(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1月4日(04.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/004826 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/36 (2006.01) *C08F 290/12* (2006.01)
C08F 265/06 (2006.01) *C09D 11/101* (2014.01)
C08F 290/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/023192

(22) 国際出願日： 2023年6月22日(22.06.2023)

(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 2022-104226 2022年6月29日(29.06.2022) JP
特願 2022-205296 2022年12月22日(22.12.2022) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 辻 祐一 (**TSUJI Yuichi**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 定国 広宣 (**SADAKUNI Hironobu**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 的場 由恵 (**MATOBA Yoshie**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 井上 武治郎 (**INOUE Takejiro**); 〒5208558 滋賀県大津市園山１丁目１番１号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, JP, 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, 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)）

WO 2024/004826 A1

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

(54) 発明の名称： 活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インキおよび印刷物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing an active energy ray-curable composition that is capable of demonstrating sufficient adhesion to a film that does not have an easy adhesion layer. The present invention is an active energy ray-curable composition which comprises (A) a monofunctional to tetrafunctional (meth)acrylate having a tertiary amino group, and (B) a compound having a carboxyl group with a weight-average molecular weight of 3,000 to 100,000. The ratio, $n_c(B)/n_a(A)$, between the number of moles $n_c(B)$ of the carboxyl group derived from the compound (B), and the number of moles $n_a(A)$ of the tertiary amino group derived from the (meth)acrylate (A) is 0.01 to 0.50.

(57) 要約：本発明は、易接着層を有しないフィルムに対しても、十分な密着性を発現することができる、活性エネルギー線硬化型組成物を提供することを課題とする。 本発明は、３級アミノ基を有する１～４官能の（メタ）アクリレート（Ａ）、重量平均分子量が３０００以上１００００００以下のカルボキシル基を有する化合物（Ｂ）を含み、前記化合物（Ｂ）に由来するカルボキシル基のｍｏｌ数n_c（Ｂ）と前記（メタ）アクリレート（Ａ）に由来する３級アミノ基のｍｏｌ数n_a（Ａ）との比n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）が０．０１以上０．５０以下である、活性エネルギー線硬化型組成物である。

明　細　書

発明の名称 ：

活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インキおよび印刷物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物、活性エネルギー線硬化型インキおよび印刷物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 世界的な人口増加に伴い、食品、生活用品主体の包装に用いられる軟包装は、今後も需要の拡大が見込まれる。現在、軟包装印刷で主流となっているグラビア印刷によれば、見た目が鮮やかな印刷物が得られる。一方、グラビア印刷は、溶剤を大量に含むインキを使用することから、インキ溶剤の乾燥や排気処理に多量のエネルギーが必要となり、環境負荷が大きい。また近年では、環境問題、カーボンニュートラルへの対応からインキに含まれる揮発成分の低減要求がある。

[0003] このため、揮発成分を含まず、活性エネルギー線の照射により瞬間硬化する、活性エネルギー線硬化型方式の活用が、オフセット印刷、フレキソ印刷、およびこれら印刷に関連する、インラインアンカーコートやオーバーコートにおいて進められている（特許文献１および２）。軟包装印刷ではロールトゥロールで印刷するため、インキおよびコーティング剤の速乾性が重要であり、活性エネルギー線硬化型方式は、環境面での利点に加えて、熱エネルギーを使用せずに乾燥工程を短縮するため、省エネかつ高い生産性を有するものである。

[0004] しかしながら、一般に活性エネルギー線硬化型組成物の主原料はアクリレート類であるために、これがラジカル重合してなる硬化物、すなわちポリ（メタ）アクリレートは、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド（ナイロン）といった主要フィルムに対する密着性が低い。そのため、活性エネル

ギー線硬化型組成物の硬化膜は、後加工での剥がれや製品の強度不足などの課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１９－１０４１８０号公報

特許文献2：特開２０１９－１９８９７０号公報

特許文献3：特開２０２１－９８７７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そのため、特許文献３のようにフィルム側に易接着層を設けることで、フィルムへの密着性を向上させる検討がなされている。しかし、コストは必然的に上昇し、使用できるフィルムも限定されるため、特許文献３に記載の発明には汎用性に課題がある。

[0007] そこで、本発明は、易接着層を有しないフィルムに対しても、十分な密着性を発現することができる、活性エネルギー線硬化型組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、３級アミノ基を有する１～４官能の（メタ）アクリレート（Ａ）および重量平均分子量が３０００以上１００００００以下のカルボキシル基を有する化合物（Ｂ）を含み、（Ｂ）に由来するカルボキシル基のｍｏｌ数n_c（Ｂ）と（Ａ）に由来するアミノ基のｍｏｌ数n_a（Ａ）との比n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）が０．０１以上０．５０以下である、活性エネルギー線硬化型組成物である。

[0009] また本発明は、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物がさらに顔料を含んでなる、活性エネルギー線硬化型インキである。

[0010] また本発明は、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物または本発明の活性エネルギー線硬化型インキをフィルムに転写した後に、活性エネルギー線

を照射する工程を含む、印刷物の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明に係る活性エネルギー線硬化型組成物または活性エネルギー線硬化型インキにより、易接着層を有しないフィルムに対しても十分な密着性を発現することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について具体的に説明する。なお、本発明において「以上」とは、そこに示す数値と同じかまたはそれよりも大きいことを意味する。また、「以下」とは、そこに示す数値と同じかまたはそれよりも小さいことを意味する。また、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートを含む総称、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基を含む総称である。また、「ｎ官能の（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリレートがｎ官能」とは、その（メタ）アクリレートが有する（メタ）アクリロイル基の数がｎであることを意味する。

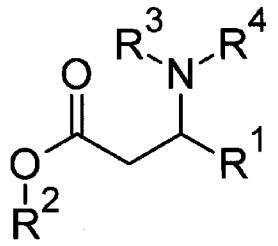
[0013] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、３級アミノ基を有する１～４官能の（メタ）アクリレートを含む。以下、当該（メタ）アクリレートを（メタ）アクリレート（Ａ）とも呼ぶ。前記（メタ）アクリレート（Ａ）は、活性エネルギー線の照射により硬化し、膜形成するとともに、３級アミノ基がフィルム表面のヒドロキシル基などの極性基、特にカルボキシル基と強く相互作用することにより、活性エネルギー線硬化型組成物硬化膜のフィルムに対する密着性を向上させる。これは３級アミノ基と（メタ）アクリロイル基を同一化合物中に有することで初めて密着性向上効果が発現するものである。例えば、（メタ）アクリロイル基を有しない３級アミンと、（メタ）アクリレート類を混合し、活性エネルギー線で硬化した場合、両化合物が共有結合でつながっていないため、硬化膜中の（メタ）アクリレート類架橋物とフィルム表面の相互作用は強くならず、密着性は向上しない。

[0014] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）は１～２官能であることが好ましい。また前記（メタ）アクリレート（Ａ）が５官能以上であると、前記活性エネル

ギー線硬化型組成物の硬化収縮が大きく、密着性を損なう。

[0015] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）としては、下記構造式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[0016] [化1]

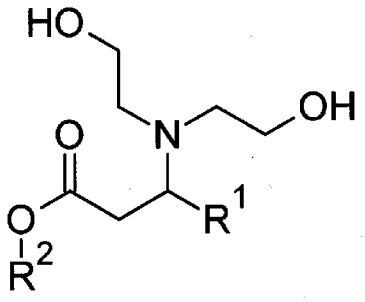


(1)

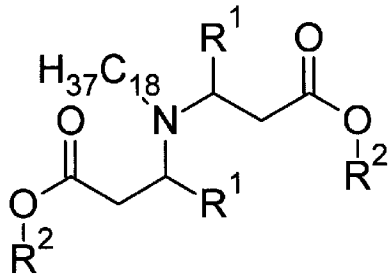
[0017] ここで、Ｒ[1]はＨまたはメチル基、Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の有機基、Ｒ[3]およびＲ[4]はそれぞれ独立に１価の炭化水素基またはヘテロ原子を含む１価の有機基を表す。

[0018] また、前記（メタ）アクリレート（Ａ）としては、下記構造式（２）または（３）で表される化合物であることがより好ましい。

[0019] [化2]



(2)



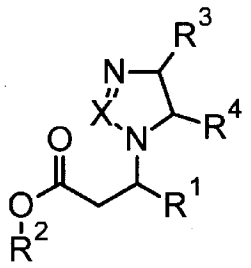
(3)

[0020] ここで、Ｒ[1]はＨまたはメチル基、Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の有機基を表す。

[0021] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）としては、下記構造式（４）で表される化合物であることが好ましい。

[0022]

[化3]



(4)

[0023] ここで、Ｘは窒素原子または炭素原子を表し、Ｒ[1]はＨまたはメチル基、Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の有機基、Ｒ[3]およびＲ[4]はそれぞれ独立に１価の炭化水素基またはヘテロ原子を含む１価の有機基を表す。Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立しているかまたは両者が一体となって環状基を形成している。

[0024] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）のアミン価は、各種カルボキシル基と強く相互作用して、密着性を向上する上で、８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましい。また、他の化合物との相溶性を付与するために、前記（メタ）アクリレート（Ａ）のアミン価は、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは３５７ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

[0025] ここでアミン価は、試料１ｇ中に含まれるアミノ基を中和するために必要な塩酸と、等しい当量の水酸化カリウムのｍｇ数で表され、ＡＳＴＭ　Ｄ２０７４に準拠した方法で測定することができる。

[0026] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）は、多官能（メタ）アクリレートに１級または２級アミン類をマイケル付加反応することで得られる。（メタ）アクリロイル基はα－β不飽和カルボニル化合物であるため、１級または２級アミン類が１，４共役付加して、３－アミノプロピオネート構造となる。反応後の構造におけるアミノ基が２級の場合、さらにもう一度反応して３級アミンにまで変換される可能性もある。またこの反応は求核反応であり、求核性が高いほど温和な条件で進行する。また酸および塩基が触媒となり、より低温・高速で進行させることが可能である。

[0027] 具体的にマイケル付加反応を行う場合、２０～１００℃以下の温度で反応

させることが好ましい。また多官能（メタ）アクリレートとアミン類の反応において、１分子中の（メタ）アクリロイル基が全てアミンと反応すると、活性エネルギー線で硬化しなくなるため、当量比は（メタ）アクリロイル基がアミノ基より過剰であることが好ましい。一方で、アミン当量を大きくするために、３官能以上、好ましくは４官能以上の多官能（メタ）アクリレートに複数の３級アミノ基を導入することも好ましい。また原料となるアミンに２官能以上のポリアミン類を用いると、多官能（メタ）アクリレートと架橋してゲル化するおそれがあるため、反応制御の観点からは好ましくない。また合成の際にアミン類を滴下等により徐々に多官能（メタ）アクリレートに加えるなどの工夫をすることが、所望の前記（メタ）アクリレート（Ａ）を得やすくなるため好ましい。

[0028] 前記マイケル付加反応の原料となる多官能（メタ）アクリレートとしては、反応後も（メタ）アクリロイル基が残る必要あるため、原則的には多官能（メタ）アクリレートを用いる。単官能（メタ）アクリレートはマイケル付加すると（メタ）アクリロイル基がなくなるため不適である。

[0029] 前記マイケル付加反応の原料となる２官能（メタ）アクリレートの具体例としては、１，６－ヘキサンジオールジ（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、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリ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、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジグリセリンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（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）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プ

ロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0030] 前記マイケル付加反応の原料となる３官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0031] 前記マイケル付加反応の原料となる４官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0032] 前記マイケル付加反応の原料となる５官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えば、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）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体等が挙げられる。特に６官能以上の（メタ）アクリレートを用いる場合、２官能以上をアミン類と反応するような当量比に設定することが好ましい。

[0033] 前記マイケル付加反応の原料となる１級アミンの具体例としては、モノアミンとして、炭素数１～２０のアルキルアミン、炭素数１～１０のアルカノールアミンやその誘導体等が挙げられる。２級アミンの具体例としては、前記モノアミン類のＮ－アルキル置換体（炭素数１～２０）、前記モノアミン類のＮ－アルカノール置換体（炭素数１～１０）、モルホリン、ピロリジン、ピペリジンなどの環式アミンや、これらＮ置換以外の誘導体、１Ｈ－トリアゾール、１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１Ｈ－ベンズイミダゾール、１Ｈ－イミダゾール、１Ｈ－ピラゾールなどの１Ｈ－アゾール類および、これらの１Ｈ以外を置換した誘導体が挙げられる。これらのポリアミン類を用いるこ

ともできるが、ゲル化を抑制するための制御が必要となる。

[0034] これらの１級および２級アミンのうち、臭気の小さいアミンが好ましく、特にオクタデシルアミン、およびジエタノールアミンが、Ｓｗｉｓｓ　Ｏｒｄｉｎａｎｃｅ等に代表される食品包装に関する法規において使用可能な原料であることもあり好ましい。

[0035] また、１Ｈ－トリアゾール、１Ｈ－ベンゾトリアゾール、１Ｈ－ベンズイミダゾール、１Ｈ－イミダゾールなど、複素環を有する１Ｈ－アゾール類の付加物は、特に密着性向上効果が大きく好ましい。

[0036] これらの１級および２級アミンのうち、求核性の高い脂肪族アミンは２０～６０℃の比較的温和な条件でマイケル付加反応は進行する。一方、求核性の低い芳香族アミンは反応の進行が遅く、マイケル付加反応は８０～１００℃に加熱して反応させることが好ましい。

[0037] 前記に挙げた特に好ましいジエタノールアミンを用いて、前記（メタ）アクリレート（Ａ）を合成した場合、上記構造式（２）で表される化合物となり、オクタデシルアミンを用いて前記（メタ）アクリレート（Ａ）を合成した場合、上記構造式（３）で表される化合物となる。また、１Ｈ－アゾール類を用いて前記（メタ）アクリレート（Ａ）を合成した場合、上記構造式（４）で表される化合物となる。

[0038] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）としては、市販品を用いても良く、例えば、ダイセルオルネクス社製の“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）ＬＥＯ　１０１０１、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）ＬＥＯ　１０５５１、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）ＬＥＯ　１０５５２、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）ＬＥＯ　１０５５３、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）８０、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）８１、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）８３、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）８５、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）８８０、“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）７１００、エターナル社製の“ＥＴＥＲＣＵＲＥ”（登録商標）６３９２２、ＳＡＲＴＯＭＥＲ社製のＣＮ５４９ＮＳ、ＣＮ５５０、ＣＮ５５１ＮＳ、ＤＳＭ社製の“ＡｇｉＳｙｎ”（登録商

標）７０１、“ＡｇｉＳｙｎ”（登録商標）７０１Ｐ、“ＡｇｉＳｙｎ”（登録商標）７０３、“ＡｇｉＳｙｎ”（登録商標）７０３ＴＦ、Ｍｉｗｏｎ社製の“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）ＡＳ１０００、“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）ＡＳ３５００、“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）ＬＲ３６００、Ｐｈｏｔｏｃｒｙｌ　Ａ１０４、Ｐｈｏｔｏｃｒｙｌ　ＤＰ１４３等が挙げられる。

[0039] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）の分子量は、活性エネルギー線に対する硬化性向上の点、および本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の粘度上昇を抑制する点から、１０００以下であることが好ましい。より好ましくは６００以下である。

[0040] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）は、前記活性エネルギー線硬化型組成物中に２０質量％以上６０質量％以下含まれることが好ましい。前記（メタ）アクリレート（Ａ）の含有量が２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上であることで、フィルム密着性が向上する。また、前記（メタ）アクリレート（Ａ）の含有量が６０質量％以下であることで、用途に応じて、色材などの他の機能材料を含む場合や、活性エネルギー線源に応じて開始剤、増感剤を添加する場合、活性エネルギー線硬化型組成物の粘弾性調整のため、樹脂、オリゴマー、助剤等を添加する場合などに対応することができる。

[0041] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、重量平均分子量が３０００以上１００００００以下のカルボキシル基を有する化合物を含む。以下、当該化合物を化合物（Ｂ）とも呼ぶ。前記化合物（Ｂ）のカルボキシル基が、前記（メタ）アクリレート（Ａ）の３級アミノ基と相互作用し、活性エネルギー線硬化型組成物の硬化膜の成膜性・膜強度を向上させる。

[0042] 前記化合物（Ｂ）は、（メタ）アクリロイル基および／またはビニル基を有することが好ましい。前記化合物（Ｂ）は前記（メタ）アクリレート（Ａ）とも相互作用して架橋するため、前記化合物（Ｂ）が上記のような感光性基を有することで、活性エネルギー線に対する硬化性が向上して、硬化膜強度、密着性も向上する。

[0043] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物において、前記化合物（Ｂ）に由来するカルボキシル基のｍｏｌ数n_c（Ｂ）と前記（メタ）アクリレート（Ａ）に由来する３級アミノ基のｍｏｌ数n_a（Ａ）との比n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）が０．０１以上０．５０以下である。n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）が０．０１以上であることで、活性エネルギー線硬化型組成物の硬化膜の成膜性・膜強度の向上を効果的に得ることができる。また、n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）が０．５０以下、より好ましくは０．３０以下、さらに好ましくは０．１５以下であることで、３級アミノ基とフィルム表面の極性基との相互作用による密着性の向上を効果的に得ることができる。

[0044] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、エポキシ基、酸無水物、イソシアネート基、およびアミノ基を含有しない多官能（メタ）アクリレートも含むことが好ましい。以下、当該（メタ）アクリレートを（メタ）アクリレート（Ｃ）とも呼ぶ。

[0045] 前記（メタ）アクリレート（Ｃ）は、活性エネルギー線の照射により硬化し、膜形成に寄与する。前記（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、硬化性の観点から、反応性の高いものが好ましい。また安全・環境の観点から、揮発性が低いことが好ましい。揮発性が低いとは、アメリカ環境保護庁（ＥＰＡ）のＭｅｔｈｏｄ２４で定義される、１１０℃で１時間加熱した際の重量減少率が１重量％以下であることを指す。

[0046] このような（メタ）アクリレート（Ｃ）の具体例として、２官能の（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、例えば、１，６－ヘキサンジオールジ（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、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリ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、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アク

リレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジグリセリンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（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）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0047] ３官能の（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、テトラエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0048] ４官能の（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0049] ５官能以上の（メタ）アクリレート（Ｃ）としては、例えば、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）アクリレートや、これらのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体等が挙げられる。

[0050] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、エポキシ基、酸無水物およびイソシアネート基のうち少なくとも１つを有する（メタ）アクリレート（Ｄ）を含むことが好ましい。そうすることで、フィルムに対する密着性がさらに向上する。これは前記（メタ）アクリレート（Ａ）が３級アミノ基を有しており、触媒として働くことで、前記（メタ）アクリレート（Ｄ）におけるエポキシ基、酸無水物、イソシアネート基のいずれかと、フィルム表面のヒドロキシル基やカルボキシル基などの極性基とが、縮合または付加反応により温和な条件で結合することによるものと考えられる。

[0051] 前記（メタ）アクリレート（Ｄ）の具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジル、無水マレイン酸、（メタ）アクリロイルイソシアネート、（メタ）アクリロイルエチルイソシアネート、１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0052] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、前記（メタ）アクリレート（Ａ）、前記化合物（Ｂ）、前記（メタ）アクリレート（Ｃ）、および前記（メタ）アクリレート（Ｄ）以外に後述するその他の成分を含んでもよい。ただし、その他の成分は酸性基を有しないことが好ましい。これは酸性基が前記（メタ）アクリレート（Ａ）と相互作用し、密着性向上を阻害するおそれがあるためである。

[0053] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、有色の顔料を含むことが好ましい。そうすることで、活性エネルギー線硬化型インキとして用いることができる。

[0054] 前記有色の顔料としては例えば、フタロシアニン系顔料、溶性アゾ系顔料、不溶性アゾ系顔料、レーキ顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ベンガラ、カドミウムレッド、黄鉛、亜鉛黄、紺青、群青、酸化物被覆ガラス粉末、酸化物被覆雲母、酸化物被覆金属粒子、アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、亜鉛粉、ステンレス粉、ニッケル粉、有機ベントナイト、酸化鉄、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。

[0055] また前記顔料としては、無色の体質顔料である、マイカ（含水ケイ酸アルミニウムカリウム）やタルク（ケイ酸マグネシウム塩）なども用いることができ、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物をニスやアンカーコート剤として用いることもできる。

[0056] 前記顔料としては、その表面に前記（メタ）アクリレート（Ａ）が吸着しない、中性や塩基性のものを用いることが好ましい。

[0057] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、活性エネルギー線源に応じて、光重合開始剤を含んでも良い。前記光重合開始剤としては例えば、α－アミノアルキルフェノン類、チオキサントン類、ベンジルケタール類、アシルホスフィンオキシド類を用いることができる。

[0058] また本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、その他の成分として、ワックス、顔料分散剤、消泡剤、レベリング剤等の添加剤を使用することが可能である。

[0059] また粘度調整のために、溶剤を用いても良いが、溶剤を含むことにより、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の活性エネルギー線に対する硬化性は低下する。

[0060] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物のアクリル当量は１５０ｇ／ｅｑ以上５００ｇ／ｅｑ以下であることが好ましい。前記アクリル当量が１５０ｇ／ｅｑ以上、より好ましくは２００ｇ／ｅｑ以上、さらに好ましくは２５０ｇ／ｅｑ以上であることで、保存安定性が向上する。また、前記アクリル当量が５００ｇ／ｅｑ以下、より好ましくは４５０ｇ／ｅｑ以下、さらに好ましくは４００ｇ／ｅｑ以下であることで、活性エネルギー線による硬化性が良好となる。なお、本発明において、アクリル当量とは、活性エネルギー線硬化型組成物に含まれる（メタ）アクリロイル基の量が１モルとなるのに必要な、活性エネルギー線硬化型組成物のグラム数（単位：ｇ／ｅｑ）を表す。

[0061] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、フィルムに転写されその上に活性エネルギー線硬化型インキを転写する、アンカーコート剤として用いることもできるし、フィルムに活性エネルギー線硬化型インキをパターン状に転写した後にフィルムに転写する、オーバーコート剤として用いることもできる。

[0062] また本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、有色顔料を含む、活性エネルギー線硬化型インキとして用いることもできる。すなわち本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物がさ

らに顔料を含んでなる。

[0063] 次に、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を製造する方法を述べる。

[0064] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、前記（メタ）アクリレート（Ａ）、前記化合物（Ｂ）、さらに必要に応じて前記（メタ）アクリレート（Ｃ）や、その他の成分を、室温～８０℃で混合することにより得ることができる。

[0065] 混合後、もしくは混合の過程において、真空もしくは減圧条件下で脱泡することも好ましく行われる。

[0066] また有色顔料を添加してインキとする場合、前記混合の際に顔料も加えて、その後、粘度に応じて、アトライター、ボールミル、サンドミル、三本ロールミル等で分散、混練することも好ましい。

[0067] 本発明の印刷物の製造方法は、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物または活性エネルギー線硬化型インキをフィルムに転写した後に、活性エネルギー線を照射する工程を含む。

[0068] 本発明にて用いられるフィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸などのポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリスチレン、ポリαメチルスチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどが挙げられる。

[0069] またこれらのフィルムがさらにアルミナなどの金属または金属化合物からなる蒸着薄膜層を有するものも用いられる。

[0070] 前記フィルムは、フィルム表面の極性官能基が増加し、活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキとの密着性が向上するため、その表面がコロナ処理されていることが好ましい。

[0071] 表面がコロナ処理されたフィルムとしては、既製品でも構わないし、活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキをフィルムに転写する前に、前記フィルムに対してインラインコロナ処理を実施した

ものでもよい。

[0072] 前記フィルムが易接着コーティング層を有していても構わないが、コストが高くなる。本発明の活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキは、易接着層を有しないフィルムに対しても十分な密着性を発現することができるため好適である。

[0073] 前記フィルムの形状としては、枚葉、ロールフィルムのいずれも用いることが可能である。軟包装用の薄膜フィルムを用いる場合は、ロールフィルムを用い、ロールトゥロールで塗工・印刷することが好ましい。

[0074] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキをフィルムに転写する方法としては、例えば、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、ニスコーター、バーコーター等が挙げられる。転写方法は、活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキの粘度、およびパターニング必要の有無によって選択される。

[0075] 具体的には、パターニングが必要であれば、フレキソ印刷、オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷などの印刷方式が好ましい。全面塗布であれば、ニスコーターやバーコーターを用いることが好ましい。また粘度の点からは、５Ｐａ・ｓ以上２００Ｐａ・ｓ以下の高粘度であれば、オフセット印刷やスクリーン印刷が好ましく、０．１Ｐａ・ｓ～５Ｐａ・ｓであれば、フレキソ印刷が好ましく、０．１Ｐａ・ｓ以下であればグラビア印刷やインクジェット印刷が好ましい。前記粘度範囲の中であれば、一般的には低粘度である方がレベリング性が良く、塗工物の外観が良好になるため好ましい。

[0076] 前記活性エネルギー線照射により、（メタ）アクリロイル基が反応し、共有結合で架橋することで、活性エネルギー線硬化型組成物または活性エネルギー線硬化型インキが瞬時に硬化される。

[0077] 本発明において用いられる活性エネルギー線源としては、紫外線、電子線、ガンマ線などが挙げられる。

[0078] 紫外線であれば、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、発光ダイオード（ＬＥＤ）等の紫外線照射装置が好ましく用いられる。中でも、省電力でオゾンの発生の少ないＬＥＤランプが好ましい。ＬＥＤの波長としては、３５０～４２０ｎｍの輝線が、省電力・低コスト化の点から好ましい。

[0079] 電子線であれば、（メタ）アクリロイル基を直接ラジカル励起し、活性エネルギー線硬化型組成物中でラジカル重合が進み、皮膜となる。また、電子線は透過性が高く、フィルムにも作用しうる。フィルムがポリオレフィン類の場合、ラジカルが生成しやすく、分子間の架橋や分解などの反応を起こし、ラジカル重合が活性エネルギー線硬化型組成物／フィルム間において進行することにより、活性エネルギー線硬化型組成物／フィルム間に共有結合が形成され、より高い密着性を発現することができる。特に、利用時の特別な資格が不要で取り扱いが容易なことから、低加速電圧による電子線が好ましい。

[0080] 電子線は加速電圧により透過深度が決まるため、加速電圧は、十分な透過性とフィルムへのダメージの観点から、５０ｋＶ～３００ｋＶが好ましい。また電子線の照射線量は、対象物質中でラジカル種の発生量が増える一方で、フィルムのダメージも大きくなるため、１０ｋＧｙ以上１００ｋＧｙ以下が好ましい。

実施例

[0081] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。ただし、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

[0082] ［測定・評価方法］

（１）粘度

Ｂ型粘度計（ブルックフィールド（ＢＲＯＯＫＦＩＥＬＤ）社製ＤＶ－ＩＩ）にシリンダースピンドルＮｏ４を装着し、各活性エネルギー線硬化型組成物の、２５℃、０．５ｒｐｍにおける粘度を測定した。塗工性・印刷性の観点から粘度は１００Ｐａ・ｓ以下が好ましく、５０Ｐａ・ｓ以下がさらに

好ましい。

[0083] （２）アミン価

アミン価は、ＡＳＴＭ　Ｄ２０７４に準拠した方法で測定した。各（メタ）アクリレート（Ａ）のエタノール溶液を作成し、電位差滴定装置を用いて、０．２Ｎの塩酸エタノール溶液で電位差測定を行い、得られた滴定曲線の変曲点を終点とした。そして、変曲点までに消費した塩酸の量を水酸化カリウムの当量に換算した。

[0084] （３）アクリル当量

各活性エネルギー線硬化型組成物の、濃度１質量％のＣＤＣｌ$_3$溶液を作製し、内部標準としてテトラメチルシランを０．０５質量％加えて封をし、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行った。（メタ）アクリル基のピーク（δ：５．８～６．５）と内部標準のテトラメチルシランのメチル基のピーク（δ：－０．０５～＋０．０５）との積分比からモル比を求めて、コーティング剤中のアクリル基のモル数を計算し、アクリル当量を算出した。

[0085] （４）塗膜外観

各実施例・比較例で得た活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキの塗工物外観について、目視にて下記の評価を行った。

Ａ：凹凸が小さく、素抜け等が見られず、良好な外観である。

Ｂ：多少の素抜け等が散見された。

Ｃ：凹凸が大きく、全体的に素抜け等が見られた。

[0086] （５）剥離強度

各実施例・比較例の塗工工程で得た活性エネルギー線硬化型組成物、または活性エネルギー線硬化型インキの塗工物に、混合ラミネート接着剤（三井化学（株）製“タケラック”（登録商標）Ａ６２６／“タケネート”（登録商標）Ａ５０）を、塗工量３．０ｇ／ｍ^{2}となるように塗工し、厚み６０μｍの無延伸ポリプロピレンフィルム（ＣＰＰ）（東レフィルム加工（株）製ＺＫ－２０７）によりラミネートした。その後、４０℃で３日間エージングし

、ラミネートサンプルを得た。得られたラミネートサンプル中の活性エネルギー線硬化型組成物の塗工部分を１５ｍｍ幅で短冊状にカットし、テンシロン万能試験機（（株）オリエンテック製ＲＴＧ－１２１０）を用いて剥離試験を行い、３００ｍｍ／分で９０°剥離した際の剥離強度を測定した。

[0087] 剥離強度が１．５Ｎ／１５ｍｍ未満であると密着性が不十分であり、１．５Ｎ／１５ｍｍ以上２．０Ｎ／１５ｍｍ未満であると密着性が良好であり、２．０Ｎ／１５ｍｍ以上３．０Ｎ／１５ｍｍ未満であると密着性がかなり良好であり、３．０Ｎ／１５ｍｍ以上であると密着性が極めて良好と判断した。

[0088] （６）破壊モード

上記（５）の剥離試験において、剥離時の様子（破壊モード）の観察も併せて行った。多層構造であるラミネートサンプルのうち、剥離時に破壊が起こる層間が最も密着性が弱い箇所に相当する。破壊モードは、下記のＡ～Ｃにて評価した。

Ａ：フィルムが破断した。

Ｂ：活性エネルギー線硬化型組成物層が凝集破壊した。

Ｃ：フィルム／活性エネルギー線硬化型組成物の層間で剥離した。

ここで、「活性エネルギー線硬化型組成物層」とは、活性エネルギー線硬化型組成物またはインキを硬化させてなる層をいう。上記Ａが最も好ましく、上記Ｂが次に好ましく、上記Ｃは好ましくない。

[0089] ［（メタ）アクリレート（Ａ）］

下記において対応する１級または２級アミンと多官能（メタ）アクリレートを秤量し、メカニカルスターラーにて６０℃で４時間混合撹拌することでマイケル付加反応を進行させ、対応する（メタ）アクリレート（Ａ）を含む活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

（Ａ）－１：ペンタエリスリトールトリアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ３４０）に、当量比５：２でジエタノールアミン（和研薬（株）製））をマイケル付加反応させた、２～３官能の（メタ

）アクリレート。アミン価１５９ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ａ）－２：ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ４１０）に、当量比２：１でジ（２－エチルヘキシル）アミン（和研薬（株）製）をマイケル付加反応させた、２～３官能の（メタ）アクリレート。アミン価１１８ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ａ）－３：ＥＯ変性トリメチロールプロパントリアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ３１９０）に、当量比２：１でジ（２－エチルヘキシル）アミン（和研薬（株）製）をマイケル付加反応させた、２官能の（メタ）アクリレート。アミン価７９ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ａ）－４：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ダイセルオルネクス社製“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）１３０）に、当量比２：１でオクタデシルアミン（ＴＣＩ（株）製）をマイケル付加反応させた、１～２官能の（メタ）アクリレート。アミン価９６ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ａ）－５：ジメチルアミノエチルメタクリレート（ＴＣＩ（株）製）。（Ａ）－５は１官能の（メタ）アクリレートである。アミン価３５７ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ａ）－６：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ６００）に、当量比３：１で１Ｈ－ベンゾトリアゾール（和研薬（株）製）をマイケル付加反応させた、４～５官能の（メタ）アクリレート。アミン価１３５ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ａ）－７：ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ４１０）に、当量比４：１で１Ｈ－ベンズイミダゾール（和研薬（株）製）をマイケル付加反応させた、２～３官能の（メタ）アクリレート。アミン価９６ｍｇＫＯＨ／ｇ。

[0090] ［化合物（Ｂ）またはその代替物］

（Ｂ）－１：感光性基およびカルボン酸を有するアクリル樹脂（東レ（株）製ＴＷＲ－１００１）。分子量３００００、酸価１０５ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（Ｂ）－２：カルボン酸を有するアクリル樹脂（東レ（株）製ＴＷＲ－３０

０１）。分子量２７０００、酸価２００ｍｇＫＯＨ／ｇ。

（ｂ）－３：アジピン酸（和研薬（株）製）、分子量１４６。

[0091] ［（メタ）アクリレート（Ｃ）］

（Ｃ）－１：ＥＯ変性トリメチロールプロパントリアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ３１９０）。

（Ｃ）－２：ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ４１０）。

（Ｃ）－３：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（ダイセルオルネクス社製“ＥＢＥＣＲＹＬ”（登録商標）１３０）。

[0092] ［化合物（Ｄ）］

（Ｄ）－１：１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工社製“カレンズ”（登録商標）ＢＥＩ）。

[0093] ［その他の（メタ）アクリレート］

（Ｅ）－１：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＭＩＷＯＮ社製“Ｍｉｒａｍｅｒ”（登録商標）Ｍ６００）に、当量比６：１でジ（２－エチルヘキシル）アミン（和研薬（株）製）をマイケル付加反応させて得た、３級アミノ基を有する５官能以上の（メタ）アクリレート。アミン価６６ｍｇＫＯＨ／ｇ。

[0094] ［その他の添加成分］

顔料１：酸化チタン（石原産業（株）製“タイペーク”（登録商標）ＣＲ５８－２）

顔料２：酸性カーボンブラック（ＣＡＢＯＴ（株）製“ＭＯＧＵＬ”（登録商標）Ｅ）

界面活性剤１：日本エマルジョン社製“ＥＭＡＬＥＸ”（登録商標）５０３

界面活性剤２：ビックケミー社製“Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ”（登録商標）１１１

界面活性剤３：ビックケミー社製“Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ”（登録商標）２０１３

光重合開始剤：ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニル－ホスフィンオキシド（ＢＡＳＦ社製“イルガキュア”（登録商標）８１９）。

[0095] ［活性エネルギー線硬化型組成物または活性エネルギー線硬化型インキ］

（活性エネルギー線硬化型組成物１～１６）

表１に示す組成で、各材料を秤量し、ハイブリッドミキサー（（株）シンキー製）を用いて、溶解・分散することで活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

[0096]

[表1]

【表1】

			活性エネルギー線硬化型組成物														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
組成（質量部）	（メタ）アクリレート(A)	(A)-1	35	0	0	17	26	48	61	38	0	0	35	38	20	30	0	0
		(A)-2	0	0	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	24	0
		(A)-3	0	0	23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(A)-4	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	35	0	0	0
		(A)-5	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(A)-6	0	0	0	0	0	0	0	0	57	0	0	0	0	0	0	0
		(A)-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	57	0	0	0	0	0	0
	化合物(B)またはその代替物(b)	(B)-1	10	10	10	10	10	10	10	8	10	10	10	0	0	0	0	10
		(B)-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14	0	0	14	0
		(b)-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	0
	（メタ）アクリレート(C)	(C)-1	18	20	20	38	34	25	18	17	0	0	18	15	0	30	28	15
		(C)-2	0	0	0	0	0	0	0	0	12	12	0	10	22	12	20	22
		(C)-3	36	24	21	34	29	16	10	26	20	20	26	22	22	11	13	0
	（メタ）アクリレート(D)	(D)-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
	その他の（メタ）アクリレート	(E)-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	52
	界面活性剤1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
物性	粘度(Pa･s)		44.8	10.7	38.6	15.3	22.7	61.3	109.4	36.0	49.7	46.1	43.6	65.5	3.8	6.2	58.3	69.9
	n_c(B)／n_a(A)		0.19	0.07	0.22	0.39	0.25	0.14	0.11	0.12	0.13	0.19	0.19	0.46	0.00	0.50	0.99	0.29
	アクリル当量		181	181	239	194	192	187	183	188	187	183	197	188	174	184	208	138

[0097] （活性エネルギー線硬化型インキ１～９，１１～１３，１６，１７）

表２に示す、顔料、（メタ）アクリレート、その他の添加成分を含む組成を秤量し、三本ロールミル（ＥＸＡＫＴ社製“ＥＸＡＫＴ”（登録商標）Ｍ－８０Ｓ）を用いて混練、分散することで、高粘度タイプの活性エネルギー線硬化型インキ１～９，１１～１３，１６，１７を得た。

[0098] （活性エネルギー線硬化型インキ１０，１４，１５）

表２に示す、顔料、（メタ）アクリレート、その他の添加成分を含む組成を秤量し、バッチ式サンドミル（（株）林商店製）を用いて、分散することで、低粘度タイプの活性エネルギー線硬化型インキ１０，１４，１５を得た。

[0099]

[表2]

【表2】

			活性エネルギー線硬化型インキ															
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
組成（質量部）	（メタ）アクリレート(A)	(A)-1	28	0	0	0	15	21	37	48	20	22	0	24	30	0	16	0	25
		(A)-2	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
		(A)-3	0	0	24	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0
		(A)-4	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0	25	0	0	0
		(A)-5	0	22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		(A)-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	28	0	0	0	0	0	0
	化合物(B)またはその代替物(b)	(B)-1	6	6	6	6	6	6	6	6	5	2	6	0	10	0	0	0	6
		(B)-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	6	0
		(b)-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
	（メタ）アクリレート(C)	(C)-1	0	10	10	23	18	12	3	0	5	5	10	0	7	0	20	18	0
		(C)-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	3	9	15	6	10	0
		(C)-3	20	16	14	0	15	15	8	0	14	32	10	20	25	15	5	0	18
	顔料1		45	45	45	45	45	45	45	45	45	35	45	45	0	45	45	45	45
	顔料2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18	0	0	0	0
	界面活性剤2		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1
	界面活性剤3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	光重合開始剤		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
物性	粘度(Pa･s)		46.6	36.0	37.3	40.2	22.9	41.5	72.8	137.0	42.6	3.1	48.4	50.5	64.4	2.8	5.2	41.0	49.9
	n_c(B)／n_a(A)		0.14	0.08	0.33	0.26	0.26	0.19	0.11	0.08	0.13	0.06	0.16	0.37	0.22	0.00	0.49	0.75	0.16
	アクリル当量		314	333	462	506	354	340	324	321	355	250	387	325	209	323	342	452	349

[0100] ［フィルム］

フィルム１：厚み１２μｍのＰＥＴフィルム（東洋紡（株）製Ｅ５１０２）、コロナ処理層あり。

フィルム２：厚み１２μｍのＰＥＴフィルム（フタムラ化学（株）製ＦＳ２０００）、表面処理なし。

フィルム３：厚み１５μｍのポリアミドフィルム（ユニチカ（株）製ＯＮ）、コロナ処理層あり。

フィルム４：厚み１２μｍの、バリアフィルム／ＰＥＴフィルム積層体（東レフィルム加工（株）製１０１１ＨＧ　ＳＢＲ２）、コロナ処理層なし。

フィルム５： 厚み２０μｍのＯＰＰフィルム（東洋紡（株）製Ｐ２１１１）、コロナ処理層あり。

フィルム６： 厚み１２μｍのＰＥＴフィルム（東レ（株）製“ルミラー”（登録商標）Ｓ１０）、表面処理なし。

[0101] ［塗工物の作製方法］

（塗工物の作製方法１）

各種のフィルムに対して、各種の活性エネルギー線硬化型組成物または活性エネルギー線硬化型インキを転写させた。転写方法は、顔料を含まない活性エネルギー線硬化型組成物の場合はバーコーターの５番を用い、顔料を含む活性エネルギー線硬化型インキの場合は、ＲＩテスターを用いた。そして、電子線照射装置（岩崎電気（株）製ＥＣ２５０／３０／９０ＬＳ）を用いて、加速電圧１１０ｋＶ、照射線量３０ｋＧｙの電子線照射により硬化させた。

[0102] （塗工物の作製方法２）

各種のフィルムに対して、各種の活性エネルギー線硬化型インキを転写させた。転写方法は、ＲＩテスターを用いた。そして、発光ダイオード紫外線照射装置（パナソニックデバイスＳＵＮＸ（株）製ＵＤ９０）を用いて、照射強度８Ｗ／ｃｍ^2、照射波長３８５ｎｍのＬＥＤ－ＵＶ照射により硬化させた。

[0103] （塗工物の作製方法３）

各種のフィルムに対して、コロナ処理装置（春日電機（株）製ＴＥＣ－４ＡＸ）を用い、放電量Ｅが２００Ｗ・分／ｍ^{2}の条件でコロナ処理した後、各種の活性エネルギー線硬化型インキを転写させた。転写方法は、ＲＩテスターを用いた。そして、電子線照射装置（岩崎電気（株）製ＥＣ２５０／３０／９０ＬＳ）を用いて、加速電圧１１０ｋＶ、照射線量３０ｋＧｙの電子線照射により硬化させた。

[0104] ［実施例１］

活性エネルギー線硬化型組成物として活性エネルギー線硬化型組成物１、およびフィルムとしてフィルム１を用いて、塗工物の作製方法１により活性エネルギー線硬化型組成物の塗工物を作製した。ラミネート剥離強度は３．４Ｎ／１５ｍｍと極めて良好であり、破壊モードも（Ａ）と良好で、塗工物の外観も良好であった。結果を表３に示す。

[0105] ［実施例２～１２、および比較例１～４］

活性エネルギー線硬化型組成物として表３に記載の対応のとおり活性エネルギー線硬化型組成物２～１６、およびフィルムとしてフィルム１を用いて、塗工物の作製方法１により活性エネルギー線硬化型組成物の塗工物を作製した。実施例２～１２において、ラミネート剥離強度はいずれも良好以上であった。特に、比n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）、アクリル当量、アミン価が好ましい範囲内にある実施例６～１１が極めて良好であった。中でも、粘度が高くない実施例８～１１は塗工物の外観も良好であった。比較例１～４はラミネート剥離強度、および破壊モードの双方が不十分であった。結果を表３に示す。

[0106] ［実施例１３～２５、および比較例５～７］

活性エネルギー線硬化型インキとして表４に記載の対応のとおり活性エネルギー線硬化型インキ１～１６、およびフィルムとしてフィルム１を用いて、塗工物の作製方法１により活性エネルギー線硬化型インキの印刷物を作製した。実施例１３～２５において、ラミネート剥離強度はいずれも良好以上であった。特に、比n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）、アクリル当量、アミン価が好ま

しい範囲内にある実施例１３、および１９～２３が極めて良好であった。中でも、粘度が高くない実施例１３、２１～２３は塗工物の外観も良好であった。比較例５～７はラミネート剥離強度、および破壊モードの双方が不十分であった。結果を表４に示す。

[0107] ［実施例２６～３０］

活性エネルギー線硬化型インキとして活性エネルギー線硬化型インキ１０、およびフィルムとして表５に記載の対応のとおりフィルム２～６を用いて、塗工物の作製方法１により活性エネルギー線硬化型インキの印刷物を作製した。いずれのフィルムに対してもラミネート剥離強度は良好以上であり、特にコロナ処理されたフィルムにおいて極めて良好であった。結果を表５に示す。

[0108] ［実施例３１および３２］

活性エネルギー線硬化型インキとして活性エネルギー線硬化型インキ１７、およびフィルムとして表５に記載の対応のとおりフィルム１，２を用いて、塗工物の作製方法２によりＵＶ硬化にて、活性エネルギー線硬化型インキの印刷物を作製した。どちらのフィルムに対してもラミネート剥離強度は良好以上であり、特にコロナ処理されたフィルム１において極めて良好であった。

[0109] ［実施例３３および３４］

活性エネルギー線硬化型インキとして活性エネルギー線硬化型インキ１０、およびフィルムとして表５に記載の対応のとおりフィルム２，４を用いて、塗工物の作製方法３により活性エネルギー線硬化型インキの印刷物を作製した。コロナ処理されることで、どちらのフィルムに対してもラミネート剥離強度は極めて良好な結果となった。結果を表５に示す。

[0110]

[表3]

【表3】

	実施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
活性エネルギー線硬化型組成物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
フィルム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塗工物の作製方法	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塗膜外観	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	B	A	A	B	B
剥離強度（N／15mm）	3.4	2.0	2.6	1.7	2.4	4.0	4.5	3.3	5.2	5.1	5.6	2.6	0.3	0.3	1.0	1.4
破壊モード	A	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	B	C	C	C	C

[0111] [表4]

【表4】

	実施例															比較例		
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	5	6	7
活性エネルギー線硬化型インキ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
フィルム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塗工物の作製方法	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
塗膜外観	A	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A
剥離強度（N／15mm）	3.5	2.0	2.2	2.2	1.9	2.8	3.8	4.2	4.0	3.3	5.2	2.2	1.9	0.3	0.2	1.1
破壊モード	A	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	B	B	C	C	C

[0112] [表5]

【表5】

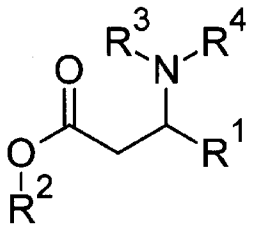
	実施例								
	26	27	28	29	30	31	32	33	34
活性エネルギー線硬化型インキ	10	10	10	10	10	17	17	10	10
フィルム	2	3	4	5	6	1	2	2	4
塗工物の作製方法	1	1	1	1	1	2	2	3	3
塗膜外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A
剥離強度 (N／15mm)	1.9	3.3	2.5	3.7	2.2	3.1	2.8	3.3	3.4
破壊モード	B	A	B	A	B	A	A	A	A

請求の範囲

[請求項1] ３級アミノ基を有する１～４官能の（メタ）アクリレート（Ａ）および重量平均分子量が３０００以上１００００００以下のカルボキシル基を有する化合物（Ｂ）を含み、前記化合物（Ｂ）に由来するカルボキシル基のｍｏｌ数n_c（Ｂ）と前記（メタ）アクリレート（Ａ）に由来する３級アミノ基のｍｏｌ数n_a（Ａ）との比n_c（Ｂ）／n_a（Ａ）が０．０１以上０．５０以下である、活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項2] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）が、構造式（１）で表される、請求項１に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[化1]



(1)

ここで、R^1はＨまたはメチル基、R^2は（メタ）アクリロイル基を有する１価の有機基、R^3およびR^4はそれぞれ独立に１価の炭化水素基またはヘテロ原子を含む１価の有機基を表す。

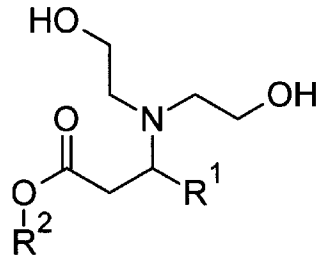
[請求項3] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）のアミン価が８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である、請求項１または２に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項4] 前記活性エネルギー線硬化型組成物のアクリル当量が１５０ｇ／ｅｑ以上５００ｇ／ｅｑ以下である、請求項１～３のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

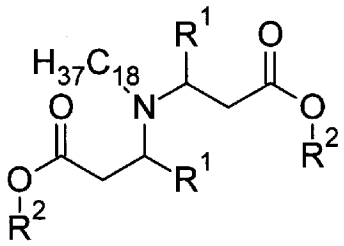
[請求項5] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）が、活性エネルギー線硬化型組成物中に２０質量％以上６０質量％以下含まれる、請求項１～４のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項6] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）が、構造式（２）または（３）で表される、請求項１～５のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[化2]



(2)

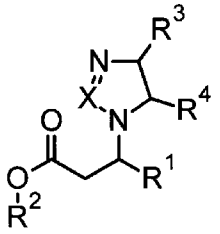


(3)

ここで、Ｒ[1]はＨまたはメチル基、Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の有機基を表す。

[請求項7] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）が、構造式（４）で表される、請求項１～５のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[化3]



(4)

ここで、Ｘは窒素原子または炭素原子を表し、Ｒ[1]はＨまたはメチル基、Ｒ[2]は（メタ）アクリロイル基を有する１価の有機基、Ｒ[3]およびＲ[4]はそれぞれ独立に１価の炭化水素基またはヘテロ原子を含む１価の有機基を表す。Ｒ[3]及びＲ[4]は、互いに独立しているかまたは両者が一体となって環状基を形成している。

[請求項8] 前記化合物（Ｂ）が（メタ）アクリロイル基および／またはビニル基を有する、請求項１～７のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項9] エポキシ基、酸無水物、イソシアネート基、およびアミノ基を含有しない多官能（メタ）アクリレート（Ｃ）を含む、請求項１～８のいず

れかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項10] エポキシ基、酸無水物、およびイソシアネート基のうち少なくとも１つを有する（メタ）アクリレート（Ｄ）を含む、請求項１～９のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項11] 前記（メタ）アクリレート（Ａ）、前記化合物（Ｂ）、前記（メタ）アクリレート（Ｃ）、および前記（メタ）アクリレート（Ｄ）以外に含まれる成分が、酸性基を有しない、請求項１～１０のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物がさらに顔料を含んでなる、活性エネルギー線硬化型インキ。

[請求項13] 請求項１～１１のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物または請求項１２に記載の活性エネルギー線硬化型インキをフィルムに転写した後に、活性エネルギー線を照射する工程を含む、印刷物の製造方法。

[請求項14] 前記フィルムの表面がコロナ処理されている、請求項１３に記載の印刷物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/023192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/36(2006.01)i; ***C08F 265/06***(2006.01)i; ***C08F 290/00***(2006.01)i; ***C08F 290/12***(2006.01)i; ***C09D 11/101***(2014.01)i
FI: C08F220/36; C08F265/06; C08F290/00; C08F290/12; C09D11/101

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)

C08F220/36; C08F265/06; C08F290/00; C08F290/12; C09D11/101

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	WO 2006/129665 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 07 December 2006 (2006-12-07) entire text	1-14
A	JP 2022-70220 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 12 May 2022 (2022-05-12) entire text	1-14
A	JP 2004-27050 A (TOYO INK MFG CO LTD) 29 January 2004 (2004-01-29) entire text	1-14
A	JP 49-94736 A (DESOTO, INC.) 09 September 1974 (1974-09-09) entire text	1-14
A	WO 2007/143659 A2 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13 December 2007 (2007-12-13) entire text	1-14
A	JP 2019-163398 A (TOAGOSEI CO LTD) 26 September 2019 (2019-09-26) entire text	1-14

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 August 2023	**22 August 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/JP2023/023192

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2006/129665 A1	07 December 2006	US 2009/0128767 A1 entire text CN 101268414 A	
JP 2022-70220 A	12 May 2022	(Family: none)	
JP 2004-27050 A	29 January 2004	(Family: none)	
JP 49-94736 A	09 September 1974	US 3844916 A entire text	
WO 2007/143659 A2	13 December 2007	EP 2032652 A1 US 2008/0145338 A1	
JP 2019-163398 A	26 September 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/023192

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/36(2006.01)i; C08F 265/06(2006.01)i; C08F 290/00(2006.01)i; C08F 290/12(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i
FI: C08F220/36; C08F265/06; C08F290/00; C08F290/12; C09D11/101

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））

C08F220/36; C08F265/06; C08F290/00; C08F290/12; C09D11/101

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３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	WO 2006/129665 A1 (積水化学工業株式会社) 07.12.2006 (2006-12-07) 全文	1-14
A	JP 2022-70220 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 12.05.2022 (2022-05-12) 全文	1-14
A	JP 2004-27050 A (東洋インキ製造株式会社) 29.01.2004 (2004-01-29) 全文	1-14
A	JP 49-94736 A (デイソウトウ、インコーポレーテツド) 09.09.1974 (1974-09-09) 全文	1-14
A	WO 2007/143659 A2 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 13.12.2007 (2007-12-13) 全文	1-14
A	JP 2019-163398 A (東亞合成株式会社) 26.09.2019 (2019-09-26) 全文	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
09.08.2023	22.08.2023

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）
飛彈　浩一　4J 5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2023/023192

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2006/129665 A1	07.12.2006	US 2009/0128767 A1 全文 CN 101268414 A	
JP 2022-70220 A	12.05.2022	（ファミリーなし）	
JP 2004-27050 A	29.01.2004	（ファミリーなし）	
JP 49-94736 A	09.09.1974	US 3844916 A 全文	
WO 2007/143659 A2	13.12.2007	EP 2032652 A1 US 2008/0145338 A1	
JP 2019-163398 A	26.09.2019	（ファミリーなし）	