

(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
2024年4月4日(04.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/070376 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 11/101 (2014.01) C08G 63/199 (2006.01)
B41M 1/28 (2006.01) C09D 11/104 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/030720

(22) 国際出願日: 2023年8月25日(25.08.2023)

(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 2022-155491 2022年9月28日(28.09.2022) JP

(71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). マツイカガク株式会社 (MATSUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6128374 京都府京都市伏見区治部町130番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 三木 健生 (MIKI, Takeo); 〒6128374 京都府京都市伏見区治部町130番地 マツイカガク株式会社内 Kyoto (JP). 丸谷 泰寿 (MARUTANI, Yasuhisa); 〒6128374 京都府

京都市伏見区治部町130番地 マツイカガク株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人朝日奈特許事務所 (ASAHIINA & CO.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE INK COMPOSITION, AND PRINTED OBJECT

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型インキ組成物および印刷物

(57) Abstract: Provided are: an active energy ray-curable ink composition, with which an obtained printed object exhibits excellent processability able to be used in DR can applications and exhibits anti-blocking properties that allow printed objects to be piled up even if a varnish is not applied; and a printed object. This active energy ray-curable ink composition contains a pigment, a polyester resin, an acrylate monomer and a photopolymerization initiator. The acrylate monomer includes an acrylate monomer having an isocyanurate ring, a difunctional acrylate and a monofunctional acrylate. The content of the acrylate monomer having an isocyanurate ring is 25-50 mass% of the total amount of acrylate monomers. The content of the monofunctional acrylate is 8-30 mass% of the total amount of acrylate monomers. The total content of the monofunctional acrylate and the difunctional acrylate is 30-75 mass% of the total amount of acrylate monomers.

(57) 要約: 得られる印刷物が、DR缶用途に使用可能な優れた加工性を有し、ニス塗工しなくても、平積みすることのできる耐ブロッキング性を有する、活性エネルギー線硬化型インキ組成物および印刷物を提供する。顔料とポリエステル樹脂とアクリレートモノマーと光重合開始剤とを含み、アクリレートモノマーは、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーと2官能のアクリレートと単官能のアクリレートとを含み、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、25~50質量%であり、単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、8~30質量%であり、単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計は、アクリレートモノマー全量中、30~75質量%である、活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化型インキ組成物および印刷物 技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型インキ組成物および印刷物に関する。
より詳細には、本発明は、得られる印刷物が、D R 缶用途に使用可能な優れた加工性を有し、ニス塗工しなくても、平積みすることのできる耐ブロッキング性を有する、活性エネルギー線硬化型インキ組成物および印刷物に関する。

背景技術

[0002] 食料缶などの金属容器の表面には、内容物の表示や装飾等が施されている。D R 缶は、金属基材に表示等を印刷し、打ち抜き加工を行うことにより作製される。D R 缶は、食品を入れて封がされた後、レトルト処理が行われる。特許文献1には、印刷後のレトルト処理において白化を生じにくい、活性エネルギー線硬化型印刷インキ組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第6514836号公報

発明の概要

[0004] D R 缶は、打ち抜き加工時にクラックが発生しやすい。発生したクラックは、その後のレトルト処理によってさらに大きくなる。その結果、従来のD R 缶は、グロスが低下しやすい。グロスが低下すると、缶表面の艶が失われ、商品価値が低下しやすい。そのため、インキ組成物は、打ち抜き加工時にクラックが発生しないように、優れた加工性が要求される。また、表示等が印刷された金属基材は、打ち抜き加工前に、ニスが塗工されることなく平積みで保管されることがある。この場合、印刷された表示が、他の金属基材の裏面に写る。D R 缶において、金属基材の裏面は、食品等が直接接触する面である。そのため、衛生面からも、裏移りを防止する優れた耐ブロッキング

性が要求される。特許文献 1 に記載の活性エネルギー線硬化型印刷インキ組成物は、これら加工性および耐ブロッキング性が両立できていない。

[0005] 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、得られる印刷物が、DR 缶用途に使用可能な優れた加工性を有し、ニス塗工しなくても、平積みすることのできる耐ブロッキング性を有する、活性エネルギー線硬化型インキ組成物および印刷物を提供することを目的とする。

[0006] 上記課題を解決する本発明の一態様の活性エネルギー線硬化型インキ組成物は、顔料と、ポリエステル樹脂と、アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含み、前記アクリレートモノマーは、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーと、2 官能のアクリレートと、単官能のアクリレートとを含み、前記イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、25～50 質量%であり、前記単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、8～30 質量%であり、前記単官能のアクリレートの含有量と、前記 2 官能のアクリレートの含有量との合計は、アクリレートモノマー全量中、30～75 質量%である、活性エネルギー線硬化型インキ組成物である。

[0007] また、上記課題を解決する本発明の一態様の印刷物は、上記活性エネルギー線硬化型インキ組成物が、基材に印刷された、印刷物である。

発明を実施するための形態

[0008] <活性エネルギー線硬化型インキ組成物>

本発明の一実施形態の活性エネルギー線硬化型インキ組成物（以下、インキ組成物ともいう）は、顔料と、ポリエステル樹脂と、アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含む。アクリレートモノマーは、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーと、2 官能のアクリレートと、単官能のアクリレートとを含む。イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、25～50 質量%である。単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、8～30 質量%である。単官能のアクリレートの含有量と、2 官能のアクリレートの含有量

との合計は、アクリレートモノマー全量中、30～75質量%である。以下、それぞれについて説明する。

[0009] (顔料)

顔料は特に限定されない。一例を挙げると、顔料は、各種無機顔料または有機顔料である。

[0010] 無機顔料、有機顔料は、耐熱性、耐光性、レトルト耐性を有するものであることが好ましい。無機顔料は、酸化チタン、シリカ、カーボンブラック等である。有機顔料は、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、キノフタロン系顔料等である。

[0011] 顔料の含有量は、種類や目的によって適宜調整される。一例を挙げると、顔料の含有量は、インキ組成物中、10質量%以上であることが好ましい。また、顔料の含有量は、インキ組成物中、60質量%以下であることが好ましい。顔料の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、分散安定性が優れ、皮膜物性においては、顔料濃度が高いことによる弊害を回避できる。

[0012] (ポリエステル樹脂)

ポリエステル樹脂は、多塩基酸を含む酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステルである。ポリエステル樹脂は、多塩基酸を含む酸成分が2価の酸であり、多価アルコール成分が2価のアルコールであることが好ましい。これにより、得られる皮膜は、熱水レトルト耐性が優れる。また、得られる皮膜は、金属基材に対する密着性および耐ブロッキング性がより優れる。

[0013] 酸成分に含まれる多塩基酸は特に限定されない。多塩基酸は、複数のカルボキシ基を有する化合物であり、多価アルコール成分と縮重合して高分子量化させるための成分である。多塩基酸としては芳香族多塩基酸、脂肪族多塩基酸、脂環式多塩基酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸等の化合物を使用できる。これらの中でも、多塩基酸を含む酸成分は、脂環式多塩基酸、脂環式多塩基酸の無水物、芳香族系多塩基酸および芳香族系多塩基酸の無水物からな

る群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。複数のカルボキシ基を有する化合物は、2または3以上のカルボキシ基を備えており、これらの酸無水物であってもよい。また、酸無水物基は、2つのカルボキシ基から脱水によって生成するものであるため、本実施形態においては、酸無水物基1個はカルボキシ基2個に相当するものとする。

[0014] 芳香族多塩基酸としては、たとえば、オルソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸およびビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。脂肪族多塩基酸としては、たとえばコハク酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、およびダイマー酸等が挙げられる。脂環式多塩基酸としては、たとえば1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、および1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。 α 、 β -不飽和ジカルボン酸としては、たとえば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。なお、これらの化合物のアルキルエステル、および酸無水物も使用することができる。これらの中でも、酸成分は、脂環式多塩基酸またはその無水物、芳香族系多塩基酸またはその無水物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。これにより、インキ組成物は、より優れた熱水レトリット耐性を有する。

[0015] 多価アルコール成分は、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、グリセリン、トリメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシ)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシ)グリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添

ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等である。これらの中でも、多価アルコール成分は、水添ビスフェノールA、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。これにより、インキ組成物は、より優れた熱水レトルト耐性を有する。

[0016] 本実施形態のポリエステル樹脂の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、1300以上であることがより好ましい。また、ポリエステル樹脂の重量平均分子量は、5000以下であることが好ましく、3000以下であることがより好ましい。ポリエステル樹脂の重合平均分子量が上記範囲内であることにより、本実施形態のインキ組成物を用いて得られる皮膜は、より優れた金属基材に対する密着性および耐ブロッキング性を有する。なお、本実施形態のポリエステル樹脂の重量平均分子量は、たとえば、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法によって、ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる。

[0017] 本実施形態のポリエステル樹脂の水酸基過剰率は、1.0以上であることが好ましく、1.15以上であることがより好ましい。また、水酸基過剰率は、2.0以下であることが好ましく、1.90以下であることがより好ましい。水酸基過剰率が1.0未満である場合、インキ組成物は、得られる皮膜の熱水レトルト耐性が劣る。

[0018] なお、本実施形態において、カルボキシ基に対する水酸基のモル比率である水酸基過剰率（OH量／COOH量）は、用いたモノマーの配合に基づき、以下の式によりOH量およびCOOH量を算出し、OH量／COOH量を算出することにより求め得る。

$$\text{OH量} = \text{配合に使用した各モノマーのモル数} \times \text{価数}$$

$$\text{COOH量} = \text{配合に使用した各モノマーのモル数} \times \text{価数}$$

[0019] ポリエステル樹脂の酸価は特に限定されない。一例を挙げると、ポリエステル樹脂の酸価は、0.1mg KOH/g以上であることが好ましい。また、ポリエステル樹脂の酸価は、35mg KOH/g以下であることが好まし

い。ポリエステル樹脂の酸価が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、より優れた熱水レトルト耐性を有する。なお、本実施形態において、酸価は、たとえば、中和滴定法により算出することができる。

[0020] ポリエステル樹脂の含有量は、インキ組成物中、10質量%以上であることが好ましい。また、ポリエステル樹脂の含有量は、インキ組成物中、40質量%以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、本実施形態のインキ組成物を用いて得られる皮膜は、より優れた金属基材に対する密着性および耐ブロッキング性を有する。

[0021] また、上記ポリエステル樹脂に加え、従来用いられるインキ用樹脂が併用されてもよい。インキ用樹脂は、石油樹脂、エポキシ樹脂、アリル樹脂、ケトン樹脂などである。

[0022] (アクリレートモノマー)

アクリレートモノマーは、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーと、2官能のアクリレートと、単官能のアクリレートとを含む。

[0023] ・イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマー

イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーは特に限定されない。一例を挙げると、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーは、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、イソシアヌル酸ε-カプロラクトン変性トリアクリレート等である。これらの中でも、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーは、インキ組成物を用いて得られる印刷物の耐ブロッキング性が優れる点から、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレートであることが好ましい。

[0024] イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、25質量%以上であればよく、30質量%以上であることが好ましい。また、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、50質量%以下であればよく、45質量%以下であることが好ましい。イソシアヌレート環を有するアクリ

レートモノマーの含有量が25質量%未満である場合、インキ組成物を用いて得られる印刷物は、DR缶用途における加工性が劣る。一方、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量が50質量%を超える場合、インキ組成物は、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーが析出し、インキ組成物として不適である。

[0025] ・ 2官能のアクリレート

2官能のアクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、2官能のアクリレートは、1, 3-ブチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(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、1, 8-オクタンジオールジ(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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバリン酸エステルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールEO変性ジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA(EO変性)ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA(PO変性)ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性ジ(メタ)アクリレート等である。

[0026] 2官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、2官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、65質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ま

しい。2官能のアクリレートの含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物を用いて得られる印刷物は、加工性が優れる。

[0027] ・単官能のアクリレート

単官能のアクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、単官能のアクリレートは、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノールEO変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO変性（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（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、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（2-アクリロイルオキシエチル）、N-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]フタルイミド、N-[2-(アクリロイルオキシ)エチル]テトラヒドロフタルイミド等である。

[0028] 単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、8質量%以上であればよく、10質量%以上であることが好ましい。また、単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、30質量%以下であればよく、25質量%以下であることが好ましい。単官能のアクリレートの含有量が8質量%未満である場合、インキ組成物を用いて得られる印刷物は、DR缶用途における加工性が劣る。一方、単官能のアクリレートの含

有量が30質量%を超える場合、インキ組成物を用いて得られる印刷物は、耐ブロッキング性が劣る。

[0029] アクリレートモノマー全体の説明に戻り、単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計は、アクリレートモノマー全量中、30質量%以上であればよく、40質量%以上であることが好ましい。また、単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計は、アクリレートモノマー全量中、75質量%以下であればよく、65質量%以下であることが好ましい。単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計が30質量%未満である場合、インキ組成物を用いて得られる印刷物は、DR缶用途における加工性が劣る。一方、単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計が75質量%を超える場合、インキ組成物を用いて得られる印刷物は、耐ブロッキング性が劣る。

[0030] なお、アクリレートモノマーは、上記したイソシアヌレート環を有するアクリレートモノマー、2官能のアクリレートおよび単官能のアクリレートのほか、その他のアクリレートモノマーを含んでもよい。その他のアクリレートモノマーは特に限定されない。一例を挙げると、その他のアクリレートモノマーは、3官能アクリレート、4官能アクリレート、5官能アクリレート、6官能アクリレート等であってよく、ジオール化合物の2つの水酸基が（メタ）アクリロイルオキシ基によって置換されたジ（メタ）アクリレートモノマー、トリオール化合物の2つまたは3つの水酸基が（メタ）アクリロイルオキシ基によって置換されたジまたはトリ（メタ）アクリレートモノマー等であってもよい。

[0031] 3官能アクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、3官能アクリレートは、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（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、また、それらのEO変性物およびPO変性物等である。

[0032] 4官能アクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、4官能アクリ

レートは、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）アクリレート等である。

[0033] 5官能アクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、5官能アクリレートは、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等である。

[0034] 6官能アクリレートは特に限定されない。一例を挙げると、6官能アクリレートは、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等である。

[0035] ほかに、多官能アクリレートは、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のジペンタエリスリトールの複数の水酸基が（メタ）アクリロイルオキシ基によって置換されたポリ（メタ）アクリレートであってもよい。

[0036] アクリレートモノマーの含有量は、インキ組成物中、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましい。また、アクリレートモノマーの含有量は、インキ組成物中、55質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。アクリレートモノマーの含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、より優れた金属基材に対する密着性および耐ブロッキング性を有する。

[0037] （光重合開始剤）

光重合開始剤は、活性エネルギー線の照射を受けてラジカルを発生させる成分であり、インキ組成物を硬化させるために配合される。

[0038] 光重合開始剤は特に限定されない。一例を挙げると、光重合開始剤は、ベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、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、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス-2,6-ジメトキシベンゾイル-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、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、2,2-

ジメチルー２－ヒドロキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，４，６－トリメチルベンジル－ジフェニルフォスフィンオキサイド、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（モルホリノフェニル）－ブタン－１－オン等である。

[0039] 光重合開始剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、光重合開始剤の含有量は、インキ組成物中、１質量％以上であることが好ましく、２質量％以上であることがより好ましい。また、光重合開始剤の含有量は、インキ組成物中、２０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましい。光重合開始剤の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、十分に硬化しやすい。

[0040] (任意成分)

本実施形態のインキ組成物は、上記した顔料、ポリエステル樹脂、アクリレートモノマーおよび光重合開始剤のほか、体質顔料、ワックス、重合禁止剤、分散剤等の任意成分を含んでもよい。

[0041] 体質顔料は、インキ組成物に粘弾性を付与したり、流動性を調整したり、ミスチングを防止する等のために、好適に含まれる。

[0042] 体質顔料は特に限定されない。一例を挙げると、体質顔料は、クレー、タルク、マイカ、カオリナイト（カオリン）、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、ベントナイト、重質炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ジルコニア、アルミナ等である。

[0043] 体質顔料が含まれる場合において、体質顔料の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、体質顔料の含有量は、インキ組成物中、０質量％を超えることが好ましく、１質量％以上であることがより好ましい。また、体質顔料の含有量は、インキ組成物中、３０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましい。体質顔料の含有量が上記範囲内であることにより、インキ組成物は、粘弾性、流動性が調整されやすく、ミスチングが防がれやすい。

[0044] ワックスは特に限定されない。一例を挙げると、ワックスは、ポリエチレ

ン系ワックス、オレフィン系ワックス、フィッシュアトロプシュワックス等のワックス類である。

[0045] ワックスが含まれる場合において、ワックスの含有量は特に限定されない。一例を挙げると、ワックスの含有量は、インキ組成物中、0質量%を超えることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましい。また、ワックスの含有量は、インキ組成物中、30質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。

[0046] 重合禁止剤は特に限定されない。一例を挙げると、重合禁止剤は、ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール化合物、酢酸トコフェロール、ニトロソアミン、ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン等である。

[0047] 重合禁止剤が含まれる場合において、重合禁止剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、重合禁止剤の含有量は、インキ組成物中、0質量%を超えることが好ましく、0.1質量%以上であることがより好ましい。また、重合禁止剤の含有量は、インキ組成物中、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0048] 分散剤は特に限定されない。一例を挙げると、分散剤は、カルボジイミド系分散剤、ポリエステルアミン系分散剤、脂肪酸アミン系分散剤、変性ポリアクリレート系分散剤、変性ポリウレタン系分散剤、多鎖型高分子非イオン系分散剤、高分子イオン活性剤等である。

[0049] 分散剤が含まれる場合において、分散剤の含有量は特に限定されない。一例を挙げると、分散剤の含有量は、着色剤を100質量%とした場合において、1～200質量%であることが好ましい。

[0050] 本実施形態のインキ組成物の調製方法は特に限定されない。一例を挙げると、インキ組成物は、ロールミル、ボールミル、ビーズミルなどを用いて、常法によって調製することができる。

[0051] <印刷物>

本発明の一実施形態の印刷物は、上記実施形態の活性エネルギー線硬化型インキ組成物が、基材に印刷された、印刷物である。以下、一例として、金

属板またはベースコート層を設けた金属基材に、上記したインキ組成物が印刷されて形成された皮膜とからなる印刷物について説明する。

[0052] 上記実施形態のインキ組成物は、金属基材等の基材に印刷されて、皮膜を形成する。金属基材は特に限定されない。一例を挙げると、金属板は、ステンレススチール、アルミニウム、錫メッキ鋼板、ティンフリースチール等の金属基材、または、これらの金属基材上にベースコート（プライマー）層を設けた金属下地板等である。ベースコート層の形成には、たとえば金属印刷において一般的に用いられるサイズ塗料やホワイトコーティングなどのベースコート用組成物が用いられてもよい。また、金属基材は、PETフィルムがラミネート処理されていてもよい。

[0053] 金属基材に本実施形態のインキ組成物を印刷する方法は特に限定されない。一例を挙げると、印刷方法は、湿し水を利用したオフセット方式、ドライオフセット方式等の通常の印刷方式である。

[0054] 得られるインキ皮膜の膜厚は特に限定されない。一例を挙げると、インキ皮膜の膜厚は、 $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ である。

[0055] インキ組成物を硬化する条件は特に限定されない。活性エネルギー線硬化反応に用いる活性エネルギー線は、紫外線や電子線等である。紫外線の光源は、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、紫外線発光ダイオード（UV-LED）、紫外線レーザーダイオード（UV-LD）などが挙げられ、これらの光源を有する紫外線照射装置などが利用できる。なお、光量や光源配置、搬送速度等は必要に応じて調整され得る。高圧水銀灯を使用する場合には、 $80 \sim 160 \text{ W/cm}$ 程度の光量を有するランプ1灯に対して搬送速度 $2 \sim 100 \text{ m/分}$ 程度で硬化させるのが好ましい。一方、電子線の場合には、 $10 \sim 300 \text{ kV}$ 程度の加速電圧を有する電子線加速装置により、搬送速度 $5 \sim 50 \text{ m/分}$ 程度の条件で硬化させるのが好ましい。

[0056] インキ層上には、熱硬化性トップコート用ニス層が形成されてもよい。熱硬化性トップコート用ニス層は、任意の水性型、溶剤型の熱硬化性トップコ

ート用ニスが例示できる。市販で入手可能な溶剤型熱硬化性トップコート用ニスとしては、トーヨーケム（株）製のポリエステル／アミノ系トップコート用ニスなどがある。

[0057] 本実施形態の印刷物は、上記したインキ組成物からなる皮膜が形成されている。そのため、このようなニス層が設けられることなく、平積みされる場合であっても、皮膜が、別の印刷物の裏面に写りにくく、耐ブロッキング性が優れる。

[0058] ニス層を形成する方法は特に限定されない。一例を挙げると、ニス層は、ロールコーター塗装された後、150℃～250℃で5秒～15分間加熱乾燥されることによって、外観、硬度、加工性、レトルト耐性に優れる塗膜を形成することができる。

[0059] ニス層が形成される場合、ニス層の厚みは特に限定されない。一例を挙げると、ニス層の厚みは、3 μm 以上であることが好ましい。また、ニス層の厚みは、10 μm 以下であることが好ましい。ニス層の厚みが上記範囲内であることにより、印刷物は、DR缶を作製する際の打ち抜き加工等において、クラックを生じにくく、レトルト処理後の白化が抑制される。

[0060] このように、上記実施形態のインキ組成物は、DR缶を作製する際の加工性が優れ、クラックや、熱水レトルト処理後の白化を生じにくい。そのため、金属印刷用として好適であり、特にDR缶への金属印刷用として好適である。

[0061] 以上、本実施形態のインキ組成物によれば、得られる印刷物は、DR缶用途に使用可能な優れた加工性を有し、ニスを塗工しなくても、平積みすることのできる耐ブロッキング性を有する。

[0062] 以上、本発明の一実施形態について説明した。本発明は、上記実施形態に格別限定されない。なお、上記した実施形態は、以下の構成を有する発明を主に説明するものである。

[0063] （１）顔料と、ポリエステル樹脂と、アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含み、前記アクリレートモノマーは、イソシアヌレート環を有する

アクリレートモノマーと、2官能のアクリレートと、単官能のアクリレートとを含み、前記イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、25～50質量%であり、前記単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、8～30質量%であり、前記単官能のアクリレートの含有量と、前記2官能のアクリレートの含有量との合計は、アクリレートモノマー全量中、30～75質量%である、活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

[0064] このような構成によれば、活性エネルギー線硬化型インキ組成物を用いて得られる印刷物は、DR缶用途に使用可能な優れた加工性を有し、ニス塗装しなくても、平積みすることのできる耐ブロッキング性を有する。

[0065] (2) 前記ポリエステル樹脂の水酸基過剰率は、1.0以上である、(1)記載の活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

[0066] このような構成によれば、活性エネルギー線硬化型インキ組成物を用いて得られる印刷物は、熱水レトルト耐性がより優れる。その結果、得られるDR缶は、より白化を生じにくく、グロスの低下が起こりにくい。

[0067] (3) 金属印刷用である、(1)または(2)記載の活性エネルギー線硬化型インキ組成物。

[0068] このような構成によれば、活性エネルギー線硬化型インキ組成物を用いて得られる印刷物は、DR缶用途において特に好適である。

[0069] (4) (1)～(3)のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型インキ組成物が、基材に印刷された、印刷物。

[0070] このような構成によれば、印刷物は、DR缶用途に使用可能な優れた加工性を有し、ニス塗装しなくても、平積みすることのできる耐ブロッキング性を有する。

実施例

[0071] 以下、実施例と比較例とにより本発明をより詳細に説明する。本発明は、これら実施例に限定されない。なお、表中の各数値は質量%基準によるものである。

[0072] 使用した原料は、以下の通りである。

<顔料>

L I O N O L B L U E F G - 7 3 5 1 : P i g m e n t B l u e 1
5 : 3、トーヨーカラー（株）製

<ポリエステル樹脂合成用の酸およびアルコール>

テトラヒドロ無水フタル酸：リカシッドTH、152g/mol、価数2
、新日本理化（株）製

水添ビスフェノールA：リカビノールHB、240g/mol、価数2、
新日本理化（株）製

1, 6ヘキサンジオール：1, 6ヘキサンジオール、118g/mol、
価数2、UBE（株）製

<アクリレートモノマー>

アロニックス M-408：ジトリメチロールプロパンテトラアクリレー
ト、4官能アクリレート、東亜合成（株）製

OTA480：グリセリンPO変性トリアクリレート、3官能アクリレー
ト、ダイセル・オルネクス（株）製

L a r o m e r L R 8 8 6 3 : トリメチロールプロパンEO変性トリ
アクリレート、3官能アクリレート、BASF社製

M I R A M E R M 3 7 0 : イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート（
>99.9%）、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマー、M I
W O N S P E C I A L T Y C H E M I C A L 社製

アロニックス M-315：イソシアヌル酸EO変性トリアクリレートお
よびジアクリレート（ジアクリレート比率：3～13%）、イソシアヌレー
ト環を有するアクリレートモノマー、東亜合成（株）製

M I R A M E R M 2 1 6 : ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレ
ート、2官能アクリレート、M I W O N S P E C I A L T Y C H E M I
C A L 社製

K A Y A R A D H X 2 2 0 : カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸

ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、2官能アクリレート、日本化薬（株）製

ユピマーUV SA-1002N：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2官能アクリレート、三菱化学（株）製

アロニックスM-101A：フェノールEO変性アクリレート、単官能アクリレート、東亜合成（株）製

MIRAMER M1140：イソボルニルアクリレート、単官能アクリレート、MIWON SPECIALTY CHEMICAL社製

MIRAMER M150：テトラヒドロフルフリルアクリレート、単官能アクリレート、MIWON SPECIALTY CHEMICAL社製

<光重合開始剤>

Omni rad 379：2-（ジメチルアミノ）-2-〔（4-メチルフェニル）メチル〕-1-〔4-（4-モルホリニル）フェニル〕-1-ブタノン、IGM Resins社製

Omni rad EMK：4,4-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、IGM Resins社製

Omni rad DETX：2,4-ジエチルチオキサントン、IGM Resins社製

<添加剤>

SST-3T1-RC：ポリテトラフルオロエチレン、Shamrock社製

[0073] <樹脂1の調製>

攪拌機、水分離器付き還流冷却器、および温度計を備えた4つ口フラスコに、テトラヒドロ無水フタル酸：34.5質量%、水添ビスフェノールA：60.3質量%、1,6-ヘキサンジオール：5.2質量%を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、220℃で常法にてエステル化し、酸価15.1、重量平均分子量1834のポリエステル樹脂（樹脂1）を得た。得られた樹脂1の水酸基過剰率は1.3であった。

＜樹脂 2 の調製＞

攪拌機、水分離器付き還流冷却器、および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、テトラヒドロ無水フタル酸：28.7 質量%、水添ビスフェノール A：65.6 質量%、1,6-ヘキサンジオール：5.7 質量%を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、220℃で常法にてエステル化し、酸価 12.5、重量平均分子量 1069 のポリエステル樹脂（樹脂 2）を得た。得られた樹脂 2 の水酸基過剰率は 1.7 であった。

＜樹脂 3 の調製＞

攪拌機、水分離器付き還流冷却器、および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、テトラヒドロ無水フタル酸：43.3 質量%、水添ビスフェノール A：52.2 質量%、1,6-ヘキサンジオール：4.5 質量%を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、220℃で常法にてエステル化し、酸価 65.0、重量平均分子量 2767 のポリエステル樹脂（樹脂 1）を得た。得られた樹脂 3 の水酸基過剰率は 0.9 であった。

[0074] ＜実施例 1＞

表 1 に記載の処方に従い、各成分を混合した後、40℃に加熱した 3 本ロールミルにて練肉攪拌することにより、実施例 1 のインキ組成物を調製した。得られたインキ組成物について、以下の評価方法により、加工性、耐ブロッキング性、析出の有無、白化の有無を評価した。結果を表 1 に示す。

[0075] ＜実施例 2～16、比較例 1～16＞

表 1～表 2 に記載の処方に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、インキ組成物を調製し、評価した。結果を表 1～表 2 に示す。

[0076]

[表1]

表 1

		実施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
インキ組成	顔料	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	ポリエステル樹脂	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28
	アクリレートモノマー	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	28
		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	光重合開始剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	添加剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
*1:アクリレートモノマー全量中の各モノマーの割合	4官能のアクリレート	30	—	30	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—	—	—
	3官能のアクリレート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イソシアレート環を有するアクリレートモノマー	30	30	30	30	35	35	35	35	35	—	40	40	40	40	35	35
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—
	2官能のアクリレート	30	60	15	45	45	—	—	45	45	45	30	50	15	35	45	45
		—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	単官能のアクリレート	10	10	25	25	20	20	20	—	—	20	10	10	25	25	20	20
		—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計		40	70	40	70	65	65	65	65	65	65	40	60	40	60	65	65
性能	加工性	○△	○△	○△	○	○	○	○	○	○	○	○△	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○△	○	○
	析出の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	白化の有無	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○△

[0077]

[表2]

		比較例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
		顔料	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
インキ組成		LIONOL BLUE FG-7351	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
	ポリエステル樹脂	樹脂1(OH過剰率=1.3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		樹脂2(OH過剰率=1.7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		樹脂3(OH過剰率=0.9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アクリレートモノマー	* 2	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	光重合開始剤	OMNIRAD 379	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		OMNIRAD EMK	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		OMNIRAD DETX	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	添加剤	SST-3T1-RC	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
* 2: アクリレートモノマー全量中の各モノマーの割合	4官能のアクリレート	アロニックス M-408	50	15	50	15	15	15	15	35	30	30	30	30	30	35	35
	3官能のアクリレート	OTA480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		Laromer LR 8863	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	イソシアレート環を有するアクリレートモノマー	MIRAMER M370	15	15	15	15	60	60	60	30	30	30	30	30	15	—	—
		アロニック M-315	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2官能のアクリレート	MIRAMER M216	25	60	5	40	15	30	5	20	32	67	30	10	55	45	45
		KAYARAD HX220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ユビマーUV SA-1002N	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	単官能のアクリレート	アロニックスM-101A	10	10	30	30	10	10	20	20	3	40	40	10	30	20	20
		MIRAMER M1140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		MIRAMER M150	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	単官能のアクリレートの含有量と2官能のアクリレートの含有量との合計		35	70	35	70	25	40	25	40	35	70	40	20	85	65	65
性能	加工性		×	×	×	△	—	—	—	×	×	×	×	×	×	×	×
	耐ブロッキング性		○	○	○	○△	—	—	—	○	○	△	×	○	×	○△	○△
	析出の有無		○	○	○	○	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○
	白化の有無		○	○	○	○	—	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○

[0078] 評価に使用する金属板として、電気ブリキ板（新日鉄住金（株）製のET

2.8/2.8 T2.5B) に、ポリエステル／アミノ系ベースコーティング（トーヨーケム（株）製）を塗膜量 140 mg / 100 cm² で塗装し、180℃、10 分間焼付けしたベースコート層を設けた金属板を作成した。得られたインキを、R1 テスター（テスター産業（株）製）を用いて、上記金属板のベースコート層上に、膜厚 1.5 μm になるように展色し、集光型メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製、120 W / cm）照射装置を用いて、印刷物との距離 11 cm、コンベア速度 30 m / 分で紫外線を印刷物に照射しインキを硬化させ、試験サンプル A とした。また、同様の印刷条件で 2 度刷りした後に、ポリエステル／アミノ系トップコーティング（トーヨーケム（株）製）を塗布量 70 mg / 100 cm² で塗装し、180℃、10 分間焼付け、試験サンプル B を作成した。得られた試験サンプル A、および B を用いて、以下の方法により評価を行なった。なお、R1 テスターとは、被記録媒体にインキを展色させる試験機であり、インキの転移量や印圧を調整することができる。

[0079] <加工性>

上記方法で作成した試験サンプル B を、プレス加工により直径 80 mm、高さ 50 mm の円筒状に打ち抜き、加工品を得た。得られた加工品を 125℃ の熱水に浸漬したまま 90 分間滅菌処理を行い、その後、加工品側面の光沢低下を目視により以下の基準で評価した。○△以上を実用レベルと判断した。

（評価基準）

○：光沢低下が非常に小さかった。

○△：光沢低下は見られたが、ある程度光沢が残っていた。

△：光沢低下が大きかった。

×：光沢低下が非常に大きかった。

－：析出を生じたため、評価できなかった。

[0080] <耐ブロッキング性>

上記方法で作成した試験サンプル A を 3 cm × 5 cm にカットし、インキ

皮膜の対面に同じ大きさにカットした電気ブリキ板を重ね、ブロッキングテスター（テスター産業（株）製）にて $3 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の荷重をかけたまま 40°C の電気オーブンに 1 時間静置後取出し、対面の電気ブリキ板にインキが裏移りしているかどうかを目視により以下の基準で評価した。○△以上を実用レベルと判断した。

（評価基準）

○：裏移りしなかった。

○△：僅かに裏移りが確認できた。

△：明らかな裏移りが確認できた。

×：明らかな裏移りが確認でき、インキ皮膜の剥離が確認できた。

－：析出を生じたため、評価できなかった。

[0081] ＜析出の有無＞

作製したインキについて、 10°C 条件下にて 240 時間放置した後に、インキ中の析出物の有無を目視により以下の基準で評価した。

（評価基準）

○：析出物がなかった。

×：析出物があった。

[0082] ＜白化の有無＞

上記方法で作成した試験サンプル B を 125°C の熱水に浸漬したまま 90 分間滅菌処理を行い、その後、塗膜表面の白化度合いを目視により以下の基準で評価した。○△以上を実用レベルと判断した。

（評価基準）

○：白化がなかった。

○△：僅かに白化があった。

△：明らかな白化が確認できた。

×：塗膜全体が完全に白化した。

－：析出を生じたため、評価できなかった。

[0083] 表 1 ～表 2 に記載のとおり、本発明の実施例 1 ～16 のインキ組成物は、

析出を生じなかった。また、インキ組成物を用いた印刷物は、D R 缶の用途に適した加工性を有し、熱水レトルト処理を行った場合であっても白化を生じにくかった。さらに、印刷物は、平積みした場合であっても裏写りがなく、耐ブロッキング性が優れた。

請求の範囲

- [請求項1] 顔料と、ポリエステル樹脂と、アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含み、
- 前記アクリレートモノマーは、イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーと、2官能のアクリレートと、単官能のアクリレートとを含み、
- 前記イソシアヌレート環を有するアクリレートモノマーの含有量は、アクリレートモノマー全量中、25～50質量%であり、
- 前記単官能のアクリレートの含有量は、アクリレートモノマー全量中、8～30質量%であり、
- 前記単官能のアクリレートの含有量と、前記2官能のアクリレートの含有量との合計は、アクリレートモノマー全量中、30～75質量%である、活性エネルギー線硬化型インキ組成物。
- [請求項2] 前記ポリエステル樹脂の水酸基過剰率は、1.0以上である、請求項1記載の活性エネルギー線硬化型インキ組成物。
- [請求項3] 金属印刷用である、請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型インキ組成物。
- [請求項4] 請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型インキ組成物が、基材に印刷された、印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/030720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09D 11/101**(2014.01)i; **B41M 1/28**(2006.01)i; **C08G 63/199**(2006.01)i; **C09D 11/104**(2014.01)i

FI: C09D11/101; B41M1/28; C08G63/199; C09D11/104

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)

C09D11/101; B41M1/28; C08G63/199; C09D11/104

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-127112 A (XEROX CORP.) 30 June 2011 (2011-06-30) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2020-183463 A (KJ CHEMICALS CORP.) 12 November 2020 (2020-11-12) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2004-514014 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 13 May 2004 (2004-05-13) entire text, all drawings	1-4
A	WO 2015/115600 A1 (FUJIFILM CORP.) 06 August 2015 (2015-08-06) entire text, all drawings	1-4
A	JP 2010-13528 A (TOYO BOSEKI CO., LTD.) 21 January 2010 (2010-01-21) entire text, all drawings	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2023

Date of mailing of the international search report

26 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/030720

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-127112	A	30 June 2011	US 2011/0152397 A1 entire text, all drawings US 2011/0148979 A1 CA 2725030 A1 CN 102101949 A	
JP	2020-183463	A	12 November 2020	(Family: none)	
JP	2004-514014	A	13 May 2004	US 2002/0086914 A1 entire text, all drawings WO 2002/038688 A2 EP 1355999 A1 CA 2425945 A1 CN 1484680 A KR 10-0856444 B1	
WO	2015/115600	A1	06 August 2015	EP 3101072 A1 entire text, all drawings CN 105934484 A	
JP	2010-13528	A	21 January 2010	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 11/101(2014.01)i; B41M 1/28(2006.01)i; C08G 63/199(2006.01)i; C09D 11/104(2014.01)i FI: C09D11/101; B41M1/28; C08G63/199; C09D11/104										
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）） C09D11/101; B41M1/28; C08G63/199; C09D11/104										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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）										
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								
A	JP 2011-127112 A (ゼロックス コーポレーション) 30.06.2011 (2011 - 06 - 30) 全文、全文	1-4								
A	JP 2020-183463 A (K J ケミカルズ株式会社) 12.11.2020 (2020 - 11 - 12) 全文、全文	1-4								
A	JP 2004-514014 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 13.05.2004 (2004 - 05 - 13) 全文、全文	1-4								
A	WO 2015/115600 A1 (富士フイルム株式会社) 06.08.2015 (2015 - 08 - 06) 全文、全文	1-4								
A	JP 2010-13528 A (東洋紡績株式会社) 21.01.2010 (2010 - 01 - 21) 全文、全文	1-4								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、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 12.09.2023	国際調査報告の発送日 26.09.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福山 駿 4Z 4803 電話番号 03-3581-1101 内線 3480									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/030720

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-127112	A	30.06.2011	US 2011/0152397 A1 全文、全図 US 2011/0148979 A1 CA 2725030 A1 CN 102101949 A	
JP	2020-183463	A	12.11.2020	(ファミリーなし)	
JP	2004-514014	A	13.05.2004	US 2002/0086914 A1 全文、全図 WO 2002/038688 A2 EP 1355999 A1 CA 2425945 A1 CN 1484680 A KR 10-0856444 B1	
WO	2015/115600	A1	06.08.2015	EP 3101072 A1 全文、全図 CN 105934484 A	
JP	2010-13528	A	21.01.2010	(ファミリーなし)	