ-2-アシッド・ホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のリン酸基含有単量体；等を挙げることができる。単量体M 5は、硬化物の用途に応じて適宜選択することが可能ではあるが、これらの中でも特に耐候性の点で直鎖又は分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル(メタ)アクリレート及び／又は脂環式骨格を有するアルキル(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート及びシクロヘキシル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも一つを含むことがより好ましい。なお、単量体M 5は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0026】

重合体A 1を製造する手法は、懸濁重合法や乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法等の公知のラジカル重合法を用いることが出来る。これらの中でも、後述の重合体A 1と化合物A 2を反応させる時のことを考慮して、溶液重合法で製造することが好ましい。

【0027】

重合体A 1を溶液重合法で製造する場合に使用する溶剤としては水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；スワ

ゾール 1000（商品名、丸善石油化学社製）、スーパーゾール 100（商品名、JX 日鉱日石エネルギー社製、スーパーゾール 150（商品名、JX 日鉱日石エネルギー社製）、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、*n*-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、*n*-アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤等を用いることができる。これらの中でも重合体 A3 に対して良好な溶解性を有する点で、ケトン系溶剤及びアセテート系溶剤の少なくとも一方を含む溶剤が好ましい。

【0028】

重合体 A1 を製造するために用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができる。その具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス-（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のニトリル系アゾ化合物；ジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）等の非ニトリル系アゾ化合物；*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*tert*-ブチルペルオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクシニクペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1'-ビス-（*tert*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン等の有機過酸化物；及び過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせ、レドックス型重合開始剤として使用してもよい。

【0029】

重合体 A1 の製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができる。分子量調節剤としては、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0030】

重合体 A1 の重量平均分子量（*M_w*）は硬化物の用途に応じて適宜選択することが可能ではあるが、1, 000～1, 000, 000 の範囲内が好ましく、3, 000～500, 000 の範囲内がより好ましく、5, 000～50, 000 の範囲内がさらに好ましい。重量平均分子量は、高いほど硬化物の耐候性が高くなり、少ないほど重合体 A3 を含む組成物 C の調製時に化合物 A2 との混和性が高くなる傾向がある。なお、本明細書において「重量平均分子量」は、gel permeation chromatography（GPC）で測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

【0031】

重合体 A1 のガラス転移温度（*T_g*）は硬化物の用途に応じて適宜選択することが可能である。*T_g* が高いほど硬化物の硬度が高くなり、*T_g* が低いほど硬化物の可撓性が高くなる傾向にある。なお、本明細書において「ガラス転移温度（*T_g*）」（単位：℃）は、下記式（1）Fox の計算式により算出したものである。

【数 1】

$$\frac{1}{T_g + 273} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{gi} + 273}$$

W_i : 単量体 i の質量分率

T_{gi} : 単量体 i の単独重合体の T_g (°C)

尚、単独重合体の T_g は、「ポリマーハンドブック 第4版 John Wiley & Sons 著」に記載の数値を用いることができる。

10

【0032】

重合体 A1 は、ランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってよい。

【0033】

本発明の重合体 A3 は、水酸基を含有する重合体 A1 と、イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物 A2 を反応させることで得られる。

【0034】

化合物 A2 は、例えば、2 つ以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物 (a) (以下「化合物 a」という。) の 1 つのイソシアネート基と、水酸基及び重合性不飽和基を有する単量体 (M4) (以下「単量体 M4」という。) の水酸基とを反応させてウレタン結合を形成させることで合成できる。この場合、重合体 A3 は、化合物 a のイソシアネート基の 1 つが、重合体 A1 の水酸基とウレタン結合すると共に、化合物 a の別のイソシアネート基が、単量体 M4 の水酸基とウレタン結合した構造である。つまり、重合体 A3 は、重合体 A1 由来の酸基を有する主鎖と、主鎖に含まれる個々の水酸基に対して、2 つのウレタン結合を介して、単量体 M4 由来の重合性不飽和基を側鎖に導入したものである。また、化合物 a のイソシアネート基の 1 つと重合体 A1 の酸基との反応により、炭酸ガスを放出してアミド結合を形成し、1 つのウレタン結合と 1 つのアミド結合を介して重合性不飽和基が側鎖に導入される場合もある。ただし、イソシアネート基と酸基との反応は、イソシアネート基と水酸基との反応と比べて 20 分の 1 以下の反応速度である。このため、化合物 a のイソシアネート基のほとんどは重合体 A1 の水酸基と反応する。

20

30

【0035】

2 つ以上のイソシアネート基を有する化合物 a は、一分子内に少なくとも 2 つのイソシアネート基を有しており、その内の少なくとも 1 つのイソシアネート基は、少なくとも 1 つのイソシアネート基を残して単量体 M4 の水酸基とウレタン結合することができる化合物をいう。化合物 a としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリ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、水素添加キシリレンジイソシアネート、等のイソシアネート基を同一分子内に 2 個有するジイソシアネート; 1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 3-ビス (α, α-ジメチルイソシアネートメチル) ベンゼン、等のイソシアネート基を同一分子内に 3 個以上有するポリイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。これらのなかでも反応性制御の点からジイソシアネートが好ましく、耐候性の点と反応性の異なるイソシアネート基を同一分子内に有する点からイソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

40

【0036】

単量体 M4 は水酸基と重合性不飽和基とを有する化合物であり、その水酸基は化合物 a のイソシアネート基とウレタン結合することができる化合物である。単量体 M4 の重合性不飽和基は (メタ) アクリロイル基が好ましい。単量体 M4 としては、重合性不飽和基を

50

1つ有する単官能水酸基含有単量体と、重合性不飽和基を2つ以上有する多官能水酸基含有単量体がある。単官能水酸基含有単量体としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイル-オキシプロピルメタクリレート等のモノヒドロキシアルキル(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)アクリレート等の芳香環含有モノヒドロキシ(メタ)アクリレート；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート等のモノヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート；1, 2-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1, 2-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 2-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1, 2-ジヒドロキシ5-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のジヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；1, 2-ジヒドロキシポリエチルオキシド(メタ)アクリレート、1, 2-ジヒドロキシポリプロピレンオキシド(メタ)アクリレート等の等のジヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート；1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 2, 3-トリヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の単量体中に含まれるヒドロキシル基の数が3個以上であるポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；1, 2, 3-トリヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の単量体中に含まれるヒドロキシル基の数が3個以上であるポリヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート；等を挙げることが出来る。多官能水酸基含有単量体としては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、化合物A2を合成する際に、化合物a等の他の化合物と混和しやすいという点で、ヒドロキシル基が1個のモノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、芳香環含有モノヒドロキシ(メタ)アクリレート、モノヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレートが好ましい。モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの中では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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートがより好ましい。モノヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレートの中では、耐候性の点からアルキレンオキシドの繰り返し数が10以下のものがより好ましい。なお、単量体M4は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよく、また得られる硬化物に高い可撓性を付与したい場合には、モノヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート、ジヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレートのうちのいずれか1つを含むことが好ましく、得られる硬化物の硬度を高くしたい場合には、重合性不飽和基を二つ以上有する多官能水酸基含有単量体を含むことが好ましい。

【0037】

化合物aと単量体M4とを反応させて得られる化合物A2は、その分子内に、重合体A1の水酸基と反応してウレタン結合を形成し得るイソシアネート基が1つ残っていれば充分である。従って、化合物aとしてイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化

10

20

30

40

50

合物を用い、単量体M 4として分子内に水酸基を1つだけ有する化合物を反応させて化合物A 2を調製する場合には、単量体M 4の水酸基と化合物aの一方のイソシアネート基とがウレタン結合を形成するように、原料の化合物aと単量体M 4の仕込みモル比を1:0.9~1:1.5、より好ましくは1:1~1:1.2にすることが好ましい。化合物aに対して単量体M 4の量が多過ぎると、イソシアネート基が過剰に消費されイソシアネート基を持たない副生物が増加するので化合物A 2の収率が低下してしまう。一方、化合物aに対して単量体M 4の量が少な過ぎると、未反応の化合物aが残るので化合物A 2の収率が低下してしまう。

【0038】

化合物aと単量体M 4の反応は、溶剤を使用せずに実施しても、溶剤中で実施してもどちらでも構わない。溶剤中で行う場合は、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、例えば、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；スワゾール1000（商品名、丸善石油化学社製）、スーパーゾール100（商品名、JX日鉱日石エネルギー社製）、スーパーゾール150（商品名、JX日鉱日石エネルギー社製）、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、n-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、n-アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤等を用いることができる。これらの中でも重合体A 3に対して良好な溶解性を有する点で、ケトン系溶剤及びアセテート系溶剤の少なくとも一方を含む溶剤組成が好ましい。

【0039】

また、化合物aと単量体M 4の反応は、必要に応じてジラウリン酸ジブチルスズ等のウレタン化触媒を加えて行うこともできる。

【0040】

重合体A 1と化合物A 2との反応は、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒中で行うことが好ましく、例えば、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；スワゾール1000（商品名、丸善石油化学社製）、スーパーゾール100（商品名、JX日鉱日石エネルギー社製）、スーパーゾール150（商品名、JX日鉱日石エネルギー社製）、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、n-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、n-アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤等を用いることができる。これらの中でも重合体A 3に対して良好な溶解性を有する点で、ケトン系溶剤及びアセテート系溶剤の少なくとも一方を含む溶剤が好ましい。

【0041】

重合体A 1と化合物A 2との反応の方法については特に限定されないが、例えば溶液重合で得られた重合体A 1を含む樹脂溶液に化合物A 2を加えて、必要に応じてジラウリン酸ジブチルスズ等のウレタン化触媒を加えて加温し、重合体A 1の水酸基と化合物A 2のイソシアネート基を反応させることでウレタン結合を生じ、重合体A 1に含まれる水酸基に対して、2つのウレタン結合を介して、少なくとも1つの重合性不飽和基を導入することができる。また、重合体A 1の酸基と化合物A 2のイソシアネート基が反応した場合は、化合物aのイソシアネート基の1つと重合体A 1の酸基との反応により、炭酸ガスを放出してアミド結合を形成し、1つのウレタン結合と1つのアミド結合を介して重合性不飽和基が側鎖に導入される場合もある。ただし、イソシアネート基と酸基との反応は、イソシアネート基と水酸基との反応と比べて20分の1以下の反応速度である。このため、化合物aのイソシアネート基のほとんどは重合体A 1の水酸基と反応する。

【0042】

重合体A3の水酸基価と酸価は、原料の重合体A1と化合物A2の比率や重合体A1の水酸基価と酸価で調整することが出来る。重合体A3の水酸基価は5～100mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。水酸基価の下限に関しては、8mg KOH/g以上がより好ましく、10mg KOH/g以上がさらに好ましい。水酸基価の上限に関しては、95mg KOH/g以下がより好ましく、90mg KOH/g以下がさらに好ましい。水酸基価は、高いほど硬化物の耐候性が向上する傾向があり、低いほど重合体A3を調製する際の重合体A1と化合物A2の混和性が良好になる傾向がある。

【0043】

重合体A3の酸価は5～300mg KOH/gの範囲内であることが好ましい。酸価の下限に関しては、8mg KOH/g以上がより好ましく、10mg KOH/g以上がさらに好ましい。酸価の上限に関しては、200mg KOH/g以下がより好ましく、100mg KOH/g以下がさらに好ましい。酸価が300mg KOH/gを超えると、硬化物の透明性が低下する傾向がある。酸価が低いほど重合体A3を調製する際の重合体A1と化合物A2の混和性が良好になる傾向がある。

【0044】

本発明の重合体A3における、(メタ)アクリロイル基等の重合性不飽和基1molあたりの反応性重合体の質量(以下、「二重結合当量」という。)は、用途に応じて適宜選択することが可能である。例えば、硬化物に高い硬度を与えたい場合には、二重結合当量を小さくすればよい、換言すると、重合体A3の(メタ)アクリロイル基等の重合性不飽和基の数を増やせばよい。

【0045】

本発明の重合体A4は、重合体A3の酸基をアルカリ性物質で変性させて水媒体中で分散させたものである。酸基がアルカリ性物質で中和されて水溶性に変化することで、水媒体中での分散が可能となる。

【0046】

アルカリ性物質としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような金属水酸化物；トリエチルアミン、N，N-ジメチルエタノールアミントリブチルアミントリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N，N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートアンアミン、アミド、およびアミンに類似する性質を有する含窒素芳香族化合物などのアミン類；アンモニア、等が用いられる。これらアルカリ性物質は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、硬化物の耐水性を高めたい場合は、アミン類やアンモニアを使用することが好ましい。

【0047】

重合体A3のアルカリ性物質による酸基の変性割合であるが、重合体A3の酸基のうちの25～100%の範囲内であることが好ましい。酸基の変性割合の下限に関しては、20%以上がより好ましく、25%以上がさらに好ましい。酸基の変性割合の上限に関しては、95%以下がより好ましく、85%以下がさらに好ましい。変性割合は多いほど硬化物の透明性が低下する傾向がある。変性割合は少ないほど重合体A4の水媒体中での分散安定性が低下する。

【0048】

重合体A4を水媒体中で分散させる方法としては特に限定されないが、例えば、重合体A3の樹脂溶液中にアルカリ性物質と水を加えて混合攪拌して重合体A3の酸基をアルカリ性物質で変性してA4へと反応させる過程で、W/OからO/Wの状態へ転相させた後、含有する有機溶剤を脱溶剤するといった手法があげられる。攪拌方法としては特に限定されないが、パドル型の回転翼、ディゾルバー、ローターステーター型のホモジナイザーなどが使用される。特にディスクを高速で回転させることのできるディゾルバーやローターステーター型のホモジナイザーが好ましく用いられる。攪拌は高速で行うことが好ましく、周速が遅いと分散物の粒子径が大きくなるため、分散安定性が低下しやすくなる。高速

になると温度が上昇し、製造条件のコントロールが困難になる。転相後、必要により、高圧ホモジナイザーなどを使用して、さらに微粒子化させてもよい。脱溶剤の方法としては特に限定されないが、例えば減圧下で加温して有機溶剤を留出させるといった方法が挙げられる。また、脱溶剤工程により、中和に用いたアルカリ性物質が有機溶剤と一緒に留去されることがあるので、脱溶剤中または脱溶剤後にアルカリ性物質を追加投入しても構わない。

【0049】

本発明の組成物Cは、重合体A4と光重合開始剤(B) (以下「開始剤B」という。)とを含むものである。

【0050】

開始剤Bとは、重合系中において活性エネルギー線の照射によって重合反応を開始させる作用を有する添加剤を意味する。本発明において、その種類は特に制限されない。

【0051】

開始剤Bとしては、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、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、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、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル等のアルキルフェノン系光重合開始剤；2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤；ビス(η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン系光重合開始剤；1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(0-ベンゾイルオキシム)]、エタノン, 1-[9-エーテル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(0-アセチルオキシム)等のオキシムエステル系光重合開始剤；フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル、オキシフェニル酢酸、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステル、オキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステル等の分子内水素引き抜き型光重合開始剤；等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0052】

組成物C中の開始剤Bの含有量は、重合体A4の構造、用途等によっても異なるが、重合体A4を100質量部とした場合に、0.1~15質量部の範囲内であることが好ましく、0.1~10質量部の範囲内であることがより好ましく、0.1~5質量部の範囲内であることがさらに好ましい。開始剤B含有量は多いほど光重合開始剤としての作用が十分に発揮される。一方、開始剤Bの含有量は少ないほど開始剤Bの残留量が少なくなるので、耐候性が向上する。

【0053】

組成物Cには、重合体A4以外の反応性二重結合を有する成分を含有してもよい。反応性二重結合を有する成分としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)、ω-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有(メタ)アクリレート類；メチル(メタ)アクリレート、エーテル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(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、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、i-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等の直鎖もしくは分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキ

10

20

30

40

50

シル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（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、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有するアルキル（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルーエーテル等のグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；フェノキシ（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO付加物（メタ）アクリレート、o-ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族環含有（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸アンモニウム、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム等の（メタ）アクリル酸塩類；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の環状エーテル含有（メタ）アクリレート；N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -シアノアクリレート、ジシアノビニリデン、フマロニトリル等のシアン化ビニル類；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、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・モノエタノールアミン塩、ジフェニル（（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、3-クロロ-2-アシッド・ホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のリン酸基含有単量体；上述の単量体M1；上述の単量体M2；1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（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、ポリ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、ネオペンチルグリコールアジペートジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、アリル化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチルロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ヘキサヒドロフタル酸ジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチルプロパンジ（メタ）アクリレート、アダマンチルジ（メタ）アクリレート及び9, 9-ビス[4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン等の2官能アクリレート；トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、3官能型ウレタン（メタ）アクリレート及びトリス（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート等の3官能アクリレート；ジグリセリントトラ（メタ）アクリレート及びペンタエリトリトールテトラ（メタ）アクリレート等の4官能アクリレート；プロピオン酸変性ジペンタエリトリトールペンタ（メタ）アクリレート等の5官能アクリレート；及びジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート及びウレタン（メタ）アクリレート（例えば、イソシアネート単量体及びトリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレートの反応物等の6官能アクリレート）；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルーエーテル等の多官能単量体；ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート等のアクリル系オ

10

20

30

40

50

リゴマー等；を挙げることができる。これらは、硬化物の用途等に応じて適宜選択することが可能である。

【0054】

組成物Cには、その用途に応じて紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収剤を配合することにより、紫外線を遮断し、本硬化物より下層側に存在する物質の酸化や変質の抑制、或いは有機物の分解による変色、退色及び脆化等の劣化を抑制することができる。紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、；サリチル酸エステル類、トリアジン系化合物、シアノアクリレート系化合物等の有機系紫外線吸収剤；酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系紫外線吸収剤；等を挙げることができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

10

【0055】

組成物Cには、粘着性付与剤、老化防止剤、酸化防止剤、着色剤、光安定剤、熱重合開始剤、重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、シランカップリング剤、フィラー、アミン系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤等を添加してもよい。アミン系架橋剤とは、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチルジアミン、ポリエチレンジイミン、ヘキサメチレンテトラアミン、ジエチレントリアミン、トリエチルテトラアミン、イソフォロンジアミン、アミノ樹脂、ポリアミド等が挙げられる。イソシアネート系架橋剤としては、例えば、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、1，3-キシリレンジイソシアネート、1，4-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート、イソホロ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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。エポキシ系架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエリスリトール、ジグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

20

30

【0056】

界面活性剤とは、例えば、アニオン性乳化剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等）、ポリオキシエチレン基を含むアニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤（ポリオキシエチレノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等）等が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を併せて用いることができる。これら界面活性剤は重合体A4の水媒体中での分散安定性を向上させることに有効である。

【0057】

組成物Cには、貯蔵安定性の向上を目的に、重合禁止剤を含んでもよい。重合禁止剤としては、例えば、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩等のニトロソ系重合禁止剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン等のキノン類、N，N'-ジフェニルピクリルヒドラジル（DP PH）、トリフェニルメチル等のラジカル捕獲剤、ベンゾトリアゾール系の酸化防止剤が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を併せて用いることができる。

40

【0058】

組成物Cの配合方法としては特に限定されないが、例えば、重合体A3の樹脂溶液中に各種配合物を加えて混合攪拌してから、アルカリ性物質と水を加えて重合体A3の酸基をアルカリ性物質で変性して重合体A4へと反応させる過程で、W/OからO/Wの状態へ転相させた後、含有する有機溶剤を脱溶剤するといった手法があげられる。組成物Cを配合する際は、均一な組成物とすることが好ましい。

50

【0059】

組成物Cは、インキ、塗料、コーティング材として各種の基材に適用できる。適用できる基材としては、例えばポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ABS樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂及びポリアリルジグリコールカーボネート樹脂等のプラスチック類；鉄板、ブリキ板、トタン板、アルミ板及び亜鉛板等の金属類、木材、紙等が挙げられる。組成物Cは、この他に接着剤、電子部品や半導体の封止剤、シール剤、ペースト剤、ポッティング剤としても使用できる。

【0060】

10

組成物Cを基材に塗布する方法は特に制限されず、例えば、スプレーコート、カーテンフローコート、ロールコート、ディッピングコート、スピンコート、バーコート、グラビアコート、スクリーンコート等の公知の方法が適用できる。

【0061】

組成物Cは、活性エネルギー線を照射することにより硬化させることができる。活性エネルギー線としては、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、紫外線及び可視光線が挙げられる。作業性及び硬化性の観点から紫外線が特に好ましい。紫外線を照射する光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンフラッシュランプ及びLEDランプ等が挙げられる。組成物Cは、活性エネルギー線照射時の雰囲気は空気であっても、窒素、アルゴン等の不活性ガスであっても硬化する。その中でも、実用性、経済性の点から空気雰囲気下で硬化させることが好ましい。

20

【0062】

組成物Cの硬化物について、その膜厚や成形厚、形状は特に限定されず、目的に応じて適宜調整すればよい。得られる硬化物の膜厚が0.001～10mmの範囲であることが好ましい。

【0063】

本発明は組成物Cの硬化物を有する物品であり、例えば、上記の基材に組成物Cからなるインキ、塗料及びコーティング材を塗布して硬化させた物品、並びに組成物Cからなる接着剤、電子部品や半導体の封止剤、シール剤、ペースト剤及びポッティング剤等の硬化物を含む物品等が挙げられる。

30

【実施例】

【0064】

以下、本発明について実施例及び比較例により説明する。なお、以下の実施例及び比較例における「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

【0065】

実施例及び比較例における評価方法は次の通りである。

〔重量平均分子量〕

重量平均分子量は、gel permeation chromatography (GPC) で測定した。カラムはポリスチレンゲルを使用し、移動相にTHF（テトラヒドロフラン）を用い、ポリスチレン標準物質からの換算値を用いた。

40

【0066】

〔光沢〕

組成物Cの硬化物が塗布された物品の60°光沢は、日本電色工業社の変角光沢計VG-7000を用いて測定した。光沢が88以上の良好な場合を「○」、88未満の不良な場合を「×」と評価した。

【0067】

本欄で使用する略記号の意味は次の通りである。

St：スチレン（三菱化学社製）

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート（三菱レイヨン社製、商品名「アクリエステルHOMA」）

50

AA：アクリル酸（三菱化学社製）

EHA：2-エチルヘキシルアクリレート（三菱化学社製）

IPDI：イソホロンジイソシアネート（住友バイエルウレタン社製、商品名「デスモジュールI」）

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業社製）

AMBN：2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル

Irg 754：BASF社製、商品名「イルガキュア754」

BHT：ジブチルヒドロキシルエン（住友化学社製、商品名「スミライザーBHT」）
【0068】

実施例及び比較例で使用する重合体A1、化合物A2及び反応性重合体A3は、次の方法で製造した。

10

【0069】

〔重合体A1の製造〕

冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた2リットルの四つ口フラスコに、メチルエチルケトン100部を仕込んだ。表1に示す混合物1を滴下ロートに仕込み、85～95℃に保持したフラスコ内に4時間かけて滴下し、さらに85～95℃で1時間重合反応を行った。引き続き、表1に示す混合物2を滴下ロートに仕込み、85～95℃に保持したフラスコ内に1.0時間かけて滴下した。そして、85～95℃で6時間重合反応を行い、3種の水酸基及び酸基を含有する重合体（A1-1）～（A1-3）を得た。得られた重合体A1の水酸基価、酸価、重量平均分子量を表1に示す。なお、水酸基価と酸価は次式に従って算出した。

20

$$\text{水酸基価} = \Sigma (w_k / f_k) \times 56.11 \times 1000 \quad [\text{mg KOH} / \text{g}]$$

wk：ポリマーを構成する水酸基含有モノマーの質量分率

fk：ポリマーを構成する水酸基含有モノマーの分子量

$$\text{酸価} = \Sigma (w_k / f_k) \times 56.11 \times 1000 \quad [\text{mg KOH} / \text{g}]$$

wk：ポリマーを構成する酸基含有モノマーの質量分率

fk：ポリマーを構成する酸基含有モノマーの分子量

【0070】

【表1】

30

表1

水酸基と酸基を含有する重合体(A1)		A1-1	A1-2	A1-3
混合物1 [質量部]	ビニル化合物(M1) St	25	25	0
	水酸基含有単量体(M2) HEMA	40	40	40
	酸基含有単量体(M3) AA	10	15	10
	その他単量体(M5) EHA	25	20	50
	重合開始剤 AMBN	2	2	2
混合物2 [質量部]	溶剤 MEK	15	15	15
	重合開始剤 AMBN	2	2	2
水酸基価 [mgKOH/g]		172	172	172
酸価 [mgKOH/g]		78	117	78
重量平均分子量(Mw)		32000	30000	34000

40

【0071】

〔化合物A2の製造〕

冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた2リットルの四つ口フラスコに、表2に示す混合物3を仕込み、フラスコ内温度を60℃へ昇温した。引き続き、同温度に保持したフラスコ内に表2に示す混合物4を2時間かけて滴下した。滴下終了後、フラスコ内温度を60℃で3時間保持し、イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物（A2-1）を得た。

【0072】

【表 2】

表2

イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物(A2)			A2-1
混合物3	イソシアネート化合物(a)	IPDI	100
[質量部]	重合禁止剤	BHT	0.077
混合物4	水酸基含有単量体(M4)	HEA	54.91
[質量部]	ウレタン化触媒	ジラウリン酸ジブチルスズ	0.077
イソシアネート量 [g/mol]			338

【0073】

10

[反応性重合体 A 3 の製造]

冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 0.5 リットルの四つ口フラスコに、表 3 に示す重合体 A 1 と化合物 A 2 を仕込んだ。尚、表 3 中の重合体 A 1 と化合物 A 2 の値は、溶剤分を除いた重合体成分もしくは化合物成分のみ、いわゆる固形分の量である。さらに、反応後の固形分が 30 % となるようにエチルアセテートを追加した後、フラスコ内温度を 70 °C へ昇温し、同温度にて反応を行った。イソシアネート価測定による反応率が 99 % 以上となった時点で反応を終了し、反応性重合体 (A 3-1) ~ (A 3-3) を得た。得られた反応性重合体 A 3 の酸価を表 3 に示す。

【0074】

【表 3】

20

表3

反応性重合体(A3)		A3-1	A3-2	A3-3
水酸基と酸基を含有する重合体(A1) *1	種類	A1-1	A1-2	A1-3
	使用量[質量部]	50	50	50
イソシアネート基及び重合性不飽和基を有する化合物(A2) *2	種類	A2-1	A2-1	A2-1
	使用量[質量部]	34.5	34.5	34.5
酸価 [mgKOH/g]		20	33	20

*1 溶剤分を除いた、重合体成分のみの値

*2 溶剤分を除いた、化合物成分のみの値

【0075】

[実施例 1-5、比較例 1]

30

1 L のビーカーに、上述の手法で作成した固形分 30 % の重合体 A 3 樹脂溶液を 333 g (溶剤分を除いた固形成分 100 g)、表 4 に示す酸基の変性割合に該当する水酸化ナトリウム、純水を 233 g、Irg 754 を 3 g 投入した。引き続き攪拌して、W/O から O/W の状態へ転相させた後、減圧下で溶剤を除去し、重合体 A 3 の酸基を水酸化ナトリウムで変成した重合体 A 4 を含む光硬化性水性組成物 C を作成した。

作成した光硬化性水性組成物 C を黒色 PP 板 (宇部樹脂加工製、LA880 201BA) 上に、硬化後の厚みが 30 μm となるように、バーコーターを用いて塗布し、直ぐに 60 °C の熱風乾燥機で 5 分間乾燥した。その後、高圧水銀灯を用いて照射強度 200 mW / cm^2 、積算光量 1000 mJ / cm^2 で紫外線を照射して光硬化性水性組成物 C を硬化させた。得られた PP 板の表面に組成物 C の硬化物を有する物品について測定した 60 ° 光沢の結果を表 4 に示す。

40

【0076】

【表 4】

表4

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
反応性重合体(A3) *1	種類	A3-1	A3-1	A3-2	A3-2	A3-2	A3-3
	使用量[質量部]	100	100	100	100	100	100
酸基のアルカリ塩での変性割合 [%]		100	50	100	60.6	30.3	100
光重合開始剤	Irg754	3	3	3	3	3	3
光沢 60°	光沢	90	90	90	91	91	85
	評価	○	○	○	○	○	×

*1 溶剤分を除いた、重合体成分のみの値

【 0 0 7 7 】

10

表 4 に示すように、実施例 1 ～ 5 の光硬化性水性組成物を硬化して得られた硬化物は、いずれも光沢に優れていた。これに対し、ビニル化合物 M 1 由来の繰り返し単位を含まない重合体 A 3 - 3 を含む光硬化性水性組成物を硬化して得られた硬化物は、十分な光沢が得られなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 8 F 299/06

Fターム(参考) 4J100 AB02R AJ02Q AL09P BA17H BA38H CA31 HA62 HB39 HC51 HE05
HE08 HE12 JA01 JA32 JA35 JA37 JA38 JA43
4J127 AA01 AA03 AA04 BB041 BB071 BB221 BC021 BC151 BD041 BD061
BE051 BE05X BE241 BE24X BE24Y BE341 BE34X BE511 BE51Y BF611
BF61Y BG051 BG05X BG101 BG10X BG161 BG16X BG171 BG17X BG271
BG27X BG27Y CA01 FA08 FA09