

明 細 書

発明の名称：光硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性組成物に関するものであり、特に、爪または人工爪に使用することができる光硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 光硬化性組成物を人間の爪に直接または間接的に使用するいわゆるジェルネイルの分野では、光硬化性組成物を塗布して光照射で硬化させる。特開2019-119676号公報には、ベースコートに係る発明が記載されており、特に密着性の向上に関する効果が記載され、特定のシラン系カップリング剤を添加することを特徴としている。しかしながら、シラン系カップリング剤は被着体との界面に局在しないとシラン系カップリング剤としての機能を果たさず、また、加水分解性シリル基が反応しないと密着性に寄与しない。そのため、人の爪の表面状態による影響や、(メタ)アクリロイル基を有する化合物から構成される組成物によってもシラン系カップリング剤が効果を発揮するか否かの影響を受ける。また、接着分野で知られるアンカー効果を狙って、ジェルネイルの施術ではサンディングにより地爪の表面をやすり等で荒らして密着性を向上させる施術が知られている。しかしながら、地爪を傷つけるためできればサンディングを行わないこと(ノンサンディング)が望まれる。ベースコートの役割として密着性があることは当然として、その耐久性を有する必要があり、ベースコートが剥がれると積層されたカラーコートやトップコートも同時に剥がれてしまう。

発明の概要

[0003] 従来は、ジェルネイルのベースコートにおいて、サンディングの施術の有無に関わらず耐久性を向上させることが困難であった。

[0004] したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、耐久性を向上させる手段、特にジェルネイルのベースコートにおいて、サンディング

の施術の有無に関わらず耐久性を向上させる手段を提供することを目的とする。

[0005] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、光硬化性組成物、特に爪または人工爪用光硬化性組成物である本発明を完成するに至った。

[0006] 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）～（Ｃ）成分含み、（Ａ）成分の分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格、および、ポリエーテル骨格を含む光硬化性組成物である。

（Ａ）成分：ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー

（Ｂ）成分：分子内に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー

（Ｃ）成分：光開始剤

[0007] 本発明の第二の実施形態は、前記（Ａ）成分がウレタン変性メタクリレートオリゴマーである第一の実施態様に記載の光硬化性組成物である。

[0008] 本発明の第三の実施形態は、組成物全体に対して前記（Ａ）成分を２５～８０質量％含む第一または第二の実施態様に記載の光硬化性組成物である。

[0009] 本発明の第四の実施形態は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｂ）成分を１０～６０質量部含む第一から第三のいずれかの実施態様に記載の光硬化性組成物である。

[0010] 本発明の第五の実施形態は、さらに、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーを含む第一から第四のいずれかの実施態様に記載の爪または人工爪用光硬化性組成物である。

[0011] 本発明の第六の実施形態は、前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーを５～３０質量部含む第五の実施態様に記載の光硬化性組成物である。

[0012] 本発明の第七の実施形態は、前記（Ａ）成分はポリエーテル骨格がポリテトラメチレングリコールであるウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーである第一から第六のいずれかの実施態様に記載の光硬化性組成物である。

- [0013] 本発明の第八の実施形態は、さらに、アクリルアミド化合物および／またはイソボルニルメタクリレートを含む第一から第七のいずれかの実施態様に記載の爪または人工爪用光硬化性組成物である。
- [0014] 本発明の第九の実施形態は、第一から第八のいずれかの実施態様に記載の光硬化性組成物を含む爪または人工爪用光硬化性組成物である。
- [0015] 本発明の第十の実施形態は、第九の実施態様に記載の爪または人工爪用光硬化性組成物を含むベースコート剤である。
- [0016] 本発明の第十一の実施形態は、第一から第八のいずれかの実施態様に記載の光硬化性組成物を光照射により硬化させた塗膜である。

発明を実施するための形態

- [0017] 本発明では、以下の（Ａ）～（Ｃ）成分含む光硬化性組成物が提供される：
- （Ａ）成分：分子骨格にビスフェノール骨格または水添ビスフェノール骨格と、ポリエーテル骨格と、を含む、ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー
- （Ｂ）成分：分子内に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー
- （Ｃ）成分：光開始剤。
- [0018] 上記光硬化性組成物であれば、耐久性を向上させることが可能となる。特に、上記光硬化性組成物であれば、ジェルネイルのベースコートにおいて、サンディングの施術の有無に関わらず耐久性（特にノンサンディング時の耐久性）を向上させることが可能となる。
- [0019] 本発明の詳細を次に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されず、特許請求の範囲内で種々改変することができる。また、本明細書に記載される実施の形態は、任意に組み合わせることにより、他の実施の形態とすることができる。
- [0020] 本明細書の全体にわたり、単数形の表現は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むと理解されるべきである。したがって、単数形の冠詞（例えば、英語の場合は「a」、「an」、「the」等）は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むと理解されるべきである。

い限り、その複数形概念をも含むと理解されるべきである。また、本明細書において使用される用語は、特に言及しない限り、当該分野で通常用いられる意味で用いられると理解されるべきである。したがって、他に定義されない限り、本明細書中で使用される全ての専門用語および科学技術用語は、本発明の属する分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、本明細書（定義を含む）が優先する。

[0021] 本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、XおよびYを含み、「X以上Y以下」を意味する。本明細書において、「Aおよび／またはB」は、AおよびBの少なくとも一方を意味し、AおよびBの両方、または、AもしくはBのいずれか一方を包含する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～60％RHの条件で測定する。

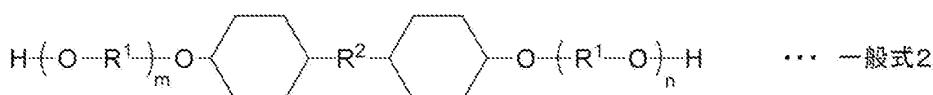
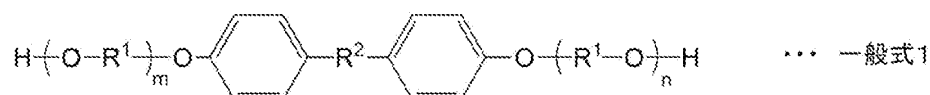
[0022] 本発明で 사용할 ことができる（A）成分としては、分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格、および、ポリエーテル骨格を含むウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーである（（A）成分は、分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格、および、ポリエーテル骨格を含むウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーを含む）。ここで、水添（水素添加）とは不飽和結合を水素で還元して飽和結合にすることである。ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとは、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレートオリゴマーである。このようなウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーの合成方法としては、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、残留するイソシアネート基に分子内に水酸基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物や（メタ）アクリル酸を付加させる合成などが知られている。明確な理由は分らないが、（A）成分を使用することで、本発明の光硬化性組成物をジェルネイルのベースコートに使用する場合、サンディングの有無に関わらず密着性を維持することができる。また、（A）成分を使用することで、本発明の光硬化性組成物をジェルネイルのベースコートに使用する場合、サンディン

グの有無に関わらず耐久性を向上させることができる。

- [0023] (A) 成分は、下記の (A-1) ~ (A-4) 成分から合成されたウレタン変性 (メタ) アクリレートオリゴマーである。耐久性を考慮すると、(A) 成分はウレタン変性メタクリレートオリゴマーであることが好ましい。(A) 成分の重量平均分子量が 1000~50000 であることが好ましく、1000~45000 であることがより好ましく、1000~20000 であることがさらに好ましく、3000~15000 であることが最も好ましい。ここで、重量平均分子量は、標準物質としてポリスチレンを用いたゲルろ過クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography; GPC) などで測定された値を指す。また、1 分子内に (メタ) アクリロイル基を 1~4 個含むことが好ましく、2~4 個含むことがより好ましく、2 個であることが最も好ましい。以下、アクリロイル基とメタクリロイル基を合わせて (メタ) アクリロイル基とも呼び、(メタ) アクリロイル基を含む化合物をアクリレートとメタクリレートを合わせて (メタ) アクリレートとも呼ぶ。ここで、オリゴマーと後述のモノマーの違いは重量平均分子量 (または分子量) が 1000 で分けることができ、オリゴマーの重量平均分子量 (または分子量) は 1000 以上である。
- [0024] (A-1) 成分は下記の一般式 1 のビスフェノール骨格または下記の一般式 2 の水添ビスフェノール骨格を有するポリオールである。一般式 1 または一般式 2 において、 R^1 と R^2 は、それぞれ独立して、炭素数が 1 以上の 2 価アルキレン基であり、 n と m は、それぞれ独立して、0 以上の整数である。耐久性を考慮すると、一般式 1 または一般式 2 において、 R^1 は、炭素数が 1~5 の 2 価アルキレン基であることが好ましい。具体的には、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-CH_2CH_2-$)、メチルメチレン基 ($-CH_2(CH_3)-$)、トリメチレン基 ($-CH_2CH_2CH_2-$)、2-メチルエチレン基 ($-CH_2-CH(CH_3)-$)、プロピレン基 ($-C(CH_3)_2-$)、テトラメチレン基 ($-CH_2CH_2CH_2CH_2-$)、1-メチルトリメチレン基 ($-CH(CH_3)CH_2CH_2-$)、2-メチルトリメチレン基 ($-CH$

$_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)、1, 1-ジメチルジメチレン基 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$)、1, 2-ジメチルジメチレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$)、ペンタメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) などが挙げられる。 R^2 は炭素数が1~3の2価アルキレン基であることが好ましい。具体的には、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$)、エチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、メチルメチレン基 ($-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-$)、トリメチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)、2-メチルエチレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)、プロピレン基 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) などが挙げられる。これらのうち、 R^2 はプロピレン基 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$) であることが好ましい。 n と m は0~5の整数であることが好ましく、0であることがより好ましい。すなわち、(A-1)成分は、ビスフェノールA骨格を有するポリオールまたは水添ビスフェノールA骨格を有するポリオールを含むことが好ましく、ビスフェノールA骨格を有するポリオールまたは水添ビスフェノールA骨格を有するポリオールであることが好ましい。なお、下記一般式1または下記一般式2において、 R^1 および R^2 は、同じであってもまたは相互に異なるものであってもよい。同様に、 n および m は、同じであってもまたは相互に異なるものであってもよい。また、 m が2以上である〔 $(-\text{O}-\text{R}^1-)_m$ を構成する $(-\text{O}-\text{R}^1-)$ が複数存在する〕場合には、各 $(-\text{O}-\text{R}^1-)$ は、同じであってもまたは相互に異なるものであってもよい。同様に、 n が2以上である〔 $(-\text{O}-\text{R}^1-)_n$ を構成する $(-\text{O}-\text{R}^1-)$ が複数存在する〕場合には、各 $(-\text{O}-\text{R}^1-)$ は、同じであってもまたは相互に異なるものであってもよい。

[0025] [化1]



[0026] (A-2)成分はポリエーテル骨格を有するポリオールである。ただし、

(A-1) 成分は除く。(A-2) 成分は分子内に水酸基を2以上有するポリエーテルポリオールであれば使用することができる。アルキレンオキシド基は炭素数が1以上の2価アルキレン基が含まれておれば良く、具体的にはメチレンオキシド基($-\text{CH}_2-\text{O}-$)、エチレンオキシド基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$)、プロピレンオキシド基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$)、イソプロピレンオキシド基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{O}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)、ブチレンオキシド基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$)などが使用でき、これらに限定されるものではない。また、2価アルキレン基は構造的に直鎖や枝分かかれしていても良い。耐久性を考慮すると、ポリエーテルポリオールであることが好ましく、1級ヒドロキシ基を両末端に持った線状のポリエーテルグリコールがより好ましく、外部環境の変化に追従する様な可撓性を発現させるためにポリテトラメチレングリコールであることが最も好ましい。すなわち、本発明の一実施形態では、(A) 成分は、ポリエーテル骨格がポリテトラメチレングリコールであるウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーである。また、(A-1) 成分と(A-2) 成分は混合して使用することが好ましく、成分の重量比は9:1~1:9で混合できる。

[0027] (A-3) 成分はポリイソシアネート化合物である。分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を指す。耐久性を考慮すると分子内に2個のイソシアネートを有する化合物である。具体的には芳香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートなどがある。芳香族ポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート(トルエンジイソシアネート)、2,6-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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-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などが挙げられる。脂環式ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1

， 3－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、 1， 4－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、 ノルボルナンジイソシアネート、 ビシクロヘプタントリイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、 1， 3， 6－ヘキサメチレントリイソシアネート、 1， 6， 11－ウンデカトリイソシアネートなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。耐久性の観点から、（A－3）成分はイソホロンジイソシアネートまたはトルエンジイソシアネートが最も好ましい。

[0028] （A－4）成分は分子内に水酸基を含む（メタ）アクリレートである。1分子中に1個以上の水酸基を含有する（メタ）アクリレートを使用することができる。例えば、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレングリコール、プロピレングリコール、1， 3－プロパンジオール、1， 3－ブタンジオール、1， 4－ブタンジオール、ポリエチレングリコールなどの二価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの三価のアルコールのモノ（メタ）アクリレートまたはジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。耐久性の観点から、（A－4）成分は2－ヒドロキシエチルメタクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレートであることが最も好ましい。

[0029] （A）成分の合成方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を使用することができる。最初に、ウレタンプレポリマーの合成を述べると、例えば、分子内に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物として前記（A－1）成分と前記（A－2）成分の混合物に対して、分子内に2個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として前記（A－3）成分を反応させる合成や、（A－1）成分または（A－2）成分の何れか一方にイソシアネート化合物を付加させて、残りの成分（ポリオール化合物）を加えて段階的に付加させても良い。ここで、ポリオール化合物：イソシアネート化

化合物のモル比は、好ましくは3 : 1 ~ 1 : 3で、更に好ましくは2 : 1 ~ 1 : 2の割合である。合成に際しては、希釈剤中で反応させてウレタンプレポリマーを得ることもできる。次いで、更に、得られたウレタンプレポリマー中に残存するイソシアネート基と、これと反応するのに十分な量の少なくとも分子中に1個以上の水酸基を含有する(メタ)アクリレートとを反応させて、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーを合成することができる。合成時に用いる触媒としては、例えば、オレイン酸鉛、テトラブチルスズ、三塩化アンチモン、トリフェニルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、テトラ-n-ブチル-1, 3-ジアセチルオキシジスタノキサン、トリエチルアミン、1, 4-ジアザ[2, 2, 2]ピシクロオクタン、N-エチルモルホリンなどを挙げることができる。中でも活性が高く、透明性に優れる硬化物が得られることから、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、オクテン酸亜鉛が好ましく用いられる。これらの触媒を、反応物の総量100質量部に対して0.0001~10質量部の割合で用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常10~100℃、特に30~90℃であるのが好ましい。(A)成分は合成を開始する前の段階で、メチルエチルケトン、メトキシフェノールなどの溶剤や後記の(メタ)アクリレートモノマーなどを希釈剤として使用しても良い。ただし、溶剤については、揮発させることで(A)成分として使用される。

[0030] (A)成分としては、外部環境の変化に追従する様な可撓性を発現させるために、(A)成分の分子骨格に含まれるポリエーテル骨格がポリテトラメチレングリコールであることが好ましい。また、組成物全体に対する添加量が少なくても硬度が高くなることから、(A)成分が、分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格およびポリエーテル骨格を含むウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーであることが好ましい。より好ましくは、(A)成分が、分子骨格にビスフェノールA骨格およびポリテ

トラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマー、ならびに分子骨格に水添ビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーの少なくとも一方を含む。特に好ましくは、(A)成分が、分子骨格に水添ビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーである、または分子骨格にビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーと、分子骨格に水添ビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーとの混合物である。当該形態であると、耐久性、特にジェルネイルのベースコートのノンサンディング時の密着性・耐久性を向上させることができる。ここで、(A)成分が分子骨格にビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーと、分子骨格に水添ビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーとの混合物である際の、これらの混合比は、分子骨格に水添ビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーが、分子骨格にビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーより多いことが好ましい。当該形態であると、密着性・耐久性、特にジェルネイルのベースコートのノンサンディング時の密着性・耐久性を向上させることができる。具体的には、分子骨格に水添ビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマーが、分子骨格にビスフェノールA骨格およびポリテトラメチレングリコール骨格を含むウレタン変性メタクリレートオリゴマー 100質量部に対して、好ましくは110質量以上300質量部以下であり、より好ましくは120質量以上270質量部以下である。

[0031] さらに、組成物全体に対する(A)成分の添加量は、密着性・耐久性の観点から25～80質量%である(組成物全体に対して(A)成分を25～8

0質量%含む)ことが好ましい。特にジェルネイルのベースコートの手塗り時の密着性・耐久性が向上するため、組成物全体に対して前記(A)成分が30~80質量%含むことがより好ましく、30~60質量%含むことがより好ましい。特にノンサンディング時の密着性・耐久性が向上するため、組成物全体に対して前記(A)成分が50~80質量%含むことがより好ましく、50~60質量%含むことが最も好ましい。

[0032] 本発明では(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを含んでいても良い。ポリオールとしては、前記(A-1)成分または前記(A-2)成分、その他に分子内に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物が挙げられ、主に1種類のポリオールが使用される。具体的にはポリエステルポリオール、カプロラクトンジオール、ポリイソプレンポリオール、水添ポリイソプレンポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ひまし油ポリオール、ポリカーボネートジオール、ビスフェノールジオールなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。ポリオールに対して前記(A-3)成分、前記(A-4)成分を用いて合成される。(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーの好ましい例としては、分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格を含むが、ポリエーテル骨格を含まないウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマー、分子骨格にポリエーテル骨格を含むが、ビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格を含まないウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマー、分子骨格にポリエステル骨格を含むウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマー、分子骨格にポリカーボネート骨格を含むウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーがある。これらは単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。

[0033] (A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーは、1分子当たりの(メタ)アクリロイル基が2~5個含み、かつ、重量平均分子量は、1000~20000であることが好ましい。

- [0034] (A) 成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーの具体例としては、根上工業株式会社製のアートレジンシリーズ UN-6303、KY-11、KY-103、UN-9000PEP、UN-6303、UN-904などが、共栄社化学株式会社製のAH-600、AT-600、UA-306H、UF-8001Gなどが、三菱ケミカル株式会社製の紫光シリーズとしてUV-3200B、UV-3300B、UV-3500BA、UV-3520TL、UV-3200B、UV-3000B、UV-6640Bなど挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0035] 耐久性を向上させる観点から、本発明に係る光硬化性組成物は、(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを含まない、または(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを、(A)成分100質量部に対して、120質量部以下(下限：0質量部超)の割合で含むことが好ましく、30質量部を超え110質量部未満の割合で含むことがより好ましい。本発明に係る光硬化性組成物は、(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーを含まないことが特に好ましい。
- [0036] 本発明で使用することができる(B)成分としては、分子内に水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーであり、1分子中に1個以上の水酸基および(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。ただし、(A)成分、(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーは除く。(B)成分の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート((メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル)、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコールなどの二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレートまたはジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で使用し

てもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。耐久性を向上させる観点で、(B)成分は、分子内に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーを含むことが好ましく、分子内に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレートモノマーであることがより好ましい。好ましいのは、(B)成分は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートおよび2-ヒドロキシ-1, 3-ジ(メタ)アクリロキシプロパンから少なくとも1種類選択される(B)成分であることが好ましく、(B)成分は、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートおよび2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパンの少なくとも一方を含むことがより好ましく、(B)成分は、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートである、または2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパンとの組み合わせであることが特に好ましい。

[0037] 密着性を向上させる観点から、本発明に係る光硬化性組成物は、(A)成分100質量部に対して、前記(B)成分を10～60質量部含むことが好ましく、(A)成分100質量部に対して、前記(B)成分を15～50質量部含むことがより好ましい。

[0038] 本発明では(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーを含んでいても良い。本発明で 사용할 ことができる(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーとしては、1分子当たり(メタ)アクリロイル基または(メタ)アクリルアミド基を1つ以上有する化合物を指す。ただし、(A)成分、(A)成分以外のウレタン変性(メタ)アクリレートオリゴマーおよび(B)成分を除く。ここで、モノマーとオリゴマーの違いは重量平均分子量(または分子量)が1000で分けることができ、モノマーの重量平均分子量(または分子量)は1000未満である。組成物の低粘度化を目的に(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーは25℃雰囲気下で液状であることが好ましく、本発明の(A)成分や(B)成分との相溶性が良好であれば使用することができる。光硬化時の発熱を考慮すると、(B)成分以外の(メ

タ) アクリレートモノマーとしては、1分子当たり(メタ)アクリロイル基を1~4つ有することが好ましく、1官能(メタ)アクリレート、2官能(メタ)アクリレートおよび3官能(メタ)アクリレートからなる群から少なくとも1つ選択されることが好ましい。

[0039] (B) 成分以外の(メタ)アクリレートモノマーとしては、1官能、2官能、3官能(メタ)アクリレートモノマーおよび(メタ)アクリルアミドモノマーを含むことができる。また、複数のその他モノマーを組み合わせ使用することもできる。

[0040] 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、ステアリル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、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、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。

[0041] 1官能(メタ)アクリレートモノマーには、分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーもあげられる。分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーは、特に、アクリル酸、メタクリル酸、分子内に(メタ)アクリロイル基を有するカルボン酸やリン酸などを指す。分子内に(メタ)アクリロイル基を有するカルボン酸としては、3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、3-(メタ)アクリロイロキシプロピルコハク酸、4-(メタ)アクリロイロキシブチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルマレイン酸、3-(メタ)アクリロイロキシプロピルマレイン酸、4-(メタ)アクリロイロキシブチルマレイン酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、3-(メタ)アクリロイロキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、4-(メタ)アクリロイロキシブチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、3-(メタ)アクリロイロキシプロピルフタル酸、4-(メタ)アクリロイロキシブチルフタル酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。分子内に(メタ)アクリロイル基を有するリン酸としては、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートアシッドホスフェート、ジブチルホスフェートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0042] 2官能(メタ)アクリレートモノマーの具体例としては、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ネオペ

ンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、ビス（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、エチレンオキサイド変性ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0043] 3官能（メタ）アクリレートモノマーの具体例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0044] （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。明確な原因は分からないが、耐久性が向上する観点から、モノマーは（メタ）アクリルアミドモノマーを含むことが好ましい。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。

[0045] （B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーが、1官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレートおよび3官能（メタ）アクリレートからなる群から少なくとも1つ選ばれることが好ましい。

[0046] または、（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーは、1官能（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミドモノマーからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーは、ラウリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、3-（メタ）アクリロイ

ロキシエチルコハク酸、ジメチル（メタ）アクリルアミドおよび（メタ）アクリロイルモルホリンからなる群から選択される少なくとも1つを含むことがより好ましい。

[0047] また、施術時の発熱を抑制する観点から、（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーは4官能以上の（メタ）アクリレートを含まないことが好ましい。

[0048] （A）成分100質量部に対して（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーは、合計で5～80質量部含まれることが好ましく、合計で20～80質量部含まれることが好ましく、合計で30～70質量部がより好ましい。（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーが5質量部以上（特に20質量部以上）含むと組成物の粘度を低くして施術し易く、80質量部以下であると保存安定性が良好である。

[0049] また、（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーとしては、密着性を向上させる目的で、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーが好ましい（（B）成分以外の（メタ）アクリレートモノマーは、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーを含むことが好ましい）。すなわち、本発明の一実施形態では、光硬化性組成物は、さらに、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーを含む。本実施形態において、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーは、上記したいずれもよいが、アクリル酸、メタクリル酸および3-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸からなる群から選択される少なくとも1つを含むことがより好ましく、3-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸を少なくとも含むことがより好ましく、3-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸であることが特に好ましい。本実施形態において、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーは、（A）成分100質量部に対して5～30質量部含まれることが好ましい。分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーは、（A）成分100質量部に対して、5～20質量部含まれることがより好ましい。分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマ

一は、(A)成分100質量部に対して、6～12質量部含まれることが特に好ましい。本実施形態において、(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーは、分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマー(特にアクリル酸、メタクリル酸および3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸からなる群から選択される少なくとも1つ)のみである、またはさらに、分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマー(特にアクリル酸、メタクリル酸および3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸からなる群から選択される少なくとも1つ)と同時にアクリルアミド化合物(アクリルアミドモノマー、特にジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン)および／またはイソボルニルメタクリレートを用いることが好ましい。本発明の一実施形態では、本発明に係る光硬化性組成物は、(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーとして分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーのみを含む((B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーは、分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーのみである)。本発明の一実施形態では、本発明に係る光硬化性組成物は、アクリルアミド化合物および／またはイソボルニルメタクリレートをさらに含む。

[0050] (B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーは、3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸である、または3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸とイソボルニルメタクリレートの組み合わせであることがより好ましい。本発明の一実施形態では、本発明に係る光硬化性組成物は、(B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーとして3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸のみを含む((B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーは3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸のみである)。本発明の一実施形態では、本発明に係る光硬化性組成物は、3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸およびイソボルニルメタクリレートをさらに含む((B)成分以外の(メタ)アクリレートモノマーは3-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸およびイソボルニルメタクリレートのみである)。

- [0051] ここで、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーと、アクリルアミド化合物（アクリルアミドモノマー）および／またはイソボルニルメタクリレートと、を併用する際のこれらの混合比は、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーに対する、アクリルアミド化合物（アクリルアミドモノマー）および／またはイソボルニルメタクリレートの合計量の質量比が、0.2～1.0であることが好ましく、1～8であることがより好ましく、2～4であることが特に好ましい。
- [0052] 本発明で使用する（C）成分としては、光開始剤である。（C）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。（C）成分は、可視光型光開始剤および非可視光型光開始剤を包含する。（C）成分は、可視光型光開始剤および非可視光型光開始剤の少なくとも一方を含めばよいが、少なくとも可視光型光開始剤を含むことが好ましい。ここで、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。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。
- [0053] （C）成分（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-メチルビニル）フェニル〕プロパノンオリゴマー等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイ

ン類；ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3, 4-ジメチル-9-H-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、これに限定されるものではない。また、複数の(C)成分を組み合わせて使用することもできる。

[0054] (A)成分が100質量部に対して、(C)成分は、0.1~20質量部、3~20質量部、4~15質量部、5~15質量部、または5~10質量部の割合で含まれる。(C)成分が0.1質量部より多い(0.1質量部以上である)場合は光硬化性を維持することができる。一方、(C)成分が20質量部より少ない(20質量部以下である)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。可視光型光開始剤が(C)成分全体に対して0~70重量%含む事が好ましい。または、可視光型光開始剤は、(C)成分全体に対して、30~100重量%含む事が好ましく、40~100重量%含む事がより好ましい。硬化物が黄変しにくい。

[0055] 本発明には、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、カップリング剤、無機充填剤や有機充填剤、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、紫外線吸収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、作業性、保存安定性などに優れた組成物またはその硬化物が得られる。

- [0056] 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含んでも良い。ポリチオール化合物とは、1分子内にチオール基を2個以上有している化合物である。ポリチオール化合物を添加することで光硬化性が向上する。ポリ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。
- [0057] 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を併せ持つシラン系カップリング剤やフェニル基および加水分解性シリル基を有するポリオルガノシロキサン、および／またはエポキシ基および加水分解性シリル基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。しかしながら、光硬化の際にラジカル重合するが、カップリング剤は重合のネットワークに取り込まれない傾向が高く、本発明ではカップリング剤を添加しないことが好ましい。
- [0058] 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。

[0059] 本発明に係る光硬化性組成物は、爪または人工爪に好適に使用できる。すなわち、本発明は、本発明に係る光硬化性組成物を含む爪または人工爪用光硬化性組成物をも提供される。

[0060] また、本発明は、本発明に係る光硬化性組成物を人間の爪または人工爪上に塗布して塗膜を形成後、エネルギー線を照射して塗膜を硬化する、人間の爪または人工爪の被覆方法についても提供する。当該方法における好ましい塗布および照射条件は、以下のとおりである。ここで、「人間の爪または人工爪上に塗布する」とは、人間の爪または人工爪の表面に直接塗布してもよいし、人間の爪または人工爪の表面に形成された1以上の層の最表面に塗布してもよいことを表す。中でも、本発明に係る光硬化性組成物は、光を照射して硬化する際の発熱が少ないため、爪または人工爪（特に人間の爪）に直接塗布するベースコート剤として好適に使用することができる。すなわち、本発明の好ましい一実施形態は、ベースコート剤である上記の爪または人工爪用光硬化性組成物である。また、本発明は、本発明に係る爪または人工爪用光硬化性組成物を含むベースコート剤をも提供する。なお、本発明に係る光硬化性組成物は、ベースコート剤以外の爪または人工爪用被覆剤（例えば、トップコート剤）として使用してもよい。

[0061] 本発明の爪または人工爪用光硬化性組成物をいわゆるジェルネイルとして使用するには次の手順で施術する。施術する前に、人間の爪の表面をファイル（やすり）等でサンディングを実施後、エタノールを主成分とする爪専用溶剤で埃、油分、水分などを取り除く。サンディングや拭き取りを行うことで、地爪に対するジェルネイルの密着性が向上し、ベースコートの場合はその後の耐久性に影響を与える。また、施術時間を短縮するため、サンデ

イングを行わない（ノンサンディング）が好ましい。ベースコートの上にカラーコートを、カラーコートの表面にトップコートを上塗りすることができる。本発明を塗布する際には、筆や刷毛などで硬化前の状態で厚さ100～300 μm の塗膜を形成する。塗布の際に事前にプライマーを使用しても良い。硬化する際の照射装置としては、市販されているジェルネイル用LEDランプなどを使用する。照射時間としては、15秒～120秒であり、指への影響を考慮すると、好ましくは20～70秒である。積算光量は5～50 kJ/m^2 であることが好ましく、10～40 kJ/m^2 であることがより好ましい。

[0062] 本発明の爪または人工爪用光硬化性組成物は、施術時の塗布性を考慮すると25 $^{\circ}\text{C}$ における粘度が10 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、より好ましくは5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。本発明の爪または人工爪用光硬化性組成物は、溶剤揮発による塗膜厚の変化を考慮すると、組成物中に溶剤を含まないことが好ましい。

[0063] 上述したように、本発明に係る光硬化性組成物は、光照射によって硬化し、塗膜（硬化物）を形成する。ゆえに、本発明は、本発明に係る光硬化性組成物を光照射によって硬化させた塗膜をも提供する。本形態において、硬化条件は、上記と同様の条件が適用されうる。

実施例

[0064] 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。（以下、爪または人工爪用光硬化性組成物を単に組成物とも呼ぶ。）

[0065] [実施例1～21、比較例1～6]

光硬化性組成物を調製するために下記成分を準備した。

（A）成分：分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格およびポリエーテル骨格を含むウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー

・重量平均分子量：14000、（メタ）アクリロイル基の官能基数：2の

ビスフェノールA（（A-1）成分）骨格およびポリテトラメチレングリコール（（A-2）成分）骨格を有するウレタンメタクリレートオリゴマー（イソボルニルメタクリレートで30質量%希釈（合成物1の濃度：70質量%））（以下、合成物1と呼びます。）

・重量平均分子量：3000、（メタ）アクリロイル基の官能基数：2の水添ビスフェノールA（（A-1）成分）骨格およびポリテトラメチレングリコール（（A-2）成分）骨格を有するウレタンメタクリレートオリゴマー（イソボルニル（メタ）アクリレートで20質量%希釈（合成物2の濃度：80質量%））（以下、合成物2と呼びます。）

その他オリゴマー：（A）成分以外のウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー

・ポリエーテル骨格を有するウレタン変性アクリレートオリゴマー（重量平均分子量：13000、官能基数：2）（紫光UV-3300B 三菱ケミカル株式会社製）（以下、UV-3300Bと呼びます。）

・ポリエーテル骨格を有するウレタン変性アクリレートオリゴマー（重量平均分子量：5000、官能基数：2）（紫光UV-6640B 三菱ケミカル株式会社製）（以下、UV-6640Bと呼びます。）

・ポリエステル骨格を有するウレタン変性アクリレートオリゴマー（重量平均分子量：10000、官能基数：2）（紫光UV-3200B 三菱ケミカル株式会社製）（以下、UV-3200Bと呼びます。）

・ポリカーボネート骨格を有するウレタン変性アクリレートオリゴマー（重量平均分子量：4500、官能基数：2）（UF-8001G 共栄社化学株式会社製）（以下、UF-8001Gと呼びます。）

・ポリカーボネート骨格を有するウレタン変性アクリレートオリゴマー（重量平均分子量：5000、官能基数：2）（UN-9000PEP 根上工業株式会社製）（以下、UN-9000PEPと呼びます。）

・重量平均分子量：2000、（メタ）アクリレート官能基数：2のビスフェノールA骨格を有するウレタン変性メタクリレートオリゴマー（以下、合

成物 3 と呼びます。)

(B) 成分：分子内に水酸基を有する (メタ) アクリレートモノマー

・メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル (HPMA 日本触媒株式会社製)

(以下、HPMA と呼びます。)

・2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン (NK エステル 70

1 新中村化学工業株式会社製) (25℃ 雰囲気下で液状) (以下、701

と呼びます。)

分子内に酸性基を有する (メタ) アクリレートモノマー

・2-アクリロイロキシエチル-コハク酸 (HOA-MS (N) 共栄社化

学株式会社製) (25℃ 雰囲気下で液状) (以下、HOA-MS (N) と呼

びます。)

・アクリル酸 (試薬) (25℃ 雰囲気下で液状)

・メタクリル酸 (試薬) (25℃ 雰囲気下で液状)

その他モノマー：(B) 成分および分子内に酸性基を有する (メタ) アクリ

レートモノマー以外のモノマー

・N, N-ジメチルアクリルアミド (DMAA (登録商標) KJ ケミカルズ株式会社製) (25℃ 雰囲気下で液状) (以下、DMAA と呼びます。)

・4-アクリロイルモルホリン (ACMO (登録商標) KJ ケミカルズ株式会社製) (25℃ 雰囲気下で液状) (以下、ACMO と呼びます。)

・イソボルニルメタクリレート (ライトエステル I B-X 共栄社化学株式会社製) (25℃ 雰囲気下で液状) (以下、I B-X と呼びます。)

・ラウリルアクリレート (ライトアクリレート L-A 共栄社化学株式会社製) (25℃ 雰囲気下で液状) (以下、L-A と呼びます。)

(C) 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) (IRGACURE 184 BASF 社製) (以下、184 と呼びます。)

・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) (以

下、TPOと呼びます。)

[0066] 実施例1～21および比較例1～6の光硬化性組成物（以下、組成物とも称します）を調製した。組成物は（C）成分以外の成分を攪拌釜に秤量した後、30分間攪拌を行った。その後、（C）成分を秤量して30分間真空脱泡しながら攪拌を行った。詳細な調製量は表1に従い、数値は全て質量部で表記する。また、オリゴマー成分の合計（ただし、実施例の場合は（A）成分の合計、比較例の場合はその他オリゴマーの合計を示す）、（B）成分の合計、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーの合計、組成物全体に対する（A）成分の合計の割合（質量%）も記載する。実施例1～21の光硬化性組成物の25℃における粘度は5 Pa・s以下であった。

[0067]

[表1]

表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	実施例7	実施例8	実施例9
(A)成分	合成物1	143	143	143	143					
	合成物2					125	125			
	UV-3300B							38	38	38
	UV-6640B									
	UV-3200B									
	UF-8001G									
その他オリゴマー	UN-9000PEP									
	合成物3									
	HPMA	20			20	42	42	38	38	38
	701		20	30	10		10			
	HOA-MS(N)		20	20	20		10		7	7
	アクリル酸									
その他モノマー	メタクリル酸	6				6		7		
	DMAA	20	20		10			24	24	
	ACMO									
	IB-X	20		30	6	42	21			24
	L-A									
	184	8	8	8	8	8	6	7	7	7
(C)成分	TPQ	4	4	4	4	4	4	5	5	5
	合計	219	213	213	213	225	215	238	238	238
オリゴマー成分の合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分の合計		20	20	30	30	42	32	38	38	38
分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーの合計		6	20	20	20	5	10	7	7	7
組成物全体に対する(A)成分の合計の割合		46	47	47	47	44	46	39	39	39

成分	原料	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
(A)成分	合成物1	143	143	143	143	143	37	37		57
	合成物2						93	93	125	75
	UV-3300B	38	38	48	48	38				
	UV-6640B			88	93	48				
	UV-3200B									
	UF-8001G									
(B)成分	UN-9000PEP									
	合成物3									50
	HPMA	38	24	13	15	24	19	19	25	19
	701									
	HOA-MS(N)	7	12			28	8	8	13	9
	アクリル酸			18						
その他モノマー	メタクリル酸				10					
	DMAA		12	19	19	12				
	ACMO	24								
	IB-X		12	13	13		28	28	38	28
	L-A			19	19					
	184	7	7	10	10	7	8			
(C)成分	TPQ	8	5	6	6	5	4	4	5	4
	合計	258	251	283	304	304	184	188	255	192
オリゴマー成分の合計				100	100	100	100	100	100	100
(B)成分の合計		38	24	13	13	24	19	19	25	19
分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーの合計		7	12	19	19	28	8	8	13	9
組成物全体に対する(A)成分の合計の割合		39	40	28	28	33	51	53	39	32

成分	原料	実施例19	実施例20	実施例21	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)成分	合成物1									
	合成物2	125	125	125						
	UV-3300B				100					
	UV-6640B									
	UV-3200B					100	100			
	UF-8001G							100		
その他オリゴマー	UN-9000PEP									100
	合成物3	84								
	HPMA	31	26	36	36	29	14	19	20	14
	701		9	9						
	HOA-MS(N)	18	9	9			14	23		
	アクリル酸									
その他モノマー	メタクリル酸				5	2			2	4
	DMAA				18	14	7	19	14	
	ACMO									
	IB-X	47			27					14
	L-A					7				
	184		5		5	4	5	4	4	4
(C)成分	TPQ	6	4	4	4	3	3	3	3	3
	合計	319	188	182	196	182	143	161	142	153
オリゴマー成分の合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分の合計		31	45	46	36	20	14	15	20	14
分子内に酸性基を有する(メタ)アクリレートモノマーの合計		16	9	9	5	2	14	23	2	4
組成物全体に対する(A)成分の合計の割合		31	53	56	~	~	~	~	~	~

[0068] 実施例 1 ～ 2 1 および比較例 1 ～ 6 の組成物に対して、下記方法に従って、硬度測定および密着性・耐久性確認を実施した。その結果を表 2 にまとめる。

[0069] [硬度測定]

各組成物の厚さをそれぞれ 1 mm に設定した状態で、高圧水銀灯を搭載したコンベア型照射器を用いて光照射を 2 回行い（各積算光量 30 kJ/m²）、シート状の硬化物を作製した。硬化物が 25℃ になった時点で、当該硬化物を 3 層に重ねた。D 型デュロメータ（硬度計）の加圧面をシート状硬化物に対して平行に保ちながら、衝撃を伴うことなく速やかに 10 N の力で押しつけ、加圧面と試料とを密着させた。測定時に最大値を読み取り、最大値を「硬度（単位無し）」とする。詳細は JIS K 6253-3:2012 に従う。D55～D80 であればベースコートに使用できる硬さを確保しているといえる。

[0070] [密着性・耐久性確認]

被験者 10 人に対して、一人の人間の手の指の爪（10 本）に施術して、日常生活を送る。爪はサンディングを実施した後、または、サンディングを実施しない 2 種類の条件で行った。爪専用溶剤（エタノール主成分）で埃や油分を取り除く。ベースコート剤として各組成物をウェットで厚さがおよそ 100 μm で塗布する。塗布は刷毛にて行う。その後、ネイル用 LED ランプ（定格電圧：100～110 V 50～60 Hz 消費電力：36 W、波長：350～400 nm）にて 30 秒照射して組成物を硬化させる。同様の方法で、ベースコートの表面にカラーコートおよびトップコートも同様の条件で順に硬化させる。カラーコートは PREGEL 社製のスーパーカラー EX（色：パステルピーチ）を、トップコートは PREGEL 社製の CANGEL EX を使用した。以下の評価基準に従い施術後の 30 日目と 60 日目で目視による確認を行う。サンディングの有無でそれぞれ「密着性・耐久性 サンディング」（サンディング有り）、「密着性・耐久性 ノンサンディング」（サンディング無し）とした。密着性および耐久性としては「◎」また

は「○」であることが好ましく、「◎」であることが特に好ましい。

[0071] 評価基準

◎：60日目で浮き・剥がれが無い

○：30日目で浮き・剥がれが無い

×：30日未満で浮き・剥がれが有り

[0072] [表2]

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	実施例7	実施例8	実施例9
硬度		D76	D74	D74	D75	D58	D60	D65	D64	D65
密着性・耐久性	サンディング	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ノンサンディング	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験項目		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
硬度		D85	D64	D73	D74	D68	D69	D68	D69	D70
密着性・耐久性	サンディング	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	ノンサンディング	○	○	○	○	○	◎	◎	○	◎
試験項目		実施例19	実施例20	実施例21	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
硬度		D71	D74	D74	D61	D65	D63	D75	D73	D70
密着性・耐久性	サンディング	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×
	ノンサンディング	○	◎	◎	×	×	×	×	×	×

[0073] ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとして（A）成分を単独で（その他オリゴマーを添加せずに）使用した実施例1～6、15、16、18、20および21、そして、ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとして（A）成分とその他オリゴマーとを併用した実施例7～14、17および19の光硬化性組成物は、（A）成分を使用していない比較例1～6の光硬化性組成物と比較して、密着性・耐久性が良好であることがわかる。特に、サンディングの有無にかかわらず、（A）成分が耐久性へ大きく影響したと考えられ、サンディングの施術を無くしても耐久性が維持できる。特に、ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーとして（A）成分を組成物全体に対して50質量%以上添加した実施例15、16、18、20およ

び21の光硬化性組成物は、サンディングおよびノンサンディングで耐久性に変化が出ておらず良好な結果が得られた。実施例と比較例を通して硬度は大きく変わらないことから、実施例を光硬化した塗膜は、外部環境からの湿度、気温または衝撃による影響を受けにくいことが分かる。

産業上の利用可能性

- [0074] 本発明に係る光硬化性組成物は、外部環境からの影響を受けにくく、ネイル分野の施術においてベースコートとして使用することができる。
- [0075] 本出願は、2023年5月24日に出願された日本特許出願番号2023-085030号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の（Ａ）～（Ｃ）成分を含み、（Ａ）成分の分子骨格にビスフェノール骨格若しくは水添ビスフェノール骨格、および、ポリエーテル骨格を含む光硬化性組成物。
- （Ａ）成分：ウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマー
- （Ｂ）成分：分子内に水酸基を有する（メタ）アクリレートモノマー
- （Ｃ）成分：光開始剤
- [請求項2] 前記（Ａ）成分がウレタン変性メタクリレートオリゴマーである請求項１に記載の光硬化性組成物。
- [請求項3] 組成物全体に対して前記（Ａ）成分を２５～８０質量％含む請求項１に記載の光硬化性組成物。
- [請求項4] 前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記（Ｂ）成分を１０～６０質量部含む請求項１に記載の光硬化性組成物。
- [請求項5] さらに、分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーを含む請求項１に記載の光硬化性組成物。
- [請求項6] 前記（Ａ）成分１００質量部に対して、前記分子内に酸性基を有する（メタ）アクリレートモノマーを５～３０質量部含む請求項５に記載の光硬化性組成物。
- [請求項7] 前記（Ａ）成分のポリエーテル骨格がポリテトラメチレングリコールであるウレタン変性（メタ）アクリレートオリゴマーである請求項１に記載の光硬化性組成物。
- [請求項8] さらに、アクリルアミド化合物および／またはイソボルニルメタクリレートを含む請求項１に記載の光硬化性組成物。
- [請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の光硬化性組成物を含む爪または人工爪用光硬化性組成物。
- [請求項10] 請求項９に記載の爪または人工爪用光硬化性組成物を含むベースコート剤。
- [請求項11] 請求項１～８のいずれか１項に記載の光硬化性組成物を光照射によ

り硬化させた塗膜。