

(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
2025年3月13日(13.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/053051 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C09D 11/101 (2014.01) ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/031069 (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2024年8月29日(29.08.2024)
- (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 2023-145706 2023年9月8日(08.09.2023) JP
- (71) 出願人: artience株式会社(ARTIENCE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). 東洋インキ株式会社(TOYO INK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡本 和哉 (OKAMOTO Kazuya); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

規則4.17に規定する申立て:

- 一 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

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 MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型組成物、積層体

(57) Abstract: Disclosed is an active energy ray-curable composition which contains (A) a (meth)acrylate compound and (B) a carboxylic acid or carboxylic acid anhydride having a molecular weight of 500 or less and not having a (meth)acryloyl group, wherein the content of (B) the carboxylic acid or carboxylic acid anhydride having a molecular weight of 500 or less and not having a (meth)acryloyl group is 3% by mass or less with respect to the total amount of the composition.

(57) 要約: (メタ)アクリレート化合物(A)と、分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)とを含む活性エネルギー線硬化型組成物であって、前記分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の含有量が、組成物全量に対して3質量%以下である、活性エネルギー線硬化型組成物。



WO 2025/053051 A1

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化型組成物、積層体

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、パッケージ等に使用される活性エネルギー線硬化型組成物に関し、より詳細には鮮明な印刷物（印刷層を有する積層体）を提供することが可能となる活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

背景技術

[0002] 活性エネルギー線硬化型インキは、無溶剤型であり、瞬間的に活性エネルギー線で硬化乾燥することから、環境対応、印刷作業性に優れ、且つ高品質の印刷物が得られる。そのため、雑誌およびチラシ等の印刷情報の分野から紙器等の食品包装向けパッケージ分野まで、広く使用されている。

[0003] 近年では、印刷時の省人、省力化、自動化、および高速化の要求が高まってきており、特に、印刷スピードは益々高速化してきている。そして、様々な印刷条件下において、トラブルなく長時間にわたって安定して高品位な印刷物が得られるインキおよびニスが望まれており、これまでに様々なインキの改良が検討されている。

[0004] 特許文献1は、金属錯体と、極性基を有する化合物とを含む活性エネルギー線硬化型インキについて開示している。開示されたインキの印刷中の汚れの有無について評価されているが、市場要求である鮮明な印刷物は得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2021-195503号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、網点形状の崩れが小さく、鮮明な印刷物が得られ、かつ優れた流動性を有する活性エネルギー線硬化型組成物、およびそれを用いた印刷物

を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す活性エネルギー線硬化型組成物により、上記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。

[0008] すなわち、本発明の実施形態は以下を含む。但し、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[1] (メタ)アクリレート化合物(A)と、分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)とを含む活性エネルギー線硬化型組成物であって、

前記分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の含有量が、組成物全量に対して3質量%以下である、活性エネルギー線硬化型組成物。

[0009] [2] 前記分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)が、分子中に環式炭化水素構造を有する、上記[1]に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[0010] [3] 前記分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)が、ターシャリーブチル安息香酸、安息香酸、メチル安息香酸、無水マレイン酸、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、および、無水トリメリット酸からなる群より選ばれる1種以上を含む、上記[1]又は[2]に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[0011] [4] さらに樹脂(C)を含有する、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[0012] [5] さらに着色剤(D)を含有する、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型組成物。

[0013] [6] 前記樹脂(C)の含有量が、組成物全量に対して2～40質量%で

ある、上記〔4〕又は〔5〕に記載の活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

[0014] 〔7〕基材と、上記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の活性エネルギー線硬化型組成物を活性エネルギー線で硬化した層とを有する積層体に関する。

本願の開示は、2023年9月8日に出願された特願2023-145706号に記載の主題と関連しており、その全ての開示内容は参照によりここに援用される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、網点形状の崩れが小さく、鮮明な印刷物が得られ、かつ優れた流動性を有する活性エネルギー線硬化型組成物、およびそれを用いた印刷物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下に記載の実施形態に限定されるものではなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲内で種々の変形が可能である。

[0017] 本明細書で使用される用語について説明する。「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートおよび/またはメタアクリレートを意味する。「活性エネルギー線」とは、照射された物質に化学反応等の化学的変化を生じさせる性質を有する、紫外線などのエネルギー線を意味する。また、「PO」は「プロピレンオキサイド」を、「EO」は「エチレンオキサイド」を表す。

[0018] <(メタ)アクリレート化合物(A)>

本発明の一実施形態である活性エネルギー線硬化型組成物(以下、「組成物」とも称する)は、(メタ)アクリレート化合物(A)を含む。

上記(メタ)アクリレート化合物(A)は、分子中に(メタ)アクリロイル基を1個以上有する化合物である。

(メタ)アクリレート化合物(A)の具体例として以下が挙げられる。

2-エチルヘキシル(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、 β -カルボキシエチル (メタ) アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキサノール (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、アルコキシ化テトラヒドロフルフリルアクリレート、カプロラクトン (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、イソアミル (メタ) アクリレート、2-フェノキシエチル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (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、ジシクロペンテニル (オキシエチル) (メタ) アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノール (メタ) アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、EO変性 (2) ノニルフェノールアクリレート、(2-メチル-2-エチル-1, 3-ジオキソラン-4-イル) メチルアクリレート、アクリロイルモルフォリンなどの、(メタ) アクリロイル基を1個有する単官能 (メタ) アクリレート化合物、

1, 3-ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 2-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (200) ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (300) ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (400) ジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (600) 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、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、EO変性 (2) 1, 6-ヘキサンジオール

ジ（メタ）アクリレート、PO変性（2）ネオ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変性）トリメチロールプロパンジ（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、EO変性（4）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、PO変性（4）ビスフェノールA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、ジメチロールトリシクロデカンジ（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、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリロイル基を2個有する2官能（メタ）アクリレート化合物、

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性（3）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性（3）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、PO変性（3）グリセリントリアクリレートなどの、（メタ）アクリロイル基を3個有する3官能（メタ）アクリレート化合物、

ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリロイル基を4個有する4官能（メタ）アクリレート化合物、

ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリロイル基を5個有する5官能（メタ）アクリレート化合物、および

ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどの、（メタ）アクリロイル基を6個有する6官能（メタ）アクリレート化合物。

[0019] また、（メタ）アクリレート化合物（A）として、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート等も用いることができる。

[0020] ウレタンアクリレートは、例えば、ジイソシアネートと水酸基を有する（

メタ) アクリレート類とを反応させて得られるもの、または、ポリオールとポリイソシアネートとをイソシアネート基過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを、水酸基を有する(メタ)アクリレート類と反応させて得られるもの等であってよい。あるいは、ポリオールとポリイソシアネートとを水酸基過剰の条件下に反応させてなる水酸基含有ウレタンプレポリマーを、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレート類と反応させて得ることもできる。

[0021] ポリエステルアクリレートは、例えば、多塩基酸及び多価アルコールを重縮合して得られるポリエステルポリカルボン酸と、水酸基含有(メタ)アクリレート等とを反応させて得ることができる。

[0022] エポキシアクリレートは、例えばエポキシ樹脂のグリシジル基を(メタ)アクリル酸でエステル化して、官能基を(メタ)アクリレート基としたものが挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂への(メタ)アクリル酸付加物、ノボラック型エポキシ樹脂への(メタ)アクリル酸付加物等がある。

[0023] 上記(メタ)アクリレート化合物(A)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。いくつかの実施形態において、上記(メタ)アクリレート化合物(A)は、硬化後の塗膜強度の観点から、(メタ)アクリロイル基を2個以上有する(メタ)アクリレート化合物を用いることが好ましく、(メタ)アクリロイル基を3個以上有する(メタ)アクリレート化合物を用いることがさらに好ましい。

[0024] いくつかの実施形態において、(メタ)アクリレート化合物(A)は、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、EO変性(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性(3)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性(3)グリセリントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、およびジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、2種以上を含むことがより好ましい。

いくつかの実施形態において、(メタ)アクリレート化合物(A)は、E

〇変性（３）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、P〇変性（３）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、P〇変性（３）グリセリントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、およびジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートからなる群から選択される２種以上を含むことが好ましい。

なかでも、上記（メタ）アクリレート化合物（A）は、E〇変性（３）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、P〇変性（３）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びP〇変性（３）グリセリントリアクリレートから選択される少なくとも１種と、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、およびジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも１種とを含むことが好ましい。いくつかの実施形態において、上記（メタ）アクリレート化合物（A）は、E〇変性（３）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートと、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートとを含むことが好ましい。

[0025] 上記（メタ）アクリレート化合物（A）の含有量は、硬化性の観点から、組成物全量に対して20～95質量%であることが好ましく、より好ましくは25～90質量%である。

[0026] <分子量500以下の（メタ）アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物（B）>

本実施形態の組成物において、分子量500以下の（メタ）アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物（B）の含有量は、組成物全量に対して3質量%以下である。

[0027] 本実施形態において、分子量500以下の（メタ）アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物（B）は、具体的には以下に記載する1つまたは2つ以上のカルボン酸を有する化合物であってよい。

1つのカルボン酸を有する化合物としては、安息香酸、メチル安息香酸、ターシャリーブチル安息香酸、ナフトエ酸、オルトベンゾイル安息香酸等の

芳香族一塩基酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、ピマル酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸、コモン酸等の樹脂酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸が挙げられる。

[0028] 2つ以上のカルボン酸を有する化合物としては、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、3-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、4-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸などのアルケニルコハク酸、o-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ジヒドロアガト酸およびこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0029] 分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)は、1種を単独で使用しても、または2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0030] 上記化合物の分子量が500以下であることで、組成物の流動性を損なうことなく、印刷紙面の鮮明さを発現することができる。いくつかの実施形態において、上記化合物の分子量は、400以下であってよく、350以下であってよく、300以下であってよい。いくつかの実施形態において、上記化合物の分子量は284.5以下であってよい。特に限定するものではないが、上記化合物の分子量は50以上であってよい。

[0031] さらに、組成物の流動性及び印刷の鮮明さの観点から、分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)は、構造中(分子中)に環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物を含むことが好ましい。環式炭化水素構造は、芳香環、及び脂環式構造のいずれであってもよい。

[0032] 分子中に環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物のうち、1つのカルボン酸を有する化合物としては、安息香酸、メチル安息香酸、ターシャリーブチル安息香酸、ナフトエ酸、オルトベンゾイル安息香酸等の芳香族一塩基酸、および、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、デヒドロアビエチン酸、ピマル酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸、コムン酸等の樹脂酸が挙げられる。なかでも、安息香酸、メチル安息香酸、ターシャリーブチル安息香酸、アビエチン酸、およびデヒドロアビエチン酸からなる群から選択される少なくとも1種を好適に使用できる。

[0033] 分子中に環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物のうち、2つ以上のカルボン酸を有する化合物としては、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、3-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、4-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、o-フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、マレイン酸、フマル酸、ジヒドロアガト酸およびこれらの酸無水物等が挙げられる。なかでも、無水マレイン酸、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、および無水トリメリット酸からなる群から選択される少なくとも1種を好適に使用できる。

[0034] いくつかの実施形態において、(メタ)アクリレート化合物との相溶性および印刷の鮮明さの観点から、分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)は、分子中に環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物であることが好ましい。上記環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物として、ターシャリーブチル安息香酸、安息香酸、メチル安息香酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、無水マレイン酸、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、および、無水トリメリット酸からなる群より選ばれる1種以上を含むことが好ましい

。上記環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物として、安息香酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、無水マレイン酸、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、からなる群より選ばれる1種以上を含むことがより好ましい。

[0035] いくつかの実施形態において、上記環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物は、1つのカルボン酸を有する化合物であってよく、なかでも、安息香酸、アビエチン酸、およびデヒドロアビエチン酸が好ましく、安息香酸およびデヒドロアビエチン酸がより好ましい。いくつかの実施形態において、上記環式炭化水素構造を有するカルボン酸化合物は、2つ以上のカルボン酸を有する化合物であってよく、なかでも、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、および無水フタル酸が好ましい。

[0036] 分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の含有量は、組成物全量に対して3質量%以下である。3質量%を上回ると、(メタ)アクリレート化合物(A)との相溶性が悪化し、流動性が劣化する傾向がある。

分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の含有量は、0.0005質量%以上、0.001質量%以上、0.003質量%以上であってよく、3質量%以下、2質量%以下、1質量%以下であってよい。上記(B)の含有量は、好ましくは、0.001質量%~2質量%であり、より好ましくは0.003質量%~1質量%であってよい。

上記(B)の含有量を上記範囲に調整することで、流動性および印刷物の鮮明さが好適となる。理論によって拘束するものでないが、分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)が組成物中に上記範囲で存在する場合、(メタ)アクリレート化合物(A)の相溶性に影響し、インキの凝集力を向上させるように機能すると推測される。印刷時にインキの凝集力が発現すると、ドットゲインの向上に好適に作用し、鮮明な印刷物を得ることが容易となる。

[0037] <樹脂 (C)>

本実施形態の組成物は、樹脂 (C) を含むことが好ましい。樹脂 (C) を含むことで流動性が好適となる。

本実施形態において、樹脂 (C) としては、(メタ) アクリレート化合物と優れた相溶性を有することが好ましい。樹脂 (C) の具体例として、ジアリルフタレート樹脂、ロジン変性樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ) アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アルキッド樹脂、石油樹脂、尿素樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム、等が挙げられる。

これらの中でも、流動性の観点から、ジアリルフタレート樹脂、ロジン変性樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アルキッド樹脂、および、石油樹脂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。

[0038] 樹脂 (C) の含有量は、活性エネルギー線硬化型組成物の流動性の観点から、組成物全量に対して2~40質量%であることが好ましく、3~30質量%であることがより好ましい。いくつかの実施形態において、樹脂 (C) の含有量は、組成物全量に対して10~30質量%であってよく、10~20質量%であってよい。

[0039] 樹脂 (C) の重量平均分子量は、(メタ) アクリレート化合物との相溶性の観点と、流動性の観点から1,000~50,000であることが好ましく、1,500~40,000であることがより好ましい。

[0040] <着色剤 (D)>

本実施形態の組成物において、さらに着色剤 (D) を用いることも可能である。

着色剤 (D) としては、顔料および染料のうち少なくとも一方を用いることができるが、耐光性の観点から、顔料を用いることが好ましい。

- [0041] 本実施形態において、顔料としては、特に制限はなく、公知の顔料を用いることができる。顔料は、無機顔料および有機顔料のいずれも用いることができる。
- [0042] 無機顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック類、酸化鉄、酸化チタンなどが挙げられる。
- [0043] 有機顔料としては、 β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系等の溶性アゾ顔料； β -ナフトール系、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系などの不溶性アゾ顔料；銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化（例えば、塩素化または臭素化）銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料；キナクリドン系、ジオキサジン系、スレン系（ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノ系、ペリノン系、ペリレン系など）、イソインドリノン系、金属錯体系、キノフタロン系、ジケトピロロピロール系等の多環式顔料および複素環式顔料などが挙げられる。
- [0044] 更に詳しくは、C. I. カラーインデックスで示すと、黒顔料としては、C. I. Pigment Black 1、6、7、9、10、11、28、26、31などが挙げられる。
- [0045] 白顔料としては、C. I. Pigment White 5、6、7、12、28などが挙げられる。
- [0046] 黄顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、18、24、73、74、75、83、93、95、97、98、100、108、109、110、114、120、128、129、138、139、174、150、151、154、155、167、180、185、213などが挙げられる。

[0047] 青またはシアン顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、2、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62などが挙げられる。

[0048] 赤または紅顔料としては、C. I. Pigment RED 1、3、5、19、21、22、31、38、42、43、48:1、48:2、48:3、48:4、48:5、49:1、50、52、53:1、57:1、57:2、58:4、63:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、90、104、108、112、114、122、144、146、148、149、150、166、168、169、170、172、173、176、177、178、184、185、187、193、202、209、214、242、254、255、264、266、269、C. I. Pigment Violet 19などが挙げられる。

[0049] 緑顔料としては、C. I. Pigment Green 1、2、3、4、7、8、10、15、17、26、36、45、50などが挙げられる。

[0050] 紫顔料としては、C. I. Pigment Violet 1、2、3、4、5:1、12、13、15、16、17、19、23、25、29、31、32、36、37、39、42などが挙げられる。

オレンジ顔料としては、C. I. Pigment Orange 13、16、20、34、36、38、39、43、51、61、63、64、74などが挙げられる。

[0051] 本発明において、上記顔料は、1種単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0052] 本実施形態において、着色剤は、目的の濃度が再現可能であれば任意の含有量で使用することが可能であり、組成物の全質量を基準として5~60質量%であることが好ましい。

[0053] <微粒子>

本実施形態の組成物は、さらに微粒子を含んでもよい。微粒子を使用した場合、組成物の流動性調整、ミスチング防止、紙等の印刷基材への浸透防止

といった効果を付加することができる。微粒子は、体質顔料、シリコーン、及びガラスビーズ等の微粒子であってよいが、体質顔料を好適に使用できる。

[0054] (体質顔料)

体質顔料の具体例として、炭酸石灰粉、沈降性炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、石膏、クレイ (China Clay)、酸化チタン、シリカ、珪藻土、タルク、カオリン、アルミナホワイト、硫酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、バライト粉、および砥の粉等の体質顔料が挙げられる。上記体質顔料は、白色顔料 (着色剤) として使用することもできる。

[0055] 本実施形態において、体質顔料の含有量は特に限定されない。流動性調整、ミスチング防止、紙等の印刷基材への浸透防止といった目的の効果を付加することが可能であればよく、任意の含有量で体質顔料を使用することができる。いくつかの実施形態において、体質顔料の含有量は、組成物の全質量を基準として0.1~10質量%であることが好ましい。

[0056] <添加剤>

本実施形態の組成物は、目的に応じて、添加剤として、耐摩擦剤、ブロッキング防止剤、スベリ剤等の各種添加剤を、さらに含んでもよい。各種添加剤は、常法によって組成物に添加することができる。

組成物に対して各種添加剤を添加する場合、他の材料の効果を阻害しない範囲で配合量を調整することが好ましい。各種添加剤の配合量は、組成物全量に対して20質量%以下であることが好ましい。

[0057] <光重合開始剤>

本実施形態の組成物は、光重合開始剤を含んでもよい。本発明における重合開始剤は、光の作用、または増感色素の電子励起状態との相互作用を経て、化学変化を生じ、ラジカルを生成する化合物であればよい。なかでも、露光という手段で重合開始させることができるという観点から、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0058] 本実施形態において用いることができる光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤を用いることができる。具体例としては、ベンゾフェノン系化合物、ジアルコキシアセトフェノン系化合物、 α -ヒドロキシアルキルフェノン系化合物、 α -アミノアルキルフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、チオキサントン系化合物などが挙げられる。

また、光重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0059] 上記ベンゾフェノン系化合物としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]-フェニルメタノンなどが挙げられる。

[0060] 上記ジアルコキシアセトフェノン系化合物としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジメトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどが挙げられる。

[0061] 上記 α -ヒドロキシアルキルフェノン系化合物としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシメトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0062] 上記 α -アミノアルキルフェノン系化合物としては、2-メチル-1-[4-(メトキシチオ)-フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オンなどが挙げ

られる。

[0063] 上記のアシルフォスフィンオキサイド系化合物としては、ジフェニルアシルフェニルフォスフィンオキサイド、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、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ビス(4-メチルフェニル)フォスフィンオキサイド、エトキシフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0064] 上記チオキサントン系化合物としては、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

[0065] 前記光重合開始剤の含有量は、組成物(インキ)の全量に対して1~20質量%であることが好ましく、5~15質量%であることがより好ましい。いくつかの実施形態において、光重合開始剤は、 α -アミノアルキルフェノン系化合物と、チオキサントン系化合物とを含むことが好ましい。光重合開始剤は、例えば、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オンと、2, 4-ジエチルチオキサントンとを含むことが好ましい。

[0066] 本実施形態の組成物に紫外線を照射して硬化させる場合、組成物に光重合開始剤を添加するだけでよいが、硬化性をより向上させるために、光増感剤を併用することもできる。

光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、および4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミン類が挙げられる。

[0067] <光重合禁止剤>

本実施形態の組成物は、光重合禁止剤を含むことができる。光重合禁止剤を含むことで、優れた保存安定性を発現できる。

[0068] 本実施形態において、光重合禁止剤としては、保存安定性の観点から、ニトロソ系化合物、フェノール系化合物、キノン系化合物、および、ピペリジン系化合物からなる群より選ばれる1種を含むことが好ましい。

[0069] ニトロソ系化合物としては、ニトロソベンゼン、アルミニウムN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、トリーp-ニトロフェニルメチル、ピクリン酸、クペロン、ブチラルドキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム等が挙げられる。

[0070] フェノール系化合物としては、(アルキル)フェノール、p-メトキシフェノール、o-イソプロピルフェノール、カテコール、レゾルシン、t-ブチルカテコール、ピロガロール、ジブチルクレゾール、グアヤコール等が挙げられる。

[0071] キノン系化合物としては、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、2,5-ジ-tert-ブチル-p-ベンゾキノン等が挙げられる。

[0072] ピペリジン系化合物としては、フェノチアジン等が挙げられる。

[0073] また、本実施形態において、光重合禁止剤は、上述したニトロソ系化合物、フェノール系化合物、キノン系化合物、および、ピペリジン系化合物以外の光重合禁止剤(「その他の光重合禁止剤」ともいう)を併用することも可能である。その他の光重合禁止剤の具体例としては、1,1-ピクリルヒドラジル、ジチオベンゾイルジスルフィド、N-(3-オキシアニリノ-1,3-ジメチルブチリデン)アニリンオキシド、シクロヘキサノンオキシムクレゾール、等が挙げられる。

[0074] 光重合禁止剤の含有量は、組成物の全質量を基準として0.05~5.0質量%であることが好ましく、0.1~1.0質量%であることがより好ましい。

[0075] 本実施形態の活性エネルギー線硬化型組成物は、有機溶剤を実質的に含有

しないことが好ましい。本明細書において「実質的に含有しない」とは、意図的に添加することなく、かつ、非意図的添加による含有量が1質量%未満であることを意味する。非意図的添加には、各原料に微量に含まれている場合、または組成物の製造工程および印刷物作製工程におけるコンタミネーションなどが該当する。

印刷インキの粘度調整剤として用いられている代表的な有機溶剤は、残留性有機汚染物質であるMOSH/MOAHを含有する懸念がある。また、揮発性成分を含有しないこと（Non-VOC）によって、環境負荷低減および作業安全性の向上が期待できることから、本発明の一実施形態である組成物は、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましい。

[0076] <積層体>

本発明の一実施形態は、基材と、上記実施形態の組成物の硬化物から形成される層とを有する積層体に関する。本実施形態の積層体は、基材上に、先に説明した本実施形態の組成物を印刷またはコーティングすることによって印刷層を形成し、次いでこの印刷層を活性エネルギー線によって硬化させることによって得られる。

[0077] 本明細書において、活性エネルギー線とは、代表的に、紫外線、電子線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線、マイクロ波、高周波等が挙げられる。但し、これらに限定されず、ラジカル性活性種を発生させ得るならば、いかなるエネルギー種でもよく、可視光線、赤外線、およびレーザー光線でもよい。

紫外線の発生源としては、例えば、LED、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、ヘリウム・カドミウムレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、およびアルゴンレーザーなどが挙げられる。

[0078] 本実施形態の構造体に使用できる基材としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができる。基材の具体例として、アート紙、コート紙、キャスト紙などの塗工紙、上質紙、中質紙、新聞用紙などの非塗工紙、ユポ紙

などの合成紙、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PP（ポリプロピレン）、OPP（2軸延伸ポリプロピレン）のようなプラスチックフィルム、金属箔、および缶などの容器に使用される金属板などが挙げられる。

[0079] いくつかの実施形態において、基材は、カタログ、ポスター、チラシ、CDジャケット、ダイレクトメール、およびパンフレット、並びに、化粧品、飲料、医薬品、おもちゃ、機器等のパッケージ等の印刷に用いられる、上質紙、コート紙、アート紙、模造紙、薄紙、厚紙等の紙、各種合成紙等であってよい。いくつかの実施形態において、基材は、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレンメタクリル酸共重合体、ナイロン、ポリ乳酸、ポリカーボネート等のフィルム、シート、およびセロファンであってよい。

いくつかの実施形態において、基材は、アルミホイル等の金属箔、スチール、銅、ステンレス、ステンレススチール、アルミニウム、錫メッキ鋼板、ティンフリースチール等の金属板であってよく、上記金属板の上にベースコート（プライマー）層を設けた金属下地板などであってもよい。

[0080] 本実施形態の組成物を、基材上に印刷またはコーティングする方法としては、ロールコーター、グラビアコーター、フレキソコーター、エアドクターコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、トランスファーロールコーター、キスコーター、カーテンコーター、キャストコーター、スプレーコーター、ダイコーター、オフセット印刷（湿し水を使用する通常の平版及び湿し水を使用しない水無し平版）、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷等が挙げられる。なかでも、パッケージ等の分野で印刷物を製造する観点から、オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、およびスクリーン印刷等の方法が好ましい。これらの印刷方法において、本実施形態の組成物を印刷インキとして好適に使用することができる。

[0081] 本実施形態の組成物は、各種基材に印刷層を形成するために好適に使用でき、各種書籍用印刷物、紙等の各種包装用印刷物、各種プラスチック印刷物、シール／ラベル用印刷物、美術印刷物、金属印刷物（美術印刷物、飲料缶印刷物、缶詰等の食品印刷物）などの印刷物を提供できる。

いくつかの実施形態において、本実施形態の組成物は、高光沢、耐熱性、耐擦傷性等が要求される印刷物のトップコートとして使用することができる。本実施形態の組成物の硬化物から形成される層（硬化層）は、耐熱性、耐擦傷性に優れる。そのため、高温充填処理直後のラベル貼りを要し、充填ライン工程および物流時の運搬によるラベルの擦れに対する耐性を要する、食品、薬品、化粧品などのパッケージに使用される化粧箱、紙器、ラベル、カタログ、ショッピングバッグ、書籍の表紙、ポスターなどの印刷層を形成するために好適に使用できる。

実施例

[0082] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、本明細書に記載の「部」は質量部を表し、「%」は質量%を示す。

[0083] (ワニス製造例1)

攪拌機、ディーンスターク管、温度計、ガス導入管を備えた4つ口フラスコ内に、ダイゾーダップA（重量平均分子量30,000、(株)大阪ソーダ製）35部、MIRAMER M600（ジペンタヘキサアクリレート、美源スペシャリティケミカル（株）製）10部、LAROMER LR8863（トリメチロールプロパンEO変性（3）トリアクリレート、BASF社製）55部を入れ、攪拌しながら100℃まで加熱し、100℃で2時間攪拌融解して、ダイゾーダップAワニスを得た。

[0084] (ワニス製造例2)

攪拌機、ディーンスターク管、温度計、ガス導入管を備えた4つ口フラスコ内に、ペトロタック90（重量平均分子量1,600、東ソー（株）製）50部、MIRAMER M360（トリメチロールプロパンPO変性（3

) アクリレート、美源スペシャリティケミカル(株)製) 30部、MIRAMER M220 (トリプロピレングリコールジアクリレート美源スペシャリティケミカル(株)製) 20部を入れ、攪拌しながら100℃まで加熱し、100℃で2時間攪拌融解してペトロタック90ワニスを得た。

[0085] 表1の組成に従って、実施例1～68および比較例1～8の活性エネルギー線硬化型組成物を三本ロールミルにて練肉することによって得た。得られた活性エネルギー線硬化型組成物の評価結果を合わせて表1に示す。

[0086]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	
組成	環構造を有し、 1つの カルボン酸 を有する化合物	ターシャリーブチル安息香酸	178.2										
		安息香酸	122.1										
		メチル安息香酸	215.0										
		アビエチン酸	302.5									0.010	
		デヒドロアビエチン酸	300.4										
		無水マレイン酸	98.1										
		1, 2, 3-トリプロピド無水フタル酸	152.2										
		無水フタル酸	148.1										
		1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	172.2										
		イソフタル酸	166.1										
	テレフタル酸	166.1											
	無水トリメリット酸	192.1											
	コハク酸	118.1											
	ステアリン酸	284.5											
	オレイン酸	282.5											
	リノール酸	280.5											
	ネオペンチルグリコール	104.1											
	ベンゼンスルホン酸	158.2											
	(メタ)アクリレート化合物(A)	MIRAMER M600											
		MIRAMER M410	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
LAROMER LR8863		9.890	9.8995	9.899	9.897	9.890	9.800	8.900	7.900	6.900	9.890	9.890	
ETERMER 2381													
EBECRYL OTA480													
TPGDA													
ダイソーダブA ワニス		35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	
ベトロタック90 ワニス													
カーボンプラック		15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	
Omnitrad379EG		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
光重合開始剤	KAYAGURE DETX-S	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
	重合禁止剤	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	
	合計	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
分子重500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の組成物全量に対する含有量(質量%)	樹脂(C)	0.0100	0.0005	0.0010	0.0030	0.0100	0.1000	1.0000	2.0000	3.0000	0.0100	0.0100	
	着色剤(D)	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	
	重合開始剤	5	2	4	5	5	5	5	4	3	5	5	
樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	ドットゲイン	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	流動性												

[表1-1]

表1(続き1)		分子重量	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	
組成	環構造を有し、 一つの カルボン酸 を有する化合物	ターシャリーブチル安息香酸	178.2											
		安息香酸	122.1											
		メチル安息香酸	215.0											
		アビエチン酸	302.5											
		デヒドロアビエチン酸	300.4											
		無水マレイン酸	98.1											
		1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸	152.2	0.001	0.003	0.010	0.100	2.000	3.000	0.001	0.003	0.010	0.100	2.000
		無水フタル酸	148.1											
		1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	172.2											
		イソフタル酸	166.1											
		テレフタル酸	166.1											
		無水トリメリット酸	192.1											
		コハク酸	118.1											
		ステアリン酸	284.5											
		オレイン酸	282.5											
リノール酸	280.5													
ネオペンチルグリコール	104.1													
ベンゼンスルホン酸	158.2													
(メタ)アクリレート化合物(A)	MIRAMER M600		30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	
	MIRAMER M410		9.899	9.897	9.890	9.800	7.900	6.900	9.899	9.897	9.890	9.800	7.900	
	LAROMER LR8863													
	ETERMER 2381													
	EBEORYL OTA480													
	TPGDA													
	ダイナダーファ ワニス		35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	
	ペトロタック90 ワニス		15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	
	カーボンブラック		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
	Omnirad379EG		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
重合開始剤	KAYACURE DETX-S		0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	
	TBHQ		100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
	合計		0.0010	0.0030	0.0100	0.1000	2.0000	3.0000	0.0010	0.0030	0.0100	0.1000	2.0000	
樹脂(C)	分子重量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の、組成物全量に対する含有量(質量%)		12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	
	樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)		4	5	5	5	4	3	4	5	5	5	4	
重合禁止剤	ドットゲイン		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	流動性		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	

[表1-2]

		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	
組成	環構造を有し、 1つの カルボン酸 を有する化合物	ターシャリーブチル安息香酸	178.2										
		安息香酸	122.1										
		メチル安息香酸	215.0										
		アビエチン酸	302.5			0.001	0.003	0.010	0.100	2.000	3.000	0.001	
		デヒドロアビエチン酸	300.4										
		無水マレイン酸	98.1										
		1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸	152.2										
		無水フタル酸	148.1	3.000									
		1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	172.2	0.010									
		イソフタル酸	166.1										
	テレフタル酸	166.1			0.010								
	無水トリメリット酸	192.1											
	コハク酸	118.1											
	ステアリン酸	284.5											
	オレイン酸	282.5											
	リノール酸	280.5											
	分子数500以下の (メタ)アクリロイル基と カルボキシル基を有さない化合物	ネオペンチルグリコール	104.1										
		ベンゼンスルホン酸	158.2										
	(メタ)アクリレート化合物(A)	MIRAMER M600											
		MIRAMER IM410	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
LAROMER LR8863		6.900	9.890	9.890	9.890	9.899	9.897	9.890	9.800	7.900	6.900	9.899	
ETERMER 2381													
EBCORYL OTA480													
TPGDA													
ダイソーダブア ワニス													
ベトタック90 ワニス													
カーボンプラック													
Omnirad379EG													
樹脂(C)	KAYAGURE DETX-S												
	TBHQ												
	合計	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
着色剤(D)	重合開始剤	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	
	重合禁止剤	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
分子数500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の組成物全量に対する含有量(質量%)		0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	
		100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
		3.0000	0.0100	0.0100	0.0100	0.0010	0.0030	0.0100	0.1000	2.0000	3.0000	0.0010	
樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)		12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	
		3	5	5	5	4	5	5	5	4	4	4	
評価	ドットゲイン	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	
	流動性	3	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	

[0089]

[表1-3]

表1(続き3)		分子量	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	
組成	環構造を有し、 1つの カルボン酸 を有する化合物	ターシャリーブチル安息香酸	178.2											
		安息香酸	122.1										0.010	
		メチル安息香酸	215.0											
		アビエチン酸	302.5											
		テトラアビエチン酸	300.4	0.003	0.010	0.100	2.000	3.000						
		無水マレイン酸	98.1											
		分子量500以下の (メタ)アクリロイル基 を有さない カルボン酸または カルボン酸無水物 (B)	1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸	152.2										
			無水フタル酸	148.1										
			2つ以上の カルボン酸を 有する化合物	172.2										
			1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	166.1										
環構造の無い カルボン酸を 有する化合物	インフタル酸	166.1												
	テラフタル酸	192.1					0.010							
	無水トリメリット酸	118.1												
	コハク酸	284.5							0.010					
	ステアリン酸	282.5												
	オレイン酸	280.5										0.010		
(メタ)アクリレート化合物(A)	リノール酸	280.5												
	分子量500以下の (メタ)アクリロイル基と カルボキシ基を有さない化合物	104.1												
	ネオペンチルグリコール	158.2												
	ベンゼンスルホン酸													
	MIRAMER M600	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000		
	MIRAMER M410	9.897	9.890	9.800	7.900	6.900	9.890	9.890	9.890	9.890	9.890	9.890		
	LAROMER LR8863													
	ETERMER 2381													
	EBCRYL OTA480													
	TPGDA													
樹脂(C)	ダイソーダツプA ワニス	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000		
	ベトタック90 ワニス													
着色剤(D)	カーボンブラック	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000		
	Omnirad379EG	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		
光重合開始剤	KAYACURE DETX-S	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000		
	TBHQ	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100		
重合禁止剤	合計	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000		
	分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の、 組成物全量に対する含有量(質量%)	0.0030	0.0100	0.1000	2.0000	3.0000	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100		
樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	合計	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250		
	流動性	5	5	5	4	3	5	4	4	4	4	4		
評価	流動性	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	3		

[0090]

[表1-4]

表1(続き4)		分子量	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
組成	環構造を有し、 一つのカルボン酸を有する化合物	タニャーブチル安息香酸	178.2										
		安息香酸	122.1				0.010			0.010			
		メチル安息香酸	215.0										
	分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)	アビエチン酸	302.5	0.005		0.005	0.0025						
		テヒドロアビエチン酸	300.4			0.005	0.0025		0.010				
		無水マレイン酸	98.1										
	環構造を有し、2つ以上のカルボン酸を有する化合物	1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸	152.2	0.010	0.005	0.005	0.0025		0.010		0.010		
		無水フタル酸	148.1				0.0025					0.010	
		1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	172.2										0.010
	環構造の無いカルボン酸を有する化合物	イソフタル酸	166.1										
		テレフタル酸	166.1										
		無水トリメリット酸	192.1										
	分子量500以下の(メタ)アクリロイル基とカルボキシ基を有さない化合物	コハク酸	118.1										
		ステアリン酸	284.5										
		オレイン酸	282.5										
(メタ)アクリレート化合物(A)	リノール酸	280.5											
	ネオペンチルグリコール	104.1											
	ベンゼンスルホン酸	158.2											
	MIRAMER M600												
	MIRAMER M410	0.000	30.000	30.000	30.000	60.000	14.890	30.000	50.000	50.000	50.000	50.000	
	LAROMER LR8863	0.890	9.890	9.890	9.890	7.890		9.890	4.890	4.890	4.890	4.890	
	ETERMER 2381												
	EBECRYL OTA480												
	TPGDA												
	ダイソーダツパ ワニス	74.000	35.000	35.000	35.000					35.000	35.000	35.000	
樹脂(C)	ペトロタック90 ワニス						7.000	60.000	35.000				
	カーボンブラック	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000				
着色剤(D)	Omnirad379EG	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
	KAYACURE DETX-S	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
重合開始剤		0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	
	TBHQ	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
重合禁止剤	合計												
	分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	
樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)		25.900	12.250	12.250	12.250	12.250	3.500	30.000	17.500	12.250	12.250	12.250	
	ドットゲイン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
評価	流動性	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	

[表1-5]

表1(続き5)		分子量	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66
環構造を有し、 1つの カルボン酸 を有する化合物	ターシャリーブチル安息香酸	178.2											
	安息香酸	122.1											
分子量500以下の (メタ)アクリロイル基 を有さない カルボン酸または カルボン酸無水物 (B)	メチル安息香酸	215.0											
	アビエチン酸	302.5	0.010			0.010							
	テヒドロアビエチン酸	300.4		0.010									
	無水マレイン酸	98.1											
	1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸	152.2			0.010			0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
	無水フタル酸	148.1											
	1, 4-シクロヘキサジニルカルボン酸	172.2											
	イソフタル酸	166.1											
	テレフタル酸	166.1											
	無水トリメリット酸	192.1											
環構造の無い カルボン酸を 有する化合物	コハク酸	118.1											
	ステアリン酸	284.5											
	オレイン酸	282.5											
	リノール酸	280.5											
	ネオペンチルグリコール	104.1											
(メタ)アクリレート化合物(A)	カルボキシ基を有さない化合物	158.2											
	MIRAMER M600							39.890					
	MIRAMER M410	50.000	50.000	70.000	70.000	70.000	70.000	88.000					
	LAROMER LR8863	4.890	4.890	4.890	4.890	4.890	4.890	1.890			39.890		
	ETERMER 2381												39.890
	EBECRYL OTA480												
	TPGDA												
	ダイソダツプA ワニス	35.000	35.000						35.000	35.000	35.000	35.000	35.000
	ベトロタック90 ワニス												
	着色剤(D)	カーボンブラック				15.000	15.000	15.000		15.000	15.000	15.000	15.000
Omira0379EG		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
KAYACURE DETX-S		5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
重合禁止剤		0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
樹脂(C)	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
合計													
分子量500以下の(メタ)アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物(B)の、 組成物全量に対する含有量(質量%)	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0100
樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	12.250	12.250	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250
評価	ドットゲイン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	流動性	4	4	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4

[表1-6]

表1(続き6)		分子量	実施例67	実施例68	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	
組成	環構造を有し、 1つの カルボン酸 を有する化合物	ターシャリーブチル安息香酸	178.2										
		安島香酸	122.1					3.500					
		メチル安島香酸	215.0								3.500		
		アビエチン酸	302.5										
		テヒドロアビエチン酸	300.4										
		無水マレイン酸	98.1										
		1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸	152.2	0.010	0.010					3.500			
		無水フタル酸	148.1										
		1, 4-シクロヘキサジカルボン酸	172.2										
		インフタル酸	166.1										
	テレフタル酸	166.1											
	無水トリメリット酸	192.1									3.500		
	コハク酸	118.1										3.500	
	ステアリン酸	284.5											
	オレイン酸	282.5											
	リノール酸	280.5											
	ネオペンチルグリコール	104.1				0.010							
	ペンゼンスルホン酸	158.2					0.010						
	(メタ)アクリレート化合物(A)	MIRAMER M600											
		MIRAMER M410				30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
LAROMER LR8863				5.890	9.900	9.890	9.890	6.400	6.400	6.400	6.400	6.400	
ETERMER 2381													
EBCRYL OTA480													
TPGDA			39.890										
ダイソーダブA ワニス			35.000	34.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	35.000	
ペトロタック90 ワニス													
カーボンブラック			15.000	40.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	15.000	
Omnirad379EG			5.000	10.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
光重合開始剤	KAYACURE DETX-S		5.000	10.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	
	TBHQ		0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	
	重合禁止剤		100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	
樹脂(C)	樹脂(C)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	合計	0.0100	0.0100	0.0000	0.0000	0.0000	3.5000	3.5000	3.5000	3.5000		
樹脂(D)	樹脂(D)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	合計	12.250	11.900	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	12.250	
	樹脂(E)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	合計	4	5	1	1	1	2	2	2	2	1	
樹脂(F)	樹脂(F)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	合計	4	3	4	4	4	1	1	1	1	1	
	樹脂(G)の、組成物全量に対する含有量(質量%)	合計	4	3	4	4	4	1	1	1	1	1	

[0093] 表1中に記載した材料の詳細を以下に記載する。

< (メタ) アクリレート化合物 (A) >

- ・ MIRAMER M600 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート美源スペシャリティケミカル (株) 製
- ・ MIRAMER M410 : ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、美源スペシャリティケミカル (株) 製
- ・ LAROMER LR8863 : トリメチロールプロパンEO変性 (3) トリアクリレート、BASF社製
- ・ ETERMER 2381 : トリメチロールプロパンPO変性 (3) トリアクリレート、長興材料工業 (株) 製
- ・ EBECRYL OTA480 : グリセリンPO変性 (3) トリアクリレート、ダイセル・オルネクス (株) 製
- ・ TPGDA : トリプロピレングリコールジアクリレート、ダイセル・オルネクス (株) 製

[0094] < 樹脂 (C) >

- ダイゾーダップAワニス : ワニス製造例1で調製したワニス
- ペトロタック90ワニス : ワニス製造例1で調製したワニス

< 着色剤 (D) >

- ・ カーボンブラック : 三菱化学社製、カーボンブラックMA11

< 光重合開始剤 >

- ・ Omnirad379EG : iGM RESINS社製、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン
- ・ KAYACURE DETX-S : 日本化薬社製、2,4-ジエチルチオキサントン

< 光重合禁止剤 >

- ・ TBHQ : 精工化学株式会社製、フェノール系化合物、2-t-ブチルヒドロキノン

[0095] < 活性エネルギー線硬化型組成物の評価 >

実施例および比較例、下記の方法に従い、評価した。

[0096] <ドットゲインの測定方法>

オフセット枚葉印刷機 L I T H R O N E L 4 2 6 (小森コーポレーション) にて下記条件にて 10,000 枚/時の速度で印刷を行った。版面上の 50% 網点が 5,000 枚連続印刷時にどれだけ膨張したか (ドットゲイン) を比較した。ドットゲインの評価「2」以上が実用上問題ないレベルである。評価「3」以上がさらに好ましく、鮮明な印刷物を提供できる。

(評価基準)

5 : ドットゲイン 17% 未満、市場要求レベルを大きく超える非常に鮮明な印刷物を提供できる

4 : ドットゲイン 17% 以上 ~ 19% 未満、市場要求を十分満たす鮮明な印刷物を提供できる

3 : ドットゲイン 19% 以上 ~ 22% 未満、市場に受け入れられるレベルの印刷物を提供できる

2 : ドットゲイン 22% 以上 ~ 25% 未満、市場に受け入れられる下限レベルである

1 : ドットゲイン 25% 以上、市場要求に達していない

(印刷条件)

印刷機 : L I T H R O N E 2 6 (小森コーポレーション社製)

用紙 : 王子製紙株式会社製、OK トップコート + (79.1 g/m²)

印刷速度 : 10,000 枚/時

ランプ : アイグラフィックス社製、メタルハライドランプ (出力 120W/cm、3 灯使用)

[0097] <流動性の評価方法>

2. 1cc のインキを半球状の窪みのついた金属板に入れ、2 分間静置させた後、60 度に傾け 10 分間で流れた長さを測定し、以下の評価基準に基づいて評価を行った。値が高いほどインキのしまりが少なく、流動性が良好であることを示す。評価「2」以上が実用上問題ないレベルであり、評価「

3」以上がより好ましい。

(評価基準)

4 : 50 mm 以上

3 : 35 mm 以上～50 mm 未満

2 : 20 mm 以上～35 mm 未満

1 : 20 mm 未満

[0098] 表1に示すように、実施例1～68は、ドットゲイン、流動性ともに実用上問題なく良好であった。また、分子中に環構造を有するカルボン酸化合物を3質量%以下含む実施例は、ドットゲインが特に良好な結果であった。

一方、カルボン酸化合物を含まない比較例1は、ドットゲインが不良であった。比較例2、3は、分子量500以下であるが、カルボン酸化合物ではないためにドットゲインが不良であった。また、比較例4～8が示すように、カルボン酸化合物の添加量が3質量%を上回ると、ドットゲインおよび流動性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリレート化合物 (A) と、分子量 500 以下の (メタ) アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物 (B) とを含む活性エネルギー線硬化型組成物であって、
前記分子量 500 以下の (メタ) アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物 (B) の含有量が、組成物全量に対して 3 質量%以下である、活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項2] 前記分子量 500 以下の (メタ) アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物 (B) が、分子中に環式炭化水素構造を有する、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] 前記分子量 500 以下の (メタ) アクリロイル基を有さないカルボン酸またはカルボン酸無水物 (B) が、ターシャリーブチル安息香酸、安息香酸、メチル安息香酸、無水マレイン酸、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、および、無水トリメリット酸からなる群より選ばれる 1 種以上を含む、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4] さらに樹脂 (C) を含有する、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5] さらに着色剤 (D) を含有する、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6] 前記樹脂 (C) の含有量が、組成物全量に対して 2~40 質量%である、請求項 4 に記載の活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項7] 基材と、請求項 1~6 のいずれか 1 つに記載の活性エネルギー線硬化型組成物の硬化物から形成される層とを有する積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/031069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/101</i> (2014.01)i FI: C08F2/44 Z; C09D11/101		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F2/44; C09D11/101		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2009-275088 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 26 November 2009 (2009-11-26) claims, paragraph [0066], examples	1-7
X	JP 2006-199958 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 August 2006 (2006-08-03) claims, paragraph [0035], examples	1-7
X	JP 06-157937 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 07 June 1994 (1994-06-07) claims, paragraph [0018], examples	1-2, 5, 7
Y		4, 6-7
Y	JP 2008-094995 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraph [0022]	4, 6-7
<input checked="" 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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 September 2024		Date of mailing of the international search report 19 November 2024
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/JP2024/031069

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-203036 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 16 November 2015 (2015-11-16) claims, paragraph [0068], examples	1-2, 5, 7
Y		4, 6-7
X	JP 2023-020809 A (SAKATA INX CORP.) 09 February 2023 (2023-02-09) claims, paragraph [0059], examples	1, 4-7
X	CN 110563925 A (SHANGHAI SHOWA HIGH-POLYMER CO., LTD.) 13 December 2019 (2019-12-13) claims, examples	1-3, 5, 7
X	JP 08-292316 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 05 November 1996 (1996-11-05) claims, paragraph [0019], examples	1-7
X	JP 2013-006883 A (MATSUI CHEMICAL CO., LTD.) 10 January 2013 (2013-01-10) claims, paragraphs [0002]-[0003], [0040]-[0042], examples	1-7
X	JP 2019-182896 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 24 October 2019 (2019-10-24) claims, paragraph [0038], examples	1-7
X	WO 2022/137881 A1 (DENKA CO., LTD.) 30 June 2022 (2022-06-30) claims, paragraphs [0056], [0076], examples	1-7
X	JP 2006-251424 A (JSR CORPORATION) 21 September 2006 (2006-09-21) claims, paragraph [0048], examples	1-7
X	JP 49-053638 A (NOK CORP.) 24 May 1974 (1974-05-24) claims, examples	1-4, 6-7
X	JP 04-059298 A (KANZAKI PAPER MFG CO., LTD.) 26 February 1992 (1992-02-26) claims, examples	1, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/031069

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-275088 A	26 November 2009	(Family: none)	
JP 2006-199958 A	03 August 2006	US 2006/0166113 A1 claims, paragraph [0046], examples KR 10-2006-0080405 A CN 1821870 A	
JP 06-157937 A	07 June 1994	(Family: none)	
JP 2008-094995 A	24 April 2008	(Family: none)	
JP 2015-203036 A	16 November 2015	(Family: none)	
JP 2023-020809 A	09 February 2023	(Family: none)	
CN 110563925 A	13 December 2019	(Family: none)	
JP 08-292316 A	05 November 1996	(Family: none)	
JP 2013-006883 A	10 January 2013	(Family: none)	
JP 2019-182896 A	24 October 2019	(Family: none)	
WO 2022/137881 A1	30 June 2022	US 2024/0043596 A1 claims, paragraphs [0105], [0128], examples EP 4269103 A1 CN 116323200 A KR 10-2023-0124887 A	
JP 2006-251424 A	21 September 2006	(Family: none)	
JP 49-053638 A	24 May 1974	(Family: none)	
JP 04-059298 A	26 February 1992	(Family: none)	

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; C09D 11/101(2014.01)i FI: C08F2/44 Z; C09D11/101		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F2/44; C09D11/101 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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	JP 2009-275088 A（東洋インキ製造株式会社）26.11.2009（2009-11-26） 特許請求の範囲，段落[0066]，実施例	1-7
X	JP 2006-199958 A（三星エスディアイ株式会社）03.08.2006（2006-08-03） 特許請求の範囲，段落[0035]，実施例	1-7
X Y	JP 06-157937 A（東洋インキ製造株式会社）07.06.1994（1994-06-07） 特許請求の範囲，段落[0018]，実施例	1-2, 5, 7 4, 6-7
Y	JP 2008-094995 A（東洋インキ製造株式会社）24.04.2008（2008-04-24） 段落[0022]	4, 6-7
X Y	JP 2015-203036 A（セイコーエプソン株式会社）16.11.2015（2015-11-16） 特許請求の範囲，段落[0068]，実施例	1-2, 5, 7 4, 6-7
X	JP 2023-020809 A（サカタインクス株式会社）09.02.2023（2023-02-09） 特許請求の範囲，段落[0059]，実施例	1, 4-7
<input checked="" 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、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 17.09.2024		国際調査報告の発送日 19.11.2024
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） 佐藤 貴浩 4J 5811 電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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 110563925 A (SHANGHAI SHOWA HIGH-POLYMER CO., LTD.) 13.12.2019 (2019 - 12 - 13) 請求の範囲, 実施例	1-3, 5, 7
X	JP 08-292316 A (三菱化学株式会社) 05.11.1996 (1996 - 11 - 05) 特許請求の範囲, 段落[0019], 実施例	1-7
X	JP 2013-006883 A (マツイカガク株式会社) 10.01.2013 (2013 - 01 - 10) 特許請求の範囲, 段落[0002]-[0003], [0040]-[0042], 実施例	1-7
X	JP 2019-182896 A (日立化成株式会社) 24.10.2019 (2019 - 10 - 24) 特許請求の範囲, 段落[0038], 実施例	1-7
X	WO 2022/137881 A1 (デンカ株式会社) 30.06.2022 (2022 - 06 - 30) 請求の範囲, 段落[0056], [0076], 実施例	1-7
X	JP 2006-251424 A (J S R株式会社) 21.09.2006 (2006 - 09 - 21) 特許請求の範囲, 段落[0048], 実施例	1-7
X	JP 49-053638 A (日本オイルシール工業株式会社) 24.05.1974 (1974 - 05 - 24) 特許請求の範囲, 実施例	1-4, 6-7
X	JP 04-059298 A (神崎製紙株式会社) 26.02.1992 (1992 - 02 - 26) 特許請求の範囲, 実施例	1, 7

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/JP2024/031069

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-275088 A	26.11.2009	(ファミリーなし)	
JP 2006-199958 A	03.08.2006	US 2006/0166113 A1 請求の範囲, 段落[0046], 実施例 KR 10-2006-0080405 A CN 1821870 A	
JP 06-157937 A	07.06.1994	(ファミリーなし)	
JP 2008-094995 A	24.04.2008	(ファミリーなし)	
JP 2015-203036 A	16.11.2015	(ファミリーなし)	
JP 2023-020809 A	09.02.2023	(ファミリーなし)	
CN 110563925 A	13.12.2019	(ファミリーなし)	
JP 08-292316 A	05.11.1996	(ファミリーなし)	
JP 2013-006883 A	10.01.2013	(ファミリーなし)	
JP 2019-182896 A	24.10.2019	(ファミリーなし)	
WO 2022/137881 A1	30.06.2022	US 2024/0043596 A1 請求の範囲, 段落[0105], [0128], 実施例 EP 4269103 A1 CN 116323200 A KR 10-2023-0124887 A	
JP 2006-251424 A	21.09.2006	(ファミリーなし)	
JP 49-053638 A	24.05.1974	(ファミリーなし)	
JP 04-059298 A	26.02.1992	(ファミリーなし)	