

明 細 書

発明の名称：爪用光硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、爪用光硬化性組成物に関するものであり、特には地爪用光硬化性組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 爪または人工爪用の光硬化性組成物、いわゆるジェルネイルは、施術後に一定期間経過すると塗膜が劣化するため、施術し直すに際して古い塗膜を除去する。その際にアセトンなどの溶剤で塗膜をふやけさせて剥がすことや特許文献1の様に温水でふやけさせて剥がすことが知られている。また、フィルム状のシールもジェルネイルとして使用することができることが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-161025号公報

発明の概要

[0004] しかしながら、溶剤や温水を使用する方法、すなわち硬化した塗膜を除去する際にアセトンなどの溶剤で塗膜をふやけさせて剥がす方法では、地爪のダメージや指の皮膚の炎症を伴う可能性があることに本発明者は着目した。特に、古い塗膜を1回で除去できない場合は、溶剤や温水の使用を複数回行わなければならない場合もあり、それにより、地爪のダメージや指の皮膚の炎症が助長される可能性もあることにも着目した。また、フィルム状のシールをジェルネイルとして使用すると、シールでは、地爪の表面の凹凸に追従できないため、地爪の形状に合わずに短時間で地爪から剥離してしまう問題があることを知得した。

[0005] そこで、爪に塗布され硬化されて塗膜となった硬化物を剥がす際に、塗膜が切れずに一体的に剥がせることで塗膜の除去を容易にし、日常生活では塗

膜が剥離せず耐久性に優れた、光硬化性組成物を提供することを課題とする。

[0006] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、地爪に塗布された後で硬化された硬化物を除去する際に、硬化物が切れずに一体的に剥がれる光硬化性組成物に関する手法を発見し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明の要旨を次に説明する。本発明の第一の実施態様は、以下の（Ａ）～（Ｄ）を含む爪用光硬化性組成物である：

（Ａ）成分：重量平均分子量が２５０００～１０００００である、１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー

（Ｂ）成分：分子中にエーテル基を２つ以上と（メタ）アクリロイル基を１つのみとを有するモノマー

（Ｃ）成分（（Ａ）成分を除く）：（ｃ－１）成分および／または（ｃ－２）成分のモノマー

（ｃ－１）成分：１分子中に４つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する鎖状のモノマー

（ｃ－２）成分：１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基とイソシアヌレート環とを有するモノマー

（Ｄ）成分：光開始剤。

[0008] 本発明の第二の実施態様は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｂ）成分を８０～１５０質量部含む第一の実施態様に記載の爪用光硬化性組成物である。

[0009] 本発明の第三の実施態様は、１分子中に（メタ）アクリロイル基を１つのみと水酸基を１つのみとを有するモノマー（（Ｂ）成分を除く）をさらに含む第一の実施態様に記載の爪用光硬化性組成物である。

[0010] 本発明の第四の実施態様は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｃ）成分を０．０１～１０質量部含む第一の実施態様に記載の爪用光硬化性組成物である。

[0011] 本発明の第五の実施態様は、紫外線吸収剤をさらに含む第一の実施態様に

記載の爪用光硬化性組成物である。

- [0012] 本発明の第六の実施態様は、前記紫外線吸収剤が、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体である第五の実施態様に記載の爪用光硬化性組成物である。
- [0013] 本発明の第七の実施態様は、第一の実施態様に記載の爪用光硬化性組成物を硬化させた塗膜のデュロメータ硬さが25℃雰囲気下でE10～E50である爪用光硬化性組成物である。
- [0014] 本発明の第八の実施態様は、第一から第七の実施態様のいずれかに記載の爪用光硬化性組成物を含むベースコート剤である。
- [0015] 本発明の第九の実施態様は、第一から第七の実施態様のいずれかに記載の爪用光硬化性組成物を地爪に塗布して光硬化してなる硬化物を、溶剤および温水のいずれも使用せずに、切れずに一体的に地爪から剥がすことを含む剥離方法である。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。また、本明細書において、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20℃以上25℃以下）／相対湿度40％RH以上50％RH以下の条件で行う。また、「Aおよび／またはB」は、A、Bの各々および一つ以上のすべての組み合わせを含み、具体的には、AおよびBの少なくとも一方を意味し、A、BならびにAとBとの組み合わせを意味する。なお、本明細書において、「X～Y」は、その前後に記載される数値（XおよびY）を下限値および上限値として含む意味で使用し、「X以上Y以下」を意味する。「X～Y」が複数記載されている場合、例えば、「X1～Y1、あるいは、X2～Y2」と記載されている場合、各数値を上限とする開示、各数値を下限とする開示、および、それらの上限・下限の組み合わせは全て開示されている（つまり、補正の適法な根拠となる）。具体的には、X1以上との補正、Y2以下との補正、X1以下との補正、Y2以上との補正、X1～X2との補正、X1～Y2との補正等は全て適法とみなされなければならない。

[0017] 本発明の一態様では、以下の（Ａ）～（Ｄ）を含む爪用光硬化性組成物：

（Ａ）成分：重量平均分子量が２５０００～１０００００である１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー、（Ｂ）成分：分子中にエーテル基を２つ以上と（メタ）アクリロイル基を１つのみとを有するモノマー、（Ｃ）成分（（Ａ）成分を除く）：（ $c-1$ ）成分および／または（ $c-2$ ）成分のモノマー、（ $c-1$ ）成分：１分子中に４つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する鎖状のモノマー、（ $c-2$ ）成分：１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基とイソシアヌレート環とを有するモノマー、（Ｄ）成分：光開始剤、が提供される。これにより、地爪に塗布され硬化された硬化物を剥がす際に、塗膜が切れずに一体的に剥がすことができるため、塗膜の除去を容易にし、かつ、短時間で地爪から塗膜が剥離せず耐久性が高い、光硬化性組成物を提供することができる。

[0018] 本発明の詳細を次に説明する。本発明で使用する（Ａ）成分は、重量平均分子量が２５０００～１０００００であり、１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマーである。（Ａ）成分は２５℃雰囲気下で液状であることが好ましく、本発明の下記（Ｂ）成分や（Ｃ）成分との相溶性が良好であれば使用することができる。

[0019] １分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマーとは、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートとによりウレタン結合を形成して、未反応のイソシアネート基に対して、分子内に水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物や（メタ）アクリル酸を付加させる合成などが知られている。また、合成の際に、後記モノマー（すなわち、ウレタン変性オリゴマー構造を含まない（メタ）アクリレート化合物を意味する。２官能以上のモノマーでもよいが、通常、１官能モノマーである。）中で合成しても良い。（Ａ）成分の具体例としては、根上工業株式会社製 MB-111などが挙げられるが、これに限定されるものではない。一実施形態では、（Ａ）成分１分子中の（メタ）アクリロイル基は、１０を超えてもよいが、好ましくは、６つ以下、４つ以下、あ

るいは、3つ以下である。

[0020] 一実施形態では、上記（A）成分中の1つ以上の（メタ）アクリロイル基が、それぞれ（メタ）アクリロイルオキシ基の一部として含まれているが、好ましくは上記（A）成分中に含まれる（メタ）アクリロイル基のすべてが、それぞれ（メタ）アクリロイルオキシ基の一部として含まれている。

[0021] （A）成分の重量平均分子量は25000～100000である。一実施形態では、（A）成分の重量平均分子量は、30000以上、40000以上、50000以上、55000以上、あるいは、60000以上である。一実施形態では、（A）成分の重量平均分子量は、90000以下、80000以下、75000以下、あるいは、70000以下である。（A）成分の添加により、硬化物に強靱性が発現して剥離性が達成される。一方、官能基数（特に、（メタ）アクリロイル基の数）にかかわらず、後記モノマーは分子量が400以下が好ましく、このような分子量を有するモノマーを添加することで、組成物を低粘度化させて、より施術を容易にする。ここで、重量平均分子量とはゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を指す。

[0022] また、上記（A）成分としてのウレタン変性オリゴマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、2種以上が併用される場合、（A）成分の含有量は、合計量を指す。

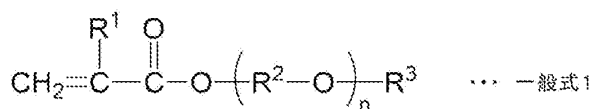
[0023] 本発明で 사용할 ことができる（B）成分は、分子中にエーテル基（すなわちエーテル構造、本明細書では「エーテル基」と記載する）が2つ以上と（メタ）アクリロイル基を1つのみ有するモノマーである。（B）成分の分子量は、150～1000であることが好ましく、より好ましくは150～800であり、よりさらに好ましくは150～400である。さらに、剥離性を向上させるためには、（B）成分を単独で硬化して得られる化合物のガラス転移温度が、10℃以下、5℃以下、-30℃以下、-40℃以下、または、-50℃以下であることが好ましい。また、（B）成分を単独で硬化して得られる化合物のガラス転移温度が、-100℃以上、-90℃以上、

または、 -80°C 以上であることが好ましい。

- [0024] ここで、本明細書において、ガラス転移温度は例えば以下のようにして測定することができる。光開始剤を前記単量体に溶解して、積算光量 $30\text{ kJ}/\text{m}^2$ の紫外線を照射して板状、円柱状または点状の硬化物を作成し、それぞれ動的粘弾性測定装置 (DMA)、熱機械分析 (TMA)、示差走査熱量分析 (DSC) にて -100°C から 200°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温してガラス転移温度を確認することができる。
- [0025] 一実施形態では、上記 (B) 成分中の (メタ) アクリロイル基は、(メタ) アクリロイルオキシ基の一部として含まれている。
- [0026] また、(B) 成分としては一般式 1 で示される化合物であり、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は 2 価のアルキレン基を示し、 R^3 は 1 価のアルキル基を示し、エーテル基の数である n は整数を示すことが好ましい。さらに好ましくは、 R^2 は炭素数が 1～3 のアルキレン基であり、 R^3 は炭素数が 1～3 のアルキル基であり、 n は 2～10 または n は 2～3 である。一実施形態では、 R^2 は、炭素数が 1～3 または 2～3 のアルキレン基である。一実施形態では、 R^3 は、置換されていてもよい、炭素数 1～20、炭素数 1～15、炭素数 1～12、炭素数 1～10、炭素数 1～8、炭素数 1～6、炭素数 1～4、炭素数 1～3、または、炭素数 1～2 のアルキル基；あるいは、置換されていてもよい、炭素数 6～20、炭素数 6～16、炭素数 6～12、または、炭素数 6～8 のアリール基であり、この際、置換とは、水素原子が、ハロゲン原子；炭素数 1～20、炭素数 1～15、炭素数 1～12、炭素数 1～10、炭素数 1～8、炭素数 1～6、炭素数 1～4、炭素数 1～3、または、炭素数 1～2 のアルキル基；炭素数 1～20、炭素数 1～15、炭素数 1～12、炭素数 1～10、炭素数 1～8、炭素数 1～6、または、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 6～20、炭素数 6～16、炭素数 6～12、炭素数 6～10、または、炭素数 6～8 のアリール基；あるいはこれらの組み合わせで置換されていることを指す。一実施形態では、 n は 2 以上、3 以上、4 以上、5 以上、あるいは、6 以上である。一実施形態では

、nは9以下、8以下、7以下、6以下、5以下、4以下、あるいは、3以下である。(B)成分は25℃雰囲気下で液状である。

[0027] [化1]



[0028] (B)成分の具体例としては、エチルカルビトールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、単独でも複数を組み合わせて使用しても良い。なお、2種以上が併用される場合、(B)成分の含有量は、合計量を指す。

[0029] (B)成分は、(A)成分100質量部に対して、80～150質量部含むことが好ましい。80質量部以上である場合、塗膜を剥離する際に塗膜が毀損することなく一体的に剥離することができ、150質量部以下である場合、耐久性を維持することができる。一実施形態では、(B)成分は、(A)成分100質量部に対して、85質量部以上、90質量部以上、95質量部以上、100質量部以上、110質量部以上、あるいは、120質量部以上含む。一実施形態では、(B)成分は、140質量部以下、130質量部以下、120質量部以下、110質量部以下、あるいは、100質量部以下含む。

[0030] (B)成分以外で分子中に(メタ)アクリロイル基を1つのみ有するモノマーとして、その他の1官能(メタ)アクリレートモノマーまたは(メタ)アクリルアミドモノマーを(B)成分と共に使用することができる。また、単独または複数種類を組み合わせて使用することもできる。なお、2種以上が併用される場合、(B)成分以外で分子中に(メタ)アクリロイル基を1

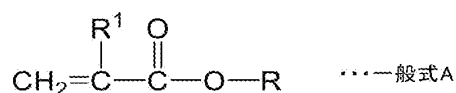
つのみ有するモノマーの含有量は、合計量を指す。

[0031] 一実施形態では、上記（Ｂ）成分以外で分子中に（メタ）アクリロイル基を１つのみ有するモノマー中の（メタ）アクリロイル基は、（メタ）アクリロイルオキシ基の一部として含まれている。

[0032] その他の１官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、ラウリル（メタ）アクリレート、メトキシエチルアクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。地爪に対する密着性の観点から、１分子中に（メタ）アクリロイル基を１つのみと水酸基を１つのみとを有するモノマーを使用することが好ましく、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートまたは２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートを使用することが特に好ましい。

[0033] 一実施形態によれば、（Ｂ）成分以外で分子中に（メタ）アクリロイル基を１つのみ有するモノマーは以下の一般式Ａによって示される化合物である。

[0034] [化2]



[0035] ここで、R¹は水素原子またはメチル基を示す。一実施形態では、Rは、炭素数１～２０、炭素数３～１８、あるいは、炭素数５～１４のアルキル基；

炭素数3～20、炭素数5～18、あるいは、炭素数6～14の脂環式炭化水素基であってもよい。ここで、脂環式炭化水素基は、単環または多環であってもよく、脂肪族炭化水素基を含んでいてもよい。一実施形態では、Rは、シクロヘキシル基、イソボルニル基、アダマンチル基、ラウリル基、あるいは、ステアリル基であってもよい。

[0036] 一実施形態では、Rは、エーテル基を1つのみ含む基であってもよい。一実施形態では、Rは、 $-(CH_2)_m-O-R'$ で表される基であり、この際、mは1～3、好ましくは2～3であり、R'は炭素数1～10、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、もしくは炭素数1～2のアルキル基；または、炭素数1～10、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、もしくは炭素数1～2のアルキル基に置換されていてもよい、炭素数6～20、炭素数6～14、炭素数6～12、もしくは炭素数6～10のアリール基であってもよい。一実施形態では、Rは、メトキシエチル基、メトキシプロピル基；エトキシエチル基、エトキシプロピル基；または、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基であってもよい。

[0037] 一実施形態では、Rは、ヒドロキシ基を含んでいてもよい。一実施形態では、Rは、炭素数1～10、炭素数1～6、炭素数1～4、あるいは、炭素数1～3のヒドロキシアルキル基であってもよい。一実施形態では、Rは、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基であってもよい。

[0038] (メタ)アクリルアミドモノマーの具体例としては、ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジエチル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明においては(メタ)アクリルアミドモノマーの具体例としては、KJケミカル株式会社製のDMAA、ACMO、DEAAなどが知られているが、これらに限定されるものではない。

[0039] 本発明で 사용할 ことができる (C) 成分は、(A) 成分以外の、(c-

1) 成分である1分子中に4つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する鎖状のモノマーおよび/または(c-2)成分である1分子中に2つ以上の(メタ)アクリロイル基とイソシアヌレート環とを有するモノマーである。明確に原因は判明していないが、(C)成分を添加することで爪に傷を残したり、剥離の際に地爪に硬化物を残す様なことを低減させる。(C)成分は25℃雰囲気下で液状である。なお、2種以上が併用される場合、(C)成分の含有量は、合計量を指す。

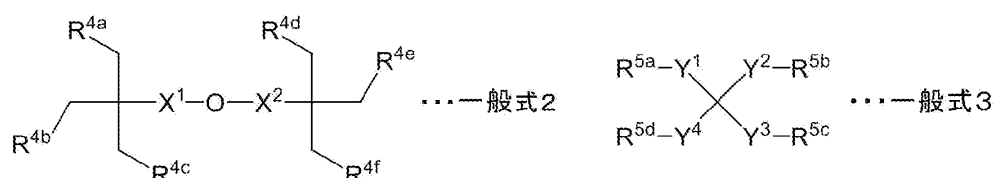
[0040] (c-1)成分の具体例としては、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。鎖状とは、炭化水素鎖、アルキレンオキサイド鎖、またはエーテル鎖などを指し、(c-1)成分は環状構造を有さず鎖状構造のみを有する。一実施形態では、(c-1)成分1分子中の(メタ)アクリロイル基は、5つ以上あるいは6つ以上である。一実施形態では、(c-1)成分1分子中の(メタ)アクリロイル基は、10個以下、8つ以下、6つ以下、あるいは、5つ以下である。一実施形態では、(c-1)成分の分子量は、350以上、400以上、450以上、あるいは、500以上である。一実施形態では、(c-1)成分の分子量は、1000以下、800以下、600以下、500以下、あるいは、400以下である。

[0041] 一実施形態では、上記(c-1)成分中の1つ以上の(メタ)アクリロイル基が、それぞれ(メタ)アクリロイルオキシ基の一部として含まれているが、好ましくは上記(c-1)成分中に含まれる(メタ)アクリロイル基のすべてが、それぞれ(メタ)アクリロイルオキシ基の一部として含まれている。

[0042] 一実施形態では、(c-1)成分は、下記一般式2または一般式3で表される化合物である。一実施形態では、一般式2中の $R^{4a} \sim R^{4f}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、炭素数1~20、炭素数1~

15、炭素数1～12、炭素数1～10、炭素数1～8、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアルキル基、水酸基、または（メタ）アクリロイルオキシ基であり、かつ、 $R^{4a} \sim R^{4f}$ のうち少なくとも4つは（メタ）アクリロイルオキシ基であり、一般式2中の X^1 および X^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～3または炭素数1～2のアルキレン基である。一実施形態では、一般式3中の $R^{5a} \sim R^{5d}$ は、（メタ）アクリロイルオキシ基であり、一般式3中の $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアルキレン基である。

[0043] [化3]



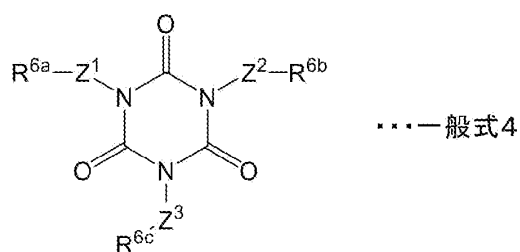
[0044] (c-2) 成分の具体例としては、イソシアヌル酸EO変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（メタ）アクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、組み合わせて使用しても良い。

(c-2) 成分は環状構造としてイソシアヌレート環を含み、鎖状構造を含んでもよい。ここでEOとはエチレンオキシドの意味である。一実施形態では、(c-2) 成分1分子中の（メタ）アクリロイル基は、3つ以上あるいは4つ以上である。一実施形態では、(c-2) 成分1分子中の（メタ）アクリロイル基は、6つ以下、4つ以下、あるいは、3つ以下である。一実施形態では、(c-2) 成分の分子量は、350以上、あるいは、400以上である。一実施形態では、(c-2) 成分の分子量は、1000以下、800以下、600以下、500以下、あるいは、400以下である。

[0045] 一実施形態では、上記(c-2) 成分中の1つ以上の（メタ）アクリロイル基が、それぞれ（メタ）アクリロイルオキシ基の一部として含まれているが、好ましくは上記(c-2) 成分中に含まれる（メタ）アクリロイル基のすべてが、それぞれ（メタ）アクリロイルオキシ基の一部として含まれている。

[0046] 一実施形態では、(c-2)成分は、下記一般式4で表される化合物である。一実施形態では、一般式4中の $R^{6a} \sim R^{6c}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい、炭素数1～20、炭素数1～15、炭素数1～12、炭素数1～10、炭素数1～8、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアルキル基、水酸基、またはアクリロイルオキシ基であり、かつ、 $R^{6a} \sim R^{6c}$ のうち少なくとも2つはアクリロイルオキシ基である。一実施形態では、 $Z^1 \sim Z^3$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアルキレン基である。

[0047] [化4]



[0048] (C)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.01～10質量部含むことが好ましい。(C)成分の添加が0.01質量部以上であると、地爪に対して爪に傷を残したり、剥離の際に地爪に硬化物を残す様なことを低減させ、10質量部以下であると、硬化時の発熱を抑制することができる。一実施形態では、(C)成分は、(A)成分100質量部に対して、0.02質量部以上、0.05質量部以上、0.1質量部、0.2質量部、0.5質量部、1.0質量部以上、1.5質量部以上、あるいは、2.0質量部以上含む。一実施形態では、(C)成分は、(A)成分100質量部に対して、9質量部以下、6質量部以下、4質量部以下、3質量部以下、あるいは、2.5質量部以下含む。

[0049] また、(B)成分、(C)成分、その他の1官能(メタ)アクリレートの合計が、(A)成分100質量部に対して、160～260質量部含むことが好ましく、これにより剥離性と耐久性を両立することができる。一実施形態では、(B)成分、(C)成分、その他の1官能(メタ)アクリレートは

合計で、(A)成分100質量部に対して、180質量部以上、200質量部以上、220質量部以上、あるいは、230質量部以上含む。一実施形態では、(B)成分、(C)成分、その他の1官能(メタ)アクリレートは合計で、(A)成分100質量部に対して、250質量部以下、240質量部以下、235質量部以下、230質量部以下、あるいは、225質量部以下含む。

[0050] 本発明で 사용할 ことができる (D) 成分としては、光開始剤 (すなわち、光重合開始剤、本明細書では、「光開始剤」と記載する) である。(D) 成分としては、可視光線、紫外線、X線、電子線等のエネルギー線によりラジカル種を発生するラジカル系光開始剤であれば限定はない。

[0051] 本明細書において、可視光型光開始剤とは、可視光領域で光吸収が最も強い光開始剤で、主にリン原子を含むアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を示す。ここで可視光とは J I S Z 8 1 2 0 : 2 0 0 1 にて定義される。具体的には2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイドやビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。非可視光型光開始剤の具体例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルピニル)フェニル]プロパノンオリゴマー等のアセトフェノン類; ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類; ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3, 3', 4

、4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2，4，6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N，N-ジメチル-N-[2-（1-オキソ-2-プロペニルオキシ）エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、（4-ベンゾイルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、2，4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-（3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ）-3，4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、複数の（D）成分を組み合わせで使用することもできる。一実施形態では、（D）成分は可視光型光開始剤と非可視光型光開始剤との組み合わせを含む。なお、2種以上が併用される場合、（D）成分の含有量は、合計量を指す。

[0052] （A）成分100質量部に対して、（D）成分を1～25質量部添加し、好ましくは5～25質量部であり、より好ましくは10～25質量部である。（D）成分が1質量部以上の場合は光硬化性を維持することができる。一方、（D）成分が25質量部以下の場合は保存時に増粘すること無く保存安定性を維持することができる。また、可視光型光開始剤を（D）成分全体に対して30～70質量%含む事が好ましく、硬化物が黄変しにくい。より好ましくは、可視光型光開始剤を（D）成分全体に対して35～60質量%含む、さらにより好ましくは可視光型光開始剤を（D）成分全体に対して40～50質量%含む。

[0053] 一実施形態では、（A）成分は、爪用光硬化性組成物全体に対して、25質量%以上、26質量%以上、27質量%以上、28質量%以上、あるいは、29質量%以上含む。一実施形態では、（A）成分は、爪用光硬化性組成物全体に対して、55質量%以下、50質量%以下、45質量%以下、40質量%以下、38質量%以下、35質量%以下、あるいは、30質量%以下含む。

- [0054] 一実施形態では、(A)成分、(B)成分、(C)成分、および(D)成分の合計は、爪用光硬化性組成物全体に対して、50～100質量%、60～90質量%、あるいは、65～80質量%含む。
- [0055] 一実施形態では、(A)成分、(B)成分、(C)成分、その他の1官能(メタ)アクリレート、および(D)成分の合計は、爪用光硬化性組成物全体に対して、90～100質量%、95～99.9質量%、97～99.8質量%、あるいは、99.0～99.7質量%含む。
- [0056] 本発明には、本発明の特性を損なわない範囲において、カップリング剤、無機充填剤や有機充填剤、ポリチオール化合物、紫外線吸収剤、顔料、染料などの着色剤、酸化防止剤、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤等の添加剤を適量配合しても良い。これらの添加により樹脂強度、接着強さ、作業性、保存安定性等に優れた組成物またはその硬化物が得られる。
- [0057] 一実施形態では、添加剤の合計は、(A)成分100質量部に対して、0.1～1.5質量部、0.5～1.0質量部、1～8質量部、1.5～5質量部、あるいは、1.7～3質量部含む。
- [0058] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲においてカップリング剤を添加することができる。カップリング剤は、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基と加水分解性シラン基とを併せ持つシラン系カップリング剤やフェニル基と加水分解性シリル基とを有するポリオルガノシロキサン、および／またはエポキシ基と加水分解性シリル基とを有するポリオルガノシロキサンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。シラン系カップリング剤の具体例としては、アリルトリメトキシシラン、ビニ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-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられるがこれらに限定されない。
- [0059] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲において無機充填剤や有機充

充填剤などの充填剤を適宜添加することができる。充填剤を添加することで、粘性・チクソ性だけでなく硬化性、強靱性を調整することができる。無機充填剤としては、アルミナ、シリカ、アモルファスシリカなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。一方、有機充填剤としては、スチレンフィラー、ゴムフィラー、コアシェルアクリルフィラーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的な製品として、シリカとしては株式会社龍森製のFUSELEX E-1、アドマファイン株式会社製のAO-802などが、アモルファスシリカとしては日本アエロジルジャパン株式会社製のアエロジルシリーズとして200（無処理）、R972（ジメチルジクロロシラン処理）、R976（ジメチルジクロロシラン処理）、RY200（ジメチルシリコーン処理）、RX200（ヘキサメチルジシラザン処理）、R800（オクチルシラン処理）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0060] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲においてポリチオール化合物を添加することができる。チオール化合物は、チオール基を2個以上有していれば、特に限定はされず、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。チオール化合物の具体例として、脂肪族ポリチオール化合物、芳香族ポリチオール化合物、スルフィド結合を有するポリチオール化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0061] チオール基を2つ有する脂肪族ポリチオール化合物としては、1, 2-エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、1, 10-デカンジチオール、1, 12-ドデカンジチオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジチオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジチオール、2-メチル-1, 8-オクタンジチオール、1, 4-シクロヘキサンジチオール、1, 4-ビス（メルカプトメチル）シクロヘキサン、1, 1-シクロヘキサンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、ビ

シクロ [2, 2, 1] ヘプター *exo-cis*-2, 3-ジチオール、1, 1-ビス (メルカプトメチル) シクロヘキサン、ビス (2-メルカプトエチル) エーテル、エチレングリコールビス (2-メルカプトアセテート)、及びエチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0062] チオール基を3つ有する脂肪族ポリチオール化合物としては、1, 1, 1-トリス (メルカプトメチル) エタン、2-エチル-2-メルカプトメチル-1, 3-プロパンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、トリメチロールプロパントリス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、及びトリス [(メルカプトプロピオニルオキシ) -エチル] イソシアヌレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0063] チオール基を4つ以上有する脂肪族ポリチオール化合物としては、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート)、及びジペンタエリスリトールヘキサ-3-メルカプトプロピオネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0064] 芳香族ポリチオール化合物としては、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2-ビス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2-ビス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス (

メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチル)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2, 2'-メルカプトビフェニル、4, 4'-チオビス-ベンゼンチオール、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン

ン、1, 2, 4-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼン、及び1, 2, 4, 5-テトラキス(2-メルカプトエチルチオ)ベンゼンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0065] スルフィド結合を有するポリチオール化合物としては、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパンチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、ビス(2-メルカプトエチル)ジスルフィド、3, 4-チオフエンジチオール、1, 2-ビス(2-メルカプトエチル)チオ-3-メルカプトプロパン、及びビス-(2-メルカプトエチルチオ-3-メルカプトプロパン)スルフィドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

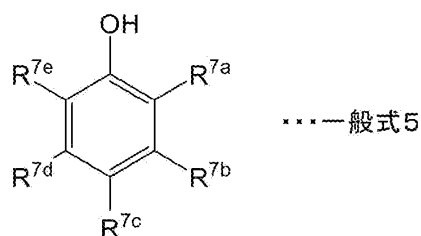
[0066] また、ポリチオール化合物は、1級チオール基(例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$)または2級チオール基(例えば、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{SH}$)を分子内に複数有するものが好ましい。保存安定性に与える影響がことなり、保存安定性の安定化を考慮すると2級チオール基を有することが好ましい。

[0067] 2級チオール基を有するポリチオール化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチ

ロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。商品としては、ＳＣ有機化学株式会社製のＰＥＭＰなどが、昭和電工株式会社製のカレンズＭＴ（商標登録）シリーズのＰＥ１、ＢＤ１、ＮＲ１などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

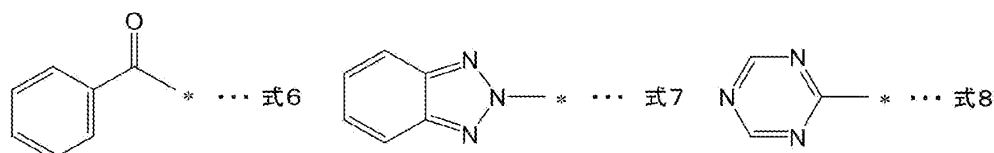
[0068] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲において紫外線吸収剤を添加することができる。紫外線吸収剤を添加することで光硬化時の発熱を抑制することができる。特に好ましくは、以下のような、分子内にフェノール基を１つ有する一般式５のフェノール化合物である。ここで、一般式５中の $R^{7a} \sim R^{7e}$ の中で１つのみが、フェノールの芳香環と共役する有機基であり、上記共役する有機基が導入されていない $R^{7a} \sim R^{7e}$ はそれぞれ独立して、水素原子または鎖状の有機基であり、鎖状の有機基とは芳香環や脂環構造を含まない基を指す。特に好ましい紫外線吸収剤はヒドロキシベンゾフェノン誘導体である。一実施形態において、鎖状の有機基は、炭素数１～２０、２～１５、または、３～１０のアルコキシ基であり得る。

[0069] [化５]



[0070] 前記のフェノールの芳香環と共役する有機基が、式６の基、式７の基、もしくは式８の基、または式６～式８のいずれかの基において、式中の芳香環に１つまたは複数の置換基が導入された基、であることが好ましい。

[0071] [化６]



- [0072] 式6～式8中、*は一般式5の化合物（構造）との結合地点である。
- [0073] 紫外線吸収剤の具体例としては、オクタベンゾンが挙げられるが、これに限定されるものではない。
- [0074] 本発明では、本発明の特性を損なわない範囲においてレベリング剤を添加しても良い。施術時の塗布のし易さを考慮すると、特にシロキサン系化合物やシリコーン樹脂を含むものが好ましく、変性ポリオルガノシロキサンを含むものがより好ましい。具体的にはポリエーテル変性ポリオルガノシロキサン、アミン変性ポリオルガノシロキサン、ポリジメチルシロキサン、シロキサン変性コポリマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。レベリング剤の具体例としては、楠本化成株式会社製のDISPARLON（登録商標）LSシリーズとしてLS-430、LS-460、LS-480などが、信越化学工業株式会社製のKPシリーズとしてKP-112、KP-323、KP-326、KP-361などが、巴工業株式会社製のTEGO（登録商標）Guideシリーズとして100、110、410、440、482が、TEGO（登録商標）Phobeシリーズとして1000、1300、1505、6600などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0075] 本明細書において「置換」とは、水素原子が、他の原子または置換基で置換されていることを指す。上記原子または置換基としては、特段の定義がない限り、ハロゲン原子；炭素数1～20、炭素数1～15、炭素数1～12、炭素数1～10、炭素数1～8、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアルキル基；炭素数1～20、炭素数1～15、炭素数1～12、炭素数1～10、炭素数1～8、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアルコキシ基；炭素数1～20、炭素数1～15、炭素数1～12、炭素数1～10、炭素数1～8、炭素数1～6、炭素数1～4、炭素数1～3、または、炭素数1～2のアシルオキシ基；炭素数6～20、炭素数6～16、炭素数6～12、炭素数6～10、または、炭素数6～8のアリール基；あるいはこれらの組み合わせ

せが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0076] 本明細書において、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、あるいは、イコシル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0077] 本明細書において、炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、あるいは、ドデシルオキシ基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0078] 本明細書において、脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、あるいは、イソボルニル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0079] 本明細書において「アリール基」とは、環状の置換基の全ての元素がp-軌道を有しており、このp-軌道が共役を形成している置換基を意味し、単環または縮合多環（すなわち、炭素原子の隣接した対を共有する環）官能基を含む。炭素数1～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、あるいは、ビフェニル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0080] 本発明の爪用光硬化性組成物の調製方法は特に制限されず、従来公知の方法が適宜採用されうる。例えば、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分、および任意で添加される成分について、それぞれ所定量を秤量し、順序は問わず逐次または同時に攪拌釜に添加した後、プラネタリーミキサー等の混合手段を使用して、好ましくは真空脱泡しながら混合する。好まし

くは、添加する順番は（D）成分を最後とする。（D）成分の添加を最後とすることで、望まない段階においての光重合反応の進行を防ぐことができる。このとき、製造条件は特に制限されないが、遮光条件下で行うことが好ましい。混合温度は、10～50℃の温度とすると好ましく、また、混合時間は、0.1～5時間が好ましい。

[0081] 本発明に係る爪用光硬化性組成物は、25℃雰囲気下で液状であり、施術に適した塗りやすさを考慮すると粘度が5～35 Pa・s、6～30 Pa・S、あるいは、10～20 Pa・Sであることが好ましい。

[0082] 本発明の一実施形態の爪用光硬化性組成物の好適な使用方法について説明を行う。本発明の一実施形態において、爪用光硬化性組成物を爪（爪）（特に人間の爪）または人工爪に適用する前（つまり施術を行う前）に、爪の表面をファイル（やすり）等でサンディングを実施後、エタノール、アセトンなどを主成分とする溶剤（爪専用溶剤が好適である）で埃、油分、水分などを取り除く。続いて、本発明の実施形態の爪用光硬化性組成物を筆や刷毛などで硬化前の状態の厚さが100～300 μmとなるように爪に塗布する。この際の硬化前の状態の厚さは、例えば、高性能非接触膜厚計によって測定することができる。その後、光硬化を行って硬化物（硬化された塗膜）とする。硬化する際の照射装置としては、市販されているUVランプやLEDランプを使用する。照射時間としては、15秒～120秒であることがよく、指への影響を考慮すると、好ましくは20～70秒である。

[0083] 本発明の一実施形態において、硬化したジェルネイルは、爪または人工爪に接触しているベースコート（ジェルベース；下地）と、必要に応じて、カラーコートおよび／またはトップコートとを含みうる積層体である。本発明の一実施形態の爪用光硬化性組成物は、特に、ベースコートを形成するために使用することが好ましい。つまり、一実施形態では、本発明の態様の爪用光硬化性組成物を含むベースコート剤も提供される。かかる実施形態によれば、ベースコートを剥がすときに溶剤や温水を使用せずに一枚の塗膜として切れずに爪から剥がすことができるので、ベースコートを剥がすだけで積層

体全体が剥がれ、施術し直すことが容易にできる。

[0084] 本発明の一実施形態の爪用光硬化性組成物を地爪に塗布して光硬化してなる硬化物を、溶剤および温水のいずれも使用せずに、地爪から剥がすことができる。つまり、一実施形態では、本発明の態様の爪用光硬化性組成物を地爪に塗布して光硬化してなる硬化物を、溶剤および温水のいずれも使用せずに、地爪から剥がすことを含む、剥離方法を提供する。本発明の一実施形態において、温水の温度は、例えば35～47℃、39～45℃、あるいは、40～42℃である。

[0085] 本発明に係る爪用光硬化性組成物を光硬化させてなる塗膜は、一枚の塗膜として切れずに、地爪から剥がすためには、E型デュロメータ硬度測定による測定で硬度がE10～E50であることが好ましく、E20～E40であることが特に好ましい。

[0086] 本発明の実施形態を詳細に説明したが、これは説明的かつ例示的なものであって限定的ではなく、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲によって解釈されるべきであることは明らかである。

[0087] 本発明は、下記態様および形態を包含する。

1. 以下の(A)～(D)を含む爪用光硬化性組成物：

(A) 成分：重量平均分子量が25000～100000である1分子中に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー

(B) 成分：分子中にエーテル基が2つ以上と(メタ)アクリロイル基を1つのみとを有するモノマー

(C) 成分((A)成分を除く)：(c-1)成分および/または(c-2)成分のモノマー

(c-1) 成分：1分子中に4つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する鎖状のモノマー

(c-2) 成分：1分子中に2つ以上の(メタ)アクリロイル基とイソシアヌレート環とを有するモノマー

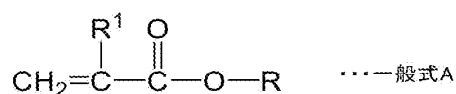
(D) 成分：光開始剤；

2. 前記 (A) 成分 100 質量部に対して、前記 (B) 成分を 80～150 質量部含む、1. に記載の爪用光硬化性組成物；

3. 1 分子中に (メタ) アクリロイル基を 1 つのみと水酸基を 1 つのみとを有するモノマー ((B) 成分を除く) をさらに含む、1. または 2. に記載の爪用光硬化性組成物；

4. 以下の一般式 A：

[0088] [化7]



[0089] 式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、R は炭素数 6～14 の脂環式炭化水素基である、によって示される化合物をさらに含む、1.～3. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物；

5. 前記 (D) 成分は、可視光型光開始剤と非可視光型光開始剤との組み合わせを含む、1.～4. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物；

6. 前記 (A) 成分の重量平均分子量は、50000～100000 である、1.～5. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物；

7. 前記 (A) 成分 100 質量部に対して、前記 (C) 成分を 0.01～10 質量部含む、1.～6. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物；

8. 紫外線吸収剤をさらに含む、1.～7. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物；

9. 前記紫外線吸収剤が、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体である、8. に記載の爪用光硬化性組成物；

10. 1.～9. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物を硬化させる塗膜のデュロメータ硬さが、25℃雰囲気下で E10～E50 である、爪用光硬化性組成物；

11. 1.～10. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物を含む、ベースコート剤；

12. 1.～10. のいずれか 1 つに記載の爪用光硬化性組成物を地爪に塗

布して光硬化してなる硬化物を、溶剤および温水のいずれも使用せずに、地爪から剥がすことを含む、剥離方法。

実施例

[0090] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0091] [実施例 1～9、比較例 1～9]

光硬化性組成物を調製するために下記成分を準備した。(以下、光硬化性組成物を単に組成物とも呼ぶ。)

(A) 成分：重量平均分子量が 25000～100000 である 1 分子中に 2 つ以上の (メタ) アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー

・重量平均分子量が 65000 のアクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー (イソボルニルアクリレートで 40 質量%希釈) (MB-111 根上工業株式会社製)

(A') 成分：(A) 成分以外のウレタン変性オリゴマー

・重量平均分子量が 23000 のアクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー (イソボルニルアクリレートで 40 質量%希釈) (MB-146 根上工業株式会社製)

・重量平均分子量が 6000 のアクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー (エクセロール RUA-075 亜細亜工業株式会社製)

・重量平均分子量が 11000 のアクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー (NKオリゴ UA-1138P 新中村化学工業株式会社製)

(B) 成分：分子中にエーテル基が 2 つ以上と (メタ) アクリロイル基を 1 つのみとを有するモノマー

・エチルカルビトールアクリレート (分子量：188) (ガラス転移温度：-67℃) (ビスコート #190 大阪有機化学工業株式会社製)

・メトキシポリエチレングリコールアクリレート (分子量：470) (ガラス転移温度：不明) (MPE400A 大阪有機化学工業株式会社製)

その他の 1 官能モノマー：(B) 成分以外の 1 官能 (メタ) アクリレート

モノマー

・ 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（ガラス転移温度：-7℃）（HPMA 株式会社日本触媒製）

・ フェノキシエチルアクリレート（ガラス転移温度：2℃）（ビスコート #192 大阪有機化学工業株式会社製）

・ イソボルニルアクリレート（ガラス転移温度：97℃）（IBXA 大阪有機化学工業株式会社製）

・ ラウリルアクリレート（ガラス転移温度：-23℃）（L-A 大阪有機化学工業株式会社製）

・ メトキシエチルアクリレート（分子量：130）（ガラス転移温度：-50℃）（2-MTA 大阪有機化学工業株式会社製）

（C）成分：（c-1）成分および／または（c-2）成分のモノマー
（c-1）成分：1分子中に4つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する鎖状のモノマー

・ ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA ダイセル・オルネクス株式会社製）

（c-2）成分：1分子中に2つ以上の（メタ）アクリロイル基とイソシアヌレート環とを有するモノマー

・ カプロラクトン変性トリス-（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート（NKエステルA9300-1CL 新中村化学工業株式会社製）

・ イソシアヌル酸EO変性ジ及びトリアクリレート（ジアクリレート：35質量%）（M-313 東亜合成株式会社製）

（C'）成分：（C）成分以外のモノマー

・ トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ライトアクリレート DCP-A 共栄社化学株式会社製）

・ トリメチロールプロパントリアクリレート（A-TMPT 新中村化学工業株式会社製）

（D）成分：光開始剤

- ・ 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（非可視光型光開始剤）
（Suncure 84 Chemark 社製）
- ・ 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（可視光型光開始剤）（LUCIRIN TPO BASF 社製）
- その他成分
- ・ オクタベンゾン（試薬）
- ・ ポリエーテル変性シリコン（LS-480 楠本化成株式会社製）。

[0092] 〔光硬化性組成物の調製〕

組成物は（A）成分、（B）成分、および／またはその他の1官能（メタ）アクリレートモノマー、（C）成分（または（C'）成分）、ならびにその他成分を攪拌釜に秤量した後、遮光条件下で室温において、30分間真空脱泡しながらプラネタリーミキサーにより攪拌を行った。次に、（D）成分を秤量して攪拌釜に添加して、遮光条件下で室温において、30分間攪拌を行った。詳細な調製量は表1（表1-1～表1-3）に従い、数値は全て質量部で表記する。（B）成分、その他の1官能（メタ）アクリレートモノマーおよび（C）成分（または（C'）成分）の合計も表1に示す。また、組成物の粘度についても以下の方法で測定し、表1に示す。

[0093] 〔粘度測定〕

0.5 ml の組成物を採取して、測定用カップに吐出する。以下の条件で、EHD型粘度計（東機産業株式会社製）にて粘度測定を行った。その結果を「粘度（Pa・s）」とする。施術を考慮すると、粘度は5～35 Pa・s が好ましい。

[0094] コーンローター：3°×R14

回転速度：100 rpm

測定時間：3分

測定温度：25℃（恒温槽により温度制御する）

[0095]

[表1-1]

成分	原料	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6
(A)成分	MB-111(オリゴマー成分)	100	100	100	100	100	100
	MB-146(オリゴマー成分)						
	RUA-075						
	UA-1138P						
(B)成分	#190	123	123	123	123	123	107
	MPE400A						
その他の 1 官能 モノマー	L-A						
	HPMA	32	32	32	32	32	32
	#192						16
	2-MTA						
	IBXA						
	IBXA((A)成分由来)	68	68	68	68	68	68
(c-1)成分	DPHA	2.3	2.3				2.3
(c-2)成分	9300-1CL			2.3		6.5	
	M-313				2.3		
(C')成分	DCPA						
	TMPT						
(D)成分	84	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
	TPO	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
その他 成分	オキシベンゾン 12	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	LS-480	0.2					0.2
合計		344.5	344.3	344.3	344.3	348.5	344.5
(B)成分、その他の 1 官能モノマーおよび(C)成分 (または(C')成分)の合計		225	225	225	225	229	225
粘度		12.3	12.3	12.4	12.4	10.8	13.8

[0096]

[表1-2]

成分	原料	実施 例 7	実施 例 8	実施 例 9	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
(A)成分	MB-111(オリゴマー成分)	100	100	100	100	100	100
	MB-146(オリゴマー成分)						
	RUA-075						
	UA-1138P						
(B)成分	#190	97		90		90	123
	MPE400A		123				
その他の 1 官能 モノマー	L-A				133		
	HPMA	32	32	32		32	32
	#192	26				32	
	2-MTA			32			
	IBXA				33		
	IBXA((A)成分由来)	68	68	68	67	68	68
(c-1)成分	DPHA	2.3	2.3	2.3			
(c-2)成分	9300-1CL						
	M-313						
(C')成分	DCPA						
	TMPT						
(D)成分	184	9.7	9.7	9.7	10.0	9.7	9.7
	TPO	8.1	8.1	8.1	8.3	8.1	8.1
その他 成分	オキシベンゾン 12	1.6	1.6	1.6		1.6	1.6
	LS-480	0.2	0.2	0.2			
合計		344.5	344.5	344.5	351.6	342.0	342.0
(B)成分、その他の 1 官能モノマーおよび(C)成分 (または(C')成分)の合計		225	225	225	233	223	223
粘度		14.1	30.7	10.9	6.7	14.5	12.1

[0097]

[表1-3]

成分	原料	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
(A)成分	MB-111(オリゴマー成分)	100	100				100
	MB-146(オリゴマー成分)			100			
	RUA-075				100		
	UA-1138P					100	
(B)成分	#190	123	123	64	29	29	
	MPE400A						
その他の 1 官能 モノマー	L-A						
	HPMA	32	32	26	14	14	32
	#192						
	2-MTA						123
	IBXA						
	IBXA((A)成分由来)	68	68	67			68
(c-1)成分	DPHA						2.3
(c-2)成分	9300-1CL						
	M-313						
(C')成分	DCPA		2.3				
	TMPT	2.3					
(D)成分	184	9.7	9.7	7.7	4.3	4.3	9.7
	TPO	8.1	8.1	6.4	3.6	3.6	8.1
その他 成分	オキシベンゾン 12	1.6	1.6		0.7	0.7	1.6
	LS-480						0.2
合計		344.3	344.3	270.5	151.5	151.5	344.5
(B)成分、その他の 1 官能モノマーおよび(C)成分 (または(C')成分)の合計		225	225	156	43	43	225
粘度		12.3	12.2	10.4	9.5	10.2	7.8

[0098] 実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 9 に対して、デュロメータ硬度測定を行った。

その結果を表 2 にまとめる。

[0099] [デュロメータ硬度測定]

10 mm の厚みで、測定面が平滑な四角形に成形した組成物の硬化物を作製する。硬度の測定は、JIS K 6253-3:2012 に基づき、硬度計はショア E 型硬度計を用いて、以下の測定条件において行った。25℃ 雰囲気下で硬化物を測定台に置き、デュロメータの加圧基準面を試料表面に水平に保ちながら、衝撃を伴うことなく速やかに測定面に 1 kgf の力で押しつけ、加圧基準面と試料を密着させる。操作が完了したら原則として、3 秒以内に指針の最大指示値を「硬度（単位無し）」として読み取る。塗膜が切れずに一体的に剥がれるためには、硬度が E10 ～ E50 であることが好ましく、E20 ～ E40 がさらに好ましい。

[0100] 実施例 1 ～ 9、比較例 1 ～ 9 に対して、被験者の手の指 10 本に対して以下の手順で施術した後、3 時間放置し、その後、剥離性確認、剥離後の地爪状態確認を実施した。その結果を表 2 にまとめる。

[0101] 手順 1：エタノールを主成分とする爪専用溶剤で地爪の埃、油分、水分などを取り除く

手順 2：刷毛で硬化前の状態で厚さ 100 ～ 300 μm の塗膜を地爪に形成する

手順 3：ネイル用 LED ランプ（定格電圧：240 V 50 – 60 Hz、消費電力：30 W、波長：365 ～ 410 nm）にて 30 秒照射して組成物を硬化させる。

[0102] [剥離性確認]

塗膜の端部から地爪と塗膜との界面をカッターの刃で引っかけて爪から引きはがし、下記の評価基準に従って目視で確認して「剥離性」とする。

[0103] 評価基準

○：施術した手の指 10 本の爪の全てにおいて塗膜が切れずに一体的に剥がれる

×：塗膜が途中で切れるものがある。

[0104] [剥離後の地爪状態確認]

剥離性確認に従い塗膜を剥離させた後、剥離させた部分における地爪の状態を下記の評価基準に従い確認して「地爪状態」とする。

[0105] 評価基準

○：施術した手の指 10 本の爪の全てにおいて地爪に傷が無く、かつ、硬化物の残渣が無い

×：地爪に傷が有るか、または、硬化物の残渣が有るものがある

[0106]

[表2]

試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
硬度	E30	E30	E30	E30	E30	E30
剥離性	○	○	○	○	○	○
地爪状態	○	○	○	○	○	○

試験項目	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬度	E31	E30	E32	E32	E31	E28
剥離性	○	○	○	○	○	×
地爪状態	○	○	○	×	×	○

試験項目	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
硬度	E28	E28	E34	E32	E32	E34
剥離性	×	×	×	×	○	×
地爪状態	○	○	○	×	×	×

[0107] 実施例と比較例では硬度がE 20～E 50の範囲に入っているにもかかわらず、実施例1～9において剥離性および地爪状態が共に「○」であり、塗膜が切れずに地爪からきれいに剥がれていることが分かる。原因は不明であるが、(A)成分に対して(B)成分と(C)成分を組み合わせることで、当該特性が発現したものと考えられる。一方、(B)成分および(C)成分を含まない比較例1、(C)成分を含まない比較例2～8、(B)成分の代わりに、(B)成分よりも分子量が低い2-MTAを使用した比較例9では、硬度がE 10～E 50に入っているにもかかわらず、剥離性または地爪状態が「×」である。

[0108] 実施例1、2について耐久性試験を実施した。実施例1、2それぞれを使って、被験者の手の指10本に対して以下の手順で施術した。

[0109] 手順1：エタノールを主成分とする爪専用溶剤で地爪の埃、油分、水分などを取り除く

手順2：刷毛で硬化前の状態で厚さ100～300 μ mの塗膜を地爪に形成する

手順3：ネイル用LEDランプ（定格電圧：240V 50～60Hz、

消費電力：30W、波長：365～410nm）にて30秒照射して組成物を硬化させる

手順4：トップを厚さ100～300μmの塗膜を形成し、ネイル用LEDランプ（定格電圧：240V 50～60Hz、消費電力：30W、波長：365～410nm）にて30秒照射して組成物を硬化させる。

[0110] 施術が終了後、被験者には30日間通常生活を送って貰い、以下の評価基準に従い目視で「耐久性」を確認したところ、実施例1、2のいずれも「○」であった。

[0111] 評価基準

○：硬化塗膜に全く欠損や剥離が無い

×：硬化塗膜に少しでも欠損や剥離が有る。

[0112] 実施例1と2においては、剥離性および地爪状態が共に「○」であり、さらに、耐久性についても「○」である。一見、剥離性があると耐久性が低下すると思われるが、本発明においては両方の特性を同時に発現している。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明に係る爪用光硬化性組成物を使用する事で、硬化した塗膜を除去する際にエタノールやアセトンなどの溶剤で塗膜をふやけさせて剥がすために生じる地爪のダメージや指の皮膚の炎症を抑制することができると共に、本発明に係る爪用光硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の耐久性が良好であることから、ベースコート剤として広く使用することができる。

[0114] 本出願は、2022年4月1日出願された日本特許出願番号第2022-062050号に基づいており、その開示内容は、その全体が参照により本明細書に組みこまれる。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の（Ａ）～（Ｄ）を含む爪用光硬化性組成物：
- （Ａ）成分：重量平均分子量が２５０００～１０００００である１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン変性オリゴマー
- （Ｂ）成分：分子中にエーテル基を２つ以上と（メタ）アクリロイル基を１つのみとを有するモノマー
- （Ｃ）成分（（Ａ）成分を除く）：（ｃ－１）成分および／または（ｃ－２）成分のモノマー
- （ｃ－１）成分：１分子中に４つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する鎖状のモノマー
- （ｃ－２）成分：１分子中に２つ以上の（メタ）アクリロイル基とイソシアヌレート環とを有するモノマー
- （Ｄ）成分：光開始剤。
- [請求項2] 前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｂ）成分を８０～１５０質量部含む請求項１に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項3] １分子中に（メタ）アクリロイル基を１つのみと水酸基を１つのみとを有するモノマー（（Ｂ）成分を除く）をさらに含む請求項１に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項4] 以下の一般式Ａ：
- [化1]
- $$\text{CH}_2=\overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R} \quad \cdots\text{一般式A}$$
- 式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R は炭素数６～１４の脂環式炭化水素基である、によって示される化合物をさらに含む、請求項１または３に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項5] 前記（Ｄ）成分は、可視光型光開始剤と非可視光型光開始剤との組み合わせを含む、請求項１または３に記載の爪用光硬化性組成物。

- [請求項6] 前記（A）成分の重量平均分子量は、50000～100000である、請求項1または3に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項7] 前記（A）成分100質量部に対して、前記（C）成分を0.01～10質量部含む請求項1に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項8] 紫外線吸収剤をさらに含む請求項1に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項9] 前記紫外線吸収剤が、ヒドロキシベンゾフェノン誘導体である請求項8に記載の爪用光硬化性組成物。
- [請求項10] 請求項1に記載の爪用光硬化性組成物を硬化させてなる塗膜のデュロメータ硬さが25℃雰囲気下でE10～E50である爪用光硬化性組成物。
- [請求項11] 請求項1に記載の爪用光硬化性組成物を含むベースコート剤。
- [請求項12] 請求項1に記載の爪用光硬化性組成物を地爪に塗布して光硬化してなる硬化物を、溶剤および温水のいずれも使用せずに、地爪から剥がすことを含む、剥離方法。