

(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
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/070552 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 4/02 (2006.01) C09D 11/02 (2014.01)
B41M 1/06 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)
B41M 1/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026513

(22) 国際出願日: 2021年7月14日(14.07.2021)

(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 2020-164722 2020年9月30日(30.09.2020) JP

(71) 出願人: サカティンクス株式会社 (SAKATA INX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 菱沼 圭之郎 (HISHINUMA Keishiro); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカティンクス株式会社内 Osaka (JP).
下山 浩平 (SHIMOYAMA Kohei); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカティンクス株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 前田 伸哉 (MAEDA Shinya); 〒2700238 千葉県野田市尾崎台4-8-1 前田特許商標事務所内 Chiba (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(54) Title: ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED MATTER USING SAME, AND METHOD FOR IMPROVING ADHESION OF ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE VARNISH COMPOSITION TO PRINTED MATTER SURFACE

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型組成物及びそれを用いた印刷物の製造方法、並びに活性エネルギー線硬化型ニス組成物の印刷物表面への密着性を向上させる方法

(57) Abstract: [Problem] To provide an active-energy-ray-curable composition in which the biomass count is improved by addition of a vegetable oil and a cured film has adequate adhesion to printed matter or a printed substrate. [Solution] The active-energy-ray-curable composition of the present invention includes: a compound having an ethylenic unsaturated bond; a photopolymerization initiator; and a vegetable oil or a fatty acid ester thereof, the active-energy-ray-curable composition being characterized by also including a phosphoric acid (meth)acrylate compound as part of the compound having an ethylenic unsaturated bond. The addition of a vegetable oil decreases the adhesion of a cured product to a printed matter surface, which is compensated for by the addition of a phosphoric acid (meth)acrylate.

(57) 要約: 【課題】植物油の添加によりバイオマスカウントが向上され、かつ、硬化被膜の印刷物や印刷基材への十分な密着性を備えた活性エネルギー線硬化型組成物を提供すること。【解決手段】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、エチレン性不飽和結合を備えた化合物、光重合開始剤、及び植物油若しくはその脂肪酸エステルを含み、さらに上記エチレン性不飽和結合を備えた化合物の一部としてリン酸(メタ)アクリレート化合物を含むことを特徴とする。植物油の添加により硬化物の印刷物表面への密着性が低下するが、リン酸(メタ)アクリレートを添加することによりこれを補う。

WO 2022/070552 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化型組成物及びそれを用いた印刷物の製造方法、並びに活性エネルギー線硬化型ニス組成物の印刷物表面への密着性を向上させる方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物及びそれを用いた印刷物の製造方法、並びに活性エネルギー線硬化型ニス組成物の印刷物表面への密着性を向上させる方法に関するものである。

背景技術

[0002] フィルム状、シート状、板状等の各種基材の表面に印刷を行った後、印刷面の保護、あるいは光沢感やマット感等といった美粧効果を得ること等を目的として、その印刷物の表面にニス組成物が塗布されることがある。このようなニス組成物としては、オフセット印刷機のインキ壺に供給されて適用されるタイプのもの（OPニス）や、フレキシコーター等のコーターへ適用されるタイプのものがあり、最近では、こうしたニスとして活性エネルギー線硬化型のニス組成物が広く用いられるようになった。活性エネルギー線硬化型のニス組成物は、従来の油性タイプのOPニスに比べて瞬時に乾燥状態となるので作業効率性の点で好ましく、また従来の溶剤性コーティング剤のようにVOC（揮発性有機化合物）を大気中に放出しないので、環境保護の点からも好ましい。これらの利点から、従来型のニス組成物を用いたコーティング加工から、活性エネルギー線硬化型のニス組成物を用いたコーティング加工へ急速に置き換えが進んでいる。このような表面ニス加工は、雑誌の表紙、ポスター、カレンダー等といった通常の印刷物の他、カルトン印刷物等といったパッケージ分野へも広く適用されており、我々の生活に身近なものとなっている。

[0003] こうした活性エネルギー線硬化型のニス組成物は、エチレン性不飽和結合

を有するモノマーやオリゴマーといった硬化に必要な化合物と、必要に応じて各種の成分とを組み合わせることで、基材に対する密着性、高光沢性、耐ブロッキング性等、様々な機能を付与できることが知られている（例えば、特許文献1～3等を参照）。

[0004] ところで近年、様々な業界や業種で環境負荷低減活動が展開されているが、最終的な目標は地球環境保全で共通している。印刷インキ業界においてもこれまで各種の観点から環境負荷低減を促す活動が行われ、そのような活動の趣旨に適合した製品には各種の認証マークが付されることになっている。このような認証マークとしては、NL規制マーク、ベジタブルマーク、GPマーク、クリオネマーク等が存在する。このような中であって、最近、印刷インキ工業連合会によって新たにインキグリーンマーク（以下、IGマークと呼ぶ。）制度が制定されている。IGマークは、主にインキ組成物やニス組成物といった印刷材料を構成する各成分のうちのバイオマスに由来する成分の比率を指標とし、その程度に応じてインキ組成物やニス組成物の環境対応レベルを3段階にランク付けする制度である。つまりこの制度は、環境負荷の低減を目的として、化石資源由来の原材料をバイオマス由来の原材料に代替することを促すことを特徴とするものといえる。

[0005] 上述の活性エネルギー線硬化型のニス組成物においても、より少ない紫外線の照射で乾燥できる製品や、消費電力の少ない発光ダイオード（LED）の光で乾燥できる省エネ対応の製品が販売されており、環境負荷低減を目指した動きが広がっているのは他のインキ組成物やニス組成物と同様である。しかしながら、活性エネルギー硬化型のインキ組成物やニス組成物では、その成分としてモノマーやオリゴマーを多量に用いなければならないことからバイオマスを由来とする成分を多用することが困難であるとされ、それ故上記IGマークの認定基準には、バイオマス由来の成分比率が含まれておらず、これに代えてリサイクル適性や省エネ対応といった環境対応特性が指標として用いられているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2014-167088号公報

特許文献2：特開平10-17787号公報

特許文献3：特開2004-315546号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 以上のような背景から、活性エネルギー線硬化型のニス組成物においてもバイオマス由来の成分比率を高めることは社会的に有用であり、その意義は極めて大きいものといえる。活性エネルギー線硬化型のニス組成物におけるバイオマス成分比率（バイオマスカウント）を高める一つの手法として、その構成成分の一部として植物油を用いることが考えられる。植物油は、それ自体がほぼバイオマスカウント100%であり、それを構成する化合物には分子中に不飽和結合が含まれるので、通常モノマーよりは大きく劣るもののラジカル反応性も期待できる。しかしながら、本発明者らの検討によれば、活性エネルギー線硬化型のニス組成物に植物油を適用した場合、その組成物を硬化させた後に形成される硬化被膜の印刷物への密着性が低下し、実用上問題を生じる可能性のあることが判明した。

[0008] 本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、植物油の添加によりバイオマスカウントが向上され、かつ、硬化被膜の印刷物や印刷基材への十分な密着性を備えた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

[0009] 本発明者らは、以上の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、活性エネルギー線硬化型のニス組成物において植物油を添加した場合であっても、その組成物へリン酸（メタ）アクリレート化合物をさらに添加しておくことにより、その硬化物からなる被膜の印刷物への密着性が大きく改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、その効果は、比較的薄い被膜

の形成されるOPニス組成物では勿論、粘度が低く、コーターにより厚い被膜の形成されるコーティングタイプのニス組成物においても十分なものだった。したがって、本発明は、同様に粘度の低いフレキソ印刷方式のインキ組成物にも適用することができる。より具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

[0010] 本発明は、エチレン性不飽和結合を備えた化合物、光重合開始剤、及び植物油若しくはその脂肪酸エステルを含み、さらに前記エチレン性不飽和結合を備えた化合物の一部としてリン酸（メタ）アクリレート化合物を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物である。

[0011] 上記活性エネルギー線硬化型組成物において、組成物全体に対する上記リン酸（メタ）アクリレート化合物の含有量が0.1～2質量%であることが好ましい。

[0012] 上記活性エネルギー線硬化型組成物において、上記植物油がヒマシ油であることが好ましい。

[0013] 上記活性エネルギー線硬化型組成物は、印刷物の表面に適用されるニス組成物として好ましく用いられる。

[0014] また本発明は、基材へ印刷を行うことにより印刷物とし、その印刷物の表面に上記活性エネルギー線硬化型組成物を塗布してから、上記印刷物の表面に活性エネルギー線を照射することで硬化被膜を形成させることを特徴とする印刷物の製造方法でもある。

[0015] また本発明は、印刷物の表面への塗布された後に活性エネルギー線照射により硬化被膜を形成させるニス組成物において、当該組成物へリン酸（メタ）アクリレート化合物を添加することを特徴とする、活性エネルギー線硬化型ニス組成物の硬化により生成した被膜の印刷物表面への密着性を向上させる方法でもある。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、植物油の添加によりバイオマスカウントが向上され、かつ、硬化被膜の印刷物や印刷基材への十分な密着性を備えた活性エネルギー

線硬化型組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の一実施形態、本発明の印刷物の製造方法の一実施態様、活性エネルギー線硬化型ニス組成物の硬化により生成した被膜の印刷物表面への密着性を向上させる本発明の方法の一実施態様のそれぞれについて説明する。なお、以下の記載において、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物のことを「本発明の組成物」と適宜省略する。

[0018] <活性エネルギー線硬化型組成物>

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、紫外線や電子線等の活性エネルギー線の照射を受けて硬化する能力を備え、印刷後の印刷物の表面に対するオーバープリントニス若しくはコーティングニス、フレキシ印刷用のインキ組成物等として好ましく用いることができる。後述するように、本発明の組成物は、エチレン性不飽和結合を備えた化合物（モノマーやオリゴマー等）を含有し、活性エネルギー線の照射を受けた際に生じたラジカルがエチレン性不飽和結合を備えた化合物を高分子量化させることで硬化して被膜、すなわちコーティングフィルムを形成する。そのため、塗布直後に印刷物の表面でべたついているニス組成物に活性エネルギー線が照射されると、瞬時にこのニス組成物が乾燥（タックフリー）状態となる。本発明の組成物は、硬化後の被膜が印刷後の印刷物表面や印刷基材へ十分に密着するため、従来製品では密着性の乏しくなりがちな厚膜の被膜を形成する場合でも実用的な硬化被膜を形成することができる。このため、低粘度タイプとして調製した本発明の組成物を用いることにより、フレキシコーターやグラビアコーター等を使用して、高光沢を示すのに十分な膜厚を備えた被膜を印刷物の表面に形成させることもできる。

[0019] 本発明の組成物の適用対象としては、特に限定されないが、例えばオフセット印刷等の手段で得られた印刷物や紙等の印刷基材そのものが挙げられる。オフセット印刷で得られた印刷物としては、油性のオフセット印刷用イン

キ組成物により印刷されたものでもよいし、活性エネルギー線硬化型のオフセット印刷用インキ組成物により印刷されたものでもよい。本発明の組成物が印刷物に適用されるニス組成物として用いられる場合、印刷物を擦過傷から保護するとともに、高い光沢による美粧性を印刷物に付与することができる。

[0020] 本発明の組成物を硬化させるために用いる活性エネルギー線としては、電子線や紫外線等が例示される。これらの中でも、装置のコストや扱いやすさという観点からは、活性エネルギー線として紫外線が好ましく例示される。そして、その紫外線の波長としては、用いる光重合開始剤の吸収波長に合わせて適宜決定されればよいが、400nm以下を挙げることができる。このような紫外線を発生させる紫外線照射装置としては、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、希ガスを封入したエキシマランプ、紫外線発光ダイオード（LED）等を挙げることができる。

[0021] 本発明の組成物は、エチレン性不飽和結合を備えた化合物、光重合開始剤、及び植物油
若しくはその脂肪酸エステルを含み、さらに上記エチレン性不飽和結合を備えた化合物の一部としてリン酸（メタ）アクリレート化合物を含む。以下、各成分について説明する。なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」の記載は、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリル酸」の記載は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を意味する。

[0022] [エチレン性不飽和結合を備えた化合物]

エチレン性不飽和結合を備えた化合物は、後述する光重合開始剤により生じたラジカルによって重合して高分子量化する成分であり、モノマーやオリゴマー等と呼ばれる成分である。また、オリゴマーよりもさらに高分子量であるポリマーについてもエチレン性不飽和結合を備えたものが各種市販されている。このようなポリマーも上記モノマーやオリゴマーによって、又は当該ポリマー同士によって架橋されて高分子量化することができる。そこで、こうしたポリマーを、上記モノマーやオリゴマーとともにエチレン性不飽和

結合を備えた化合物として用いてもよい。

[0023] モノマーは、エチレン性不飽和結合を有し、上記のように重合して高分子量化する成分であるが、重合する前の状態では比較的低分子量の液体成分であることが多く、上記ポリマーを溶解させてワニスとする際の溶媒とされたり、組成物の粘度を調節したりする目的にも用いられる。モノマーとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ備える単官能モノマーや、分子内にエチレン性不飽和結合を2つ以上備える2官能以上のモノマーが挙げられる。2官能以上のモノマーは、ニス組成物が硬化するのに際して分子と分子とを架橋することができるので、硬化速度を速めたり、強固な皮膜を形成させたりするのに寄与する。単官能のモノマーは、上記のような架橋能力を持たない反面、架橋に伴う硬化収縮を低減させるのに寄与する。これらのモノマーは、必要に応じて各種のものを組み合わせて用いることができる。

[0024] 単官能モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート等のアルキルアクリレート、（メタ）アクリル酸、エチレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンモノメチロール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロ

ピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、アクリオロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-（メタ）アクリロイロキシプロピルフタレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、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、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等を挙げることができる。これらの単官能モノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0025] 2官能以上のモノマーとしては、エチレングリコールジ（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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンチルグリコールジ（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、ヒドロキシピバ릴ヒドロキシピバレートジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバ릴ヒドロキシピバレートジカプロラクトネートジ（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、1，2-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，5-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2，5-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，7-ヘプタンジオールジ（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、1，2-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、1，2-デカンジオールジ（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、1，2-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，12-ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、

タ) アクリレート、1, 2-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-テトラデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールジ (メタ) アクリレート、2-メチル-2, 4-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、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、ジメチロールオクタンジ (メタ) アクリレート、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2, 5-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 7-ヘプタンジオールジ (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, 2-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、1, 2-デカンジオールジ (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、1, 2-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-テトラデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 16-ヘキサデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ヘキサデカンジオールジ (メタ) アクリレート、2-メチル-2, 4-ペンタンジ (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、2-メチル-2-プロピル-1, 3-
-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、2, 4-ジメチル-2, 4-
ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ジエチル-1, 3-
プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-
ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールオクタンジ（メ
タ）アクリレート、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールジ（メタ）アク
リレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールジ（メタ）アクリ
レート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）ア
クリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジ（メタ）アク
リレートトリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、トリシク
ロデカンジメチロールジカプロラクトネートジ（メタ）アクリレート、ビス
フェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、ビ
スフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート、
ビスフェノールSテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリレート
、水添ビスフェノールAテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）アクリ
レート、水添ビスフェノールFテトラエチレンオキサイド付加体ジ（メタ）
アクリレート、水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェ
ノールFジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAテトラエチレンオキサ
イド付加体ジカプロラクトネートジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール
Fテトラエチレンオキサイド付加体ジカプロラクトネートジ（メタ）アクリ
レート等の2官能モノマー；グリセリントリ（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、トリメチロールプロパントリ
カプロラクトネートトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ
（メタ）アクリレート、トリメチロールヘキサントリ（メタ）アクリレート
、トリメチロールオクタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール
トリ（メタ）アクリレート等の3官能モノマー；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、ペンタエリスリトールテトラカプロラクトネートテトラ（メタ）ア

クリレート、ジグリセリントトラ（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、ジトリメチロールプロパンテトラカプロラクトネートテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールエタンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールブタンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールヘキサンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールオクタンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールポリアルキレンオキサイドヘプタ（メタ）アクリレート等の4官能以上のモノマー；等を挙げることができる。これらの2官能以上のモノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0026] また、モノマーの一種として、エポキシ化植物油をアクリル変性することにより得られるエポキシ化植物油アクリレートがある。これは、不飽和植物油の二重結合に過酢酸、過安息香酸等の酸化剤でエポキシ化したエポキシ化植物油のエポキシ基に、（メタ）アクリル酸を開環付加重合させた化合物である。不飽和植物油とは、少なくとも1つの脂肪酸が炭素－炭素不飽和結合を少なくとも1つ有するトリグリセリドのことであり、アサ実油、アマニ油、エノ油、オイチシカ油、オリーブ油、カカオ油、カポック油、カヤ油、カラシ油、キョウニン油、キリ油、ククイ油、クルミ油、ケシ油、ゴマ油、サフラワー油、ダイコン種油、大豆油、大風子油、ツバキ油、トウモロコシ油、ナタネ油、ニガー油、ヌカ油、パーム油、ヒマシ油、ヒマワリ油、ブドウ種子油、ヘントウ油、松種子油、綿実油、ヤシ油、落花生油、脱水ヒマシ油等が例示される。この種のモノマーは、植物油を由来とするものなので、ニス組成物におけるバイオマス成分量を増加させるのに役立つ。エポキシ化植物油アクリレートは、各種のものが市販されているのでそれを用いてもよい。

[0027] オリゴマーは、上記のように重合して高分子量化する成分であるが、もともと比較的高分子量の成分であるので、ニス組成物に適度な粘性や硬化性を付与する目的にも用いられる。オリゴマーとしては、エポキシ樹脂等といったエポキシ化合物に含まれるエポキシ基を酸や塩基で開環させた後に生じる水酸基と（メタ）アクリル酸とのエステルに例示されるエポキシ変性（メタ）アクリレート、植物油に含まれる不飽和結合をエポキシ化してこれを酸や塩基で開環させた後に生じる水酸基と（メタ）アクリル酸とのエステルに例示される植物油変性多官能（メタ）アクリレート、ロジン変性エポキシアクリレート、二塩基酸とジオールとの縮重合物の末端水酸基と（メタ）アクリル酸とのエステルに例示されるポリエステル変性（メタ）アクリレート、ポリエーテル化合物の末端水酸基と（メタ）アクリル酸とのエステルに例示されるポリエーテル変性（メタ）アクリレート、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との縮合物における末端水酸基と（メタ）アクリル酸とのエステルに例示されるウレタン変性（メタ）アクリレート等を挙げることができる。このようなオリゴマーは市販されており、例えば、ダイセル・サイテック株式会社製のエベクリルシリーズ、サートマー社製のCN、SRシリーズ、東亜合成株式会社製のアロニックスM-6000シリーズ、7000シリーズ、8000シリーズ、アロニックスM-1100、アロニックスM-1200、アロニックスM-1600、新中村化学工業株式会社製のNKオリゴ等の商品名で入手することができる。これらのオリゴマーは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

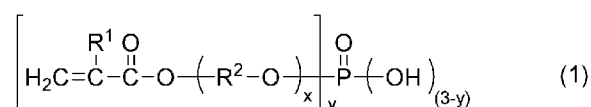
[0028] エチレン性不飽和結合を備えたポリマーは、上述のモノマーやオリゴマーとともに高分子量化する成分であり、活性エネルギー線が照射される前から大きな分子量を備えているので、ニス組成物の塗膜強度の向上に役立つ成分である。このようなポリマーは、例えば、低粘度の液体であるモノマー中に溶解又は分散された状態で用いられる。エチレン性不飽和結合を備えたポリマーとしては、ポリジアリルフタレート、未反応の不飽和基を備えたアクリル樹脂、アクリル変性フェノール樹脂等を挙げることができる。

[0029] 組成物中における、エチレン性不飽和結合を備えた化合物の含有量は、50～90質量%が好ましく、70～90質量%がより好ましい。エチレン性不飽和結合を備えた化合物の含有量が上記の範囲であることにより、良好な硬化性と高いバイオマス含有量とを両立できる。また、エチレン性不飽和結合を備えたポリマーの含有量としては、0～50質量%が好ましく、0～30質量%がより好ましく、0～20質量%がさらに好ましい。

[0030] 本発明の組成物は、エチレン性不飽和結合を備えた化合物の一部として、リン酸（メタ）アクリレート化合物を含む。次に、リン酸（メタ）アクリレート化合物について説明する。

[0031] リン酸（メタ）アクリレート化合物は、エチレン性不飽和結合を備えた置換基であるアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するリン酸エステル化合物である。すなわち、本発明におけるリン酸（メタ）アクリレート化合物は、アクリロイル基又はメタクリロイル基と、少なくとも一つのOH基がエステルを形成するリン酸基とを含むものであればよい。このような化合物の一例として、下記一般式（1）で表すものを挙げることができる。

[0032] [化1]

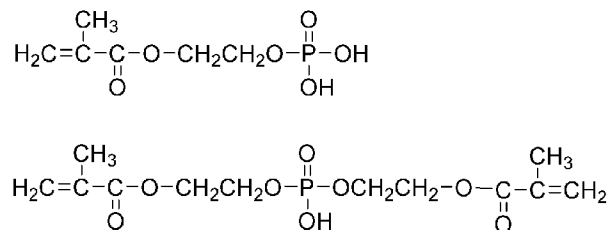


[0033] 上記一般式（1）中、R¹は、水素原子又はメチル基である。R²は、炭素数1～4の分岐を有してもよいアルキレン基であり、このアルキレン基はさらに置換基を有してもよい。このようなアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、これらの中でもエチレン基が好ましく挙げられる。

[0034] 上記一般式（1）中、xは、1～6の整数であり、yは、1又は2である。xとしては、1～3の整数が好ましく挙げられ、1又は2がより好ましく挙げられる。

[0035] 上記一般式（1）で表す化合物として、下記の化学式で表すものを好ましく例示できる。

[0036] [化2]



[0037] リン酸（メタ）アクリレート化合物は、各種のものが市販されており、そのような市販品を用いることも可能である。このような市販品の例としては、共栄社化学株式会社製のライトエステルP-1MやP-2M、Rahn AG社製のGENORAD 40、Miramar社製のSC1400、日本化薬株式会社性のKAYAMER PM-2、PM-21等を挙げることができる。

[0038] 本発明の組成物中におけるリン酸（メタ）アクリレート化合物の含有量としては、組成物全体に対して0.1～2質量％を好ましく挙げることができ、0.5～2質量％をより好ましく挙げることができる。リン酸（メタ）アクリレートの含有量が組成物全体に対して0.1質量％以上であることにより、硬化被膜が印刷物や印刷基材の表面に対して十分な密着性を示すので好ましく、リン酸（メタ）アクリレートの含有量が組成物全体に対して2質量％以下であることにより、硬化皮膜を形成させた印刷物や印刷基材のブロッキングを抑制できるので好ましい。

[0039] [光重合開始剤]

光重合開始剤は、紫外線の照射を受けてラジカルを発生させる成分であり、生じたラジカルが上記エチレン性不飽和結合を備えた化合物を重合させ、組成物を硬化させる。光重合開始剤としては、活性エネルギー線が照射された際にラジカルを生じさせるものであれば特に限定されない。

[0040] 光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、2-メチルー1-(4-メチルチオ)フェニルー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

ロー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-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-オン等が挙げられる。このような光重合開始剤は市販されており、例えば IGM Resins B. V. 社から Omni rad 907、Omni rad 369、Omni rad 184、Omni rad 379、Omni rad 819、Omni rad TPO 等の商品名で、Lamberti 社から DETX 等の商品名で入手することができる。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0041] 組成物中における光重合開始剤の含有量としては、3～30質量%が好ましく挙げられ、2～15質量%がより好ましく挙げられ、2～13質量%がさらに好ましく挙げられる。組成物中における光重合開始剤の含有量が上記の範囲であることにより、組成物の十分な硬化性と、良好な内部硬化性やコストとを両立できるので好ましい。

[0042] [植物油若しくはその脂肪酸エステル]

本発明の組成物は、植物油若しくはその脂肪酸エステルを含有する。これらは、再生可能材料であり、本発明の組成物におけるバイオマスカウントを高めるのに貢献する。既に述べたように、これらの材料は、組成物から形成された硬化被膜の印刷物や基材表面への密着性を低下させるが、本発明の組成物では、上記リン酸(メタ)アクリレートを含むことでその問題を解決する。

[0043] 植物油としては、アサ実油、アマニ油、エノ油、オイシカ油、オリーブ

油、カカオ油、カボック油、カヤ油、カラシ油、キョウニン油、キリ油、ククイ油、クルミ油、ケシ油、ゴマ油、サフラワー油、ダイコン種油、大豆油、大風子油、ツバキ油、トウモロコシ油、ナタネ油、ニガー油、ヌカ油、パーム油、ヒマシ油、ヒマワリ油、ブドウ種子油、ヘントウ油、松種子油、綿実油、ヤシ油、落花生油、脱水ヒマシ油等が例示される。また、これらの脂肪酸エステルは、これら植物油にアルコールを作用させエステル交換反応により得られる化合物である。これらの植物油若しくはその脂肪酸エステルの中でも、相溶性の観点からヒマシ油が好ましく挙げられる。

[0044] 本発明の組成物中における植物油若しくはその脂肪酸エステルの含有量としては、3～30質量%程度を上げることができ、3～20質量%程度をより好ましく上げることができ、3～10質量%程度をさらに好ましく上げることができる。

[0045] [その他の成分]

本発明の組成物には、上記の各成分に加えて、必要に応じて他の成分を添加することができる。そのような成分としては、重合禁止剤、着色顔料、イナートレジン、ポリエチレン系ワックス・オレフィン系ワックス・フィッシュヤートロプシュワックス等のワックス類、レベリング剤、消泡剤等が挙げられる。

[0046] 重合禁止剤としては、ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール化合物や、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を好ましく例示することができ、中でもブチルヒドロキシトルエンをより好ましく例示することができる。組成物にこのような重合禁止剤が添加されることにより、保存時に重合反応が進行してニス組成物が増粘するのを抑制できる。組成物中の重合禁止剤の含有量としては、0.01～1質量%程度を例示することができる。

[0047] 着色顔料は、本発明の組成物をインキ組成物として用いる場合に添加される。このような着色顔料としては、インキ組成物の分野で公知のものを特に制限なく挙げられる。

[0048] イナートレジンとは、エチレン性不飽和結合を持たないポリマーであり、活性エネルギー線の照射に伴う硬化被膜の形成に関与しない成分である。本発明の組成物は、こうしたイナートレジンが添加されることにより、組成物の粘弾性調節がなされたり、硬化収縮の低減による硬化被膜の密着性改善効果がもたらされたりする。イナートレジンとしては、従来からこの種の組成物用途に用いられてきた各種の樹脂を挙げることができるが、上記モノマーやオリゴマーとの相溶性を有するものであることが好ましく、スチレンーアクリル樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性アルキッド樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性石油樹脂、ロジンエステル樹脂、石油樹脂変性フェノール樹脂、植物油変性アルキッド樹脂、石油樹脂等を挙げることができる。

[0049] 本発明の組成物中にイナートレジンを追加する場合、組成物中におけるその含有量は、1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましく、1～10質量%がさらに好ましい。樹脂成分の含有量が上記の範囲であることにより、インキ組成物に適度な粘弾性を付与してミスチング等の発生を抑制できるとともに、インキ組成物の良好な硬化性を確保することができるので好ましい。

[0050] 本発明の組成物は、着色顔料を含まないニス組成物であってもよいし、着色顔料を含むインキ組成物であってもよい。

[0051] 本発明の組成物がニス組成物である場合、そのニス組成物は、オフセット印刷機に適用されるOPニス組成物であってもよいし、各種コーターに適用されるコーティングニス組成物であってもよい。本発明の組成物がOPニス組成物の場合、その粘度としてはラレー粘度計による25℃での値が10～70Pa・sであることを例示できるが、特に限定されない。本発明の組成物がコーティングニス組成物である場合、その粘度としては、25℃におけるフォードカップ粘度計No. 4での流下時間が30～80秒程度であることを例示できるが、特に限定されない。

[0052] 本発明の組成物がインキ組成物である場合、そのインキ組成物は、オフセ

ット印刷用のインキ組成物でもよいし、フレキソ印刷用のインキ組成物でもよい。インキ組成物がオフセット印刷用の場合、その粘度としてはラレー粘度計による25℃での値が10～70 Pa・sであることを例示できるが、特に限定されない。インキ組成物がフレキソ印刷用の場合、その粘度としては、25℃におけるフォードカップ粘度計No. 4での流下時間が30～80秒程度であることを例示できるが、特に限定されない。

[0053] <印刷物の製造方法>

次に、本発明の印刷物の製造方法の一実施態様について説明する。本発明の印刷物の製造方法は、基材へ印刷を行うことにより印刷物を得て、その印刷物の表面に上記本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を塗布してから、その印刷物の表面に活性エネルギー線を照射することで硬化被膜を形成させることを特徴とする。

[0054] 既に説明したように、本発明の組成物は、植物油若しくはその脂肪酸エステルを含むことにより高いバイオマスカウントを実現する一方で、これらの成分を含むことに伴う、硬化被膜の密着性低下の問題をリン酸（メタ）アクリレートを含むことにより解決するものである。したがって、本発明の印刷物の製造方法により得られる印刷物は、高い光沢を示し、密着性の良好な硬化皮膜を表面に備えたものとなる。

[0055] 印刷の行われる基材としては、特に限定されず、紙、プラスチックフィルム、合成紙等、通常の印刷で用いられるものを特に制限なく挙げることができる。また、印刷に用いられるインキ組成物は、油性のオフセット印刷用インキ組成物や、活性エネルギー線硬化型のオフセットインキ組成物等を例示できる。

[0056] 印刷後の印刷物に本発明の組成物を適用する場合、ウェットオンウェットで印刷物の表面に本発明の組成物を塗布してもよい。本発明の組成物を塗布する手段としては、公知のものを特に制限なく挙げることができる。このような手段としては、グラビアコーターを用いる方法、フレキソコーターを用いる方法等が挙げられる。

[0057] <活性エネルギー線硬化型ニス組成物の硬化により生成した被膜の印刷物表面への密着性を向上させる方法>

次に、本発明の活性エネルギー線硬化型ニス組成物の硬化により生成した被膜の印刷物表面への密着性を向上させる方法の一実施態様について説明する。本発明の方法は、印刷物の表面への塗布された後に活性エネルギー線照射により硬化被膜を形成させるニス組成物において、当該組成物へリン酸（メタ）アクリレート化合物を添加することを特徴とする。

[0058] 既に述べたように、活性エネルギー線硬化型のニス組成物として利用可能な本発明の組成物は、植物油若しくはその脂肪酸エステル添加によりその硬化被膜の印刷物表面への密着性が低下するが、この密着性をリン酸（メタ）アクリレートの添加で補うものである。このことを「活性エネルギー線硬化型ニス組成物の硬化により生成した被膜の印刷物表面への密着性を向上させる方法」として用いるのが本発明である。その詳細は既に述べた通りなので、ここでの説明を省略する。

実施例

[0059] 以下、実施例を示すことにより本発明の組成物についてさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0060] 表1及び2に記載の配合にて、実施例1～8、比較例1～2、及び参考例1のニス組成物をそれぞれ調製した。表1及び2における配合量は、質量部である。ニス組成物の調製に際しては、表1及び2に記載の割合で各材料を混合し、均一になるまで攪拌を行った。なお、参考例1は、植物油（ヒマシ油）を添加することによるバイオマスカウントの増加を試みないもので、従来タイプのニス組成物となる。

[0061] 表1及び2に記載した各材料についての説明は、次の通りである。

「TMP TA」：トリメチロールプロパントリアクリレート

「3EO-TMP TA」：1分子中に3個のエチレンオキシド（EO）単位を有するTMP TA

「4EO-ビスAジアクリレート」：1分子中に4個のEO単位を有する

ビスフェノールAジアクリレート

「アミン変性アクリレート」：サートマー社製、アミン変性アクリレート
(商品名：CN371)

「エポキシアクリレートオリゴマー」：サートマー社製、エポキシアクリレートオリゴマー (商品名CN104)

「アクリルポリマー」：スチレン／ジメチルアミノエチルメタクリレート
(50／50)の共重合体、重量平均分子量10000

「リン酸メタクリレート1」：共栄社化学株式会社製、リン酸メタクリレート (商品名：ライトエステルP-2M)

「リン酸メタクリレート2」：Rahn AG社製、リン酸メタクリレート
(商品名：GENORAD40)

「ワックス」：サゾール社製、フィッシャー・トロプシュワックス (商品名：ザゾールワックスSpray30)

「レベリング剤」：ビッケミー社製、BYK-333

「消泡剤」：ビッケミー社製、BYK-066N

[0062] [評価用印刷物の作成]

評価用紙 (王子マテリア株式会社製、UFコート) に、UVインキ (墨インキ、サカタインクス株式会社製、商品名：ドリームキュア) を $0.125 \text{ cc} / 204 \text{ cm}^2$ となるようにRI展色機 (株式会社明製作所製) により展色し、次いでインラインで各実施例、比較例又は参考例のいずれかの活性エネルギー線硬化型組成物を上記展色面上に $0.35 \text{ cc} / 204 \text{ cm}^2$ となるようにRI展色機により展色し、高圧水銀ランプを備えたコンベア式紫外線照射装置を用いて、 $130 \text{ m} / \text{min}$ の速度にて、 $120 \text{ W} / \text{cm}$ の照射強度で上記展色物を2パスさせることで評価用印刷物を作成した。

[0063] [硬化性の評価]

上記手順で得た評価用印刷物を爪で引っ掻いた際の傷の有無を目視にて評価した。評価基準は次の通りとし、その結果を表1及び2の「硬化性」欄に示す。

○：引っ掻き傷を生じない

×：引っ掻き傷を生じた

[0064] [密着性の評価]

上記手順で得た評価用印刷物に対し、硬化直後及び硬化させてから室温で24時間放置後のそれぞれについてセロハンテープによる剥離試験を行い、塗膜の状態を目視で観察することで評価した。評価基準は次の通りとし、その結果を表1及び2の「密着性（直後）」欄又は「密着性（24時間後）」欄にそれぞれ示す。

○：用紙－ニス層間における剥離なし、又は用紙ごと剥離する

△：用紙－ニス層間に若干の剥離あり

×：用紙－ニス層間で大部分が剥離する

[0065] [耐摩擦性の評価]

上記手順で得た印刷物のニス面同士を、学振型耐摩擦堅牢性試験機により荷重1kgにて500回擦ったときの塗膜の状態を目視で観察することで評価した。評価基準は次の通りとし、その結果を表1及び2の「耐摩擦性」欄に示す。

○：擦れなし

×：擦れあり

[0066] [耐ブロッキング性の評価]

上記手順で得た印刷物のニス面同士を対向させて接触状態とし、これに1kgの荷重をかけた状態にて、50℃、80%RHの環境下24時間放置した後のブロッキングの発生有無を目視にて評価した。評価基準は次の通りとし、その結果を表1及び2の「耐ブロッキング性」欄に示す。

○：インキ層及びニス層のいずれから剥離なし

×：インキ層又はニス層から取られあり

[0067]

[表1]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
TMPTA		36.3	36.3	36.3					
3EO-TMPTA					36.3	36.8	35.3	36.3	34.3
4EO-ビスAジアクリレート		35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
アミン変性アクリレート		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ヒマン油		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
エポキシアクリレートオリゴマー		6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5		6.5
アクリルポリマー								6.5	
リン酸メタクリレート1		1.0		1.0	1.0	0.5	2.0	1.0	3.0
リン酸メタクリレート2			1.0						
光重合開始剤1		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
光重合開始剤2		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
ワックス		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
レベリング剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
消泡剤		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果	硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○
	密着性(直後)	○	○	○	○	△	○	○	○
	密着性(24時間後)	○	○	○	○	△	○	○	○
	耐摩擦性	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	×

[0068] [表2]

		比較例		参考例
		1	2	1
TMPTA		37.3		43.8
3EO-TMPTA			37.3	
4EO-ビスAジアクリレート		35.0	35.0	35.0
アミン変性アクリレート		3.0	3.0	3.0
ヒマン油		6.5	6.5	
エポキシアクリレートオリゴマー		6.5	6.5	6.5
アクリルポリマー				
リン酸メタクリレート1				
リン酸メタクリレート2				
光重合開始剤1		8.0	8.0	8.0
光重合開始剤2		3.0	3.0	3.0
ワックス		0.5	0.5	0.5
レベリング剤		0.1	0.1	0.1
消泡剤		0.1	0.1	0.1
合計		100.0	100.0	100.0
評価結果	硬化性	○	○	○
	密着性(直後)	×	×	○
	密着性(24時間後)	○	×	○
	耐摩擦性	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○

[0069] 表 1 及び 2 から理解できるように、リン酸（メタ）アクリレート化合物を添加することにより、植物油添加条件下であっても密着性の改善効果が得られ、本発明の課題が解決される。なお、本発明の課題とは関係ないが、耐ブロッキング性に着目すると、リン酸（メタ）アクリレート化合物の添加量が 2 質量%を超えると耐ブロッキング性が低下することから、リン酸（メタ）アクリレート化合物の添加量は、2 質量%以下であると好ましいことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン性不飽和結合を備えた化合物、光重合開始剤、及び植物油若しくはその脂肪酸エステルを含み、さらに前記エチレン性不飽和結合を備えた化合物の一部としてリン酸（メタ）アクリレート化合物を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項2] 組成物全体に対する前記リン酸（メタ）アクリレート化合物の含有量が0.1～2質量％である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項3] 前記植物油がヒマシ油である請求項1又は2記載の活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項4] 印刷物の表面に適用されるニス組成物である請求項1～3のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項5] 基材へ印刷を行うことにより印刷物とし、その印刷物の表面に請求項1～4のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化型組成物を塗布してから、前記印刷物の表面に活性エネルギー線を照射することで硬化被膜を形成させることを特徴とする印刷物の製造方法。
- [請求項6] 印刷物の表面への塗布された後に活性エネルギー線照射により硬化被膜を形成させるニス組成物において、当該組成物へリン酸（メタ）アクリレート化合物を添加することを特徴とする、活性エネルギー線硬化型ニス組成物の硬化により生成した被膜の印刷物表面への密着性を向上させる方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 4/02(2006.01)i; **B41M 1/06**(2006.01)i; **B41M 1/30**(2006.01)i; **C09D 11/02**(2014.01)i; **C09D 7/63**(2018.01)i
 FI: C09D4/02; C09D7/63; C09D11/02; B41M1/06; B41M1/30 D

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)

C09D4/02; B41M1/06; B41M1/30; C09D11/02; C09D7/63

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-98088 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 29 May 2014 (2014-05-29) claims 1-2, examples 6, 7, paragraphs [0058], [0081]	1-3
A		4-6
X	JP 2020-527614 A (ARKEMA FRANCE) 10 September 2020 (2020-09-10) claims 1, 17-18, paragraphs [0048], [0096]	6
A		1-5
A	US 2008/0302694 A1 (GARDNER, Kenneth J.) 11 December 2008 (2008-12-11) entire text	1-6
A	JP 2006-169412 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 29 June 2006 (2006-06-29) entire text	1-6
A	JP 2014-167088 A (TOKYO PRINTING INK MFG CO., LTD.) 11 September 2014 (2014-09-11) entire text	1-6

☒ 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

29 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

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

International application No.

PCT/JP2021/026513**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-17787 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 20 January 1998 (1998-01-20) entire text	1-6
A	JP 2004-315546 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 11 November 2004 (2004-11-11) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026513

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2014-98088	A	29 May 2014	(Family: none)	
JP	2020-527614	A	10 September 2020	WO 2019/011784	A1
				claims 1, 17, 18, page 7, lines 22-24, page 18, lines 7-17	
				EP 3428199	A1
				CN 110891981	A
				KR 10-2020-0028380	A
				US 2021/0130622	A1
US	2008/0302694	A1	11 December 2008	WO 2008/151286	A1
				entire text	
				EP 2152796	A1
				CN 101688021	A
				CA 2695045	A1
				KR 10-2010-0040835	A
				MX 2009012951	A
				AU 2008261076	A1
				ES 2551552	T3
				MY 162330	A
				BR PI0811345	A2
JP	2006-169412	A	29 June 2006	(Family: none)	
JP	2014-167088	A	11 September 2014	(Family: none)	
JP	10-17787	A	20 January 1998	(Family: none)	
JP	2004-315546	A	11 November 2004	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 4/02(2006.01)i; B41M 1/06(2006.01)i; B41M 1/30(2006.01)i; C09D 11/02(2014.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C09D4/02; C09D7/63; C09D11/02; B41M1/06; B41M1/30 D		
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）） C09D4/02; B41M1/06; B41M1/30; C09D11/02; C09D7/63 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
X	JP 2014-98088 A（東亜合成株式会社）29.05.2014（2014-05-29） 請求項1-2, 実施例6-7, 段落0058, 0081	1-3
A		4-6
X	JP 2020-527614 A（アルケマ フランス）10.09.2020（2020-09-10） 請求項1, 17-18, 段落0048, 0096	6
A		1-5
A	US 2008/0302694 A1（GARDNER, Kenneth J.）11.12.2008（2008-12-11） 全文	1-6
A	JP 2006-169412 A（日本合成化学工業株式会社）29.06.2006（2006-06-29） 全文	1-6
A	JP 2014-167088 A（東京インキ株式会社）11.09.2014（2014-09-11） 全文	1-6
A	JP 10-17787 A（東亜合成株式会社）20.01.1998（1998-01-20） 全文	1-6
☒ 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、一般的な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 29.09.2021		国際調査報告の発送日 12.10.2021
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） 山本 悦司 4Z 1200 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2004-315546 A (大日本印刷株式会社) 11.11.2004 (2004 - 11 - 11) 全文	1-6

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/JP2021/026513

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-98088	A	29.05.2014	(ファミリーなし)	
JP	2020-527614	A	10.09.2020	WO 2019/011784 A1	
				請求項1, 17-18, 第7頁22-24 行, 第18頁7-17行	
				EP 3428199 A1	
				CN 110891981 A	
				KR 10-2020-0028380 A	
				US 2021/0130622 A1	
US	2008/0302694	A1	11.12.2008	WO 2008/151286 A1	
				全文	
				EP 2152796 A1	
				CN 101688021 A	
				CA 2695045 A1	
				KR 10-2010-0040835 A	
				MX 2009012951 A	
				AU 2008261076 A1	
				ES 2551552 T3	
				MY 162330 A	
				BR PI0811345 A2	
JP	2006-169412	A	29.06.2006	(ファミリーなし)	
JP	2014-167088	A	11.09.2014	(ファミリーなし)	
JP	10-17787	A	20.01.1998	(ファミリーなし)	
JP	2004-315546	A	11.11.2004	(ファミリーなし)	