

(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  
2020年7月2日(02.07.2020)



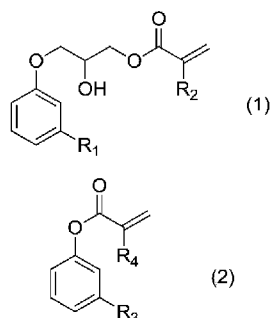
(10) 国際公開番号

WO 2020/138132 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 2/44 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)  
C08F 2/46 (2006.01) C09D 11/36 (2014.01)  
C09D 11/101 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/050742
- (22) 国際出願日: 2019年12月25日(25.12.2019)
- (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 2018-245157 2018年12月27日(27.12.2018) JP
- (71) 出願人: サカタインクス株式会社 (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 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 臣 直毅 (OMI Naoki); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番37号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 山田 泰之, 外 (YAMADA Yasuyuki et al.); 〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-21-2 ユニゾ水道橋ビル6階 Tokyo (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型組成物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an active energy ray-curable composition which is capable of maintaining basic characteristics such as curability, compatibility, adhesiveness and physical properties of a cured product (cured coating film) thereof, while increasing the ratio of biomass-derived starting materials, and which is advantageous since the composition uses non-edible biomass and thus does not compete with food production nor lead to problems of food and famine, thereby being capable of greatly contributing to the creation of a sustainable recycling-oriented society. The present invention also addresses the problem of providing an active energy ray-curable composition which is effective without using a polymerization initiator, and which is advantageous in terms of environmental regulation, legal regulation, safety and the like. The present invention provides, as a solution, an active energy ray-curable composition which contains one or more compounds that are represented by formula (1) and/or formula (2). Formula (1) (In the formula, R<sub>1</sub> represents a -C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub> group (wherein n is 0, 1, 2 or 3); and R<sub>2</sub> represents a hydrogen atom or a methyl group.) Formula (2) (In the formula, R<sub>3</sub> represents a -C<sub>15</sub>H<sub>31-2n</sub> group (wherein n is 0, 1, 2 or 3); and R<sub>4</sub> represents a hydrogen atom or a methyl group.)



WO 2020/138132 A1

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)）

---

(57) 要約：バイオマス由来の原料比率を高めながらも、硬化性、相溶性、密着性、硬化物（硬化塗膜）物性等の基本的特性が維持された活性エネルギー線硬化型組成物を構成することができ、しかも、非可食性バイオマスを使用するため食糧生産と競合せず、飢餓問題・食糧問題につながることを抑制し得る点で優位性を有し、持続可能な循環型社会の形成に大きく貢献できる活性エネルギー線硬化型組成物を提供すること、さらに、活性エネルギー線硬化型組成物において、重合開始剤を使用しなくても効果可能であり、環境規制、法規制、安全性等の観点で優位性を有してい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。解決手段として、下記式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上を含む、活性エネルギー線硬化型組成物を提供する。式（1）：（式中、 $R_1$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基（ $n=0, 1, 2$ 又は $3$ ）のいずれかを表し、 $R_2$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。）式（2）：（式中、 $R_3$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基（ $n=0, 1, 2$ 又は $3$ ）のいずれかを表し、 $R_4$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。）

## 明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化型組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 地球環境保全を目標として、様々な業界や業種で、各種の観点から環境負荷低減を促す活動が行われている。例えば、塗料やインキ等に含まれている揮発性有機化合物（VOC）は、地球温暖化に繋がることから、VOC使用の自主規制・削減による環境負荷低減活動が行われている。

VOC削減の観点から、紫外線や電子線等の活性エネルギー線で硬化する活性エネルギー線硬化型組成物の活用が検討されている。活性エネルギー線硬化型組成物は、活性エネルギー線の照射により重合する重合性化合物を含むものである。活性エネルギー線硬化型組成物は、VOC使用を抑制できVOC揮発量をゼロ又は少なくできることや急速に硬化する（速乾性を有している）ことから、環境負荷低減、省エネルギー化、生産性向上等が可能である。

[0003] 各種方式で印刷された印刷物は、表面のインキが十分乾燥しなければ、印刷物を重ねた際の裏移りや印刷物に触れた際のインキ付着が発生するため、後工程に回すことや商品流通させることができない。このため、印刷直後に活性エネルギー線を照射することで、印刷物表面のインキを瞬時に硬化（乾燥）できる活性エネルギー線硬化型組成物を用いた活性エネルギー線硬化型インキが普及してきている。このような活性エネルギー線硬化型インキは、例えば、特許文献1及び特許文献2にあるように広く知られている。

活性エネルギー線硬化型組成物については、環境負荷低減を目指した各種対応が行われている。例えば、より少ない活性エネルギー線照射で硬化（乾燥）できる製品の開発や、電力消費が大きく短波長の紫外線によるオゾンの発生を招く高圧水銀灯等から省電力でオゾンの発生が少ない紫外線LEDランプや低出力紫外線ランプへの置換え等の対応が行われている。

[0004] 近年、環境負荷低減活動として、化石資源由来の原材料を再生可能資源であるバイオマス由来の原材料に代替することにより、環境中のCO<sub>2</sub>を増加させない（カーボンニュートラルな）バイオマス製品として、温室効果ガス排出量を削減することが行われている。例えば、印刷インキ業界においては、新たにインキグリーンマーク（IGマーク）制度を制定し、印刷インキ構成成分におけるバイオマス由来成分の比率を指標として環境対応レベルを3段階にランク付けし、環境負荷低減を促す活動が行われている。しかしながら、これまでの活性エネルギー線硬化型インキは、化石資源由来の原材料である重合性化合物を多量に用いるものであって、IGマークの認定基準に適合させることは困難であり、しかも、バイオマスを由来とする重合性化合物を容易にかつ大量に入手することは困難であるとされてきた。

また、最近では、バイオマス由来成分として、食糧生産との競合に配慮して、非可食性のバイオマス成分（食用でないバイオマス成分、特に、食用でない物質から得られたバイオマス成分。）の利用についても検討されている。例えば、特許文献3には、カシューナッツシェルリキッドに含まれるカルダノール又はその誘導体等を原料として合成されたウレタンアクリレートをベースとする紫外線硬化型組成物を印刷インクとして用いることが記載されているが、このようなウレタンアクリレートは容易にかつ大量に入手することは困難であると考えられる。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2017-137369号公報  
特許文献2：特開2015-081264号公報  
特許文献3：特許第5335436号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 以上の状況に鑑み、本発明は、バイオマス由来の原料比率を高めながらも

、硬化性、相溶性、密着性、硬化物（硬化塗膜）物性等の基本的特性が維持された活性エネルギー線硬化型組成物を構成することを目的とする。また、非可食性バイオマスを使用するため食糧生産と競合せず、飢餓問題・食糧問題につながることを抑制し得る点で優位性を有し、持続可能な循環型社会の形成に大きく貢献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。さらに、活性エネルギー線硬化型組成物において、重合開始剤がなくても硬化し、環境規制、法規制、安全性等の観点で優位性を有してい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。

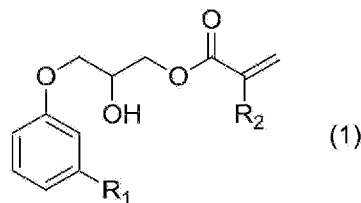
### 課題を解決するための手段

[0007] 発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、エチレン性不飽和結合を有するカルダノール誘導体化合物を1種以上含む活性エネルギー線硬化型組成物とすることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下のようなものである。

項1：下記式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上を含む、活性エネルギー線硬化型組成物。

式（1）：

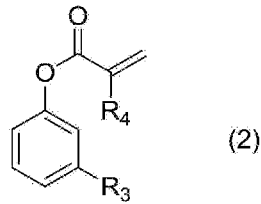
[化1]



（式中、 $R_1$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基（ $n=0, 1, 2$ 又は $3$ ）のいずれかを表す。 $R_2$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。）

式（2）：

[化2]



(式中、 $R_3$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基 ( $n=0, 1, 2$ 又は $3$ ) のいずれかを表す。 $R_4$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。)

項2：前記式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物をさらに含む、項1に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

項3：着色剤をさらに含む、項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

項4：樹脂をさらに含む、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。

項5：下記条件(A)又は下記条件(B)を満たす成分をさらに含む、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。

条件(A)：エチレン性不飽和結合を持たず、 $sp$ 値が $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満である化合物を含み常温で液状を呈する。

条件(B)：エチレン性不飽和結合を持たず、 $sp$ 値が $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満である化合物を含み常温で液状を呈する。

項6：アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物、及び／又は、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物、をさらに含む、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。

項7：植物油変性多官能(ポリエステル)オリゴマーと、(メタ)アクリルアミド系化合物とをさらに含む、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。

項 8 : 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を含む、活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物。

項 9 : 項 1 ~ 4 , 6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を含む、活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

項 10 : 項 1 ~ 4 , 7 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を含む、活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、バイオマス由来の原料比率を高めながらも、硬化性、相溶性、密着性、硬化物（硬化塗膜）物性等の基本的特性が維持されたエネルギー線硬化型組成物を構成することができる。しかも、非可食性バイオマスを使用するため食糧生産と競合せず、飢餓問題・食糧問題につながることを抑制し得る点で優位性を有し、持続可能な循環型社会の形成に大きく貢献できる活性エネルギー線硬化型組成物を提供することができる。さらに、活性エネルギー線硬化型組成物において、重合開始剤を使用しなくても効果可能であり、環境規制、法規制、安全性等の観点で優位性を有している活性エネルギー線硬化型組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものでなく、本発明の範囲において適宜変更を加えて実施することができる。

[0010] [活性エネルギー線硬化型組成物]

#### <活性エネルギー線>

本発明における活性エネルギー線は、活性エネルギー線硬化型組成物を重合させるものであって、例えば、波長が10nm~100μmのものである。このようなものとしては、例えば、紫外線（真空紫外線、遠紫外線、近紫外線）、可視光線、赤外線（近赤外線、中赤外線、遠赤外線）、電子線、レーザー光等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

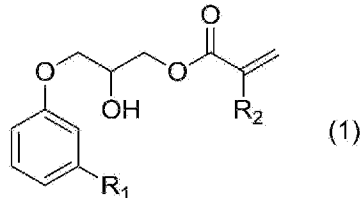
活性エネルギー線の線源（光源）としては、例えば、超高圧水銀ランプ、

高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、Nd-YAG 3 倍波レーザー、He-Cdレーザー、窒素レーザー、Xe-Clエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、LEDランプ等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。好ましくは、環境面を考慮して、発光ピーク波長が350~420 nmの紫外線を発生する発光ダイオード(LED)を用いることができる。

[0011] <式(1)で表される化合物>

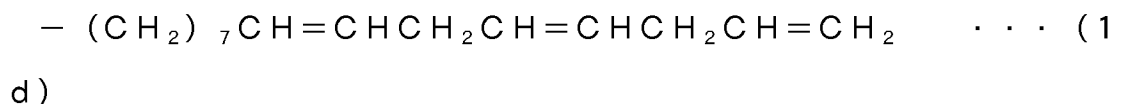
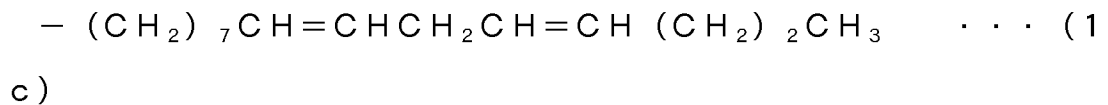
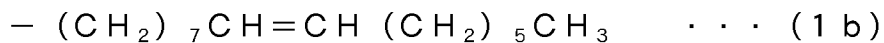
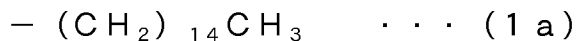
式(1)

[化3]



(式中、 $R_1$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基( $n=0, 1, 2$ 又は $3$ )のいずれかを表す。 $R_2$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。)

で表される化合物において、 $R_1$ 基は、以下の構造(1a)~(1d)のいずれかである。

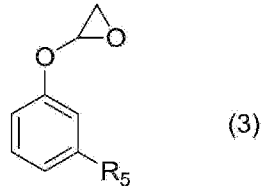


本発明の活性エネルギー線硬化型組成物においては、式(1)で表される化合物として、 $R_1$ 及び/又は $R_2$ 基がそれぞれ異なる化合物の混合物を用いてもよい。

[0012] 式(1)で表される化合物としては、合成したものを用いてもよく、市販

のものを用いてもよい。合成する場合、例えば、(i) カシューナッツシェルリキッド由来のカルダノールとグリシジルメタクリレートとを、公知の条件の下で反応させて、カルダノール中のフェノール性水酸基とグリシジル基とを反応させる方法、(ii) 下記式(3)

[化4]



(式中、R<sub>5</sub>は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基 ( $n=0, 1, 2$ 又は $3$ )のいずれかを表す。)で表されるカルダノール由来のエポキシ化合物(例えば、Cardolite社製商品名「Cardolite NC-513」又は「Cardolite LITE 2513HP」等)と(メタ)アクリル酸とを、公知の条件の下で、アクリル酸中のカルボキシル基とグリシジル基とを反応させる方法、等により合成することができる。

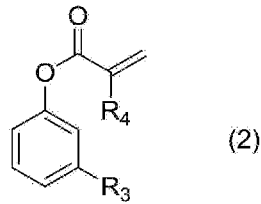
また、市販品としては、Cardolite社製のCardolite(登録商標)GX-7202等を用いることができる。

[0013] 式(1)で表される化合物は、活性エネルギー線硬化型組成物中に0~100質量%、好ましくは0~50質量%、より好ましくは0~30質量%となる量で含まれる。なお、式(1)で表される化合物が活性エネルギー線硬化型組成物に含まれない場合には、式(2)で表される化合物が活性エネルギー線硬化型組成物中に必ず含まれることとなる。また、式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物の両者を含む場合、その両者の混合比率を任意の比率とすることができ、例えば、質量比で(式(1)で表される化合物/式(2)で表される化合物)=1/99~99/1とすることができる。

[0014] <式(2)で表される化合物>

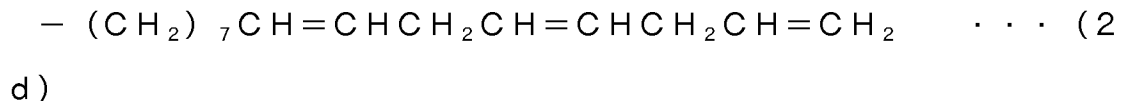
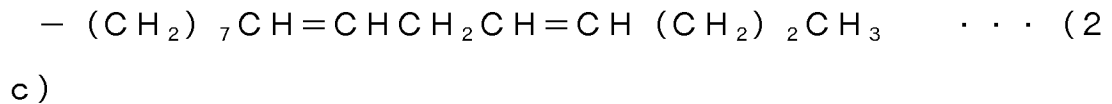
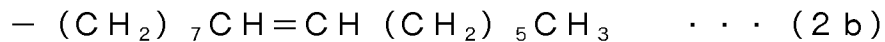
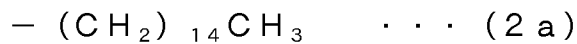
式(2)

[化5]



(式中、 $R_3$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基 ( $n=0, 1, 2$ 又は $3$ )のいずれかを表す。 $R_4$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。)

で表される化合物において、 $R_3$ 基は、以下の構造(2a)～(2d)のいずれかである。



本発明の活性エネルギー線硬化型組成物においては、式(2)で表される化合物として、 $R_3$ 及び $R_4$ 基がそれぞれ異なる化合物の混合物を用いてもよい。

[0015] 式(2)で表される化合物としては、合成したものを用いてもよく、市販のものを用いてもよい。合成する場合、例えば、カシューナツツシエルリキッド由来のカルダノールとアクリル酸クロライドとを、公知の条件の下で反応させる方法等により合成することができる。また、市販品としては、Cardolite社製のCardolite GX-7201等を用いることができる。

[0016] 式(2)で表される化合物は、活性エネルギー線硬化型組成物中に0～100質量%、好ましくは0～50質量%、より好ましくは0～30質量%となる量で含まれる。なお、式(2)で表される化合物が活性エネルギー線硬化型組成物に含まれない場合、式(1)で表される化合物が活性エネルギー線硬化型組成物中に必ず含まれることとなる。また、式(1)で表される

化合物と式（２）で表される化合物の両者を含む場合、その両者の混合比率を任意の比率とすることができ、例えば、質量比で（式（１）で表される化合物／式（２）で表される化合物）＝１／９９～９９／１とすることができる。

[0017] <式（１）及び式（２）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物>

式（１）及び式（２）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物は、活性エネルギー線硬化型組成物に求める特性等に応じて、公知又は市販の分子内にエチレン性不飽和結合を１つ以上備えた化合物から選ばれる１種以上を特に制限なく用いることができる。ここで、エチレン性不飽和結合とは、ビニル基、アリル基（２－プロペニル基）、（メタ）アクリロイル基等のラジカル重合可能な炭素原子間の二重結合である。

分子内にエチレン性不飽和結合を１つ備えた化合物を用いることで、硬化収縮を低減させることができ、分子内にエチレン性不飽和結合を２つ以上備えた化合物を用いることで、分子間の架橋、硬化速度、皮膜強度の調整等を行うことができる。式（１）及び式（２）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物は、活性エネルギー線の照射による重合前は常温・常圧で液体形態であるため、活性エネルギー線硬化型組成物の粘度調整剤（反応性希釈剤）として用いることができ、また、各種成分を溶解することもできる。

[0018] 式（１）及び式（２）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物としては、例えば、以下に示すようなもの等からなる群より選ばれる１種以上を用いることができる。なお、「（メタ）アクリレート」は「アクリレート」又は「メタクリレート」を、「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸」又は「メタクリル酸」を、「（メタ）アクリルアミド」は「アクリルアミド」又は「メタクリルアミド」を、それぞれ意味する。

[0019] （エチレン性不飽和結合を１つ備えた化合物）

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、式（１）及び式（２）で表さ

れる化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物として、公知又は市販のエチレン性不飽和結合を1つ備えた化合物を制限なく用いることができる。このような化合物としては、例えば、次のような化合物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0020] ー不飽和カルボン酸系化合物ー

不飽和カルボン酸系化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、フマル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、それらの塩及びそれらの酸無水物からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0021] ーアルキル(メタ)アクリレート系化合物ー

アルキル(メタ)アクリレート類としては、例えば、炭素数1~30の直鎖、分岐鎖、環状アルキル基を有する(メタ)アクリレート系化合物であり、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルアクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(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、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ミリスチル(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、ノルボルニル(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、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート及び4-*t*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

## [0022] −ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート系化合物−

ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、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−メトキシプロピル（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、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、1, 6−ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、2−ヒドロキシ−3−クロロプロピル（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−アリルオキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸−2−ヒドロキシ−3−アリルオキシプロピル、2−（メタ）アクリロイルオキシエチル−2−ヒドロキシプロピルフタレート、2−エチルヘキシルEO変性（メタ）アクリレート、o−フェニルフェノールEO変性アクリレート、p−クミルフェノールEO変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO変性（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコール変性（メタ）アクリレート類等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

## [0023] −ハロゲン含有（メタ）アクリレート系化合物−

ハロゲン含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、トリフルオロメチル（メタ）アクリレート、2, 2, 2−トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3−テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H−ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H−オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1H, 1H,

2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロデシル (メタ) アクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニル (メタ) アクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチル (メタ) アクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3EO (エチレンオキサイド) 付加 (メタ) アクリレート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0024] -エーテル基含有 (メタ) アクリレート系化合物-

エーテル基含有 (メタ) アクリレート系化合物としては、例えば、1, 3-ブチレングリコールメチルエーテル (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、クレジルポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ) エチル、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、p-ノニルフェノキシエチル (メタ) アクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシーポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ヘキサエチレングリコールモノフェニルエーテルモノ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート (EO繰返し単位数400、700等)、2-(2-エトキシエトキシ) エチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチルアクリレート

、エトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アルコキシ化2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート（エトキシ化2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、プロポキシ化2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート等）、アルコキシ化ノニルフェニル（メタ）アクリレート（エトキシ化（4）ノニルフェノールアクリレート等）、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メチルフェノキシエチルアクリレート、エトキシ化コハク酸（メタ）アクリレート、エトキシ化トリブromoフェニルアクリレート、エトキシ化ノニルフェニル（メタ）アクリレート、等のアルコキシ及び又はフェノキシ系（メタ）アクリレート類等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0025] -カルボキシル基含有（メタ）アクリレート系化合物-

カルボキシル基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、 $\beta$ -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0026] -ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレート系化合物-

ビニルエーテル基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-1-メチル-2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-4-ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸-1-メチル-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-1-ビニロキシメチルプロピル、（メタ）アクリル酸-2-メチル-3-ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-

3-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-1, 1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸-1-メチル-2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸-4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-5-ビニロキシペンチル、(メタ)アクリル酸-6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸-4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸-3-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸-2-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸-p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸-m-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸-o-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸-2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)エチル等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0027] 不飽和カルボン酸アミド系化合物

不飽和カルボン酸アミド系化合物としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

## [0028] −その他の（メタ）アクリレート系化合物−

その他の（メタ）アクリレート系化合物としては、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、N，N−ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N−ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレート、ジフェニル−2−（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェート、2−（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性−2−（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2−ヒドロキシ−1−（メタ）アクリロキシ−3−メタクリロキシプロパン、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、トリシクロデカンモノメチロール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2−（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2−（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2−エチルヘキシル−ジグリコール（メタ）アクリレート、アミノエチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、エチルジグリコールアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートベンジルクロライド4級塩、トリブromoフェニル（メタ）アクリレート、1，4−シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、クレゾール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリル酸安息香酸エステル、（2−メチル−2−エチル−1，3−ジオキソラン−4−イル）メチル（メタ）アクリレート、1−（メタ）アクリロイルピペリジン−2−オン、2−（メタ）アクリル酸−1，4−ジオキサスピロ〔4，5〕デシ−2−イルメチル、N−（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、γ−ブチロラクトン（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリルアクリレート、イミドアクリレート、（メタ）アクリル酸ビニル、マレイミド、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレー

ト、等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0029] −N−ビニル系化合物−

N−ビニル系化合物としては、例えば、N−ビニルピロリドン、N−ビニルホルムアミド、N−ビニルアセトアミド、N−ビニル−2−カプロラクタム、N−ビニルカルバゾール等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0030] −アリレート系化合物−

アリレート系化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、イソシアヌル酸トリアリレート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0031] −その他のエチレン性不飽和結合を1つ備えた化合物−

前記のエチレン性不飽和結合を1つ備えた化合物以外の「その他のエチレン性不飽和結合を1つ備えた化合物」としては、例えば、酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、2−エチルヘキサン酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、p−ヒドロキシスチレン、p−クロロスチレン、p−ブロモスチレン、p−メチルスチレン、p−メトキシスチレン、p−t−ブトキシスチレン、p−t−ブトキシカルボニルスチレン、p−t−ブトキシカルボニルオキシスチレン、2,4−ジフェニル−4−メチル−1−ペンテン、三員環化合物類（例えば、ビニルシクロプロパン類、1−フェニル−2−ビニルシクロプロパン類、2−フェニル−3−ビニルオキシラン類、2,3−ジビニルオキシラン類等）、環状ケテンアセタール類（例えば、2−メチレン−1,3−ジオキセパン、ポジオキソラン類、2−メチレン−4−フェニル−1,3−ジオキセパン、4,7−ジメチル−2−メチレン−1,3−ジオキセパン、5,6−ベンゾ−2−メチレン−1,3−ジオキセパン等）等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0032] (エチレン性不飽和結合を2つ備えた化合物)

式（１）及び式（２）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物として、公知又は市販のエチレン性不飽和結合を２つ備えた化合物を制限なく用いることができる。例えば、（モノ、ジ、トリ、テトラ又はポリ）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（１００、４００又は７００）ジ（メタ）アクリレート、（モノ、ジ、トリ、テトラ又はポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（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、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジ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チロールジ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－又は１，４－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，５－ジメチル－２，５－ヘキサジオールジ（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、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、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリル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－、１，２－、２，５－又は１，５－ヘキサジオールジ（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－又は１，２－オクタジオールジ（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－又は１，１０－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－又は１，１４－テトラデカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，２－又は１，１６－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-メチル-1, 8-オクタンジオールジ(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、2-メチル-1, 3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-n-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、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、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールビス(2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートモノベンゾエート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、(メタ)アクリル酸ビニロキシアルキル、ビニロキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレートジ(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、ジビニルベンゼンメチレンビスアクリルアミド及びエチレンビスアクリルアミド等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0033] また、例えば、エトキシ化1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートであってもよいエチレン性不飽和結合を2つ備えた化合物のアルコキシ化物（例えば、エトキシ化、プロポキシ化、ブトキシ化物等）等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

さらに、例えば、エチレンオキシド（EO）変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド（PO）変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、PO変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、EO変性テトラブロモビスフェノールA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、EO変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、PO変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールPO（プロピレンオキサイド）変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる1種以上であってもよいエチレン性不飽和結合を2つ備えた化合物のアルキレン

オキサイド変性物（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）の1種以上、例えば、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、ヒドロキシピバリル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、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のカプロラクトン付加物ジ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる1種以上であってもよいエチレン性不飽和結合を2つ備えた化合物のカプロラクトン変性物の1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0034]（エチレン性不飽和結合を3つ備えた化合物）

式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物として、公知又は市販のエチレン性不飽和結合を3つ備えた化合物を用いることができる。例えば、グリセリントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（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、トリメチロールオクタントリ（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ビニルエーテル、トリメチロールヘキサントリ（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、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、1, 3, 5-トリ（メタ）アクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートトリプロピオネート。イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロイルオキシ）ホスフェート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。また、エトキシ化（1～100）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化（1～100）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（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、グリセリンPO変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性ε-カプロラクトン変性トリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の3官能モノマーのエトキシ化、プロポキシ化、ブトキシ化等のアルコキシ化物、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド変性物、カプロラクトン変性物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0035]（エチレン性不飽和結合を4つ以上備えた化合物）

式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物として、公知又は市販のエチレン性不飽和結合を4つ以上備えた化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合を4つ備えた化合物、エチレン性不飽和結合を5つ備えた化合物、エチレン性不飽和結合を6つ備えた化合物及びエチレン性不飽和結合を7つ以上備えた化合物からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。例えば、ジグリセリントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールエタントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールオクタントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールブタントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントetraカプロラクトネートtetra（メタ）アクリレート、ジトリメチロールヘキサントetra（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントetra（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールtetra（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールtetraアリルエーテル、ペンタエリスリトールtetraカプロラクトネートtetra（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールtetraビニルエーテル、ジペンタエリスリトールtetra（メタ）アクリレート、tetraメチロールメタントetra（メタ）アクリレート、オリゴエステルtetra（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ポリアルキレンオキサイドヘプタ（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）アクリレート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。また、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の4官能以上のモノマーのエトキシ化、プロポキシ化、ブトキシ化等のアルコキシ化物、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド変性物、カプロラクトン変性物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0036]（エポキシ化植物油（メタ）アクリレート化合物）

式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物として、公知又は市販のエポキシ化植物油（メタ）アクリレート化合物を用いることもできる。エポキシ化植物油（メタ）アクリレートは、植物油を由来とするものであることから、活性エネルギー線硬化型組成物におけるバイオマス分量を増加させることが可能である。

エポキシ化植物油（メタ）アクリレート化合物は、エポキシ化植物油を（メタ）アクリル変性することにより得られるものであって、例えば、不飽和植物油の二重結合を過酢酸、過安息香酸等の酸化剤により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等より選ばれる1種以上を用いることができる。

不飽和植物油は、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であって、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、トール油、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、脱水ヒマシ油等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0037] (オリゴマー又はポリマー)

式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物として、公知又は市販のエチレン性不飽和結合を備えたポリマー又はオリゴマーを用いることができる。エチレン性不飽和結合を備えたポリマー又はオリゴマーとしては、(メタ)アクリロイル基やビニル基等からなる群より選ばれる1種以上のエチレン性不飽和結合を1つ以上有するものを用いることができる。例えば、ポリジアリルフタレート、ネオペンチルグリコールオリゴ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールオリゴ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールオリゴ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンオリゴ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールオリゴ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ロジン変性エポキシ(メタ)アクリレート、不飽和ポリエステル、ポリエーテル(メタ)アクリレート、未反応の不飽和基を備えたアクリル系樹脂、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン、アクリル変性フェノール系樹脂、アクリル化アミン化合物オリゴマー等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0038] (市販品)

式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物の市販品としては、例えば、共栄社化学社製の「ライトアクリレート」、「ライトエステル」、「エポキシエステル」、「ウレタンアクリレート」及び「高機能性オリゴマー」シリーズ、新中村化学社製の「NKエステル」及び「NKオリゴ」シリーズ、日立化成社製の「ファンクリル」シリーズ、東亜合成社製の「アロニックス」シリーズ、大八化学工業社製の「機能性モノマー」シリーズ、大阪有機化学工業社製の「特殊アクリルモノマー」シリーズ、三菱ケミカル社製の「アクリエステル」及び「ダイヤビームオリゴ

マー」シリーズ、日本化薬社製の「カヤラッド」及び「カヤマー」シリーズ、日本触媒社製の「(メタ)アクリル酸/メタクリル酸エステルモノマー」シリーズ、日本合成化学工業社製の「NICHIGO-UV紫光ウレタンアクリレートリゴマー」シリーズ、日本酢ビ・ポバール社製の「カルボン酸ビニルエステルモノマー」シリーズ、興人社製の「機能性モノマー」シリーズ、ダイセルオルネクス社製の「EBECRYL」、「ACA」、「KRM」、「IRR」、「RDX」及び「OTA」シリーズ、アルケマ社製の「CN」及び「SR」シリーズ、BASF社製「Laromer」シリーズ、コグニス社製「フォトマー」シリーズ、根上工業社製「アートレジン」シリーズ、日油化学社製の「ブレンマー」シリーズ、第一工業製薬社製の「ニューフロンティア」シリーズ、MIWON社製の「Miramer」シリーズ、DSM社製の「AgiSyn」シリーズ等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0039] (含有量)

活性エネルギー線硬化型組成物が式(1)及び式(2)以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物を含む場合、活性エネルギー線硬化型組成物中に0~90質量%、好ましくは0~70質量%となる量で含まれる。なお、式(1)及び式(2)以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物としてエチレン性不飽和結合を備えたポリマーを用いる場合、活性エネルギー線硬化型組成物中に0~30質量%、好ましくは1~20質量%となる量で含まれる。このような含有量とすることで、活性エネルギー線硬化型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硬化性を確保することができ、インキ又はインク組成物とした際に、硬化性と印刷適性とを両立することができる。

[0040] <着色剤>

着色剤としては、活性エネルギー線硬化型組成物に付与する所望の色調や隠蔽性等に応じて、公知又は市販のものを特に制限なく用いることができる。例えば、赤、青、黄、緑、紫、黒、白、オレンジ、ブラウン、メタリック等の任意の色調のものを用いることができる。

着色剤としては、例えば、顔料（無機着色顔料、有機着色顔料、光輝顔料、蛍光顔料等）、着色樹脂粒子、染料等があげられ、その形態は、粉末、分散液又は溶液であってよく、所望の色調とするために1種以上の着色剤を用いることができる。

着色剤としては、耐光性等が必要な場合には、染料を用いないことが好ましい。

顔料や着色樹脂粒子等の粒子は、ロジン系化合物、シランカップリング剤、樹脂、顔料誘導体などの表面処理剤により表面処理されていてもよいし、未処理であってもよい。

また、少なくとも1種の親水性基又は親油性基が顔料の表面に直接又は種々の原子団により結合している自己分散型顔料、好ましくはイオン性の自己分散型顔料、より好ましくはアニオン性に帯電した自己分散型顔料を用いることができる。

これらの顔料や着色樹脂粒子の粒子径は、所望の色調、透明性、隠蔽性、可視光線の吸収係数等の点から適宜の粒子径のものを用いることができる。例えば、既知の分散装置（例えば、ビーズミル、サンドミル、ニーダー、2本ロール、3本ロール等）を用いて平均一次粒子径を制御し、可視光線の波長に対して充分小さくした（0.01~0.3 $\mu$ m、特に0.01~0.1 $\mu$ m）顔料を用いることで、透明性に優れたものとすることができる。

[0041] 無機着色顔料としては、例えば、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、ホワイトカーボン、アルミナホワイト、カオリンクレイ、タルク、ベントナイト、水酸化アルミニウム、黒色酸化鉄、カーボンブラック、黒鉛、べんがら、モリブデンレッド、モリブデートオレンジ、クロムバーミリオン、黄鉛、黄色酸化鉄、チタンイエロー、ビリジアン、ピクトリアグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛シリカブルー、マンガンバイオレット、又はコバルトバイオレット等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

[0042] 有機着色顔料としては、フタロシアニン系（例えば、銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等）、スレン系、アゾ系（例えば、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等）、キナクリドン系、アントラキノン系（例えば、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等）、ジオキササン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、インドレリン系、アゾメチン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、キノフタロン系、金属錯体系、ジケトピロロピロール系、多環式系、ベンズイミダゾロン系、アンストラピリミジン系、ニトロ系、ニトロソ系、アニリンブラック、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系及び染料レーキ系等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

[0043] 光輝顔料としては、アルミニウムやブロンズ等の金属粉や金属箔、二酸化チタン被覆雲母等の酸化物被覆雲母、酸化物被覆ガラスフレーク、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス等の真珠光沢や干渉光沢を有する顔料が使用可能である。

蛍光顔料としては、紫外線や赤外線等の特定の波長の光を励起エネルギーとして用い、励起光の波長と異なった波長域で発光する顔料が使用可能である。

着色樹脂粒子としては、前記の無機着色顔料、有機着色顔料、光輝顔料、染料及び蛍光顔料からなる群より選ばれる1種以上と樹脂との混合物の微粒子であり、樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等を用いることができる。

[0044] 活性エネルギー線硬化型組成物に使用可能なこれらの無機着色顔料又は有機着色顔料について、代表的な色相ごとの具体例として以下のものをあげることができる。

赤色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Red 5、7、9、12、14、19、22、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、53:1、57、57:1、63:1、81:1、81:2、81:3、97、101、102、112、122、123、144、146、149、168、177、178、179、180、184、185、187、190、192、200、202、208、209、210、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、242、246、254、255、264、270、272等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

黄色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、75、77、81、83、86、87、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、184、185、187、188、193、194、199、213等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

オレンジ顔料としては、例えば、C.I.Pigment Orange 36、43、51、55、59、61等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

緑色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Green 7、10、36、37等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

青色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Blue 1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、18、22、27、29、60、64等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

紫色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Violet 1、19、23、27、29、30、32、37、40、42、50等からなる群より選ばれる1種以上を用いることがで

きるがこれらに限定されるものではない。

黒色顔料としては、例えば、C.I.Pigment Black 1、6、7、12、20、31等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

[0045] 染料としては、例えば、水溶性染料、油溶性染料又は分散染料等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができ、これらは、酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料及び食用染料からなる群より選ばれる1種以上であってよい。

染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるがこれらに限定されるものではない。

[0046] 活性エネルギー線硬化型組成物が着色剤を含む場合には、活性エネルギー線硬化型組成物中に1～60質量%となる量で含まれるようにすることができる。着色剤の含有量をこのようなものとするすることで、活性エネルギー線硬化型組成物をインキとした際に、得られる印刷物の画像品質の低下や粘度特性への悪影響を防止することができる。

[0047] <樹脂>

樹脂としては、活性エネルギー線硬化型組成物に付与する特性、特に、適度な粘弾性特性やインキ組成物構成時の印刷特性等に応じて、公知又は市販のものを特に制限なく用いることができる。例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、ロジン系樹脂、ブロックポリマー、グラフトポリマー（コアシェルポリマー）、アクリル変性フェノール系樹脂、ロジン変性フェノール系樹脂、ロジン変性マレイン酸系樹脂、ロジン変性アルキッド系樹脂、ロジン変性石油系樹脂、ロジンエステル系樹脂、脂肪酸変性ロジン系樹脂、石油系樹脂変性フェノール系樹脂、アルキッド系樹脂、植物油変性アルキッド系樹脂、石油系樹脂、炭化水素系樹脂（ポリブテ

ン及びポリブタジエン等)、フッ素樹脂(テトラフルオロエチレン(P T F E)樹脂ワックス等)等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。特に好ましくは、アクリル系樹脂(アクリル酸エステル-スチレン共重合体系樹脂等)、スチレン系樹脂(スチレン-アクリル酸エステル共重合体系樹脂等)、ロジン変性フェノール系樹脂、ロジン変性マレイン酸系樹脂、ロジン変性アルキッド系樹脂、ロジンエステル系樹脂、脂肪酸変性ロジン系樹脂、アルキッド系樹脂、植物油変性アルキッド系樹脂からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

樹脂の重量平均分子量は500~300,000が好ましい。また、活性エネルギー線を照射した際の速乾性の観点等から、酸価は1~100mg KOH/gが好ましい。

[0048] 樹脂として脂肪酸変性ロジン系樹脂又はロジン変性アルキッド樹脂を用いると、バイオマス度等の特性を向上できる。このような活性エネルギー線硬化型組成物は、印刷用インキ組成物、特に、活性エネルギー線硬化型オフセット用印刷インキ組成物として用いることが好ましい。

脂肪酸変性ロジン系樹脂は、脂肪酸変性材料とロジン系樹脂とを反応させたものである。

脂肪酸変性材料としては、例えば、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、オクタン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、酢酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの炭素数2~30程度の天然又は合成の脂肪酸；例えば、キリ油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油、ヒマワリ油、ベニバナ油、トウモロコシ油、綿実油、コメ油(コメヌカ油)、ナタネ油、キャノーラ油、エゴマ油、ゴマ油、ツバキ油、オリーブ油、落花生油、グレープシード油、ヤシ油、トール油、パーム油、パーム核油、牛脂、馬油、豚脂、鶏油、イワシやサンマ等の魚油、鯨油、鮫油、ラノリン、ミンクオイル、蜜蝋等の動植物系油；前記動植物系油の誘導体(酸化重合油(ボイル

油)・熱重合油(スタンド油)、脱水化物、エステル化物等の動植物系油の変性物)等からなる群より選ばれる1種以上が用いられる。好ましくは、ヤシ油やヨウ素価80以上のものが用いられ、特に好ましくは、ヤシ油、キリ油、大豆油、トール油、アマニ油、ヒマシ油、ベニバナ油、エゴマ油、重合大豆油、重合アマニ油、重合ヒマシ油、重合キリ油、重合脱水ヒマシ油、脱水ヒマシ油、大豆油ブチルエステル、アマニ油ブチルエステル、キリ油ブチルエステル等からなる群より選ばれる1種以上が用いられる。

ロジン系樹脂としては、例えば、ウッドロジン、ガムロジン、トールロジンなどの未変性ロジン、これらの未変性ロジンを重合、不均化、安定化、水添などにより変性した重合ロジン、不均化ロジン、安定化ロジン、水添ロジン、各種官能基を導入するなどした化学的に修飾されたロジン、ロジンエステル系樹脂、ロジンアルコール系樹脂、ロジン系樹脂金属塩等からなる群より選ばれる1種以上が用いられる。好ましくは、未変性ロジン、重合ロジンエステル、ロジンエステル、不均化ロジン又はロジン系樹脂金属塩の1種以上が用いられ、特に好ましくは、未変性ロジン、重合ロジンエステル、ロジン系樹脂金属塩の1種以上が用いられる。

ロジン系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、通常は1,000~2,000,00、好ましくは10,000~150,000、特に好ましくは15,000~100,000の範囲である。

脂肪酸変性ロジン系樹脂における脂肪酸変性量(脂肪酸導入量)は、脂肪酸変性ロジン系樹脂中、通常5~50質量%、好ましくは10~40質量%、特に好ましくは10~20質量%である。5質量%未満では脂肪酸変性の効果が十分ではなく塗膜硬化性が低下するおそれがあり、50質量%を超えるとロジン系樹脂としての特性が低下し塗膜硬化性が低下するおそれがある。

[0049] ロジン変性アルキッド樹脂は、樹脂酸、脂肪酸及び多塩基酸を含む酸成分と、多価アルコールとを反応させることで得られるものであり、その濁点滴定法による溶解性パラメータ $s_p$ 値が $9.0 \sim 11.0$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>1/</sup>

<sup>2</sup>であり、酸価が1～50 mg KOH/gである。

ここで、濁点滴定法による溶解性パラメータ s p 値は、簡便な実測法である濁点滴定により測定されるものであり、下記のK. W. SUH, J. M. CORBETTの式に従い算出される値である。s p 値の算出については、J. Appl. Polym. Sci. 1968, 12, 2359を参考にすることができる。

$$\text{式： } s p \text{ 値} = (V_{m1}^{1/2} \cdot \delta_H + V_{mh}^{1/2} \cdot \delta_D) / (V_{m1}^{1/2} + V_{mh}^{1/2})$$

具体的には、試料0.5 gを良溶媒であるトルエン10 mL又はトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 10 mLに溶解させた中に、低s p値貧溶媒であるn-ヘキサンを加えてゆき、濁点での滴定量H (mL)を読み、同様にトルエン溶液中に高s p値貧溶媒であるエタノールを加えたときの濁点における滴定量D (mL)を読み、これらを下記式に適用してV<sub>m1</sub>、V<sub>mh</sub>、 $\delta_H$ 、及び $\delta_D$ を算出し、s p値の算出式へ代入してs p値を求めることができる。

[0050] なお、濁点滴定で用いた各溶剤の分子容やs p値は次の通りである。

良溶媒の分子容  $\phi_0$  トルエン：106.28 mL/mol

TMPTA：279.55 mL/mol

低s p値貧溶媒の分子容  $\phi_l$  n-ヘキサン：131.61 mL/mol

高s p値貧溶媒の分子容  $\phi_h$  エタノール：58.39 mL/mol

各溶剤のs p値 トルエン：9.14、TMPTA：9.88、

n-ヘキサン：7.28、エタノール：12.58

$$V_{m1} = (\phi_0 \cdot \phi_l) / \{ (1 - V_H) \cdot \phi_l + V_H \cdot \phi_0 \}$$

$$V_{mh} = (\phi_0 \cdot \phi_h) / \{ (1 - V_D) \cdot \phi_h + V_D \cdot \phi_0 \}$$

$$V_H = H / (M + H)$$

$$V_D = D / (M + D)$$

$$\delta_H = (\delta_0 \cdot M) / (M + H) + (\delta_l \cdot H) / (M + H)$$

$$\delta_D = (\delta_0 \cdot M) / (M + D) + (\delta_h \cdot D) / (M + D)$$

$\delta_0$  : 良溶媒のs p値

$\delta_l$  : 低s p値貧溶媒のs p値

$\delta_h$  : 高 s p 値貧溶媒の s p 値

H : 低 s p 値貧溶媒の滴定量 (mL)

D : 高 s p 値貧溶媒の滴定量 (mL)

M : 良溶媒の量 (mL)

$V_H$  : 低 s p 値貧溶媒滴定量の体積分率 (%)

$V_D$  : 高 s p 値貧溶媒滴定量の体積分率 (%)

[0051] ロジン変性アルキッド樹脂を得る際に用いられる樹脂酸としては、例えば、ロジン類、アビエチン酸及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

ロジン類及びそれらの誘導体は、松科の植物から採集される松脂の不揮発性の成分であり、樹脂酸を主成分とするものである。ロジン類及びそれらの誘導体は、製造方法や後処理変性等の違いから複数の種類が知られておりいずれのものを用いることができる。例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トールロジン、不均化ロジン、水添ロジン、重合ロジン等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

アビエチン酸及びそれらの誘導体としては、例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、イソピマール酸、デヒドロアビエチン酸、これらの化合物を異性化した後にマレイン酸等とディールスアルダー反応させアビエチン酸にカルボキシル基を導入した誘導体等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

樹脂酸を用いることにより、顔料に対する親和性を向上させることができるとともに、ロジン変性アルキッド樹脂のバイオマス度を高めることができる。

[0052] ロジン変性アルキッド樹脂を得る際に用いられる脂肪酸としては、例えば、植物油や動物油のような天然油脂を加水分解することにより得られるもの等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

ロジン変性アルキッド樹脂を得る際に用いられる脂肪酸としては、例えば、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペ

ンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、アラキジン酸、ベヘン酸等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。これらの脂肪酸のうち、s p値の観点から、炭素数が8~16、好ましくは8~14である脂肪酸を用いることが好ましい。

また、脂肪酸としては、炭素数が12~14の脂肪酸が豊富に含まれるヤシ油又はパーム核油の脂肪酸を用いることが好ましい。

[0053] 多塩基酸としては、これまでアルキッド樹脂の合成に用いられてきたカルボキシル基を2つ以上有する化合物を制限なく用いることができる。例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキセンジカルボン酸、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5-ソディオスルホイソフタル酸、フマル酸、安息香酸、tert-ブチル安息香酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、セバシン酸、アゼライン酸、テトラブロム無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、テトラクロロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

多価アルコールとしては、これまでアルキッド樹脂の合成に用いられてきた水酸基を2つ以上有する化合物を制限なく用いることができる。例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、スピログリコール、ジオキサングリコール、アダマンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、メチルオクタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-メチルプロパンジオール1,3,3-メチルペンタンジオール1,5、ヘキサメチレングリコール、オクチレングリコール、9-

ノナンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物等の二官能フェノールのアルキレンオキサイド変性化合物、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合系ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール、アダマンタンジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0054] ロジン変性アルキッド樹脂として、濁点滴定法による溶解性パラメータ  $s_p$  値が  $9.0 \sim 11.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  であるものを用いることにより、活性エネルギー線硬化型組成物における相溶性を良好なものとすることができる。ロジン変性アルキッド樹脂の濁点滴定法による溶解性パラメータ  $s_p$  値としては、好ましくは  $9.3 \sim 10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 、より好ましくは  $9.5 \sim 10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  である。

ロジン変性アルキッド樹脂の酸価は、 $1 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であり、 $50 \text{ mg KOH}$  以下であることにより活性エネルギー線硬化型組成物における異常乳化等のトラブルの発生を抑制することができる。酸価は、 $1 \sim 25 \text{ mg KOH}$  であることが好ましく、 $1 \sim 10 \text{ mg KOH}$  であることがより好ましい。

ロジン変性アルキッド樹脂の重量平均分子量は、 $1,000 \sim 70,000$  であることが好ましい。重量平均分子量が  $1000$  以上であることにより、顔料の分散性に優れ、インキ組成物に良好な粘弾性を付与することができるので好ましく、重量平均分子量が  $70,000$  以下であることにより、溶解性が良好でハンドリングに優れるので好ましい。

ロジン変性アルキッド樹脂は、活性エネルギー線硬化型組成物において良好な相溶性を得ながら、バイオマス由来成分の含有量を高めることができ、また、分子内の樹脂酸骨格が顔料に対する親和性に優れることから良好な顔料分散性や表面の光沢を向上させることができる。

[0055] ロジン変性アルキッド樹脂は、樹脂酸、脂肪酸及び多塩基酸を含む酸成分と、多価アルコールとを反応させることで調製されるものであり、公知の種

々の方法をとることができる。

例えば、樹脂酸、脂肪酸及び多塩基酸を含む酸成分と、多価アルコールとを仕込んだ反応釜に、不活性ガス雰囲気下で溶剤、触媒等を加えて加熱し、縮合水を除去しながら縮重合させる方法をあげることができる。また、植物油及び／又はその脂肪酸エステルと多価アルコールとをエステル交換反応させて反応中間体を調製した後に、この反応中間体を樹脂酸又はその誘導体を含む成分と反応させる方法や、植物油及び／又はその脂肪酸エステルと樹脂酸又はその誘導体とをエステル交換反応させて反応中間体を調製し、次いで、この反応中間体を多価アルコールと縮重合させる方法等をあげることができる。

[0056] 活性エネルギー線硬化型組成物が樹脂成分を含む場合、活性エネルギー線硬化型組成物中の樹脂成分の含有量を1～30質量%、好ましくは1～20質量%、より好ましくは1～10質量%とすることができる。樹脂成分の含有量をこのような範囲とすることで、活性エネルギー線硬化型組成物に適度な粘弾性を付与しミスチング等の発生を抑制でき、良好な硬化性を確保できる。

[0057] <条件(A)を満たす成分>

条件(A)を満たす成分は、エチレン性不飽和結合を持たず、 $sp$ 値が $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満である化合物を含み常温で液状を呈する成分である。エチレン性不飽和結合を持たないとは、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等のような、ラジカルの存在下において急速に重合する性質の基を持たないことを意味する。また、 $sp$ 値は、濁点滴定法により定義される溶解性パラメータであり、<樹脂>において説明したとおりである。常温で液状とは、インキ組成物の保存環境や印刷環境における温度にて液体であることを意味し、本発明においては、少なくとも $0\sim 50^\circ\text{C}$ で液状であることを意味する。

[0058]  $sp$ 値が $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上 $11.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満であることから、活性エネルギー線硬化型組成物において一般的に用い

られている極性が高いエチレン性不飽和結合を備えた化合物との相溶性の問題を解決することができ、さらに、その多くが非可食性バイオマスであることから、飢餓問題を生じることなく活性エネルギー線硬化型組成物のバイオマス度を高くすることができる。また、エチレン性不飽和結合を持たないことから、ラジカルの存在下において急速に重合することなく、活性エネルギー線の照射により活性エネルギー線硬化型組成物に含まれるエチレン性不飽和結合を備えた化合物等がラジカルの存在により重合する間も、活性エネルギー線硬化型組成物の流動性を維持することができ、これにより硬化物表面のレベリングの向上に寄与すると考えられる。

[0059] 条件(A)を満たす成分は、エチレン性不飽和結合を持たず、 $s_p$ 値がこのような範囲内であればよく、例えば、動植物由来の油脂、動植物由来の油脂の変物を用いることができる。動植物由来の油脂としては、例えば、カシューナッツシェルリキッド、トール油、ヒマシ油、ヤシ油、パーム核油等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

カシューナッツシェルリキッドは、天然のカシューナッツから食用部分の実を採取した後に副生物として得られるカシューナッツの殻に含まれる油状の液体であり、アナカルド酸、カルドール、2-メチルカルドール、カルダノール等のアルケニル置換フェノール類を含むものである。

これらのうち、カルダノール及びカルドールは芳香環にヒドロキシル基及び直鎖状炭化水素が結合した化合物であり、2-メチルカルダノールはカルダノールの芳香環にメチル基が結合した化合物であり、アナカルド酸はカルダノールの芳香環にカルボキシル基が結合した化合物であって、いずれも、炭素数が15~18で鎖中に1~3個の不飽和結合を含む直鎖状のアルケニル基を有している。カシューナッツシェルリキッドとしては、カルダノールの純度、色、臭気等に応じて様々なグレードのものが市販されている。例えば、Cardolite社製のCardolite(登録商標)NX-2021、NX-2022、NX-2023D、NX-2023、Ultra LITE 2023、NX-2024、NX-2025、NX-2026等や、東北化工社製のCNSL、LB-7000、LB-7250等からなる群より選ばれる1種以上を用いること

ができる。

[0060] 動植物由来の油脂の変性物としては、変性物の  $s_p$  値がこのような範囲のものであればよく、例えば、ヒマシ油、ヤシ油、パーム核油等の脂肪酸エステル、硬化ヒマシ油、重合ヒマシ油、不飽和動植物油又はそのエポキシ化物、カシューナッツシェルリキッドの重合体、カシューナッツシェルリキッド変性誘導体等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

不飽和動植物油又はそのエポキシ化物としては、例えば、不飽和動植物油又はそれに含まれる少なくとも1つの不飽和基をエポキシ基に変性したものであって、エポキシ基を有するトリグリセリド、エポキシ基を有する脂肪酸と炭素数1～14のアルコール成分（例えば、グリセリン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等）とのエステル等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

不飽和動植物油のエポキシ化物としては、公知又は市販のものを用いることができ、例えば、大豆油、トウモロコシ油、ヒマワリ油、亜麻仁油、コーラ油、菜種油、ベニバナ油、トール油、桐油、魚油、牛脂油、ヒマシ油等の動植物油のエポキシ化物、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸ブチル、エポキシ化2-エチルヘキシルステアレート、エポキシ化ステアリン酸ステアリル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノールカルボキシレートエポキシ化大豆油、エポキシ化プロピレングリコールジオレエート、エポキシ化パーム油、エポキシ化脂肪酸メチルエステル等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。これらのうち、エポキシ化トール油及び／又はエポキシ化大豆油が好ましい。

[0061] カシューナッツシェルリキッドの重合体としては、例えば、Cardolite社製のCardolite NC-547として市販されている、カシューナッツシェルリキッド及び／又はその変性誘導体のホルムアルデヒドによる縮合物を用いることができる。

カシューナッツシェルリキッドの変性誘導体としては、公知又は市販のも

のをを用いることができ、例えば、カシューナッツシェルリキッドに含まれるアルケニル置換フェノール類のフェノール性水酸基に各種の基を導入したものや、アルケニル基の不飽和結合に各種の置換基を導入したものや、アルケニル基の不飽和結合を酸化してエポキシ化したもの等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

これらは、例えば、Cardolite社製のCardolite LITE2020、NC-513、NC-514等として市販されている。

[0062] 条件(A)を満たす成分は、非可食性油脂又はその変性物であることが好ましい。ここでいう非可食性油脂とは、食用でない油脂全般であって、特に、食用でない物質から得られた油脂を用いることが好ましい。なお、 $sp$ 値が $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満の非可食性油脂に対してエポキシ化等の化学変性を加えた結果、その変性物の $sp$ 値が $9.0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上となっていれば、条件(A)を満たす成分として用いることができる。

条件(A)を満たす成分は、特に、ヒマシ油、トール油、カシューナッツシェルオイル、これらの変性物等からなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0063] 条件(A)を満たす成分は、活性エネルギー線硬化型組成物に含まれる各種エチレン性不飽和結合を有する化合物との相溶性、活性エネルギー線硬化型組成物に求められるバイオマス度、印刷や塗布した後のレベリング等を考慮して、例えば、活性エネルギー線硬化型組成物中に1~20質量%、好ましくは1~15質量%含有される。また、条件(A)を満たす成分と条件(B)を満たす成分の両者を含む場合、その両者の混合比率は特に限定されないが、質量比で(条件(A)を満たす成分/条件(B)を満たす成分)=1/99~99/1とすることができる。条件(A)を満たす成分の含有量がこのような範囲を外れると、オフセット印刷インキとした際に、活性エネルギー線硬化型組成物に含まれる各種エチレン性不飽和結合を有する化合物との相溶性、活性エネルギー線硬化型組成物に求められるバイオマス度、印刷や塗布した後のレベリング性等が悪化する等の傾向がある。

## [0064] &lt;条件（B）を満たす成分&gt;

条件（B）を満たす成分は、エチレン性不飽和結合を持たず、 $sp$ 値が $9.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満である化合物を含み常温で液状を呈する成分である。エチレン性不飽和結合を持たないの意味、 $sp$ 値の意味及び常温で液状の意味は、条件（A）を満たす成分において説明したとおりである。 $sp$ 値の下限値としては、 $7.5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が好ましく、 $8.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましい。

[0065] 条件（B）を満たす成分としては、例えば、アサ実油、亜麻仁油、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、桐油、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、椿油、トウモロコシ油、菜種油、ニガ一油、ぬか油、パーム油、ヒマワリ油、ブドウ種子油、ヘントウ油、松種子油、綿実油、落花生油、脱水ヒマシ油、落花生油、精製アボカド油、ククイナッツ油、グレープシード油、スイートアルモンド油、トウモロコシ胚芽油、ピスタチオナッツ油、ヘーゼルナッツ油、マカダミアナッツ油、メドウホーム油、ローズヒップ油、それらの変性物（脂肪酸エステル、それらの熱重合油、それらの酸素吹込重合油等）等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。これらの中でも、植物油が好ましく、大豆油、トール油及び脱水ヒマシ油から選ばれる1種以上が特に好ましく用いられる。

条件（B）を満たす成分は、エチレン性不飽和結合を持たず、ラジカルの存在下において急速に重合する性質のものではない。そのため、例えば、活性エネルギー線硬化型組成物をインキ組成物として用いた際に、印刷後のインキ組成物内においてエチレン性不飽和結合を有する化合物等の成分がラジカルの存在により重合する間も、条件（B）を満たす成分がインキ組成物の流動性を維持しすると考えられ、レベリングの向上や高光沢を発現し得るものである。

[0066] 活性エネルギー線硬化型組成物が条件（B）を満たす成分を含む場合には、活性エネルギー線硬化型組成物中に1～20質量%となる量で含まれるよ

うにすることができる。また、条件（A）を満たす成分と条件（B）を満たす成分の両者を含む場合、その両者の混合比率は特に限定されないが、質量比で（条件（A）を満たす成分／条件（B）を満たす成分）＝1／99～99／1とすることができる。条件（B）を満たす成分の含有量がこのような範囲を外れると、活性エネルギー線硬化型組成物に含まれる各種エチレン性不飽和結合を有する化合物との相溶性、活性エネルギー線硬化型組成物に求められるバイオマス度、印刷や塗布した後のレベリング等が悪化する等の傾向がある。

[0067] <アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物>

アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物としては、例えば、分子内にアミノ基及び／又はアミド基を有し、エチレン性不飽和結合を有する基であるビニル基及び／又は（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する化合物、特に、ビニルアミド系化合物及び／又はアクリロイルアミン系化合物を用いることが好ましい。

アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物としては、例えば、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニルカルバゾール、アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、モルホリノエチル（メタ）アクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド及びエチレンビスアクリルアミド等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。好ましくは、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、アクリロイルモルホリン、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-

ビニルピロリドン及びN-ビニル-2-カプロラクタムからなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0068] 活性エネルギー線硬化型組成物がアミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に5～60質量%となる量で含まれるようにすることができる。アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物の含有量が5～60質量%の範囲を外れると、活性エネルギー線硬化型組成物を活性エネルギー線硬化型組成物インクジェット印刷用インク組成物とした際に、5質量%より少ないと硬化性が、60質量%より多いと吐出安定性が悪化する傾向がある。

[0069] <分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物>

分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物としては、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有するものであれば制限なく用いることができる。

活性エネルギー線硬化型官能基としては、可視光又は紫外線や電子線等の電離放射線を含む不可視光により重合反応し、分子間に架橋結合を形成し得る光重合性官能基が好ましく、光照射により直接活性化して光重合反応する狭義の光重合性官能基、光重合性官能基と光重合開始剤とを共存させて光照射した時に光重合開始剤から発生した活性種の作用により重合反応が開始、促進される広義の光重合性官能基のいずれであってもよい。

活性エネルギー線硬化型官能基としては、例えば、エチレン性二重結合等の光ラジカル重合反応性を有するもの、エポキシ基等の環状エーテル基等の光カチオン重合及び光アニオン重合反応性を有するもの等があげられる。

活性エネルギー線硬化型官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましく、2個の活性エネルギー線硬化型官能基が共に(メタ)

アクリロイル基であるものがさらに好ましい。2つの活性エネルギー線硬化型官能基は、互いに同じであっても異なってもよい。

アミノ基としては、1級アミノ基、2級アミノ基及び3級アミノ基のいずれでもよく、2つのアミノ基は、互いに同じであっても異なってもよい。

分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物のアミン価は、100~200 KOH mg/g、好ましくは120~150 KOH mg/g、より好ましくは130~142 KOH mg/gであることが好ましい。

なお、アミン価は固形分1gあたりのアミン価を意味し、0.1Nの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法（例えば、COMTITE(AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATIONK-900)、平沼産業社製)によって測定した後、水酸化カリウムの当量に換算した値をいう。

[0070] 分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物としては、例えば、分子内に2個の光重合性官能基と2個のアミノ基とを有する化合物（例えば、アクリル化アミン化合物（アクリル化アミンシナジスト）等）をあげることができ、2官能（メタ）アクリレートとアミン化合物とを反応させて得られるアクリル化アミン化合物が好ましい。

[0071] 2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ（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、1,9-ノナンジオールジ（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、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）アクリレート等のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、チオビスフェノールのエチレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、臭素化ビスフェノールAのエチレンオ

キサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等のビスフェノールアルキレンオキシド付加物ジ（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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、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のジ（メタ）アクリレート、カルボキシル基と2つの（メタ）アクリレート基を有するポリマー等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。なかでも、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0072] アミン化合物としては、例えば、ベンジルアミン、フェネチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、イソペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン等の単官能アミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*o*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、メンタンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシルノメタン、イソフォロンジアミン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、スピロアセタール系ジアミン、エチレンイミン等の環状アミン化合物、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の多官能アミン化合物からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

これらのうち、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートとアミン化合物とを反応させて得られるアクリル化アミン化合物が好ましい。このようなアクリル化アミン化合物としては、例えば、CN371（アルケマ社製商品

名)、EBECRYL 7100 (ダイセルオルネクス社製商品名) 等より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0073] 活性エネルギー線硬化型組成物が分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0~15質量%とすることができる。分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物、特にアクリル化アミン化合物を使用することにより、硬化性が向上し、且つポリ塩化ビニル系等のシートに対する高い密着性を得ることができるようになる。分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物の含有量がこのような範囲であると、活性エネルギー線硬化型組成物をインクジェット印刷用インクとした際に、硬化性が向上するとともにポリ塩化ビニル系等のシートに対する高い密着性を得ることができる。なお、アミノ基及び/又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物を用いる場合には、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物を用いなくてもよい。

[0074] <植物油変性多官能(ポリエステル)オリゴマー>

植物油変性多官能(ポリエステル)オリゴマーとしては、(メタ)アクリレート基を分子内に2個以上、好ましくは2~6個有し、植物油により変性されたポリエステルオリゴマーであれば制限なく用いることができる。これにより、活性エネルギー線硬化型フレキシソ印刷用インキ組成物のバイオマス度を高くでき好ましい。

ポリエステルオリゴマーの変性に用いられる植物油は、植物油に含有される各種脂肪酸エステル、及び、その各種脂肪酸エステルを加水分解して得た脂肪酸等を包含する概念である。植物油としては、大豆油、ナタネ油、ひまわり油、トール油、トウモロコシ油等を使用できる。中でも、非可食性であるトール油を変性に使用する植物油とすることが好ましい。

植物油変性多官能(ポリエステル)オリゴマーとしては、(メタ)アクリ

レート基を分子内に6個有する6官能の植物由来変性（ポリエステル）オリゴマーが好ましく、例えば、EBECRYL 450、452（ダイセルオルネクス社製商品名）や、トール油脂肪酸変性6官能ポリエステルアクリレートであるAgiSyn 716（DSM社製商品名）等からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

活性エネルギー線硬化型組成物が植物油変性多官能（ポリエステル）オリゴマーを含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に20.0～70.0質量%とすることができる。植物油変性多官能（ポリエステル）オリゴマーの含有量がこのような範囲内であると、活性エネルギー線硬化型組成物をフレキシ印刷用インキとした際に、密着性、耐摩擦性にすぐれ、バイオマス度が高い活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物を得ることができる。

[0075] <（メタ）アクリルアミド系化合物>

（メタ）アクリルアミド系化合物としては、分子内に（メタ）アクリルアミド基を1つ以上有する化合物であれば制限なく用いることができる。

（メタ）アクリルアミド系化合物としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド及びエチレンビスアクリルアミド等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

活性エネルギー線硬化型組成物が（メタ）アクリルアミド系化合物を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に20～45質量%とすることができる。活性エネルギー線硬化型組成物をフレキシ印刷用イン

キとした際に（メタ）アクリルアミド系化合物の含有量が20質量%未満であると、硬化性の低下やタック性の悪化のおそれがあり、45質量%を超えると、耐摩擦性、耐スクラッチ性等が低下するおそれがある。

[0076] <その他の成分>

本発明における活性エネルギー線硬化型組成物は、式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上、式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物、着色剤、樹脂、条件（A）又は条件（B）を満たす成分、アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物、植物油変性多官能（ポリエステル）オリゴマー、及び、アクリルアミド系化合物以外に、活性エネルギー線硬化型組成物に混合し得る「その他の成分」を含んでいてもよい。

このような「その他の成分」としては、活性エネルギー線硬化型組成物に所望の機能や特性等を付与し得る公知又は市販のものを制限なく使用することができ、例えば、重合開始剤、重合禁止剤、溶剤、界面活性剤、分散剤、充填剤（体質顔料）、増感剤、pH調整剤、保湿剤、酸化防止剤、酸素除去剤、還元剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、可塑剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、磁性体、貯蔵安定剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、増粘剤（チキソトロピー剤）、抗菌・防黴剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0077] （重合開始剤）

活性エネルギー線硬化型組成物は、公知又は市販の重合開始剤を含んでいてもよい。

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等の活性種を発生させ、活性エネルギー線硬化型組成物の重合を開始させるものであれば特に限定されず、例えば、レドックス開始剤、熱重合開始剤、光重合開始剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

レドックス開始剤は、過酸化物と還元剤を組み合わせることで温和な条件下の酸化還元反応によって重合開始機能を発揮するものである。

熱重合開始剤又は光重合開始剤は、それぞれ、熱や活性エネルギー線（赤外線、紫外線等）の照射を受けてラジカルを発生させて重合開始機能を発揮するものである。

重合開始剤は、用途や目的等に応じて適宜選択され、通常は、光重合開始剤を用いることが好ましいが、毒性について検討が必要な場合には、潜在的な毒性が高い熱重合開始剤及び光重合開始剤よりも、比較的毒性が低いレドックス開始剤を用いることもできる。

これらの中でも、発光ダイオード（LED）を光源とした紫外線に対する硬化性を良好にすることができる点から、450～300 nmの波長にわたって光吸収特性を有し、その範囲の波長の光により硬化反応（ラジカル重合）の開始剤機能が発現することができる光ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、トリアジン系化合物、芳香族ケトン系化合物、芳香族オニウム塩系化合物、有機過酸化物、チオキサントン系化合物、チオフェニル系化合物、アントラセン系化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール系化合物、ケトオキシムエステル系化合物、ボレート系化合物、アジニウム系化合物、メタロセン系化合物、活性エステル系化合物、ハロゲン化炭化水素系化合物、アルキルアミン系化合物、ヨードニウム塩系化合物及びスルフォニウム塩系化合物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0078] アシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイドやビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

トリアジン系開始剤としては、例えば、2, 4, 6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリア

ジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン及び2,4-トリクロロメチル(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

また、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-モルホリノプロパン-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、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及び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-オン等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

このような重合開始剤は市販されており、例えば、BASF社のイルガキュア907、369、184、379、819等、Lamberti社のTP0、DETX等、みどり化学社のTAZ-204等を用いることができる。

また、発光ダイオード(LED)を光源とした紫外線に対する硬化性を促進するために、400nm以上の主に紫外線の波長域で光吸収特性を有し、その範囲の波長の光により硬化反応の増感機能が発現する光増感剤、例えば、アントラセン系化合物、チオキサントン系化合物等、好ましくはチオキサント

ン系化合物を、450～300 nmの波長にわたって光吸収特性を有し、その範囲の波長の光により硬化反応（ラジカル重合）の開始剤機能が発現する重合開始剤と併用して使用することもできる。

[0079] 活性エネルギー線硬化型組成物が重合開始剤を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0.1～25質量%、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは1～15質量%とすることができる。インキ組成物における光重合開始剤の含有量がこのような範囲であることにより、インキ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。

また、400 nm以上の主に紫外線の波長域で光吸収特性を有し、その範囲の波長の光により硬化反応の増感機能が発現する光増感剤を併用する際には、その含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物中に好ましくは0～3質量%の範囲とすることが好ましく、3質量%を超えると、効果の向上が見られず、過剰添加となってしまう。

[0080] (重合禁止剤)

活性エネルギー線硬化型組成物は、保存時の重合を防止する目的で、公知又は市販の重合禁止剤を含んでいてもよい。例えば、*p*-メトキシフェノール、カテコール、*tert*-ブチルカテコール、ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール系化合物や、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン等のキノン系化合物、フェノチアジン、酢酸トコフェロール、ニトロソアミン系化合物、ベンゾトリアゾール等のトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、マレイン酸オクチル等のカルボン酸アルキルエステル系化合物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

活性エネルギー線硬化型組成物が重合禁止剤を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0.01～1質量%とすることができる。

## [0081] (有機溶剤)

活性エネルギー線硬化型組成物は、低粘度化及び基材への濡れ広がり性を向上させる等のために、公知又は市販の溶剤を含んでいてもよい。例えば、水、グリコールモノアセテート類、グリコールジアセテート類、グリコールエーテル類、乳酸エステル類等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。これら中でも、水、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチルジグリコールからなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

活性エネルギー線硬化型組成物が溶剤を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分や用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0.1～50質量%とすることができる。

## [0082] (界面活性剤)

活性エネルギー線硬化型組成物は、消泡性、各成分の分散性、活性エネルギー線硬化型組成物とした際の吐出安定性の改良等のために、公知又は市販のノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選ばれる1種以上を含んでいてもよい。例えば、シリコン系界面活性剤（例えば、ポリエーテル変性シリコンオイル、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサン等）、フッ素系界面活性剤、オキシアルキレンエーテル系界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤、リン系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

活性エネルギー線硬化型組成物が界面活性剤を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分や用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0.005～1質量%とすることができる。

## [0083] (分散剤)

活性エネルギー線硬化型組成物は、顔料等の分散性や保存安定性等を向上させるために、公知又は市販の分散剤を含んでいてもよい。例えば、（界面活性剤）において記載した界面活性剤、顔料誘導体及び高分子分散剤（例えば、カルボジイミド系、ポリエステル系、ポリアミン系、ポリエステルアミン系、ポリウレタン系、脂肪酸アミン系分散剤、ポリアクリレート系、ポリカプロラクトン系、ポリシロキサン系、多鎖型高分子非イオン系、高分子イオン系の分散剤等）等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

活性エネルギー線硬化型組成物が分散剤を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分や用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0.01～5質量%とすることができる。

[0084]（充填剤（体質顔料））

活性エネルギー線硬化型組成物は、公知又は市販の充填剤（体質顔料）を含んでいてもよい。例えば、タルク、マイカ、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、クレー、炭酸カルシウム、カオリナイト（カオリン）、酸化ケイ素、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、酸化チタン等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

充填剤（体質顔料）は、粉末状であっても適当な溶媒に分散させた分散液状のものであってもよく、平均粒子径が0.001～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01～50 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.05～5 $\mu\text{m}$ 、BET比表面積が1～350 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは10～70 $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは20～50 $\text{m}^2/\text{g}$ であるものを用いることができる。

活性エネルギー線硬化型組成物が充填剤（体質顔料）を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分や用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に1～30質量%とすることができる。

[0085]（ワックス）

活性エネルギー線硬化型組成物は、平均粒子径が $8.0\ \mu\text{m}$ 以下のワックスを含んでいてもよい。これにより、活性エネルギー線硬化型組成物をフレキシ印刷用インキ組成物の成分とした際に、インキ塗膜の耐スクラッチ性を向上させることができる。例えば、蜜蝋、ラノリンワックス、鯨蝋、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木蝋、ホホバ油等の動植物系ワックス、モンタンワックス、オゾゲライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の鉱物、石油系ワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス等の合成炭化水素系ワックス、モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等の変性ワックス、硬化ヒマシ油、硬化ヒマシ油誘導体等の水素化ワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス等を用いることができる。ワックスの平均粒子径は $8.0\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $6.0\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4.0\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $2.0\ \mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であるときには、耐スクラッチ性がより良好となる。また、使用するワックスの平均粒子径を、活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物の粘度及びフレキシ印刷機のアニロックスの線数に応じて適宜選択してもよい。

活性エネルギー線硬化型組成物がワックスを含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分や用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に $0.5\sim 5.0$ 質量%の範囲、好ましくは $1.5\sim 4.5$ 質量%の範囲とすることができる。

ワックスの含有量が $0.5$ 質量%より少ないと耐スクラッチ性が低下する傾向にあり、一方、 $5.0$ 質量%より多いとターンロールを汚す等して作業性が低下する傾向にある。

[0086] (表面調整剤)

活性エネルギー線硬化型組成物は、公知又は市販の表面調整剤を含んでいてもよい。例えば、シリコン系表面調整剤、フッ素系表面調整剤、アクリル

系表面調整剤、アセチレングリコール系表面調整剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。具体例としては、ビッケミー社製のBYKシリーズ、エボニックデグサジャパン社製のTEGOシリーズ、共栄社化学社製のポリフローシリーズ等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

活性エネルギー線硬化型組成物が表面調整剤を含む場合の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の成分や用途等に応じて適宜定めることができ、例えば活性エネルギー線硬化型組成物中に0.01～1質量%とすることができる。

[0087] [製造方法]

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を制限なく用いることができる。例えば、活性エネルギー線硬化型組成物を構成する成分を全て添加してビーズミル、サンドミル、ニーダー、2本ロール、3本ロールミル等で混合して調製することができる。

顔料、顔料分散剤及び各種の活性エネルギー線硬化型化合物を混合することによってあらかじめコンクベースを得た後、所望の組成となるよう活性エネルギー線硬化型化合物、重合開始剤、必要に応じて界面活性剤等の添加剤をコンクベースに添加して調製することもできる。

また、活性エネルギー線硬化型組成物を構成する成分の一部を混合した後にビーズミル、サンドミル、ニーダー、2本ロール、3本ロールミル等で練肉して顔料（すなわち着色成分及び体質顔料）を分散させた後、必要に応じて添加剤（重合開始剤、重合禁止剤、ワックス等のその他の添加剤等）を加え、さらに活性エネルギー線硬化型化合物や条件（A）又は条件（B）を満たす成分の添加により粘度調整して調製することもできる。

[0088] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の粘度は、用途等に応じて適宜調整される。

例えば、活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物として用いる場合には、ラレー粘度計による25℃での粘度が10～70Pa・sで

あることが好ましい。

例えば、活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物として用いる場合には、E型粘度計（商品名：RE100L型粘度計、東機産業社製）を用いて、25℃、50rpmの条件で測定した粘度が100mPa・s以下であることが好ましい。

例えば、活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物として用いる場合には、25℃での粘度が300～2000mPa・sであることが好ましい。

#### [0089] [用途]

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、種々の用途に供することができる。

このような用途としては、例えば、重合あるいは架橋反応を利用した成形樹脂、注型樹脂、繊維強化材料、3D造形用樹脂、光造形用樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、印刷インキ、印刷ニス、塗料、印刷版用感光性樹脂、印刷用カラープルーフ、カラーフィルター用レジスト、ブラックマトリクス用レジスト、液晶用フォトスペーサー、リアプロジェクション用スクリーン材料、光ファイバー、プラズマディスプレイ用リブ材、ドライフィルムレジスト、プリント基板用レジスト、ソルダーレジスト、半導体用フォトレジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、マイクロマシン用部品製造用レジスト、エッチング用レジスト、マイクロレンズアレー、絶縁材、ホログラム材料、光学スイッチ、導波路用材料、オーバーコート剤、粉末コーティング、接着剤、粘着剤、離型剤、光記録媒体、粘接着剤、剥離コート剤、マイクロカプセルを用いた画像記録材料のための組成物、各種デバイス等をあげることができる。

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、様々な基材上に印刷や塗布した場合に良好な被膜形成特性を示すことから、特に印刷インキ（印刷インク）として用いることが好ましい。印刷インキ（印刷インク）として用いる際の印刷方式は、公知の方式であればどのようなものでもよく、例えば、オフ

セット印刷、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷があげられる。

[0090] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を印刷又は塗布する基材としては、ガラス、プラスチック、金属、セラミック、紙、布、カプセル、ジェル等よりなる群から適宜選択することができ、これらの複数の基材から構成される積層体等の複合基材であってもよい。

基材としては、板、フィルム、紙のように平坦な形状のものでもよく、カプセルや成形品のように立体的な形状のものでもよく、透明のものであっても不透明のものであってもよい。

このうち、発明の活性エネルギー線硬化型組成物を印刷又は塗布するプラスチック基材としては、例えば、ポリエステル系ポリマー（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等）、セルロース系ポリマー（例えば、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）等）、ポリカーボネート系ポリマー、ポリアクリル系ポリマー（例えば、ポリメチルメタクリレート等）、塩化ビニル系ポリマー、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状又はノルボルネン構造を有するポリオレフィンポリマー、エチレン・プロピレン共重合体ポリマー等）、ポリアミド系ポリマー（例えば、ナイロン、芳香族ポリアミドポリマー等）、ポリスチレン系ポリマー（例えば、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体ポリマー等）、ポリイミド系ポリマー、ポリスルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニルスルフィド系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニリデン系ポリマー、ポリビニルブチラール系ポリマー、ポリアリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、及びポリエポキシ系ポリマー、これらのポリマーのブレンド物等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0091] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を使用するには、例えば、活性エネルギー線硬化型組成物を基材上に印刷又は塗布し、その後に紫外線等の活

性エネルギー線を照射する。これにより基材（印刷媒体）上の活性エネルギー線硬化型組成物は速やかに硬化する。

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を用いて基材の上に印刷や塗布を行う方法としては、例えば、インクジェット法、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、バーコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Uコンマコート法、AKKUコート法、スムージングコート法、マイクログラビアコート法、リバースロールコート法、4本乃至5本ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などがあげられる。

[0092] [活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物]

活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物は、前記式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上を含む活性エネルギー線硬化型組成物を含むものである。さらに、式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物、着色剤、樹脂、及び、条件（A）又は条件（B）を満たす成分のいずれか1つ以上を含んでもよい。活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物の粘度は、10～70 Pa・sの範囲、好ましくは15～60 Pa・sの範囲である。

[0093] 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物において、式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物としては、例えば、メチル（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、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、等のアルキルアクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸プロピレンオキサイド付加物、スチレン、エポキシ化植物油アクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、ジトリメチロールプロパ

ンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリジアリルフタレートからなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0094] 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物において、条件（A）を満たす成分又は条件（B）を満たす成分としては、例えば、カシューナッツシエルオイル、カシューナッツシエルオイルの変性誘導体、エポキシ化植物油、植物油からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0095] 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物においては、重合開始剤を用いることが好ましく、例えば、光重合開始剤（メチルヒドロキノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（EAB）、4'-（メチルチオ）- $\alpha$ -モルホリノ- $\alpha$ -メチルプロピオフェノン（イルガキュア907）等）より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。なお、環境等の観点から、重合開始剤を用いなくてもよく、電子線照射の際には用いないことが好ましい。

[0096] 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物において、カーボンブラック等の着色顔料、アルキル置換ヒドロキノン等の重合禁止剤を用いることが好ましい。さらに、＜その他の成分＞であげた成分、例えば、溶剤、界面活性剤、分散剤、充填剤（体質顔料）、増感剤、pH調整剤、保湿剤、酸化防止剤、酸素除去剤、還元剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、可塑剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、磁性体、貯蔵安定剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、増粘剤（チキソトロピー剤）、抗菌・防黴剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0097] 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物の組成としては、例えば、式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上を0.1～50質量%、好ましくは5～50質量%；式（1）及び式（2）で表され

る化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物を0～70質量%、好ましくは0～60質量%、より好ましくは1～50質量%；着色剤を0～30質量%、好ましくは1～30質量%；樹脂を0～30質量%；条件（A）及び／又は条件（B）を満たす成分を1～40質量%、好ましくは1～20質量%；重合開始剤を0.1～25質量%、好ましくは1～20質量%；体質顔料を0～33質量%；重合禁止剤を0.1～3質量%、好ましくは0.2～1質量%；とすることができる。

[0098] 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物は、通常のオフセット平版印刷技術を用い、前記の基材に対して印刷を行うことができる。このときに用いられるオフセット平版印刷は、湿し水を用いた水ありの印刷方式であってもよいし、専用の平版印刷版を用いることにより湿し水を用いずに印刷を行う水無しの印刷方式であってもよい。

オフセット平版印刷により作製された未乾燥状態の印刷物に対して活性エネルギー線の照射を行うことにより、印刷用紙の表面に存在するインキ組成物が、活性エネルギー線の照射により硬化することから、瞬時に乾燥状態の印刷物を得ることができる。活性エネルギー線としては、電子線や紫外線等公知のものを採用することができるが、設置コストや運用の容易さ等の面からは紫外線が好ましく用いられる。

活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物は、高い光沢を備えた美しい印刷物を与え、情報の伝達、鑑賞の対象だけでなく、パッケージ等の用途にも用いることができる。

[0099] [活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物]

本発明の活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、前記式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上を含む活性エネルギー線硬化型組成物を含むものである。さらに、式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物、着色剤、樹脂、アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物、及び、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ

基を有する化合物のいずれか1つ以上を含んでいてもよい。活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物の粘度は、100 mPa・s以下の範囲、好ましくは70 mPa・s以下の範囲である。

[0100] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物において、式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物としては、例えば、メチル(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、ラウリル(メタ)アクリレート、イソデシル(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、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(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、(メタ)アクリル酸エチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸プロピレンオキサイド付加物、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビニロキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン、エポキシ化植物油アクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコール(1~400)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、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化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トリ(メタ)アクリレート、エトキシ化(1~100)トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリジアリルフタレートからなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0101] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物において、アミノ基及び/又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物と

しては、例えば、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、メチレンビスアクリルアミド及びエチレンビスアクリルアミドからなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0102] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物において、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物としては、例えば、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートとアミン化合物とを反応させて得られるアクリル化アミン化合物、サートマー社製CN371(分子内に2個の光重合性官能基及び2個のアミノ基を有するアクリル化アミン化合物のオリゴマー)やダイセルオルネクス社製EBECRYL 7100からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0103] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物において、重合開始剤、特に光重合開始剤を用いることが好ましく、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系化合物(2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等)、芳香族ケトン系化合物(エチルミヒラーズケトン等)、チオフェニル系化合物(4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4'-(メチルチオ)- $\alpha$ -モルホリノ- $\alpha$ -メチルプロピオフェノン等)、ベンゾフェノン系化合物(4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等)及びチオキサントン系化合物(2,4-ジエチルチオキサントン等)等より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。なお、環境等の観点から、重合開始剤を用いなくてもよく、電子線照射の際には用いないことが好ましい。

[0104] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物においては、着色顔料、顔料分散剤、光増感剤、キノン系化合物やカルボン酸アルキルエステル等の重合禁止剤、シリコン系レベリング剤等を含むことが好ましい。さらに、<その他の成分>であげた成分、例えば、溶剤、界面活性剤、分散

剤、充填剤（体質顔料）、増感剤、pH調整剤、保湿剤、酸化防止剤、酸素除去剤、還元剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、可塑剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、磁性体、貯蔵安定剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、増粘剤（チキソトロピー剤）、抗菌・防黴剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0105] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物の組成としては、例えば、式（1）及び／又は式（2）で表される化合物の1種以上を0.1～50質量%、好ましくは5～50質量%；式（1）又は式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物を0～70質量%、好ましくは0～60質量%、より好ましくは1～50質量%；着色剤を0～30質量%、好ましくは1～30質量%；樹脂を0～20質量%、好ましくは0～10質量%；アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物を0～60質量%、好ましくは5～60質量%；分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物を0～15質量%、好ましくは1～12質量%；重合開始剤を0～20質量%、好ましくは3～20質量%、より好ましくは5～15質量%；増感剤を0～5質量%；重合禁止剤を0.1～5質量%；界面活性剤を0.005～1.0質量%；増感剤を0～5質量%；顔料分散剤を0.1～10質量%；レベリング剤を0.1～2質量%；とすることができる。

[0106] 活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物は、通常のインクジェット印刷技術を用いて印刷を行うことができる。例えば、活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物を公知のインクジェット記録方式用プリンター装置のプリンターヘッドに供給し、このプリンターヘッドから前記基材等の被記録材に膜厚が1～20 $\mu\text{m}$ となるように活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物を吐出することにより行うことができる。

[0107] インクジェット印刷により作製された未乾燥状態の印刷物に対して活性エネルギー線の照射を行うことにより、印刷用紙の表面に存在するインキ組成物が、活性エネルギー線の照射により硬化することから、瞬時に乾燥状態の印刷物を得ることができる。活性エネルギー線としては、電子線や紫外線等公知のものを採用することができるが、設置コストや運用の容易さ等の面からは紫外線、特にLEDを光源とする紫外線が好ましく用いられる。

活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インキ組成物は、高い光沢を備えた美しい印刷物を与え、情報の伝達、鑑賞の対象だけでなく、パッケージ等の用途にも用いることができる。

[0108] [活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物]

本発明の活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物は、前記式(1)及び/又は式(2)で表される化合物の1種以上を含む活性エネルギー線硬化型組成物を含むものである。さらに、式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物、着色剤、樹脂、植物油変性多官能(ポリエステル)オリゴマー、(メタ)アクリルアミド系化合物のいずれか1つ以上を含んでもよい。活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物の粘度は、300~2000 mPa・sの範囲、好ましくは500~1500 mPa・sの範囲である。

[0109] 活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物において、式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物としては、例えば、ポ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ジ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン変性ネオペンチルグリコールジ(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、ロジン変性エポキシ(メタ)アクリレート、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、(メタ)アクリル酸エチレンオキサイド付加物、(メタ)ア

クリル酸プロピレンオキサイド付加物、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、スチレン、エポキシ化植物油（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（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、グリセリンプロポキシトリ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ポリジアリルフタレート及びロジン変性エポキシ（メタ）アクリレート等からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0110] 活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物において、植物油変性多官能（ポリエステル）オリゴマーとしては、（メタ）アクリレート基を分子内に2つ以上有し、植物油により変性されたポリエステルオリゴマーであれば制限なく用いることができる。これにより、活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物のバイオマス度を高くすることができ好ましい。

変性に使用される植物油は、植物油に含有される各種脂肪酸エステル、及び、その各種脂肪酸エステルを加水分解して得た脂肪酸等を包含する概念である。植物油としては、大豆油、ナタネ油、ひまわり油、トール油、トウモロコシ油等を使用できる。中でも、非可食性であるトール油を変性に使用する植物油とすることが好ましい。

多官能（ポリエステル）オリゴマーとしては、（メタ）アクリレート基を分子内に6つ有する植物油変性（ポリエステル）オリゴマー、例えば、ダイセルオルネクス社製EBECRYL 450、EBECRYL 452や、トール油脂肪酸変性6官能ポリエステルアクリレート（例えば、DSM-Agi社製商品名AgiSyn 716等）からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0111] 活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物において、（メタ）アクリルアミド系化合物としては、例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロ

ピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド及びエチレンビスアクリルアミド等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができる。

[0112] 活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物において、重合開始剤、特に光重合開始剤を用いることが好ましく、例えば、アシルフォスフィンオキサイド系化合物（2，4，6－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（2，4，6－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド等）、芳香族ケトン系化合物（エチルミヒラーズケトン等）及びチオフェニル系化合物（4－ベンゾイル－4’－メチルジフェニルスルフィド等）等より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。なお、環境等の観点から、重合開始剤を用いなくてもよく、電子線照射の際には用いないことが好ましい。

[0113] 活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物においては、着色顔料、分散剤、ワックス、ニトロソアミン系化合物等の重合禁止剤、消泡剤等を含むことが好ましい。さらに、＜その他の成分＞であげた成分、例えば、溶剤、界面活性剤、分散剤、充填剤（体質顔料）、増感剤、pH調整剤、保湿剤、酸化防止剤、酸素除去剤、還元剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、可塑剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、磁性体、貯蔵安定剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、増粘剤（チキソトロピー剤）、抗菌・防黴剤等からなる群より選ばれる1種以上を用いることができるが特に限定されない。

[0114] 活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物の組成としては、例えば、式（1）及び式（2）で表される化合物の1種以上を0.1～100質量%、好ましくは5～50質量%；式（1）及び式（2）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物を0～90質量%、好ましく

は0～60質量%；植物油変性多官能（ポリエステル）オリゴマーを0～70質量%、好ましくは20～70質量%；アクリルアミド誘導体を0～50質量%、好ましくは20～45質量%；着色剤を1～60質量%；樹脂を0～20質量%；重合開始剤を0～25質量%、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは1～15質量%；ワックスを0～5質量%、好ましくは0.5～5質量%、より好ましくは1～4.5質量%；消泡剤を0～1質量%；とすることができる。

[0115] 本発明の活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物は、通常フレキシ印刷技術を用いて印刷を行うことができる。フレキシ印刷により作製された未乾燥状態の印刷物に対して活性エネルギー線の照射を行うことにより、印刷用紙の表面に存在するインキ組成物が、活性エネルギー線の照射により硬化することから、瞬時に乾燥状態の印刷物を得ることができる。活性エネルギー線としては、電子線や紫外線等公知のものを採用することができるが、設置コストや運用の容易さ等の面からは紫外線が好ましく用いられる。

活性エネルギー線硬化型フレキシ印刷用インキ組成物は、高い光沢を備えた美しい印刷物を与えるものであり、情報の伝達、鑑賞の対象だけでなく、パッケージ等にも用いることができる。

## 実施例

[0116] 以下、実施例を示すことにより本発明を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。なお、以下の記載では、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は質量部を意味する。

[0117] 実施例及び参照例において使用した成分は以下のとおりである。

<式(1)で表される化合物>

・GX-7202：式(1)中の $R_1$ が $-C_{15}H_{31-2n}$ 基 ( $n=0, 1, 2, 3$ )のいずれか、 $R_2$ が水素の化合物 (Cardolite社製商品名Cardolite GX-7202)

<式(2)で表される化合物>

・GX-7201:式(2)中の $R_3$ が $-C_{15}H_{31-2n}$ 基( $n=0, 1, 2, 3$ )のいずれか、 $R_4$ がメチル基の化合物(Cardolite社製商品名Cardolite GX-7201)

<式(1)及び式(2)で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物>

・TMP TA:トリメチロールプロパントリアクリレート

・A-DAP:ポリジアリルフタレート(大阪ソーダ社製)

・DI-TMP TA:ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

・TMP TA:トリメチロールプロパントリアクリレート

・3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート(日本触媒社製)

・SR454:エトキシ化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート(アルケマ社製

商品名)

・CN371:分子内に2個の光重合性官能基及び2個のアミノ基を有する化合物(アルケマ社製商品名)

・アクリロイルモルホリン:アミノ基及び/又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物又は(メタ)アクリルアミド系化合物

・UV22C:ロジン変性エポキシアクリレート(ハリマ化成社製商品名)

・Ebecryl 450:植物油変性多官能(ポリエステル)オリゴマー(ダイセルオルネクス社製商品名(バイオマス度30%))

[0118] <条件Aを満たす成分>

・エポキシ化大豆油

<条件Bを満たす成分>

・大豆油

<光重合開始剤>

・イルガキュア907:4'-(メチルチオ)- $\alpha$ -モルホリノ- $\alpha$ -メチルプロピオフェノン(BASF社製商品名)

- ・ E A B : 4, 4' -ジエチルアミノベンゾフェノン
- ・ T P O : 2, 4, 6 -トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィン  
オキサイド
- ・ S B - P I 719 : ビス (2, 4, 6 -トリメチルベンゾイル) -フェ  
ニルフォスフィンオキサイド
- ・ B M S : 4 -ベンゾイル-4' -メチルジフェニルスルファイド
- ・ E M K : エチルミヒラ-ズケトン

<光増感剤>

- ・ D E T X : 2, 4 -ジエチルチオキサントン

<重合禁止剤>

- ・ U V - 5 : マレイン酸ジオクチル
- ・ U V - 22 : キノン系重合禁止剤 (クロマケム社製)
- ・ I N 510 : ニトロソアミン系重合禁止剤 (大同化成社製商品名)

<シリコン系レベリング剤>

- ・ B Y K - 315N : ビックケミー社製商品名
- ・ B Y K - 331 : ビックケミー社製商品名

<顔料>

- ・ カーボンブラック : M A - 70 (三菱ケミカル社製商品名)

<顔料分散剤>

- ・ S S 32000 : ソルスパーS32000 (日本ルーブリゾール社製商品  
名)

<分散剤>

- ・ P B 822 : アジスパーPB822 (味の素ファインテクノ社製商品名)

<ワックス>

- ・ S S T - 1 M G : 平均粒子径 1 ~ 2  $\mu$ m のワックス (SHAMROCK社製商品名  
)

<表面調整剤>

- ・ P D M S 1000J : Momentive社製商品名

<消泡剤>

A I R E X 9 2 0 : エポニック社製商品名

[0119] [実施例 1 ~ 6 ; 参考例 1 ~ 3 : 活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物]

<ワニスの調製>

A - D A P を 2 0 質量部、D I - T M P T A を 7 9 質量部及びメチルヒドロキノン を 1 質量%混合し 1 0 0 ° C で 6 0 分間加熱することで溶解させワニスを得た。

<インキ組成物の調製>

得られたワニスに、表 1 記載の各成分をそれぞれ表 1 記載の量比 ( 質量部 ) となるように混合した後、三本ロールミルで混練して、実施例 1 ~ 6 及び参考例 1 ~ 3 のオフセット印刷用インキ組成物を調製した。

[0120] 評価方法は以下のとおりである。

<光沢の評価>

各インキ組成物について、インキ組成物 0. 1 c c を、R I 展色機 ( 2 分割ロール、株式会社明製作所製 ) を用いて塗工紙 ( 日本製紙株式会社製、オーロラコート ) に展色した後に、4 0 m J / c m ² の紫外線を照射して硬化させた。次いで、村上式デジタル光沢計 ( 村上色彩研究所製 ) を用いて展色面の 6 0 ° 反射光沢値を求めた。その結果を表 1 に示す。

[0121] [表1]

	実施例						参照例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
ワニス	30.0	30.0	42.0	30.0	30.0	42.0	30.0	30.0	42.0
GX-7202	10.0	18.0	28.0						
GX-7201				10.0	18.0	28.0			
TMPTA		10.0			10.0			10.0	
エポキシ化大豆油	10.0	2.0	2.0	10.0	2.0	2.0	10.0	20.0	30.0
大豆油	10.0			10.0			10.0		
カーボンブラック	22.0	22.0	10.0	22.0	22.0	10.0	22.0	22.0	10.0
イルガキュア907	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
EAB	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	90.0	100.0	100.0
光沢値	47	52	55	48	53	56	44	45	50

[0122] [実施例 7、8；参照例 4、5：活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物]

<ベース組成物の調製>

顔料 (C.I.Pigment Blue 15:4) と顔料分散剤 (SS32000) と光重合性成分 (ベンジルアクリレート) とを、混合比率 (質量比率) が 20.6 / 7.3 / 72.1 となるように混合した混合物を、アイガーミル (メディアとして直径 0.5 mm のジルコニアビーズを使用) を用いて分散させて、ベース組成物を得た。

<インクジェット印刷用インク組成物の調製>

得られたベース組成物に、表 1 記載の各成分をそれぞれ表 1 記載の量比 (質量部) となるように混合し、攪拌して、実施例 7、8 及び参照例 4、5 のインクジェット印刷用インク組成物を得た。

[0123] 評価方法は以下のとおりである。

<インク組成物の粘度>

各インク組成物について、E 型粘度計 (商品名: RE100L 型粘度計、東機産業社製) を使用し、温度 25℃、ローター回転速度 20 rpm の条件で粘度を測定した。結果を表 2 に示す。

<保存安定性>

各インク組成物をそれぞれガラス瓶に採り、密栓して 70℃ で 7 日間保存した後の状態を、下記評価基準に従って評価した。

○: 増粘、沈降物が共に認められない

△: 軽く振ると元に戻る程度の増粘や沈降物が認められる

×: 強く振っても元に戻らない程度の増粘や沈降物が認められる

<吐出安定性>

25℃ の雰囲気温度下に、低粘度インク用のインクジェットノズルを備えたインクジェット印刷 (記録) 装置と、各インク組成物とを 24 時間置き、インクジェット印刷装置及び各インク組成物の温度を 25℃ とした。その後 25℃ で、各インク組成物を用いて PVC80 (塩化ビニル樹脂シート (1

2 cm×18 cm)、リンテック社製) 上に、連続的に印刷(印字)して、吐出安定性の評価を行い、以下の基準で評価した。

- ：印刷の乱れがなく、安定して吐出できる
- △：印刷の乱れが若干あり、ほぼ安定して吐出できる
- ×：印刷の乱れがある、又は安定して吐出できない

#### <タック性>

25℃の雰囲気温度下に、低粘度インク用のインクジェットノズルを備えたインクジェット印刷(記録)装置と、各インク組成物とを24時間置き、インクジェット印刷装置及び各インク組成物の温度を25℃とした。その後25℃で、各インク組成物を用いてPVC80(塩化ビニル樹脂シート(12 cm×18 cm)、リンテック社製)上に、連続的に印刷(印字)した後、フォセオン・テクノロジー社製UV-LED光ランプにて、ランプとインクの塗布面との距離2 cm下で、UV積算光量180 J/m<sup>2</sup>で硬化させた。この塗膜表面を指触し、その後の塗膜の状態を目視で確認することにより、タック性を評価した。

- ：塗膜に指紋が付着しない
- △：塗膜に僅かに指紋が付着する
- ×：塗膜に指紋が付着する

#### <密着性>

タック性の評価で得られた各塗膜をカッターナイフでクロスカットし、カットした部分にセロハンテープ(ニチバン社製商品名セロテープ(登録商標))を貼り、これを引き剥がすことにより塩化ビニル樹脂シートからの硬化膜の剥離具合を以下の基準で評価した。

- ：硬化膜の剥離なし
- △：硬化膜の剥離があったが剥離面積が20%未満
- ×：硬化膜の剥離面積が20%以上

#### <耐折り曲げ性>

タック性の評価で得られた各塗膜を、山側、谷側それぞれ180度に折り曲げ

、印刷後に

おける折り曲げ性を下記評価基準に従って評価した。

○：折り曲げた際に、塗膜に罫線割れや細かなクラックが生じない

△：折り曲げた際に、細かなクラックが生じる

×：折り曲げた際に、罫線割れを生じる

<硬度>

タック性の評価で得られた各塗膜に対して、JIS K5600-5-4に準じて鉛筆引っかけ試験（鉛筆硬度）の評価を行った。

○：硬度がH以上のもの

△：硬度がB～HBのもの

×：硬度が2B以下のもの

[0124] [表2]

		実施例		参照例	
		7	8	4	5
GX-7201		12.0	12.0		
イソボルニルアクリレート		2.0	2.0	2.0	2.0
ベンジルアクリレート		16.2	16.2	16.2	16.2
エチルカルビトールアクリレート		9.5	9.5	9.5	9.5
3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート		15.0	15.0	15.0	15.0
フェノキシエチルアクリレート				12.0	12.0
SR454		8.0	8.0	8.0	8.0
アクリロイルモルホリン			14.5		14.5
ビニルカプロラクタム		14.5		14.5	
CN371		4.0	4.0	4.0	4.0
顔料分散体	G.I. Pigment Blue 15:4	1.4	1.4	1.4	1.4
	ベンジルアクリレート	4.9	4.9	4.9	4.9
	SS32000	0.5	0.5	0.5	0.5
TPO		7.0	7.0	7.0	7.0
SB-PI 719		2.0	2.0	2.0	2.0
DET X		0.1	0.1	0.1	0.1
UV-5		2.0	2.0	2.0	2.0
UV-22		0.4	0.4	0.4	0.4
BYK-315N		0.5	0.5	0.5	0.5
BYK-331		0.1	0.1	0.1	0.1
合計		100.0	100.0	100.0	100.0
粘度		7.3	9.1	6.8	8.9
吐出安定性		○	○	○	○
タック性		○	○	○	○
密着性		○	○	○	○
耐折り曲げ性		○	○	○	○
硬度		○	○	○	○

[0125] [実施例 9～11；参考例 6：活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物]

<インキ組成物の調製>

表 3 記載の各成分をそれぞれ表 3 記載の量比（質量部）となるように混合した後、三本ロールミルで混練して、実施例 9～11 及び参考例 6 のフレキソ印刷用インキ組成物を調製した。

[0126] 評価方法は以下のとおりである。

<硬化性>

実施例 9、10 及び参考例 6 のインキ組成物について、800 lpi のハンドプルーファーを用いて基材（合成紙）に展色し、UV 光を照射（メタルハライドランプ；120W・80mJ）して硬化するまでの回数（パス）を評価した。綿棒で塗膜を擦った際にインキが付着しない状態を硬化したと判断した。結果を表 3 に示す。

実施例 11 のインキ組成物について、UV 光の照射に代えて、電子線を照射（EB 照射装置；加速電圧 90kV・照射線量 30kGy）した以外は実施例 9、10 及び参考例 6 と同様にして、硬化するまでの回数（パス）を評価した。結果を表 3 に示す。

<密着性>

実施例 9、10 及び参考例 6 のインキ組成物について、800 lpi のハンドプルーファーを用いて基材（合成紙）に展色し、UV 光（メタルハライドランプ；120W・80mJ）を 3 パス照射して硬化させた塗膜に、ニチバン製セロテープ貼り付け、指で 3 回擦ったのちに剥離させ、塗膜の剥離具合を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表 3 に示す。

実施例 11 のインキ組成物について、UV 光の照射に代えて、電子線を照射（EB 照射装置；加速電圧 90kV・照射線量 30kGy）した以外は実施例 9、10 及び参考例 6 と同様にして、塗膜の剥離具合を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表 3 に示す。

○：硬化膜の剥離が無いもの

△：硬化膜の剥離があったが剥離面積が20%未満

×：硬化膜の剥離面積が20%以上

#### <耐スクラッチ性>

実施例9、10及び参照例6のインキ組成物について、800 l p iのハンドプルーファァーを用いて基材（合成紙）に展色し、UV光（メタルハライドランプ；120W・80mJ）を3パス照射して硬化させた塗膜を爪の先で擦り、塗膜の脱落を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表3に示す。

実施例11のインキ組成物について、UV光の照射に代えて、電子線を照射（EB照射装置；加速電圧90kV・照射線量30kGy）した以外は実施例9、10及び参照例6と同様にして、塗膜の脱落を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表3に示す。

○：脱落が無いもの

△：脱落はあるが基材が見えないもの

×：脱落があり基材が見えるもの

#### <耐摩擦性>

実施例9、10及び参照例6のインキ組成物について、800 l p iのハンドプルーファァーを用いて基材（合成紙）に展色し、UV光（メタルハライドランプ）、120W、80mJを3パス照射して硬化させた塗膜を学振型耐摩擦堅牢性試験機により当て布（カナキン3号）で500g×200回塗膜を擦ったときの、塗膜の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表3に示す。

実施例11のインキ組成物について、UV光の照射に代えて、電子線を照射（EB照射装置；加速電圧90kV・照射線量30kGy）した以外は実施例9、10及び参照例6と同様にして、塗膜の状態を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表3に示す。

○：硬化膜の表面に傷がなかった。

△：硬化膜の表面に傷があった。

×：硬化膜がとられ、シートが見えた。

[0127] [表3]

	実施例			参照例
	9	10	11	6
GX-7202	11.0		11.0	
GX-7201		11.0		
UV22C	2.0	2.0	2.0	2.0
Ebecryl 450	30.0	30.0	35.5	35.0
アクリロイルモルホリン	18.8	18.8	24.8	24.8
TPO	7.0	7.0		7.0
BMS	2.5	2.5		2.5
EMK	2.0	2.0		2.0
カーボンブラック	20.0	20.0	20.0	20.0
PB822	3.0	3.0	3.0	3.0
SST-1MG	3.0	3.0	3.0	3.0
IN510	0.1	0.1	0.1	0.1
AIREX 920	0.6	0.6	0.6	0.6
合計	100.0	100.0	100.0	100.0
活性エネルギー線種類	紫外線	紫外線	電子線	紫外線
硬化性	1パス	1パス	1パス	1パス
密着性 (PET)	○	○	○	○
密着性 (ユボ80)	○	○	○	○
スクラッチ性	○	○	○	○
耐摩擦性	○	○	○	○

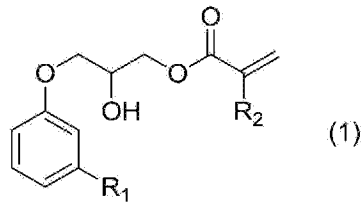
[0128] 実施例1～11及び参照例1～6からわかるように、本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、特に、活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物、活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物及び活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物とした際に、従来のもと同様の特性を有していながら、そのバイオマス度を容易に向上することができるものであり、極めて有用なものである。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）及び／又は式（２）で表される化合物の１種以上を含む、活性エネルギー線硬化型組成物。

式（１）：

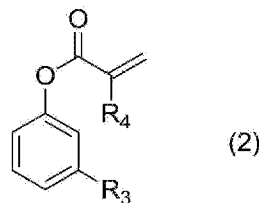
[化1]



（式中、 $R_1$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基（ $n=0, 1, 2$ 又は $3$ ）のいずれかを表す。 $R_2$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。）

式（２）：

[化2]



（式中、 $R_3$ は、 $-C_{15}H_{31-2n}$ 基（ $n=0, 1, 2$ 又は $3$ ）のいずれかを表す。 $R_4$ は、水素又はメチル基のいずれかを表す。）

[請求項2] 前記式（１）及び式（２）で表される化合物以外のエチレン性不飽和結合を備えた化合物をさらに含む、請求項１に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項3] 着色剤をさらに含む、請求項１又は２に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[請求項4] 樹脂をさらに含む、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] 下記条件（Ａ）又は下記条件（Ｂ）を満たす成分をさらに含む、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。

条件 (A) : エチレン性不飽和結合を持たず、 $sp$  値が  $9.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以上  $11.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  未満である化合物を含み常温で液状を呈する。

条件 (B) : エチレン性不飽和結合を持たず、 $sp$  値が  $9.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  未満である化合物を含み常温で液状を呈する。

[請求項6] アミノ基及び／又はアミド基を有するエチレン性不飽和結合を備えた化合物、及び／又は、分子内に2個の活性エネルギー線硬化型官能基と2個のアミノ基を有する化合物、をさらに含む、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7] 植物油変性多官能（ポリエステル）オリゴマーと、（メタ）アクリルアミド系化合物とをさらに含む、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8] 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を含む、活性エネルギー線硬化型オフセット印刷用インキ組成物。

[請求項9] 請求項1～4, 6のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を含む、活性エネルギー線硬化型インクジェット印刷用インク組成物。

[請求項10] 請求項1～4, 7のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を含む、活性エネルギー線硬化型フレキソ印刷用インキ組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050742

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F2/46(2006.01)i, C09D11/101(2014.01)i, C09D11/30(2014.01)i, C09D11/36(2014.01)i FI: C08F2/46, C08F2/44Z, C09D11/101, C09D11/30, C09D11/36 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08F2/44, C08F2/46, C09D11/101, C09D11/30, C09D11/36		
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	1971-2020	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	CN 107089914 A (INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY OF FOREST PRODUCTS, CHINESE ACADEMY OF FORESTRY) 25.08.2017 (2017-08-25), claims, examples	1-2, 8-10 3-7
Y	JP 2018-115223 A (SAKATA INX CORPORATION) 26.07.2018 (2018-07-26), claims, paragraphs [0021], [0030]-[0039], examples	3-7
Y	JP 2005-15755 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 20.01.2005 (2005-01-20), claims, paragraphs [0040]-[0047], [0056], examples	3-5, 7
Y	JP 2004-359767 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 24.12.2004 (2004-12-24), claims, paragraphs [0020]-[0027], [0034], examples	3-5, 7
Y	WO 2018/173785 A1 (SAKATA INX CORPORATION) 27.09.2018 (2018-09-27), claims, paragraphs [0018], [0021], [0024], examples	3-4, 6-7
<input type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"&" document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 04.03.2020	Date of mailing of the international search report 17.03.2020	
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2019/050742

CN 107089914 A	25.08.2017	(Family: none)
JP 2018-115223 A	26.07.2018	US 2019/0359835 A1 claims, paragraphs [0024], [0034]-[0046], examples WO 2018/131666 A1 EP 3569664 A1 CN 110382639 A
JP 2005-15755 A	20.01.2005	(Family: none)
JP 2004-359767 A	24.12.2004	(Family: none)
WO 2018/173785 A1	27.09.2018	CA 3056747 A1 claims, paragraphs [0018], [0021], [0024], examples JP 2018-159038 A CN 110431198 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/46(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/36(2014.01)i FI: C08F2/46; C08F2/44 Z; C09D11/101; C09D11/30; C09D11/36		
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）） C08F2/44; C08F2/46; C09D11/101; C09D11/30; C09D11/36 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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） 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	CN 107089914 A (INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY OF FOREST PRODUCTS, CHINESE ACADEMY OF FORESTRY) 25.08.2017 (2017-08-25) 請求の範囲、実施例	1-2, 8-10
Y		3-7
Y	JP 2018-115223 A (サカタインクス株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26) 特許請求の範囲、段落 [0021]、[0030] - [0039]、実施例	3-7
Y	JP 2005-15755 A (東洋インキ製造株式会社) 20.01.2005 (2005-01-20) 特許請求の範囲、段落 [0040] - [0047]、[0056]、実施例	3-5, 7
Y	JP 2004-359767 A (東洋インキ製造株式会社) 24.12.2004 (2004-12-24) 特許請求の範囲、段落 [0020] - [0027]、[0034]、実施例	3-5, 7
Y	WO 2018/173785 A1 (サカタインクス株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) 請求の範囲、段落 [0018]、[0021]、[0024]、実施例	3-4, 6-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 04.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020	
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） 中根 知大 4J 4047 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/JP2019/050742

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 107089914 A	25.08.2017	(ファミリーなし)	
JP 2018-115223 A	26.07.2018	US 2019/0359835 A1 請求の範囲、段落 [0024]、[0034] - [0046]、例 WO 2018/131666 A1 EP 3569664 A1 CN 110382639 A	
JP 2005-15755 A	20.01.2005	(ファミリーなし)	
JP 2004-359767 A	24.12.2004	(ファミリーなし)	
WO 2018/173785 A1	27.09.2018	CA 3056747 A1 請求の範囲、段落 [0018]、[0021]、[0024]、例 JP 2018-159038 A CN 110431198 A	