(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1月16日(16.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/013314 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *B41M 3/00* (2006.01)
B41M 1/30 (2006.01) *C09D 11/101* (2014.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/002429

(22) 国際出願日： 2024年1月26日(26.01.2024)

(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 2023-111823 2023年7月7日(07.07.2023) 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).

(71) 出願人(*CV, IQ, JM, JP, MU* を除く全ての指定国について)：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：井田 康貴(**IDA Yasutaka**)；〒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). 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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)）

WO 2025/013314 A1

(54) **Title:** ELECTRON-BEAM–CURABLE COMPOSITION AND LAMINATE

(54) 発明の名称： 電子線硬化型組成物、及び積層体

(57) **Abstract:** An electron-beam-curable composition comprising: a resin (A) having a weight-average molecular weight of 5,000-50,000; a (meth)acrylate compound (B) having a weight-average molecular weight of 700-3,000, wherein the weight-average molecular weight per (meth)acryloyl group is 100-300; and a pigment (C).

(57) 要約：重量平均分子量５，０００～５０，０００の樹脂（Ａ）と、重量平均分子量が７００～３，０００であり、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００である（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、顔料（Ｃ）とを含む電子線硬化型組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 電子線硬化型組成物、及び積層体

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、電子線硬化型組成物、及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、印刷産業分野において、活性エネルギー線による硬化技術の利用が拡大している。活性エネルギー線による硬化技術によれば、瞬間乾燥による工程時間の短縮、揮発性成分非含有（Ｎｏｎ－ＶＯＣ）による環境負荷低減及び作業安全性の向上、並びに架橋反応による強固な塗膜物性の実現が可能となる。

[0003] 活性エネルギー線による硬化技術の活用は、チラシ及びポスター等の紙基材をベースとする商業用印刷分野から始まり、印刷機及び印刷インキを含めた印刷技術の発展によって様々な分野へと展開してきている。これに伴い、活性エネルギー線による硬化技術の適用は、各種フィルム基材を使用する分野にも拡大されつつある。例えば、食品、化粧品、玩具の包装等、パッケージ製品向けの包装材料としての使用が拡大しつつある。

[0004] 特に包装材料が食品パッケージ用途の場合においては、健康への安全性を確保する観点から、マイグレーションを抑制できる活性エネルギー線硬化型組成物の使用が不可欠である。食品パッケージ用の包装材料（以下、食品用包装材料ともいう）におけるマイグレーションについては、食品包装の安全性を確保するために設けられた様々な規制が知られている。なかでも、スイス連邦の条例（Swiss Ordinance RS817.023.21 Annex10）では、食品非接触のインキ及びニスを含む包装材料のポジティブリスト（使用可能な原材料の規制）が設けられ、さらに各原材料について許容されるマイグレーション量（ＳＭＬ）について規制している。スイス連邦の条例における規制水準は非常に厳しいが、その規制水準は、消費者の安全志向の高まりから、近年では食品用包装材料の世界基準として重要な指標となっている。

[0005] これに対し、従来の活性エネルギー線硬化型組成物を食品用包装材料の用途で使用した場合、上記ＳＭＬの規制水準を満たすことが困難である傾向がある。活性エネルギー線硬化型組成物は、反応形態の観点から、紫外線硬化型組成物と電子線硬化型組成物とに大別される。なかでも、紫外線硬化型組成物では光重合開始剤が必要となるため、低分子量の光重合開始剤に起因してマイグレーションの問題が生じ易い。一方、電子線硬化型組成物では、高エネルギーの電子線を利用するため光重合開始剤を必要としない。したがって、マイグレーションの問題を改善する観点から、食品用包装材料等の用途において電子線硬化型組成物を好ましく利用できると考えられる。

[0006] しかしながら、代表的な電子線硬化型組成物は、紫外線硬化型組成物と同様に、バインダーの主成分として（メタ）アクリレートモノマーを含み、低分子量の（メタ）アクリレートモノマーによるマイグレーションの問題が生じやすい。そのため、電子線硬化型組成物をインキとして使用する場合であっても、マイグレーションの改善に向けたさらなる検討が求められる。

[0007] また、近年の消費者ニーズの多様化及び高度化に対応すべく、パッケージの包装材料を構成する積層体は多様化及び複雑化している。このことから、様々な基材構成に対して密着性が良好であり、また、強固な皮膜を形成可能な活性エネルギー線硬化型組成物が望まれている。

[0008] しかしながら、活性エネルギー線硬化型組成物の開発において、各種フィルム基材への密着性を重視した設計では皮膜強度が劣化しやすい。一方、皮膜強度を重視した設計では各種フィルム基材に対する密着性が劣化しやすい。このように皮膜強度と密着性とはトレードオフに陥りやすいという命題が存在する。

[0009] これに関連したトラブルとして、活性エネルギー線硬化型インキ印刷後の印刷面を有するパッケージの包装材料では、トラック等で輸送する際に生じる振動及び摩擦によって、上記包装材料の印刷面に傷が付いたり、印刷面が剥がれてしまうことが大きな課題となっており、この解決が望まれている。

[0010] また、近年の健康への安全性及び環境規制対応から、活性エネルギー線硬

化型組成物の材料として使用できる原材料の選択幅が狭まってきている。特に、テトラフルオロエチレンに代表される残留性有機汚染物質と、健康及び安全性の観点から光重合開始剤とを含有しない、活性エネルギー線硬化型組成物が望まれている。

[0011] 一方、活性エネルギー線硬化型組成物の印刷においては、平版印刷、フレキソ印刷、樹脂凸版印刷等、様々な印刷方式が使用されている。平版印刷には、湿し水を用い、画線部の油（インキ）と非画線部の水（湿し水）との反発によって画像形成する水有り平版印刷と、非画線部シリコーン層を用い、画線部のインキとの反発によって画像形成する水無し平版印刷とがある。なかでも、作業性の良好である水有り平版印刷が好適に使用されている。

[0012] 今般、印刷現場においては、生産効率向上及びコスト削減を目的として、納期短縮、省人化、省力化、高速印刷化の要望が強くなってきている。そのため、高速で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印刷インキが望まれている。特に、フィルム基材向けの活性エネルギー線硬化型組成物は、印刷インキ化した際に必要な粘弾性及び乳化性能を確保することが難しい。そのため、高速印刷する際に濃度が不安定になってしまうこと、及び印刷時に汚れが発生しやすいことが課題となっており、その解決が望まれている。

[0013] この様な状況下、活性エネルギー線硬化型組成物であるインキ及びニスが検討されてきた。

[0014] 例えば、特許文献１は、バインダー樹脂として、アルキルモノアルコール化合物、ポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を必須の反応原料とするウレタン樹脂を開示している。しかしながら、開示されたバインダー樹脂と（メタ）アクリレートモノマーと光重合開始剤とを組合せた組成物では、フィルム基材への密着性が不十分となる傾向がある。

[0015] 特許文献２は、ロジン変性樹脂、（メタ）アクリレート化合物及び体質顔料を必須成分とする電子線硬化型組成物を開示している。開示された電子線硬化型組成物は、印刷適性の向上は期待できるが、輸送時の振動及び摩擦に

対する傷つき耐性及び剥がれ耐性が十分ではなかった。

[0016] 特許文献３は、アクリレートモノマー、アクリレートオリゴマー、不活性樹脂、アクリル化されたエポキシ化植物油及び白色顔料を必須成分とする電子線硬化型組成物を開示している。しかしながら、開示された電子線硬化型組成物は、プライマー用途として開発された構成である。そのため、特に、水有り平版印刷で使用される場合、湿し水との乳化バランスが悪く、また、バインダー樹脂を低分子化する必要があることから、インキに必要な粘弾性が得られず、長時間にわたって安定して高品位な印刷物を得ることが難しかった。

[0017] 特許文献４は、特定の重量平均分子量のウレタン（メタ）アクリレート樹脂と、１～２官能、及び、３官能以上の２種類の（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリレート化合物とを必須成分とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を開示している。しかしながら、開示された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂以外の（メタ）アクリレート化合物として低分子量の（メタ）アクリレート化合物を使用している。そのため、上記組成物を印刷インキとして使用する場合、高速印刷時の硬化性及びマイグレーション性を劣化させる懸念がある。また、機上での安定性、及び水有り平版印刷時においては乳化時の安定性が劣化する傾向がある。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特開２０１９－１８３０１２号公報

特許文献2：特開２０２３－０２８２７６号公報

特許文献3：国際公開第２０２０／２１２４８８号

特許文献4：国際公開第２０２０／２０９２６４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明の一実施形態は、各種パッケージの包装材料にも使用可能である低マイグレーション性等の安全性を有し、かつ、フィルム基材への優れた密着性及び皮膜強度等を両立できる皮膜を形成できることで輸送時の擦れ又は剥がれのトラブルを低減でき、印刷適性が良好である、電子線硬化型組成物を提供する。本発明の他の実施形態は、上記実施形態の電子線硬化型組成物を用いた積層体を提供する。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、以下に記載する電子線硬化型組成物を使用することによって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。本発明の実施形態を以下に記載する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、様々な実施形態を含む。

[0021] ＜１＞重量平均分子量５，０００～５０，０００の樹脂（Ａ）と、重量平均分子量が７００～３，０００であり、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００である（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、顔料（Ｃ）とを含む、電子線硬化型組成物。

[0022] ＜２＞組成物全質量中の上記樹脂（Ａ）の含有量（質量%）に対する、組成物全質量中の（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の含有量（質量%）の比が、０．５～８．０である、上記＜１＞に記載の電子線硬化型組成物。

[0023] ＜３＞上記樹脂（Ａ）が、ロジン変性樹脂、及び、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含む、上記＜１＞又は＜２＞に記載の電子線硬化型組成物。

[0024] ＜４＞上記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が、アミン変性（メタ）アクリレートを含む、上記＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物。

[0025] ＜５＞上記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が、ポリエステル（メタ）アクリレートを含む、上記＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物。

[0026] ＜６＞上記樹脂（Ａ）と、上記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、上

記顔料（Ｃ）との合計含有量が、組成物全質量に対し、６０～９０質量％である、上記＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物。

[0027] ＜７＞光重合開始剤を実質的に含まない、上記＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物。

[0028] ＜８＞有機溶剤を実質的に含まない、上記＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物。

[0029] ＜９＞ポリテトラフルオロエチレンワックスを実質的に含まない、上記＜１＞～＜８＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物。

[0030] ＜９＞基材上に、上記＜１＞～＜９＞のいずれか１つに記載の電子線硬化型組成物の硬化物を有する、積層体。

[0031] ＜１０＞上記基材が、フィルム又は紙である、上記＜９＞に記載の積層体。

[0032] ＜１１＞基材上に上記＜１＞～＜９＞のいずれかに１つに記載の電子線硬化型組成物を塗布し塗膜を形成すること、前記塗膜に加速電圧４０～１２０ｋＶ、かつ、照射線量１０～６０ｋＧｙの条件で電子線を照射すること、を含む、上記積層体の製造方法。

本願の開示は、２０２３年７月７日に出願された特願２０２３－１１１８２３号に記載の主題と関連しており、その全ての開示内容は引用によりここに援用される。

発明の効果

[0033] 本発明の実施形態によれば、各種パッケージの包装材料にも使用可能である低マイグレーション性等の安全性を有し、かつ、フィルム基材への優れた密着性及び皮膜強度等を両立する塗膜を形成できることで輸送時の擦れ又は剥がれのトラブルを低減でき、印刷適性が良好である電子線硬化型組成物を提供できる。また、上記実施形態の電子線硬化型組成物を用いた積層体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0034] 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。

[0035] なお、本明細書中に記載される「共役二重結合」とは、複数の二重結合が単結合を挟んで交互に連なっている結合を指す。ただし、芳香族化合物に含まれるπ電子共役系は、共役二重結合からは除かれる。

また、本明細書中に「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載されている数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

[0036] ＜樹脂（Ａ）＞

本実施形態の電子線硬化型組成物における樹脂（Ａ）は、重量平均分子量が５，０００～５０，０００の樹脂である。重量平均分子量が５，０００～５０，０００であれば、樹脂種は特に限定されず、公知のものを使用できるが、（メタ）アクリレート化合物との相溶性が良好で、溶解可能な樹脂が好ましい。

樹脂の重量平均分子量を５，０００以上に調整した場合、電子線硬化型組成物をインキ化した際に必要なインキ粘弾性を容易に得ることができ、水有り平版印刷に用いる場合には必要となる乳化性能を容易に得ることができる。また、重量平均分子量を５０，０００以内に調整した場合、フィルムとの良好な密着性を容易に得ることができる。

一実施形態において、樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、１０，０００～２５，０００であることが好ましい。

[0037] 樹脂（Ａ）は、重量平均分子量が上記範囲内であればよく、分子内に（メタ）アクリロイル基を含んでも、含まなくてもよい。

[0038] 樹脂（Ａ）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、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、スチレンアクリル重合樹脂、石油樹脂、アリル樹脂等が挙げられる。一実施形態において、樹脂（Ａ）は、ジアリルフタレート樹脂、ロジン変性樹脂、ポリエステル樹脂、及びウレタン（

メタ）アクリレート樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含んでよい。他の実施形態では、アリル樹脂として、ノンフタレート型アリル樹脂などのジアリルフタレート樹脂以外のアリル樹脂を使用することもできる。すなわち、このような実施形態では、樹脂（Ａ）は、ジアリルフタレート樹脂、ロジン変性樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、及びノンフタレート型のアリル樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含んでよい。

[0039] 一実施形態において、樹脂（Ａ）は、印刷適性、皮膜強度、密着性の観点から、ロジン変性樹脂、及び、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0040] ＜ロジン変性樹脂＞

本発明の実施形態において、ロジン変性樹脂とは、樹脂骨格中に、ロジン由来の骨格を含有する樹脂のことである。

[0041] 一実施形態において、ロジン変性樹脂は、ロジン類、多塩基酸及びポリオールを含む原料成分の反応生成物を含むことが好ましい。一実施形態において、ロジン変性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは５，０００～５０，０００であってよく、より好ましくは５，４００～４６，０００であってよく、さらに好ましくは１５，０００～３０，０００であってよい。

[0042] 本発明の実施形態において、ロジン類とは、環式ジテルペン骨格を有する一塩基酸を指し、ロジン酸、不均化ロジン酸、水添ロジン酸、又は前記化合物のアルカリ金属塩等を表す。

ロジン類の具体例として、共役二重結合を有するアビエチン酸、及びその共役化合物である、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、レボピマル酸が挙げられる。他の具体例として、共役二重結合を有さない、ピマル酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸、及びデヒドロアビエチン酸等が挙げられる。

またこれらのロジン類を含有する天然樹脂として、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等が挙げられる。

[0043] 多塩基酸としては、一分子中に２以上のカルボキシル基を有するカルボン

酸、及びその無水物が挙げられる。

[0044] 多塩基酸としては、例えば、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、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、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、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0045] ポリオールとしては、一分子中に２以上の水酸基を有する化合物が挙げられ、２価アルコール、３価以上のアルコールなどが挙げられる。

[0046] ２価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、又は環状の構造を有してよい。

例えば、直鎖状アルキレン２価アルコールとして、１，２－エタンジオール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，５－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，２－デカンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，２－ドデカンジオール、１，１４－テトラデカンジオール、１，２－テトラデカンジオール、１，１６－ヘキサデカンジオール、１，２－ヘキサデカンジオール等が挙げられる。

分岐状アルキレン２価アルコールとして、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ジメチルペンタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２，２，

４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ジメチロールオクタン、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール等が挙げられる。

環状アルキレン２価アルコールとして、１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，２－シクロヘプタンジオール、トリシクロデカンジメタノール、水添カテコール、水添レゾルシン、水添ハイドロキノン等が挙げられる。

さらに、ポリエチレングリコール（ｎ＝２～２０）、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～２０）、ポリテトラメチレングリコール（ｎ＝２～２０）等のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が挙げられる。

[0047] さらに、３価以上のアルコールとして、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、１，２，６－ヘキサントリオール、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール、ヒドロキシメチルヘキサンジオール、トリメチロールオクタン、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、イノシトール、トリペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0048] ＜ウレタン（メタ）アクリレート樹脂＞

本発明の実施形態において、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂とは、イソシアネート基とヒドロキシ基を反応させた、ウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有する樹脂のことである。

[0049] 本発明の実施形態において、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、当技術分野で周知の方法にしたがって製造することができる。例えば、一実施形態において、ポリイソシアネートと、水酸基を有する（メタ）アクリレートと、ポリオールとを、イソシアネート基が過剰となる配合比で反応させることによって得られる化合物であってよい。

[0050] 一実施形態において、塗膜物性を容易に向上できる観点から、ウレタン（

メタ）アクリレート樹脂は、ポリエステルセグメントを含む化合物及び／又はポリエーテルセグメントを含む化合物であることが好ましい。このような化合物は、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を製造するための反応において、ポリオールとして、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールを使用することによって得られる。一実施形態において、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の重量平均分子量は、好ましくは５，０００～５０，０００であってよく、より好ましくは５，２００～４６，０００であってよく、さらに好ましくは１５，０００～３０，０００であってよい。

[0051] 以下、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の原料として使用できる代表的な化合物について説明する。

[0052] ポリイソシアネートとしては、特に限定されるものではなく、トリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、４、４’－ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、ブタン－１，４－ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ｍ－テトラメチルキシリレンジイソシアネートやダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等が挙げられる。反応制御の点で２官能であることが好ましい。

[0053] 水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物としては、特に限定されるも

のではなく、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、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、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート類、グリセリン（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ジグリセリンジ（メタ）アクリレート、ジグリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、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トリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0054] ポリオールとしては、グリコール類、ポリエーテルポリオール類、及びポリエステルポリオール類などが挙げられる。

[0055] グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の２個の水酸基を有する化合物が挙げられる。

[0056] ポリエーテルポリオール類としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、オキサシクロブタン、オキサシクロヘプタン等のアルキレンオキサイドの重合体、共重合体、及びグラフト共重合体；ヘキサンジオール、メチルヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール若しくはこれらの混合物の縮合によるポリエーテルポリオール類などの、水酸基を２個以上有するものを用いることができる。

さらに、ビスフェノールＡ及びビスフェノールＦ等のビスフェノール類にエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたグリコール類を

使用することもできる。

[0057] ポリエステルポリオール類としては、例えば、多価アルコール成分と多塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールが挙げられる。

[0058] 多価アルコールとしては、２価アルコール及び３価以上のアルコールの少なくとも一方を使用することができる。

２価アルコールとしては、特に限定されるものではなく、直鎖状、分岐状、又は環状のアルキレン２価アルコールを使用できる。

直鎖状アルキレン２価アルコールとして、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，５－ヘキサンジオール、２，５－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，２－デカンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，２－ドデカンジオール、１，１４－テトラデカンジオール、１，２－テトラデカンジオール、１，１６－ヘキサデカンジオール、１，２－ヘキサデカンジオール等が挙げられる。

分岐状アルキレン２価アルコールとして、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ジメチルペンタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ジメチロールオクタン、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール等が挙げられる。

環状アルキレン２価アルコールとして、１，２－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール

、１，２－シクロヘプタンジオール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＦ、水添ビスフェノールＳ、水添カテコール、水添レゾルシン、水添ハイドロキノン等が挙げられる。

[0059] ３価以上の多価アルコールとしては、特に限定されるものではなく、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ソルビタン、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、イノシトール、トリペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0060] 多塩基酸としては、特に限定されるものではなく、脂肪族、脂環族のいずれでもよい。

脂肪族多塩基酸として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライ酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸等のアルケニルコハク酸、芳香族多塩基酸としてオフソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、３－メチルハイミック酸、４－メチルハイミック酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、１，８－ナフタル酸、及びこれらの無水物が挙げられる。

脂環族多塩基酸として、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、ヘキサヒドロフタル酸、３－メチルヘキサヒドロフタル酸、４－メチルヘキサヒドロフタル酸、及びこれらの無水物が挙げられる。

[0061] さらに、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグルコシド等の、３個以上の水酸基を有する化合物を多価アルコールとして使用することもできる。

[0062] ここで、上述ポリオールは、特に制限なく使用することができる。それぞれの特徴に合わせて単独で用いてもよく、２種以上を組合せて使用してもよい。例えば、塗膜の透明性及び耐湿熱性の観点からは、ポリエーテルポリオールの使用が好ましく、特にポリプロピレングリコール骨格を有するポリオ

ールを主に使用することがより好ましい。また接着力、耐熱性の観点からは、ポリエステルポリオールの使用が好ましい。

[0063] ＜（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）＞

本発明の一実施形態において、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）は、重量平均分子量が７００～３，０００であり、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００である（メタ）アクリレート化合物である。（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の重量平均分子量は、好ましくは７５０～２，５００であってよく、より好ましくは８００～２，０００であってよく、さらに好ましくは９００～１，８００であってよく、特に好ましくは１，０００～１，７００であってよい。

重量平均分子量及び（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が上記範囲にあることで、低マイグレーション性、皮膜強度、密着性のバランスに優れる。

[0064] 一実施形態において、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）としては、重量平均分子量が７００～３，０００であり、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００である（メタ）アクリレート化合物であれば好適に使用できる。より好ましくは、アミン変性（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及び、エポキシ化植物油（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる１種以上を使用できる。一実施形態において、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）は、アミン変性（メタ）アクリレート、及び／又はポリエステル（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。

[0065] 一実施形態において、アミン変性（メタ）アクリレートは、分子中にアミノ基を１つ以上有している（メタ）アクリレート化合物である。

[0066] 一実施形態において、アミン変性（メタ）アクリレートは、アミン当量が４００～２，５００であることが好ましい。アミン当量が４００～２，５００であることで、表面硬化性、皮膜強度、及び水有り平版印刷時の地汚れ性の

いずれも良好となる。

[0067] ここで、上記実施形態において、上記アミン当量は、アミン変性（メタ）アクリレートにおけるアミン由来の１活性水素当たりの分子量として算出できる。

[0068] 一実施形態において、アミン変性（メタ）アクリレートは、電子線硬化型組成物全質量中に０．５～１０質量％含有させることが好ましい。含有量がこの範囲であると、表面硬化性、皮膜強度、及び水有り平版印刷時の地汚れ性のいずれも良好となる。

[0069] 一実施形態において、アミン変性（メタ）アクリレートとして、例えば、ＤＡＩＣＥＬ－ＡＬＬＮＥＸ社製のＥＢＥＣＲＹＬ　ＬＥＯ　１０５５３（重量平均分子量７８０、１分子当たりのアクリロイル基数４、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量１９５）、ＥＢＥＣＲＹＬ８０(重量平均分子量１０００、１分子当たりのアクリロイル基数４、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量２５０)等が挙げられる。

[0070] 本発明の一実施形態において、ポリエステル（メタ）アクリレートは、分子中にポリエステル構造を有する（メタ）アクリレート化合物（アミノ基を有する場合を除く）である。

[0071] 一実施形態において、ポリエステル（メタ）アクリレートは、アクリロイル基を分子内に３～１０個有することが望ましい。

[0072] 一実施形態において、ポリエステル（メタ）アクリレートは、電子線硬化型組成物全質量中に１０～５０質量％含有させることが望ましい。含有量が１０～５０質量％であることで、密着性、粘弾性、及び水有り平版印刷時の乳化性のいずれも良好となる。

[0073] 本発明の一実施形態において、ポリエステル（メタ）アクリレートとして、例えば、ＤＡＩＣＥＬ－ＡＬＮＥＸ社製　ＥＢＥＣＲＹＬ　ＬＥＯ１０８０１（重量平均分子量１，５００、１分子当たりのアクリロイル基数６）、ＥＢＥＣＲＹＬ４５０（重量平均分子量１，６００、１分子当たりのアクリロイル基数６）、ＥＢＥＣＲＹＬ８００（重量平均分子量７８０、１分子当たり

のアクリロイル基数４）、ＥＢＥＣＲＹＬ８１０（重量平均分子量１，０００、１分子当たりのアクリロイル基数４）、ＥＢＥＣＲＹＬ８１２（重量平均分子量８００、１分子当たりのアクリロイル基数３）、ＥＢＥＣＲＹＬ８４６（重量平均分子量１，１００、１分子当たりのアクリロイル基数６）、ＥＢＥＣＲＹＬ８７０（重量平均分子量１，５００、１分子当たりのアクリロイル基数６）等が挙げられる。

[0074] 一実施形態において、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）は、インキの粘弾性の観点から、上記アミン変性（メタ）アクリレートと上記ポリエステルアクリレートとを組合せて使用することがより好ましい。

[0075] 一実施形態において、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）としては、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及びエポキシ化植物油（メタ）アクリレート等を用いることもできる。これらは、重量平均分子量が７００～３，０００、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００であれば、公知の材料を使用できる。これらポリエーテル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、シリコーン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、及びエポキシ化植物油（メタ）アクリレート等は、各種の変性を加えた変性物を用いてもよい。

[0076] 本発明の一実施形態において、組成物全質量中の樹脂（Ａ）の含有量（Ａ質量％）と（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の含有量（Ｂ質量％）の比（Ｂ／Ａ）は、０．５～８．０であることが好ましく、２．０～４．０であることがより好ましい。組成物全質量中の樹脂（Ａ）と（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の含有量（質量％）の比（Ｂ／Ａ）が０．５～８．０であると、必要な密着性と、水有り平版印刷インキ化した際にインキの粘弾性とを両立できる。

[0077] 本発明の実施形態において、顔料（Ｃ）は、有色顔料であっても、体質顔料であってもよい。有色顔料は、白色、及びその他の色調を有する顔料に大

別される。有色顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。有機顔料を使用することで、白色インキ、及びその他の色調を有するカラーインキを構成することができる。

[0078] 一実施形態において、有色顔料のうち無機顔料の具体例として、黄鉛、亜鉛黄、紺青、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、弁柄、群青、カーボンブラック、グラファイト、及びアルミニウム粉等が挙げられる。

[0079] また、一実施形態において、有色顔料のうち有機顔料の具体例として、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リリド系、アセト酢酸アリリド系、及び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リリド系、アセト酢酸アリリド系モノアゾ、アセト酢酸アリリド系ジスアゾ、及びピラゾロン系等の不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化（塩素又は臭素化）銅フタロシアニンブルー、及び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、アントラキノン系、ペリノン系、ペリレン系等）、イソインドリノン系、金属錯体系、キノフタロン系等の多環式顔料及び複素環式顔料等が挙げられる。

[0080] 一実施形態において、有色顔料は、これらの１種を単独で使用しても、２種以上を組合せて使用してもよく、また後述される１種以上の体質顔料を組合せて使用してもよい。

[0081] 一実施形態において、有色顔料の含有量は、カラーインキであれば電子線硬化型組成物の全質量中に有色顔料を２～３０質量％、より好ましくは５～２５質量％含有させることが望ましい。また、白インキであれば電子線硬化型組成物の全質量中に酸化チタンを３０～７０質量％、より好ましくは４０～６０質量％含有させることが望ましい。また、後述するように体質顔料を使用して透明インキ（ニスともいう）及び希釈用のメジウムを調整する場合は、電子線硬化型組成物に有色顔料を含有させなくてもよい。

[0082] 本発明の一実施形態において、体質顔料は、着色力を持たない顔料を意味し、前述の有色顔料と区別される。本発明の実施形態において、体質顔料の具体例として、硫酸バリウム、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、二酸化珪素、及び水酸化アルミニウム等が挙げられる。これらの１種を単独で使用しても、２種以上を組合せて使用してもよい。

[0083] 一実施形態において、体質顔料の含有量は、電子線硬化型組成物をカラーインキおよび白インキ（これらを纏めてインキと称す場合もある）の用途で使用する場合、目的に応じて調整することが好ましい。例えば、インキの流動性及び耐ミスチング性を向上させる目的においては、電子線硬化型組成物の全質量中に５質量％以下で使用することが好ましい。一実施形態において、インキの調製時に体質顔料は使用しなくてもよい。

一方、電子線硬化型組成物を透明インキ（ニス）の用途で使用する場合、体質顔料の含有量は用途に応じて調整することが好ましい。一実施形態において、体質顔料は、電子線硬化型組成物（ニス）の全質量中に３０質量％以下の含有量で使用することが好ましい。ニスの実施形態において、上記体質顔料の含有量は、好ましくは０．１～３０質量％であってよく、より好ましくは０．５～２０質量％であってよく、さらに好ましくは１～１０質量％であってよい

[0084] 本発明の一実施形態において、樹脂（Ａ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、顔料（Ｃ）との合計含有量は、電子線硬化型組成物の全質量に対し、６０～９０質量％であってよい。樹脂（Ａ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、顔料（Ｃ）との合計含有量が、組成物全質量に対して６０～９０質量％である場合、水有り平版印刷に必要な粘弾性、流動性及び転移性等の必要な印刷適性が容易に得られる。

[0085] 上記実施形態の電子線硬化型組成物がカラーインキとして使用される場合、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計含有量は、６０～８０質量％が好ましく、より好ましくは６５～７５質量％であってよい。上記実施形態の電子

線硬化型組成物が白インキとして使用される場合、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）合計含有量は、７０～９０質量％が好ましく、より好ましくは７５～８５質量％であってよい。上記実施形態の電子線硬化型組成物がニス及びメジウムとして使用される場合、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計含有量は、６０～８０質量％が好ましく、６５～７５質量％であることがより好ましい。

[0086] 上記実施形態において、上記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）以外の成分として、上記（Ａ）及び（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）とは異なる（メタ）アクリレート化合物（以下、「その他の（メタ）アクリレート化合物」とする））を含むことが好ましい。上記実施形態において、上記その他の（メタ）アクリレート化合物の含有量は、電子線硬化型組成物の全質量に対して１０～４０質量％であってよい。但し、マイグレーションを抑制する観点から、その他の（メタ）アクリレート化合物として重量平均分子量が５００以上の化合物を使用することが好ましい。その他の（メタ）アクリレート化合物として重量平均分子量が５００未満の化合物を使用する場合、後述するように、その含有量は２５質量％以下とすることが好ましい。

[0087] 上記実施形態において、その他の（メタ）アクリレート化合物は、要求される硬化皮膜特性に応じて適宜選択でき、単独で使用しても、２種以上を組合せて使用してもよい。

上記実施形態において、その他の（メタ）アクリレート化合物は、硬化性及び低マイグレーションの観点から、重量平均分子量が５００以上であり、かつ、３官能以上の（メタ）アクリレート化合物で構成されることが好ましい。

[0088]（電子線硬化型ワニス）

一実施形態において、上記電子線硬化型組成物は、樹脂（Ａ）、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）、及び顔料（Ｃ）を混合することによって製造することができる。他の実施形態において、上記電子線硬化型組成物は、後述する樹脂（Ａ）を含む電子線硬化型ワニスを使用して製造することもできる

。

[0089] 電子線硬化型ワニスは、樹脂（Ａ）と（メタ）アクリレート化合物とを使用して作製することができる。特に限定するものではないが、電子線硬化型ワニスは、ワニスの全質量を基準として、樹脂（Ａ）を１０～８０質量％と、（メタ）アクリレート化合物を２０～９０質量％とを含有することが好ましい。より好ましくは、樹脂（Ａ）を２０～７０質量％と、（メタ）アクリレート化合物を３０～８０質量％とを含有してよい。

[0090] 上記電子線硬化型ワニスの実施形態において、（メタ）アクリレート化合物は、ワニスの粘度を所望の範囲に調整できるものであればよく、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）、及び、その他の（すなわち、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）とは異なる）（メタ）アクリレート化合物のいずれも使用可能である。一実施形態において、電子線硬化型ワニスは、樹脂（Ａ）と、（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）とは異なる）（メタ）アクリレート化合物とを使用して調製されてよい。このような実施形態では、上記ワニスに、さらに（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）及び顔料（Ｃ）を加えて混合することによって電子線硬化型組成物を製造することができる。ワニスの配合量は、ワニス中の樹脂（Ａ）の含有量を考慮して、電子線硬化型組成物中の樹脂（Ａ）と（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）との各含有量の比（Ｂ／Ａ）が所定の範囲内となるように調整することが好ましい。

[0091] 一実施形態において、電子線硬化型ワニス及び電子線硬化型組成物を作製する際に使用される樹脂（Ａ）及び（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）以外の（メタ）アクリレート化合物（その他の（メタ）（メタ）アクリレート化合物）は、低マイグレーション性を確保する観点から、重量平均分子量が５００以上であることが好ましい。上記（メタ）アクリレート化合物の重量平均分子量は、より好ましくは５５０以上、さらに好ましくは６５０以上、さらにより好ましくは７５０以上であってよい。但し、本実施形態において、重量平均分子量が５００未満の（メタ）アクリレート化合物の使用を排除するものではない。一実施形態において、電子線硬化型ワニス及び電子線硬化

型組成物は、重量平均分子量が５００未満の（メタ）アクリレート化合物を含んでよい。

[0092] 一実施形態において、重量平均分子量が５００未満の（メタ）アクリレート化合物の含有量は、組成物の全質量を基準として、好ましくは２５質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、さらに好ましくは１５質量％以下であってよい。上記含有量は０質量％であってもよい。重量平均分子量が５００未満の（メタ）アクリレート化合物の含有量を上記範囲内に調整した場合、低マイグレーション性を確保することが容易となる。

[0093] 特に限定するものではないが、重量平均分子量が５００未満の（メタ）アクリレート化合物の具体例は以下のとおりである。

単官能（メタ）アクリレート化合物として、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－カルボキシルエチル（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、（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、Ｎ－ビニルカルバゾール、１－ビニルイミダゾール、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルホルムアミド等が挙げられる。

[0094] ２官能（メタ）アクリレート化合物として、ヘキサンジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、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１，６－ヘキサンジオールジ（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、（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、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）アクリレート等が挙げられる。

[0095] ３官能以上の（メタ）アクリレート化合物として、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンＥＯ変性（３モル）トリアクリレート、トリメチロールプロパンＰＯ変性（３モル）トリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、グリセリンＰＯ変性（３モル）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、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。

[0096] 重量平均分子量が５００未満の（メタ）アクリレート化合物として、例示した化合物の１種を単独で使用しても、２種以上を組合せて使用してもよい。一実施形態において、多官能（メタ）アクリレートを使用することが好ま

しい。多官能（メタ）アクリレートとして、２官能（メタ）アクリレート化合物及び３官能以上の（メタ）アクリレート化合物の少なくとも一方を使用することが好ましく、３官能以上の（メタ）アクリレート化合物を使用することがより好ましい。

[0097] 上記実施形態の電子線硬化型ワニスは、上記成分に加えて、後述する重合禁止剤を含んでもよい。このような実施形態では、重合禁止剤を常法により添加し、使用することができる。上記ワニスに重合禁止剤を添加する場合、その配合量は、電子線硬化型ワニスの全質量を基準として、３質量％以下にすることが好ましく、０．０１～１質量％の範囲で使用することがさらに好ましい。

[0098] 本発明の実施形態において電子線硬化型ワニスは、例えば、常温から１６０℃の間の温度条件下で、上記成分を混合することで製造することができる。例えば、ジアリルフタレート樹脂、ロジン変性樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、及びフタレート構造を含まないノンフタレート型アリル樹脂からなる群から選択される少なくとも１種を含む樹脂（Ａ）と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多官能（メタ）アクリレート化合物と、ハイドロキノンを含む重合禁止剤とを混合することによって製造することができる。一実施形態において、例えば、ロジン変性樹脂と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、ハイドロキノンとを、１００℃の温度条件下で、加熱溶融して得たワニスを好適に使用することができる。

[0099]（重合禁止剤）

本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物は、上記成分に加えて、さらに重合禁止剤を含んでもよい。このような実施形態では、重合禁止剤を常法により添加し、使用することができる。重合禁止剤を添加する場合、硬化性を阻害しない観点から、その配合量は、電子線硬化型組成物の全質量に基準として、３質量％以下にすることが好ましく、０．０１～１質量％の範囲で使用することがより好ましい。

[0100] 重合禁止剤の具体例としては、（アルキル）フェノール、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシン、ｐ－メトキシフェノール、ｔ－ブチルカテコール、ｔ－ブチルハイドロキノン、ピロガロール、１，１－ピクリルヒドラジル、フェノチアジン、ｐ－ベンゾキノン、ニトロソベンゼン、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－ベンゾキノン、ジチオベンゾイルジスルフィド、ピクリン酸、クペロン、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－ｐ－ニトロフェニルメチル、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、ジブチルクレゾール、シクロヘキサノンオキシムクレゾール、グアヤコール、ｏ－イソプロピルフェノール、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、ジ－ｔ－ブチル－７－フェニルキノンメチド等が挙げられる。

[0101] 特に、ピペリジン環上の２位及び６位に各々２個ずつ（計４個）の炭化水素基を有する化合物が好ましい。より具体的には、２，２，６，６－テトラアルキルピペリジン誘導体や２，２，６，６－テトラメチルピペリジン誘導体、１－アルキル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン誘導体又は１－ヒドロ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン誘導体等のヒンダートアミン系から選択される１種以上の化合物を使用することが好ましい。このような化合物を使用した場合、印刷機械での硬化反応を阻害でき、優れた保存安定性を容易に提供できる。上記化合物は、市販品として入手することもできる。例えば、伯東株式会社製の商品名「ポリストップ７３００Ｐ」（４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシル）が挙げられる。

[0102]（各種添加剤）

本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物は、目的に応じて、粘弾性調整剤、分散剤、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、他の成分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、電子線硬化型組成物の全質量を基準として、５質量％以下であることが好ましい。

[0103] 一方、近年、難分解性、高蓄積性、長距離移動性、有害性（人の健康及び生態系）を持つ残留性有機汚染物質による地球規模の汚染が懸念されている。例えば、２００４年５月に発効された残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（ＰＯＰｓ条約）等を代表として規制が進みつつある。ポリテトラフルオロエチレンワックスは、印刷インキの耐摩擦剤用途として用いられているが、ＰＦＡＳ等、残留性有機汚染物質を含む可能性がある。そのため、本発明の一実施形態である電子線硬化型組成物は、ポリテトラフルオロエチレンワックスを実質的に含まないことが好ましい。

[0104] ここで、本発明の実施形態おいて「実質的に含有しない」とは、対象となる成分を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と、組成物の製造工程、及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。

[0105] 本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物は、有機溶剤を実質的に含有しない。印刷インキの粘度調整剤として用いられている有機溶剤は、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、環境負荷低減及び作業安全性の向上が期待できる。これらのことから、本発明の実施形態において、電子線硬化型組成物は有機溶剤を実質的に含まないことが好ましい。

[0106] 本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物は、光重合開始剤を実質的に含有しない。光重合開始剤は、活性エネルギー線硬化型組成物の硬化性を発現及び向上させる効果が期待できる。その一方で、パッケージ市場において、特に食品用包装材料、トイレタリー包装材料、及び医療用包装材料などにおいて、光重合開始剤の成分がマイグレーションすることで安全性及び品質が低下する懸念がある。これらのことから、本発明の実施形態におい

て、電子線硬化型組成物は光重合開始剤を実質的に含まないことが好ましい。

[0107] 本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物で使用する各種原材料として、カーボンニュートラルの観点などから、植物などの再生可能な資源を利用したバイオマス由来の原材料を好ましく用いることができる。

[0108] 本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物を平版印刷インキとして使用する場合、常温から１２０℃間の温度条件下で、上記の各構成成分をフラッシング、練肉、及び混合することによってインキを製造することができる。インキを製造するために、例えば、ニーダー、三本ロール、アトライター、サンドミル、ゲートミキサー等の各種器材を用いることが好ましい。インキの製造において、樹脂（Ａ）は、樹脂（Ａ）そのものの形態で添加してもよいし、上記樹脂（Ａ）を含む電子線硬化型ワニスの形態で添加してもよい。

[0109] ＜積層体＞

本発明の一実施形態である積層体は、基材と、基材の少なくとも一方の主面上に形成され、上記実施形態の電子線硬化型組成物の硬化物から構成される印刷層とを有する。本発明の一実施形態において、積層体は、電子線硬化型組成物が電子線硬化型インキの場合は、電子線硬化型インキを基材に印刷して塗膜を形成し、この塗膜を電子線で硬化することによって得られる。また、積層体は、電子線硬化型組成物が電子線硬化型ニスの場合は、基材に電子線硬化型ニスを印刷、もしくは、基材にインキを印刷した印刷物に電子線硬化型ニスを印刷して塗膜を形成し、この塗膜を電子線で硬化することによって得られる。

[0110] 上記実施形態において、使用できる基材は、フィルム状の基材が好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン基材、ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸などのポリエステル基材、ポリカーボネート基材、ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂などのポリスチレン系基材、ナイロン基材、ポリアミド基材、ポリ塩化ビニル基材、ポリ塩化ビニリデ

ン基材、セロハン基材、紙基材、アルミニウム基材など、もしくはこれらの複合材料からなるフィルム状の基材が挙げられる。

また、基材として、シリカ、アルミナ、アルミニウムなどの無機化合物をポリエチレンテレフタレート基材、ナイロン基材に蒸着した蒸着基材を用いることもでき、更に蒸着処理面がポリビニルアルコールなどによるコート処理を施されていてもよい。

基材は、印刷される面（印刷層と接する面）が易接着処理されていることが好ましい。易接着処理とは、例えば、コロナ放電処理、紫外線／オゾン処理、プラズマ処理、酸素プラズマ処理、プライマー処理等が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレート基材において、十分な密着性が得られない場合は、アクリルコート処理、ポリエステル処理、ポリ塩化ビニリデン処理などが施されていてもよい。

[0111] 基材として紙基材を用いてもよい。該紙基材としては、通常の紙及び段ボールなどであってよい。紙基材の膜厚としては特に指定はないが、例えば、０．２ｍｍ～１．０ｍｍ、２０～１５０ｇ／ｍ^{2}のものが使用でき、印刷表面が易接着処理されていてもよい。紙基材は、意匠性を付与させる目的で表面がアルミなどの金属で蒸着処理されていてもよい。また、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂やその他の樹脂などで表面コート処理を施されていてもよく、さらにコロナ処理などの表面処理が施されていてもよい。例えば、コート紙やアート紙などが挙げられる。

[0112] 本発明の一実施形態において、電子線硬化型組成物の印刷方法は特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。電子線硬化型組成物がインキの場合には、具体的には、水有りオフセット印刷（湿し水を使用する通常の平版印刷）、水無しオフセット印刷（湿し水を使用しない平版印刷）、樹脂凸版印刷、スクリーン印刷などが用いられる。なかでも、オフセット印刷を用いることが好ましく、水有りオフセット印刷を用いることがより好ましい。

[0113] また、電子線硬化型組成物がニスの場合にも同様に、好適に用いられる用途として、水有りオフセット印刷、水無しオフセット印刷、樹脂凸版印刷、

スクリーン印刷が挙げられる。その他、粘弾性を調整することで、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷等、各種印刷方法や、各種コーターでのコーティング等を選択することもできる。

[0114] 一実施形態において、電子線硬化型組成物は、各種印刷方法によって印刷された後（組成物の塗膜が形成された後）、電子線照射機を通って塗膜が硬化され、印刷層を形成する。硬化に用いられる電子線は、フィルム等の基材へのダメージと電子線硬化型組成物の硬化性とのバランスを考慮し、電子線を照射することが望ましい。一実施形態において、４０～１２０ｋＶ、好ましくは６０～１１０ｋＶの加速電圧において、照射線量１０～６０ｋＧｙ、より好ましくは１５～４５ｋＧｙの条件で調整された電子線を照射することが望ましい。照射線量が１０～６０ｋＧｙであると、十分な皮膜強度が得られ、かつ、フィルムの強度低下、臭気、黄変等のフィルムへのダメージによる問題を抑制できる。

[0115] 上記実施形態の電子線硬化型組成物は、各種基材に対して印刷層を形成するために好適に使用できる。その他、フォーム用印刷物、各種書籍用印刷物、カルトン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）などの印刷物を形成するためにも適用できる。一実施形態において、電子線硬化型組成物は、食品パッケージ用の包装材料（以下、食品用包装材料ともいう）を形成するためのインキ又はニスとして好適に使用できる。

[0116] 本発明の一実施形態は、基材と、基材上に形成された電子線硬化型組成物の硬化物から構成される層とを有する積層体の製造方法に関する。この製造方法は、基材に対して、上記実施形態の電子線硬化型組成物を印刷して塗膜を形成すること、塗膜に電子線を照射して塗膜を硬化することを含む。上記実施形態において、塗膜の硬化は、加速電圧４０～１２０ｋＶ、かつ照射線量１０～６０ｋＧｙの条件で電子線を照射することで実施されることが好ましい。また、電子線硬化型組成物は、重量平均分子量５０００～５００００

の樹脂（Ａ）と、重量平均分子量が７００以上～３，０００であり、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００である（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、顔料（Ｃ）とを含み、上記樹脂（Ａ）が、ロジン変性樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、及びジアリルフタレート樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含み、上記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が、アミン変性（メタ）アクリレート、及びポリエステル（メタ）アクリレート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。

[0117] 一実施形態において、上記積層体は、食品用包装材料の用途で使用される構造を有してよい。例えば、基材となるフィルムの片面に電子線硬化型組成物のインキ又はニスから形成される印刷層を有し、フィルムの他面には接着剤層を介して金属箔、各種フィルム、シーラント層などを有する、表刷りの形態の積層体であってよい。一実施形態において、食品用包装材料は、容器に対する蓋の形状、パウチなどの袋状の形状など、様々なパッケージの形態に加工されてよい。

[0118] 表刷りの形態の積層体では、食品用包装材料（パッケージ）の最外層が印刷層となる。したがって、上記実施形態の電子線硬化型組成物のインキ又はニスから形成される印刷層の皮膜強度の向上によって、輸送する際に生じる振動と摩擦によるパッケージの擦れ、及び破損といった不具合を容易に改善することができる。このように表刷りの形態の積層体では、皮膜強度が向上することによる利益が顕著となる。しかし、積層体は表刷りの形態に限定されず、裏刷りの形態であってもよい。裏刷りの形態の積層体では、基材上の印刷層の上にさらにフィルム等を積層した構造を有することから、擦れや破損といった不具合は起こりにくい。しかし、上記実施形態の電子線硬化型組成物のインキ又はニスを使用して印刷層を形成することで、食品用包装材料に要求される、基材への優れた密着性、低マイグレーションといった特性を容易に得ることができる。

[0119] また、一実施形態において、積層体は、例えば、後述するマイグレーショ

ン耐性試験において、最もマイグレーション量の多い（メタ）アクリレート化合物の濃度が５０ｐｐｂ未満であることが好ましい。

（マイグレーション耐性試験）

基材としてＯＰＰフィルム等のプラスチックフィルムを使用し、このフィルムの片面に対して電子線硬化型組成物（インキ又はニス）を２～３ｇ／ｍ^{2}の塗布量となるように印刷して塗膜を形成する。この塗膜に対して、電子線照射機を使用して、電子線を照射することによって塗膜を硬化させ印刷面を形成する。照射条件は、例えば、加速電圧１１０ｋＶ、電子線量３０ｋＧｙであってよい。その後、基材の印刷面と、他の基材の非印刷面とが接触するように重ね合わせて保持する。より具体的には、例えば、１ｋｇ／ｄｍ^{2}の荷重付加にて、２５℃、５０％環境条件下にて１０日間にわたって保持することができる。

その後、エタノールで残留モノマー（未反応の（メタ）アクリレート成分）を抽出する。より具体的には、例えば、非印刷面の面積０．５ｄｍ^{2}に対して、５０ｍｌの９５％エタノールで、６０℃にて１０日間かけて残留モノマーを抽出する。

次に、四重極－飛行時間型質量分析計、及び液体クロマトグラフを用いて、上記抽出物の分析を行ない、エタノール中に存在する（メタ）アクリレート化合物の各々の濃度を求める。

[0120] 上記実施形態の積層体は、低マイグレーション性等の安全性に対する要求を容易に満たすことができることから、食品包装材料の用途で好適に使用できる。

実施例

[0121] 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。

[0122] 以下の実施例で実施した各種測定の詳細は以下のとおりである。

[0123] （ロジン酸類の成分分析）

原料として使用するロジン酸類をガスクロマトグラフィー質量分析計で分析し、全ロジン酸ピーク面積１００％に対する、各ピーク面積比（％）を求めた。より具体的には、ロジン酸類中に含まれ、α，β－不飽和カルボン酸又はその酸無水物（Ｂ）とディールスアルダー付加反応を起こす共役系ロジン酸と、前記共役系ロジン酸以外との含有比を、それぞれ該当するピーク面積の比から求めた。

[0124]（ディールスアルダー付加反応の進行の確認と、生成した上記付加反応物の定量）

ディールスアルダー付加反応の反応液をガスクロマトグラフィー質量分析計で分析し、原料として使用した、ロジン酸類（ａ１）、及びα，β－不飽和カルボン酸又はその酸無水物（ａ２）の検出ピークの減少によって反応の進行を確認した。検出ピークの減少に変化が見られない時点で反応を終了した。

[0125]（重量平均分子量の測定）

重量平均分子量（Ｍｗ）は、東ソー株式会社製のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＨＬＣ－８３２０）を用いて測定した。検量線は標準ポリスチレンサンプルにより作成した。また、溶離液としてテトラヒドロフランを用い、カラムとしてＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＭ－Ｍ（東ソー株式会社製）を３本用いた。測定は、流速０．６ｍＬ／分、注入量１０μＬ、及びカラム温度４０℃の条件下で行った。

[0126] １．バインダー樹脂の調製

１－１．ロジン変性樹脂の調製

以下に示す処方に従い、ロジン変性樹脂を調製した。なお、以下に示す処方で使用したガムロジンは、α，β－不飽和カルボン酸又はその酸無水物（ａ２）とディールスアルダー付加反応を起こす共役系ロジン酸の含有量が８０質量％であり、前記共役系ロジン酸以外の含有量が２０質量％であった。

[0127]（ロジン変性樹脂１の調製）

撹拌機、水分離器付き還流冷却器、及び温度計を備えた４つ口フラスコに

、ガムロジン５２．９部と、無水フタル酸３７．０部、グリセリン１０．０部、及び触媒としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．１部とを添加し、２３０℃で６時間にわたって脱水縮合反応を行い、ロジン変性樹脂１を得た。

[0128] （ロジン変性樹脂２の調製）

撹拌機、水分離器付き還流冷却器、及び温度計を備えた４つ口フラスコに、ガムロジン５０．０部と、テトラヒドロ無水フタル酸４１．９部、グリセリン８．０部、及び触媒としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．１部とを添加し、２３０℃で７時間にわたって脱水縮合反応を行い、ロジン変性樹脂２を得た。

[0129] （ロジン変性樹脂３の調製）

撹拌機、水分離器付き還流冷却器、及び温度計を備えた４つ口フラスコに、ガムロジン２５．０部と、無水マレイン酸１５．９部とを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、１８０℃で１時間にわたって加熱することにより、反応混合物を得た。反応混合物に、安息香酸３８部、トリメチロールプロパン５．０部、ペンタエリスリトール１６．０部、及び触媒としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．１部を添加し、２３０℃で９時間にわたって脱水縮合反応を行い、ロジン変性樹脂３を得た。

[0130] （ロジン変性樹脂４の調製）

撹拌機、水分離器付き還流冷却器、及び温度計を備えた４つ口フラスコに、ガムロジン２７．０部と無水マレイン酸１７．０部とを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、１８０℃で１時間にわたって加熱することにより、反応混合物を得た。この反応混合物に、安息香酸３１．９部、トリメチロールプロパン８．０部、ペンタエリスリトール１６．０部、及び触媒としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．１部を添加し、２３０℃で１０時間にわたって脱水縮合反応を行い、ロジン変性樹脂４を得た。

[0131] （ロジン変性樹脂５の調製）

撹拌機、水分離器付き還流冷却器、及び温度計を備えた４つ口フラスコに

、ガムロジン３８．５部と無水マレイン酸２７．０部とを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、１８０℃で１時間にわたって加熱することにより、反応混合物を得た。この反応混合物に、テトラヒドロ無水フタル酸１１．６部、グリセリン１４．８部、ペンタエリスリトール８．０部、及び触媒としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．１部を添加し、２３０℃で１２時間にわたって脱水縮合反応を行い、ロジン変性樹脂５を得た。

[0132] （ロジン変性樹脂６の調製）

撹拌機、水分離器付き還流冷却器、及び温度計を備えた４つ口フラスコに、ガムロジン３７．０部と無水マレイン酸３０．０部とを仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、１８０℃で１時間にわたって加熱することにより、反応混合物を得た。この反応混合物に、テトラヒドロ無水フタル酸９．９部、グリセリン１５．０部、ペンタエリスリトール８．０部、及び触媒としてｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．１部を添加し、２３０℃で１２時間にわたって脱水縮合反応を行い、ロジン変性樹脂６を得た。

[0133] ロジン変性樹脂１～６の処方及び重量平均分子量を、それぞれ表１に示す。

[0134]

[表1]

表1

	ロジン変性樹脂					
	1	2	3	4	5	6
ガムロジン	52.9	50.0	25.0	27.0	38.5	37.0
無水マレイン酸	-	-	15.9	17.0	27.0	30.0
テトラヒドロ無水フタル酸	-	41.9	-	-	11.6	9.9
無水フタル酸	37.0	-	-	-	-	-
安息香酸	-	-	38.0	31.9	-	-
グリセリン	10.0	8.0	-	-	14.8	15.0
トリメチロールプロパン	-	-	5.0	8.0	-	-
ペンタエリスリトール	-	-	16.0	16.0	8.0	8.0
パラトルエンスルホン酸一水和物	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重量平均分子量	4200	5400	18400	28600	45600	56200

[0135] 表１において、樹脂（Ａ）の調製時に使用した各単量体の配合量は全て固形分の質量部である。

[0136] １－２．ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の調製

以下に示す処方に従い、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂を調製した。

[0137] （ポリエステルポリオール１の調製）

撹拌機、ディーンスターク管、温度計、ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、原料として、エチレングリコール３６．２部、及びアジピン酸６３．８部を入れ、撹拌しながら２２０℃まで加熱した。反応の進行に伴い生成する縮合水を系外へ除きながら反応を行い、理論脱水量に達したところで反応を終了し、ポリエステルポリオール１を得た。

[0138] （ポリエステルポリオール２～６の調製）

ポリエステルポリオール１の処方を、それぞれ表２に示す処方に変更したことを除き、全てポリエステルポリオール１の調製と同様にして、ポリエステルポリオール樹脂２～６を調製した。

[0139]

[表2]

表2

		ポリエステルポリオール					
		1	2	3	4	5	6
アルコール	グリセリン	-	-	10.7	4.8	1.9	1.8
	エチレングリコール	36.2	31.1	21.6	26.1	28.4	28.2
酸	アジピン酸	63.8	68.9	67.7	69.1	69.7	70.0
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0140] （ウレタン（メタ）アクリレート樹脂１の調製）

撹拌機、冷却器、温度計、ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、ポリエステルポリオール１を５０．４部、及びヘキサメチレンジイソシアネート２９．３部を入れ、撹拌しながら１００℃で３時間反応させた。次いで、ＨＥＡを２０．３部入れ、さらに１１０℃で５時間反応させウレタン（メタ）アクリレート樹脂１を得た。

[0141] （ウレタン（メタ）アクリレート樹脂２～６の調製）

ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の処方を、それぞれ表３に示す処方に変更したことを除き、全てウレタン（メタ）アクリレート樹脂１の調製と同様にして、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂２～６を調製した。また、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂１～６の重量平均分子量を表１に示した。

なお、用いた市販品の詳細は以下の通りである。

ＨＥＡ：２－ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製）

[0142]

[表3]

表3

	ウレタン(メタ)アクリレート樹脂					
	1	2	3	4	5	6
ポリエステルポリオール1	50.4					
ポリエステルポリオール2		84.5				
ポリエステルポリオール3			73.6			
ポリエステルポリオール4				86.0		
ポリエステルポリオール5					95.3	
ポリエステルポリオール6						95.3
ヘキサメチレンジイソシアネート	29.3	9.2	15.6	8.3	2.8	2.8
HEA	20.3	6.3	10.8	5.7	1.9	1.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重量平均分子量	2800	5200	16600	28400	45100	54300

[0143] １－３．ポリエステル樹脂の調製

以下に示す処方に従い、ポリエステル樹脂を調製した。

撹拌機、ディーンスターク管、温度計、ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、原料として、グリセリン１０部、エチレングリコール２０部、無水フタル酸５９部を入れ、撹拌しながら２２０℃まで加熱した。反応の進行に伴い生成する縮合水を系外へ除きながら反応を行い、理論脱水量に達したところで反応を終了しポリエステル樹脂１を得た（重量平均分子量：１０，５００、水酸基価１１９ＫＯＨ／ｇ）。

[0144] そのほか、以下に示す市販の樹脂を用いた。

・ＤＡＰ－Ｋ（ジアリルフタレート樹脂、重量平均分子量２５，０００、株式会社大阪ソーダ製）

・ＲＡＤＰＡＲ　ＡＤ－０３２（ノンフタレート型アリル樹脂、重量平均分子量３２，０００、株式会社大阪ソーダ製）

[0145] ２．ワニスの調製

撹拌機、ディーンスターク管、温度計、ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、表４の配合に従って原材料を入れ、撹拌しながら１００℃まで加熱し、１００℃で２時間にわたって撹拌及び溶融して、表４に記載するワニス１

～１５を得た。

なお、用いた市販品の詳細は以下の通りである。

Ｍｉｒａｍｅｒ　Ｍ６００：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（重量平均分子量５７８、１分子当たりのアクリロイル基の数：６、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：９６、美源スペシャリティケミカル（株）製）

[0146]

[表4]

表4

	ワニス														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ロジン変性樹脂1	35.0														
ロジン変性樹脂2		35.0													
ロジン変性樹脂3			35.0												
ロジン変性樹脂4				35.0											
ロジン変性樹脂5					35.0										
ロジン変性樹脂6						35.0									
ウレタン(メタ)アクリレート樹脂1							60.0								
ウレタン(メタ)アクリレート樹脂2								60.0							
ウレタン(メタ)アクリレート樹脂3									60.0						
ウレタン(メタ)アクリレート樹脂4										60.0					
ウレタン(メタ)アクリレート樹脂5											60.0				
ウレタン(メタ)アクリレート樹脂6												60.0			
ポリエステル樹脂1													60.0		
DAP−K														35.0	
RADPAR AD−032															35.0
Miramer M600	64.8	64.8	64.8	64.8	64.8	64.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	64.8	64.8
ハイドロキノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0147] 3．電子線硬化型平版印刷インキ、電子線硬化型ニスの調製

（実施例１～２９、比較例１～１２）

（電子線硬化型平版印刷インキ、電子線硬化型ニスの調製）

表５に記載の配合比率となるように各原料を配合及びそれぞれ混合し、４０℃に温度設定した三本ロールミルにて練肉することによって、実施例１～２９、比較例１～１２のインキ及びニスを得た。

[0148] また、インキ調製のために、以下に示す市販の材料を用いた。

＜顔料＞

・ＦＧ－７３３０Ｇ：ＬＩＯＮＯＬ ＢＬＵＥ ＦＧ－７３３０Ｇ（藍顔料、東洋カラー株式会社製）

・ＣＲ－９０－２：タイペーク ＣＲ－９０－２（酸化チタン、石原産業株式会社製）

・ＡＥＲＯＳＩＬ２００Ｖ（ヒュームドシリカ、日本アエロジル株式会社製）

・ハイフィラー＃５０００ＰＪ（タルク、松村産業株式会社製）

[0149] ＜（メタ）アクリレート化合物＞

・ＥＢＥＣＲＹＬ １０５５１（アミン変性アクリレート、重量平均分子量：５００、１分子当たりのアクリロイル基の数：２．５、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：２００、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・ＥＢＥＣＲＹＬ １０５５３（アミン変性アクリレート、重量平均分子量：７８０、１分子当たりのアクリロイル基の数：４、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：１９５、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・ＥＢＥＣＲＹＬ ８０（アミン変性アクリレート、重量平均分子量：１，０００、１分子当たりのアクリロイル基の数：４、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：２５０、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・Ｌａｒｏｍｅｒ ＰＯ ９１３９（アミン変性アクリレート、重量平均分子量：５，９００、ＢＡＳＦ社製）

[0150] ・ＥＢＥＣＲＹＬ ８５１（ポリエステルアクリレート、重量平均分子量：５００、１分子当たりのアクリロイル基の数：２．５、１アクリロイル基

当たりの重量平均分子量：２００、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・ＥＢＥＣＲＹＬ　８００（ポリエステルアクリレート、重量平均分子量：７８０、１分子当たりのアクリロイル基の数：４、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：１９５、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・ＥＢＥＣＲＹＬ　８１０（ポリエステルアクリレート、重量平均分子量：1,０００、１分子当たりのアクリロイル基の数：４、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：２５０、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・ＥＢＥＣＲＹＬ　４５０（ポリエステルアクリレート、重量平均分子量：1，６００、１分子当たりのアクリロイル基の数：６、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：２６７、ダイセル・オルネクス株式会社製）

・ＵＦ－３００７（ポリエステルアクリレート、重量平均分子量：３，６００、１分子当たりのアクリロイル基の数：２．５、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：１４４０、共栄社化学株式会社製）

[0151] ・Ｍｉｒａｍｅｒ　Ｍ３１５０　（トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物（１５モル）トリアクリレート、重量平均分子量９５６、１分子当たりのアクリロイル基の数：３、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：３１９、ＭＩＷＯＮ社製）

・Ｍｉｒａｍｅｒ　Ｍ３１６０　（トリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物（６モル）トリアクリレート、重量平均分子量５６０、１分子当たりのアクリロイル基の数：３、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：１８７、ＭＩＷＯＮ社製）

・Ｍｉｒａｍｅｒ　Ｍ３１３０（トリメチロールプロパンＥＯ変性（３モル）トリアクリレート、重量平均分子量４２８、１分子当たりのアクリロイル基の数：３、１アクリロイル基当たりの重量平均分子量：１４３、ＭＩＷＯＮ社製）

[0152] ＜重合禁止剤＞

・ポリストップ７３００Ｐ（４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシル、伯東株式会社、商品名）

[0153] [表5]

表5

			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	実施例12	実施例13	実施例14
顔料(C)		FG-7330G	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
樹脂(A)+その他の(メタ)アクリレート化合物		ワニス2	35.0													
		ワニス3		35.0									20.0	15.0	35.0	35.0
		ワニス4			35.0								15.0			
		ワニス5				35.0										
		ワニス8					35.0									
		ワニス9						35.0						20.0		
		ワニス10							35.0							
		ワニス11								35.0						
		ワニス13									35.0					
		ワニス14										35.0				
(メタ)アクリレート化合物(B)	アミン変性(メタ)アクリレート	EBECRYL 10553													2.0	
		EBECRYL 80	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0
	ポリエステル(メタ)アクリレート	EBECRYL 800														
		EBECRYL 810	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	15.0
		EBECRYL 450														15.0
その他の(メタ)アクリレート化合物		Miramer M3150														5.0
		Miramer M3160	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	4.9
重合禁止剤		ポリストップ7300P	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
樹脂(A)含有量(%)			12.3	12.3	12.3	12.3	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	12.3	12.3	17.3	12.3	12.3
(メタ)アクリレート化合物(B)含有量(%)			35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
B/A			2.9	2.9	2.9	2.9	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.9	2.9	2.0	2.9	2.9
A+B+C(%)			67.3	67.3	67.3	67.3	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	67.3	67.3	72.3	67.3	67.3

[0154] [表5-1]

表5(続き1)

			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	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
顔料(C)		FG-7330G	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0				
		CR-90-2										50.0	50.0		
		AEROSIL200V												3.0	3.0
		ハイフィラー#5000PJ												3.0	3.0
樹脂(A) + その他の(メタ)アクリレート化合物		ワニス2													
		ワニス3	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	15.0	19.0					36.0	40.0
		ワニス4													
		ワニス5													
		ワニス8													
		ワニス9								52.0	56.0	10.0	16.0		
		ワニス10													
		ワニス11													
		ワニス13													
		ワニス14													
(メタ)アクリレート化合物(B)	アミン変性(メタ)アクリレート	EBECRYL 10553	5.0												
		EBECRYL 80		5.0	5.0		35.0	10.0	7.0	3.0	1.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	ポリエステル(メタ)アクリレート	EBECRYL 800		30.0											
		EBECRYL 810	30.0			35.0		45.0	44.0	15.0	13.0	30.0	19.0	38.0	34.0
		EBECRYL 450			30.0										
その他の(メタ)アクリレート化合物		Miramer M3150													
		Miramer M3160	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	4.9	9.9	14.9	14.9
重合禁止剤		ポリストップ7300P	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
樹脂(A)含有量(%)			12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	5.3	6.7	31.2	33.6	6.0	9.6	12.6	14.0
(メタ)アクリレート化合物(B)含有量(%)			35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	55.0	51.0	18.0	14.0	35.0	24.0	43.0	39.0
B/A			2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	10.5	7.7	0.6	0.4	5.8	2.5	3.4	2.8
A+B+C(%)			67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	80.3	77.7	69.2	67.6	91.0	83.6	61.6	59.0

[0155]

[表5-2]

表5(続き2)

				実施例28	実施例29
顔料(C)			FG-7330G	20.0	20.0
			CR-90-2		
			AEROSIL200V		
			ハイフィラー#5000PJ		
樹脂(A) + その他の(メタ)アクリレート化合物			ワニス2		
			ワニス3	35.0	
			ワニス4		
			ワニス5		
			ワニス8		
			ワニス9		
			ワニス10		
			ワニス11		
			ワニス13		
			ワニス14		
			ワニス15		35.0
	(メタ)アクリレート化合物(B)		EBECRYL 10553		
		アミン変性(メタ)アクリレート	EBECRYL 80	2.5	5.0
		ポリエステル(メタ)アクリレート	EBECRYL 800		
			EBECRYL 810	17.5	30.0
			EBECRYL 450		
	その他の(メタ)アクリレート化合物		Miramer M3150		
			Miramer M3160		9.9
			Miramer M3130	24.9	
	重合禁止剤		ポリストップ7300P	0.1	0.1
	合計			100.0	100.0
	樹脂(A)含有量(%)			12.3	12.3
	(メタ)アクリレート化合物(B)含有量(%)			20.0	35.0
	B/A			1.6	2.8
	A+B+C(%)			52.3	67.3

[0156]

[表5-3]

表5(続き3)

			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	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
顔料(C)		FG-7330G	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
樹脂(A) + その他の(メタ)アクリレート化合物		ワニス3					35.0	35.0	35.0	35.0			35.0	35.0
(A)以外の樹脂 + その他の(メタ)アクリレート化合物		ワニス1	35.0											
		ワニス6		35.0										
その他の(メタ)アクリレート化合物		ワニス7			35.0									
		ワニス12				35.0								
樹脂(A)		PO 9139						35.0						
(メタ)アクリレート化合物(B)	アミン変性(メタ)アクリレート	EBECRYL 80	5.0	5.0	5.0	5.0					68.0			
	ポリエステル(メタ)アクリレート	EBECRYL 810	30.0	30.0	30.0	30.0						68.0		
その他の(メタ)アクリレート化合物	アミン変性(メタ)アクリレート	EBECRYL 10551					35.0							
	ポリエステル(メタ)アクリレート	EBECRYL 851							35.0					
		UF-3007								35.0				
	上記以外	Miramer M3150											35.0	
		Miramer M3160	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	9.9	11.9	11.9	9.9	44.9
重合禁止剤		ポリストップ7300P	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
樹脂(A)含有量(%)			0.0	0.0	0.0	0.0	12.3	47.3	12.3	12.3	0.0	0.0	12.3	12.3
(メタ)アクリレート化合物(B)含有量(%)			35.0	35.0	56.0	35.0	35.0	0.0	35.0	0.0	68.0	68.0	0.0	0.0
B/A			-	-	-	-	2.9	0.0	2.9	0.0	-	-	0.0	0.0
A+B+C(%)			55.0	55.0	76.0	55.0	67.3	67.3	67.3	67.3	88.0	88.0	32.3	32.3

[0157] ４．電子線硬化型平版印刷インキ、電子線硬化型ニスの評価

実施例及び比較例で調製したそれぞれの電子線硬化型平版印刷インキ及びニスについて、下記の方法に従い積層体を作製し、下記の評価を行った。

[0158] （輸送振動試験）

ＰＥＴフィルム（エンブレットＰＴＭ、１２μｍ）上に、バーコーターを用いてラミネート接着剤（東洋モートン株式会社製ＴＭ－３２１Ａ／ＴＭ－３２１Ｂ＝２／１）を塗布し塗膜を形成した。より具体的には、酢酸エチルに有効成分が３０質量％となるように希釈した上記接着剤の希釈液を調製した。この接着剤の希釈液を使用し、常温にて溶剤揮発後の固形分塗布量が２．０～２．５ｇ／ｍ^{2}となるように調整して塗布し塗膜を形成した。乾燥オーブンで塗膜から溶剤を揮散させた後、アルミニウム箔（厚み７μｍ、以下ＡＬ）と貼り合わせ、ＰＥＴ／ＡＬの積層体を得た。

次に、得られた積層体のＡＬ箔面に、上記と同様にラミネート接着剤を塗布し溶剤を揮散させ、塗布面をＯＰＡフィルム（エンブレムＯＮＭ、１５μｍ）と貼り合わせた。得られた積層体のＯＰＡフィルム面に、上記と同様にしてラミネート接着剤を塗布し溶剤を揮散させ、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルム（フタムラ化学株式会社製のＦＨＫ２、厚み４０μｍ、以下「ＣＰＰ」と記載する）のコロナ処理面と貼り合わせた。

得られた積層体を、３５℃、湿度６０％ＲＴ～８０％ＲＴの環境下にて２４時間放置して、ＰＥＴ／接着剤層／ＡＬ／接着剤層／ＯＰＡ／接着剤層／ＣＰＰの構成である積層体を得た。

[0159] 得られた積層体のＰＥＴフィルム面上に、ＲＩテスター（株式会社明製作所製の簡易展色装置）を用いて、フィルムに対して実施例１～２７、比較例１～１２のインキ及びニスを１ｇ／ｍ^{2}の塗布量となるように印刷し塗膜を形成した。印刷後の塗膜は直ちに、岩崎電気社製電子線照射機ＥＣ２５０／１５／１８０Ｌを使用し、加速電圧１１０ｋＶ、電子線量３０ｋＧｙにて硬化させ、インキ層（硬化塗膜）／ＰＥＴ／接着剤層／ＡＬ／接着剤層／ＯＰＡ／接着剤層／ＣＰＰの構成である積層体を得た。

[0160] 得られた積層体を用いて、１４ｃｍ×１８ｃｍの大きさのパウチを作製し、内容物として水１５０ｍｌを充填した。このパウチをそれぞれ２０個作製し、段ボールに入れて、制御加速度１Ｇ、加振周波数６Ｈｚの条件にて、横方向に１５分間、縦方向に１５分間、及び高さ方向に１５分間、それぞれ輸送振動試験を実施し、以下に従って評価した。産業上実用可能なレベルは「３」以上であるが、「４」以上がより好ましい。

[0161]（輸送振動試験の評価基準）

５：２０個中いずれのパウチでも傷又は剥がれが目視にて確認できない。

４：２０個中１個のパウチに傷又は剥がれが目視にて確認できる。

３：２０個中２個のパウチに傷又は剥がれが目視にて確認できる。

２：２０個中３～１０個のパウチに傷又は剥がれが目視にて確認できる。

１：２０個中１１～２０個のパウチに傷又は剥がれが目視にて確認できる。

[0162]（密着性試験）

実施例１～２９、比較例１～１２の電子線硬化型平版印刷インキ及びニスを、ＲＩテスター（株式会社明製作所製の簡易展色装置）を用いて、フィルムに対して、１ｇ／ｍ^{2}の塗布量となるよう印刷した。印刷後の塗膜は、直ちに、岩崎電気社製電子線照射機ＥＣ２５０／１５／１８０Ｌを使用し、加速電圧１１０ｋＶ、電子線量３０ｋＧｙにて硬化し、フィルム／印刷層（硬化塗膜）の積層体を得た。

得られた積層体を用いてテープ密着性の評価を実施した。測定は、粘着テープ（ニチバン社製セロハンテープ（幅１２ｍｍ））を用いて、印刷面（印刷層の表面）にテープを貼り、１８０度の角度で素早く引き剥がし、その際に印刷物（積層体）側に残存した塗膜の面積％を以下の基準に従い５段階で評価した。産業上実用可能なレベルは「３」以上であるが、「４」以上がより好ましい。

[0163]（密着性試験の評価基準）

５：残存した塗膜の面積が９０％以上

４：残存した塗膜の面積が７０％以上９０％未満

３：残存した塗膜の面積が５０％以上７０％未満

２：残存した塗膜の面積が２５％以上５０％未満

１：残存した塗膜の面積が２５％未満

[0164] なお、密着検討に際して、以下に示すフィルムを用いた。しかし、本発明における密着性向上の効果は、これらのフィルム基材に限定されるものではない。

ＯＰＰ：フタムラ化学株式会社製　ＦＯＲ（３０μｍ）

ＰＥ　：白色ポリエチレンフィルム（５０μｍ）

ＰＥＴ：ユニチカ株式会社製　エンブレットＰＴＭ（１２μｍ）

ＯＰＡ：ユニチカ株式会社製　エンブレムＯＮＭ（１５μｍ）

[0165]（マイグレーション耐性試験）

ＯＰＰフィルム（フタムラ化学株式会社製　ＦＯＲ、３０μｍ）上に、バーコーターを用いてラミネート接着剤（東洋モートン株式会社製ＴＭ－３２１Ａ／ＴＭ－３２１Ｂ＝２／１）を塗布し塗膜を形成した。より具体的には、酢酸エチルに有効成分が３０％となるよう希釈した上記接着剤の希釈液を調製した。この接着剤の希釈液を使用し、常温にて溶剤揮発後の固形分塗布量が２．０～２．５ｇ／ｍ^{2}となるように調整して塗布し塗膜を形成した。乾燥オーブンで塗膜の溶剤を揮散させた後、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルム（フタムラ化学株式会社製のＦＨＫ２、厚み４０μｍ、以下「ＣＰＰ」と記載する）のコロナ処理面と貼り合わせた。次に、３５℃、湿度６０％ＲＴ～８０％ＲＴの環境下にて２４時間放置して、ＯＰＰ／接着剤層／ＣＰＰ構成である積層体を得た。

[0166] 得られた積層体のＯＰＰフィルム面に、ＲＩテスター（株式会社明製作所製の簡易展色装置）を用いて、実施例１～２９、比較例１～１２のインキをフィルムに対して、２～３ｇ／ｍ^{2}の塗布量となるように印刷した。印刷後の

塗膜は直ちに、岩崎電気社製電子線照射機ＥＣ２５０／１５／１８０Ｌを使用し、加速電圧１１０ｋＶ、電子線量３０ｋＧｙにて硬化させ、インキ層（硬化塗膜）／ＯＰＰ／接着剤層／ＣＰＰの構成である積層体を得た。

次に、得られた印刷物を９ｃｍ×９ｃｍに切り出したものを３枚作製し、３枚を印刷面と非印刷面が接触するように重ね合わせ、１ｋｇ／ｄｍ^{2}の荷重付加にて２５℃、５０％環境条件下にて１０日間保持した。その後、３枚の内の中央の印刷物を取り出し、その非印刷面の面積０．５ｄｍ^{2}に対して、５０ｍｌの９５％エタノールが接触するように、マイグレーションセルにセットした。その後、撹拌を加えながら、６０℃にて１０日間かけて残留モノマー（未反応の（メタ）アクリレート成分）を抽出した。マイグレーションセルは、器具により完全に密閉されており、上記工程において内容物の損失や、内容物（抽出物）へのその他成分の混入は完全に抑制できる。

次に、Ｂｒｕｋｅｒ　Ｄａｌｔｏｎｉｃｓ社製の四重極－飛行時間型質量分析計、及び島津製作所製のＬＣ３０Ａシリーズ液体クロマトグラフを用いて、上記抽出物の分析を行ない、エタノール中に存在する（メタ）アクリレート成分（Ａ）として、（メタ）アクリレート化合物の各々の濃度を求めた。さらに、下記基準にしたがってマイグレーション耐性を評価した。産業上実用可能なレベルは「３」以上であるが、「４」以上がより好ましい。

[0167] （マイグレーション耐性の評価基準）

５：（メタ）アクリレート成分（Ａ）のうち、最もマイグレーション量の多い（メタ）アクリレート化合物の濃度が１０ｐｐｂ未満である

４：（メタ）アクリレート成分（Ａ）のうち、最もマイグレーション量の多い（メタ）アクリレート化合物の濃度が１０ｐｐｂ以上、２５ｐｐｂ未満である

３：（メタ）アクリレート成分（Ａ）のうち、最もマイグレーション量の多い（メタ）アクリレート化合物の濃度が２５ｐｐｂ以上、５０ｐｐｂ未満である

２：（メタ）アクリレート成分（Ａ）のうち、最もマイグレーション量

の多い（メタ）アクリレート化合物の濃度が５０ｐｐｂ以上、１００ｐｐｂ未満である

１：（メタ）アクリレート成分（Ａ）のうち、最もマイグレーション量の多い（メタ）アクリレート化合物の濃度が１００ｐｐｂ以上である

[0168] ＜印刷適性の評価＞

実施例１～２９及び比較例１～１２で得られたインキ及びニスを用いて印刷試験を行った。印刷試験は、Ｃｏｍｅｘｉ　ＣＩ－８（Ｃｏｍｅｘｉ社製のオフセット印刷機）を用い、ＯＰＰフィルム（フタムラ化学株式会社製ＦＯＲ（３０μｍ））に対して実施した。印刷速度は、２００ｍ／分、ＥＢ照射条件は、１１０ｋＶ、３０ｋＧｙにて実施した。

また、印刷試験では湿し水としてＳＵＮＦＯＵＮＴ　Ｓ２７Ｈ（ＳＵＮＣＨＲＭＩＣＡＬ社製）３．０％を含む水道水を使用した。正常に印刷できる条件範囲の境界付近における印刷状態の比較を行うために、水巾の下限値よりも２％高い水ダイヤル値で印刷を行った。なお「水巾の下限」とは、正常な印刷が可能である、湿し水の最低供給量を意味し、「水ダイヤル」とは、上記湿し水の供給量を調整するために、上記印刷機に備えられたダイヤルを意味する。

[0169] （皮膜強度試験）

実施例１～２９及び比較例１～１２のインキを印刷して得られた印刷物の表面を、９９．５％エタノール溶液に浸漬した綿棒を使用して、１秒あたり１往復で擦り、硬化膜表面が削れるまでの往復回数を以下の基準に従い５段階で評価した。産業上実用可能なレベルは「３」以上であるが、「４」以上がより好ましい。

５：１００回以上

４：５０回以上１００回未満

３：３０回以上５０回未満

２：１０回以上３０回未満

１：１０回未満

[0170]（高速印刷適性試験）

実施例１～２９及び比較例１～１２で得られたインキにおいて、印刷速度以外の条件を固定した条件で、印刷速度を１００ｍ/分にて基準濃度に調整した後、２００ｍ/分へ印刷速度を増加させ、５００ｍ印刷した際の濃度変動を以下の基準に従い、初期濃度安定性を５段階で評価した。実用可能なレベルは「３」以上であるが、「４」以上がより好ましい。

５：濃度変動が±５％未満

４：濃度変動が±５％以上、１０％未満

３：濃度変動が±１０％以上、１５％未満

２：濃度変動が±１５％以上、２０％未満

１：濃度変動が±２０％以上

[0171]（地汚れ耐性試験）

上記印刷試験において、印刷長さが長くなってくると、湿し水を供給しているローラーに徐々にインキが付着してくる。湿し水の供給量が少なくなってくると、印刷物の画像形成をしている非画線部（インキが載ってはいけない箇所）にインキが載りやすくなる。これらの結果から、印刷長さが長くなると、印刷物上に汚れが発生しやすくなる。このような汚れに対する耐性について、上記の理由から水ダイヤルを水巾の下限値よりも２％高い水ダイヤル値に設定し、印刷物を目視で確認し、以下の基準に従い、５段階で評価した。実用可能なレベルは「３」以上であるが、「４」以上がより好ましい。

５：８，０００ｍの印刷で、特にフィルム上に地汚れが確認できない。

４：６，０００ｍ以上８，０００ｍ未満の印刷で、非画線部に地汚れが発生する。

３：４，０００ｍ以上６，０００ｍ未満の印刷で、非画線部に地汚れが発生する。

２：２，０００ｍ以上４，０００ｍ未満の印刷で、非画線部に地汚れが発生する。

１：２，０００ｍ未満の印刷で、非画線部に地汚れが発生する。

[0172] [表6]

表6

		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	実施例12	実施例13	実施例14
輸送振動試験		4	5	5	4	4	5	5	4	4	3	5	5	5	5
密着性試験	OPP	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	5	5	5	5
	PE	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	5	4	5	5
	PET	5	5	5	4	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5
	OPA	5	5	5	4	5	5	5	5	5	3	4	5	5	5
マイグレーション耐性試験		4	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5
皮膜強度試験		4	5	5	5	4	5	5	5	4	5	5	5	5	5
高速印刷適性試験		4	5	5	4	4	5	5	5	4	5	5	5	4	5
地汚れ耐性試験		4	5	5	5	4	5	5	5	3	5	5	5	5	4

		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	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
輸送振動試験		5	5	5	4	5	3	4	4	3	3	4	4	3	5	5
密着性試験	OPP	5	5	5	5	4	4	5	4	3	4	5	5	5	5	5
	PE	5	5	5	5	4	4	5	4	4	4	5	5	5	5	5
	PET	5	5	5	4	5	4	5	4	4	4	4	4	4	5	5
	OPA	5	5	5	4	5	4	5	4	4	4	4	5	4	5	5
マイグレーション耐性試験		4	4	5	5	5	4	4	5	5	5	5	5	4	3	5
皮膜強度試験		5	5	5	5	5	4	4	5	5	4	4	5	4	5	5
高速印刷適性試験		5	5	5	4	4	4	4	5	5	3	5	4	3	5	5
地汚れ耐性試験		5	4	5	4	3	3	4	5	5	4	5	3	3	5	5

		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	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
輸送振動試験		2	1	2	1	2	2	3	2	3	2	1	1
密着性試験	OPP	5	2	4	1	5	4	5	3	4	5	2	2
	PE	5	2	5	1	5	4	5	3	4	5	2	2
	PET	4	1	5	2	4	3	5	2	5	5	2	2
	OPA	5	1	5	2	5	3	4	2	5	5	2	2
マイグレーション耐性試験		4	5	4	5	2	5	2	5	2	2	3	2
皮膜強度試験		3	5	3	5	2	5	3	4	3	3	2	2
高速印刷適性試験		3	4	3	4	2	3	2	4	1	2	1	1
地汚れ耐性試験		3	5	2	5	1	2	2	5	1	2	1	1

[0173] 以上のように、本願発明によって、各フィルム基材に対して優れた密着性を付与し、パッケージ市場において重要な低マイグレーション性や輸送耐性を付与し、かつ、健康や環境に対する安全性に優れた電子線硬化型組成物、及び、該電子線硬化型組成物を用いた積層体を提供することができた。また、インキとして用いる場合に、印刷適性に優れる電子線硬化型組成物を提供することができた。

請求の範囲

[請求項1] 重量平均分子量５，０００～５０，０００の樹脂（Ａ）と、重量平均分子量が７００～３，０００であり、かつ、（メタ）アクリロイル基１つあたりの重量平均分子量が１００～３００である（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、顔料（Ｃ）とを含む電子線硬化型組成物。

[請求項2] 組成物全質量中の前記樹脂（Ａ）の含有量（質量％）に対する、組成物全質量中の前記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）の含有量（質量％）の比が、０．５～８．０である、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項3] 前記樹脂（Ａ）が、ロジン変性樹脂、及び、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂からなる群より選ばれる１種以上を含む、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項4] 前記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が、アミン変性（メタ）アクリレートを含む、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項5] 前記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）が、ポリエステル（メタ）アクリレートを含む、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項6] 前記樹脂（Ａ）と、前記（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）と、前記顔料（Ｃ）との合計含有量が、組成物全質量に対し、６０～９０質量％である、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項7] 光重合開始剤を実質的に含まない、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項8] 有機溶剤を実質的に含まない、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項9] ポリテトラフルオロエチレンワックスを実質的に含まない、請求項１に記載の電子線硬化型組成物。

[請求項10] 基材上に、請求項１～９いずれかに記載の電子線硬化型組成物の硬化物を有することを特徴とする、積層体。

[請求項11] 前記基材が、フィルム又は紙である、請求項１０に記載の積層体。

[請求項12] 基材上に、請求項１～９いずれかに記載の電子線硬化型組成物を塗布して塗膜を形成すること、前記塗膜に加速電圧４０～１２０ｋＶかつ照射線量１０～６０ｋＧｙの条件で電子線を照射することを含む、請求項１０に記載の積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/002429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; ***B41M 1/30***(2006.01)i; ***B41M 3/00***(2006.01)i; ***C09D 11/101***(2014.01)i
FI: C08F290/06; B41M3/00 Z; B41M1/30 D; 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)

C08F290/06; B41M1/30; B41M3/00; 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-178020 A (KONICA MINOLTA, INC.) 15 November 2018 (2018-11-15) claims, paragraphs [0013], [0086], [0090], examples	1-3, 5-12
A		4
Y	JP 2019-108426 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 04 July 2019 (2019-07-04) claims, paragraphs [0031], [0062], [0083], [0085], examples	1-4, 6-12
A		5
Y	WO 2022/180887 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 01 September 2022 (2022-09-01) claims, paragraph [0002]	1-12
Y	JP 2023-028276 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 03 March 2023 (2023-03-03) claims, paragraph [0013]	1-12
A	JP 2019-178260 A (TAIYO INK MFG CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) entire text	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
04 April 2024	**16 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/002429

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-178020 A	15 November 2018	(Family: none)	
JP 2019-108426 A	04 July 2019	(Family: none)	
WO 2022/180887 A1	01 September 2022	EP 4299599 A1 claims, paragraph [0002] CN 116888161 A	
JP 2023-028276 A	03 March 2023	(Family: none)	
JP 2019-178260 A	17 October 2019	US 2021/0017412 A1 entire text EP 3778794 A1 TW 201942144 A CN 111868183 A KR 10-2020-0136024 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/002429

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 290/06(2006.01)i; B41M 1/30(2006.01)i; B41M 3/00(2006.01)i; C09D 11/101(2014.01)i
FI: C08F290/06; B41M3/00 Z; B41M1/30 D; 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））

C08F290/06; B41M1/30; B41M3/00; 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）

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
Y	JP 2018-178020 A（コニカミノルタ株式会社）15.11.2018（2018-11-15） 特許請求の範囲、0013、0086、0090、実施例	1-3,5-12
A		4
Y	JP 2019-108426 A（東亞合成株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 特許請求の範囲、0031、0062、0083、0085、実施例	1-4,6-12
A		5
Y	WO 2022/180887 A1（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）01.09.2022（2022-09-01） 特許請求の範囲、0002	1-12
Y	JP 2023-028276 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）03.03.2023（2023-03-03） 特許請求の範囲、0013	1-12
A	JP 2019-178260 A（太陽インキ製造株式会社）17.10.2019（2019-10-17） 全文	1-12

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
04.04.2024	16.04.2024

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）
久保田　葵 4J 5283
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/JP2024/002429

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-178020 A	15.11.2018	（ファミリーなし）	
JP 2019-108426 A	04.07.2019	（ファミリーなし）	
WO 2022/180887 A1	01.09.2022	EP 4299599 A1 特許請求の範囲、0002 CN 116888161 A	
JP 2023-028276 A	03.03.2023	（ファミリーなし）	
JP 2019-178260 A	17.10.2019	US 2021/0017412 A1 全文 EP 3778794 A1 TW 201942144 A CN 111868183 A KR 10-2020-0136024 A	