(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
2018年2月1日(01.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/021033 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/102 (2014.01) *C09D 11/033* (2014.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 11/106* (2014.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/025459

(22) 国際出願日： 2017年7月12日(12.07.2017)

(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 2016-147360 2016年7月27日(27.07.2016) JP
特願 2017-021944 2017年2月9日(09.02.2017) JP

(71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 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]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 成廣 治憲 (NARIHIRO Harunori); 〒1040031 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). 安田 秀樹(YASUDA Hideki); 〒1040031 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). 橋本 陽一(HASHIMOTO Youichi); 〒1040031 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). 岡村 賢(OKAMURA Takashi); 〒1040031 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). 野田 倫弘(NODA Michihiro); 〒1040031 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). 小藤 通久(KOFUJI Michihisa); 〒1040031 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: 家入 健(IEIRI Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目３３番８ アサヒビルヂング５階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** SOLVENT-BASED GRAVURE PRINTING INK FOR LAMINATION, PRINTED MATERIAL AND LAMINATE

(54) 発明の名称： 溶剤型ラミネート用グラビアインキ、印刷物、および積層体

(57) **Abstract:** Provided is a solvent-based gravure printing ink for lamination, which is free from whitening of a print layer, while being suppressed in skinning and wear of a doctor blade due to ink deposition during gravure printing under high temperature high humidity conditions, and which has good printability. A solvent-based gravure printing ink for lamination according to the present invention contains a pigment (A), a binder resin (B), an organic solvent (C) and water (D), and satisfies the following requirements (1)-(3). (1) A polyurethane resin (b1) and a vinyl chloride copolymer resin (b2) are contained in a total amount of 80-100% by mass in 100% by mass of the binder resin (B); and the mass ratio of the component (b1) to the component (b2), namely (b1):(b2) is from 95:5 to 40:60. (2) A structural unit derived from a polyether is contained in an amount of 1-50% by mass in 100% by mass of the polyurethane resin (b1). (3) A glycol ether-based organic solvent (c1) serving as the organic solvent (C) is contained in an amount of 0.1-15% by mass and water (D) is contained in an amount of 0.1-5% by mass, respectively in 100% by mass of the gravure printing ink.

(57) 要約：本発明は、高温高湿度の条件でのグラビア印刷において、印刷層の白化が無く、インキ析出による皮張りおよびドクター摩耗が少なく、印刷適性が良好な溶剤型ラミネート用グラビアインキを提供する。本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、顔料（Ａ）とバインダー樹脂（Ｂ）と有機溶剤（Ｃ）と水（Ｄ）とを含有し、下記（１）～（３）を満たす。（１）バインダー樹脂（Ｂ）１００質量％中、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）とを合計で８０～１００質量％含み、（ｂ１）と（ｂ２）の質量比が（ｂ１）：（ｂ２）＝９５：５～４０：６０である。（２）ポリウレタン樹脂（ｂ１）１００質量％中、ポリエーテル由来の構造単位を１～５０質量％含有する。（３）グラビアインキ１００質量％中、有機溶剤（Ｃ）としてのグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を０．１～１５質量％、水（Ｄ）を０．１～５質量％含有する。

WO 2018/021033 A1

［続葉有］

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

溶剤型ラミネート用グラビアインキ、印刷物、および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、溶剤型ラミネート用グラビアインキ、印刷物、および積層体に関する。

背景技術

[0002] ＯＰＰフィルム、ＰＥＴフィルム、およびＮＹフィルム等のフィルム基材を包装材料等に使用する場合、通常、基材の装飾または表面保護のために印刷インキを用いた印刷が施される。印刷を施した基材は必要に応じてスリット工程およびラミネート工程を経て、最終的に、食品包装用および化粧品包装用等の各種用途に向けたパッケージとなる。

[0003] 上記フィルム基材または紙基材への印刷方式として、グラビア印刷方式が挙げられる。グラビア印刷方式に用いられる版は文字および模様等の印刷部分が凹部（セル）である。この凹部（セル）にインキが入る程度に版にインキ（グラビアインキ）を付着させ、版を回転させた状態でドクターブレードを用いて表面の余分なインキを掻き落とし、インキを基材へ転移、着肉させる。この印刷方式は、微細な濃淡が表現できるので写真等の豊かな階調の再現に好適であり、また高速印刷が可能であるため大量生産に向いている。

[0004] ラミネート工程では、インキが印刷された基材上にさらに接着剤を用いてフィルムが貼り合わされる。その方法は、エクストルジョンラミネート方式、ドライラミネート方式、およびノンソルベントラミネート方式の３種類に大別される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平９－３２８６４６号公報

特許文献2：特開２０１４－００５３１８号公報

特許文献3：特開２０１０－２７０２１６号公報

特許文献4：特開２００５－２９８６１８号公報

特許文献5：特開２０１３－２１３１０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] グラビア印刷方式が抱える印刷適性の問題として、夏場の高温高湿度下における、（I）印刷されたインキ被膜の白化、（II）インキ析出によるドクターブレードの摩耗、（III）インキパンに生じるインキ被膜による皮張り等がある。これらの問題が発生した場合には、印刷そのものが不可能となり、作業の遅延を引き起こす恐れがある。仮に印刷できた場合でも、基材への転移不良、ドクタースジの発生、インキのハンドリング性の低下、および生産性の低下等の恐れがある。印刷不良品は、印刷コンバーターで不良ロットとして扱われ、生産ロスを引き起こす。これらの不具合は、現在の主流であるノントルエン溶剤系のグラビアインキで顕著である。このことは従来主流のトルエン系溶剤系グラビアインキに比べて、溶剤の溶解力が低いことに起因すると考えられる。

[0007] 従来より、印刷適性を改善するために様々な試みが行われている。例えば、版つまり性を改善するために、グリコールエーテルあるいは水を含有する溶剤系グラビアインキが提案されている（特許文献１）。また、インキ安定性または２液安定性を改善するために、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体とスチレン－無水マレイン酸とを配合したグラビアインキ（リキッドインキ）が提案されている（特許文献２）。しかしながら、高温高湿度での印刷適性を確保する技術は、いまだ確立されていない。また、使用バインダー樹脂の設計変更によって印刷適性を向上させることが考えられるが、好適な設計は未だ確立されていない。

[0008] 印刷物に不良個所があると、後工程のラミネート工程においても不良を起こす可能性が高くなる。ラミネート工程で懸念されるのは、外観不良、ラミネート強度不足、および耐ボイル・レトルト性不足等である。これら不良を

低減させるために、様々な工夫がなされている（特許文献３～５）。しかしながら、印刷適性とラミネート特性とを満足するものは今までに無い。顔料種によっては、インキ安定性の不足等によって印刷適性の改善が困難である。

[0009] 本発明は、高温高湿度の条件でのグラビア印刷において、印刷層の白化が無く、インキ析出による皮張りおよびドクター摩耗が少なく、印刷適性が良好な溶剤型ラミネート用グラビアインキを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題に対して鋭意研究を重ねた結果、以下に記載のラミネート用印刷インキ組成物を用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、顔料（Ａ）とバインダー樹脂（Ｂ）と有機溶剤（Ｃ）と水（Ｄ）とを含有する溶剤型ラミネート用グラビアインキであって、下記（１）、（２）および（３）を満たすものである。

（１）バインダー樹脂（Ｂ）１００質量％中、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）とを合計で８０～１００質量％含み、樹脂（ｂ１）と樹脂（ｂ２）との質量比が（ｂ１）：（ｂ２）＝９５：５～４０：６０である。

（２）ポリウレタン樹脂（ｂ１）１００質量％中、ポリエーテル由来の構造単位を１～５０質量％含有する。

（３）前記グラビアインキ１００質量％中、有機溶剤（Ｃ）としてのグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を０．１～１５質量％、水（Ｄ）を０．１～５質量％含有する。

[0012] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキにおいて、グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）の溶解度パラメーターが９．０～１２．０であることが好ましい。

また、グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）の沸点が、１１０～２４０

℃であることが好ましい。

[0013] 一態様において、顔料（Ａ）は有機顔料を含むことができ、例えばフタロシアニン顔料およびアゾレーキ顔料からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機顔料を含むことができる。

他態様において、顔料（Ａ）は酸化チタン顔料を含むことができる。前記酸化チタン顔料は、少なくとも、シリカおよびアルミナからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物で表面処理されたルチル型酸化チタンであることが好ましい。

[0014] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキにおいて、グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）が、エチレングリコールモノアルキルエーテルおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

[0015] 本発明の印刷物は、基材上に、上記の本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキの印刷物からなる印刷層を有するものである。

本発明の積層体は、上記の本発明の印刷物の前記印刷層上に、少なくとも接着剤層とフィルム層とを順に有するものである。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、高温高湿度の条件でのグラビア印刷において、印刷層の白化が無く、インキ析出による皮張りおよびドクター摩耗が少なく、印刷適性が良好な溶剤型ラミネート用グラビアインキを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に限定されない。

[0018] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、顔料（Ａ）とバインダー樹脂（Ｂ）と有機溶剤（Ｃ）と水（Ｄ）とを含有する溶剤型ラミネート用グラビアインキであって、下記（１）（２）および（３）を満たすものである。

（１）バインダー樹脂（Ｂ）１００質量％中、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）とを合計で８０～１００質量％含み、（ｂ１）と（ｂ２）の質量比が（ｂ１）：（ｂ２）＝９５：５～４０：６０である。

（２）ポリウレタン樹脂（ｂ１）１００質量％中、ポリエーテル由来の構造単位を１～５０質量％含有する。

（３）グラビアインキ１００質量％中、有機溶剤（Ｃ）としてのグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を０．１～１５質量％、水（Ｄ）を０．１～５質量％含有する。

[0019] 高温高湿度条件での印刷では、インキ中の顔料分散体（インキ中の固形分）の溶解性が低下するために固形成分が析出しやすい傾向がある。本発明では、ポリウレタン樹脂（ｂ１）がポリエーテル由来の構造単位を１～５０質量％含有する場合、顔料分散体の有機溶剤に対する溶解性が向上するため、析出を抑制する効果がある。加えて、塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）（好ましくは水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２））を使用することで顔料分散性が向上して安定な分散体となるため、インキの溶解性は向上する。一方、本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは有機溶剤（Ｃ）を含む。有機溶剤（Ｃ）として、非芳香族系有機溶剤（いわゆるノントルエン系溶剤）は安全性が高く、また網点の彩度が向上するため好ましいが、インキ中の固形分である樹脂あるいは顔料分散体を溶解させる能力はトルエンおよびキシレン等の芳香族系有機溶剤（いわゆるトルエン系溶剤）に比べて低い傾向がある。しかしながら、インキが、有機溶剤（Ｃ）として０．１～１５質量％のグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を含み、かつ、０．１～５質量％の水を含むことにより、系中の溶剤の溶解力が大幅に向上し、かつ流動性、潤滑性も大幅に向上する。

[0020] 上記作用効果は、下記１）～３）の機能の相乗効果と推測される。

１）グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）由来のエーテル基とポリウレタン樹脂（ｂ１）由来のエーテル基と水とが水素結合で溶媒和される。

２）水の存在が、ポリウレタン樹脂（ｂ１）同士がウレタン結合またはウレア結合由来の水素結合で凝集することを抑制する。

３）塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）が顔料分散を促進させて、顔料分散体を安定化させる。　なお、本説明はあくまで推察に基づくものであり、何ら発明を限定するものではない。

[0021] 以下、本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキを「グラビアインキ」もしくは「インキ」と略記する場合がある。

[0022] ＜顔料（Ａ）＞

本発明において、顔料（Ａ）は無機顔料と有機顔料のいずれも使用可能である。

有機顔料としては特に制限されず、溶性アゾ系、不溶性アゾ系、アゾ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラキノン系、アンサンスロン系、ジアンスラキノニル系、アンスラピリミジン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、フラバンスロン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリン系、インダンスロン系、およびカーボンブラック系等の有機顔料が挙げられる。例えば、カーミン６Ｂ、レーキレッドＣ、パーマネントレッド２Ｂ、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、カーミンＦＢ、クロモフタルイエロー、クロモフタルレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンレッド、インダンスロンブルー、ピリミジンイエロー、チオインジゴボルドー、チオインジゴマゼンタ、ペリレンレッド、ペリノンオレンジ、イソインドリノンイエロー、アニリンブラック、ジケトピロロピロールレッド、および昼光蛍光顔料等が挙げられる。

[0023] 以下に有機顔料の好適な具体例をカラーインデックスのジェネリックネームで示す。有機顔料は、以下に示す黒色顔料、藍色顔料、緑色顔料、赤色顔料、紫色顔料、黄色顔料、橙色顔料、および茶色顔料からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。さらには、黒色顔料、藍色顔料、

赤色顔料、および黄色顔料からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。作用効果が効果的に発現することから、藍色顔料および赤色顔料からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが特に好ましい。

[0024] ＜黒色顔料＞

具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１～３４の黒色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である黒色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック９、およびＣ．Ｉ．ピグメントブラック２０等が挙げられる。

[0025] ＜藍色顔料＞

具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１～８０の藍色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である藍色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２４：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー２６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー７５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー７９、およびＣ．Ｉ．ピグメントブルー８０等が挙げられる。

[0026] ＜緑色顔料＞

具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１～５０の緑色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である緑色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン４、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン８、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１０、およびＣ．Ｉ．ピグメントグリーン３６等が挙げられる。

[0027] ＜赤色顔料＞

具体的にはＣ．Ｉ．ピグメントレッド１～２７９の赤色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である赤色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１～Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６０：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６４：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８１：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッ

ド８８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド９５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２００、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４０、Ｃ．Ｉ．ピグ

メントレッド２４２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２６９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２７０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２７１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２７２、およびＣ．Ｉ．ピグメントレッド２７９等が挙げられる。

[0028] ＜紫色顔料＞

具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１～５０の紫色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である紫色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット５：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９（γ型、β型）、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２５、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２７、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２９、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３２、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３６、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３７、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット４２、およびＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット５０等が挙げられる。

[0029] ＜黄色顔料＞

具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１～２１９の黄色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である黄色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ

．ピグメントイエロー１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、ピグメントイエロー１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー４２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー６２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー６５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー９５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２０、ピグメントイエロー１２５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３７、Ｃ．Ｉ．ピグメント、イエロー１３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８５、およびＣ．Ｉ．ピグメントイエロー２１３等が挙げられる。

[0030] ＜橙色顔料＞

具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１～８１の橙色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である橙色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ５、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３４、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３６、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３７、Ｃ．Ｉ．ピグメントオオレンジ３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ５１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレンジ５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ５９

、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ６１、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ７１、およびＣ．Ｉ．ピグメントオレンジ７４等が挙げられる。

[0031] ＜茶色顔料＞

Ｃ．Ｉ．ピグメントブラウン２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラウン２５、およびＣ．Ｉ．ピグメントブラウン２６等が挙げられる。

[0032] 上記の中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３７、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ３４、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ６４、およびＣ．Ｉ．ピグメントブラック７等が好ましい。これらの群から選ばれる少なくとも一種の有機顔料を使用することが好ましい。

[0033] 無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、およびシリカ等の白色無機顔料が挙げられ、酸化チタンが特に好ましい。酸化チタンは白色を呈し、着色力、隠ぺい力、耐薬品性、および耐候性の点から好ましい。印刷性能の観点から、酸化チタンはシリカおよび／またはアルミナ等の表面処理を施されていることが好まし

い。

[0034] 白色以外の無機顔料としては例えば、アルミニウム粒子、マイカ（雲母）、ブロンズ粉、クロムバーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、群青、紺青、ベンガラ、黄色酸化鉄、および鉄黒等が挙げられる。アルミニウムの形態としては粉末状およびペースト状が挙げられるが、取扱い性および安全性の面からペースト状が好ましい。なお、輝度感および濃度の観点から、リーフィングまたはノンリーフィングが適宜選択される。

[0035] 本発明の効果をより奏す一態様において、顔料（Ａ）として、アゾレーキ顔料を含む少なくとも一種の有機顔料を使用することができる。アゾレーキ顔料は、アゾ染料を金属塩として顔料化した形態である。そのため一般的に、アゾレーキ顔料は安定性に欠け、また極性が高く析出しやすいため、インキ安定性の低下およびそれに伴う印刷適性の低下（ドクターブレードの摩耗および皮張り現象等）が、他の顔料に比べて顕著である傾向がある。本発明では、アゾレーキ顔料を用いても、インキ安定性が向上し、印刷適性を向上させることができる。

[0036] 以下に、アゾレーキ顔料の例を挙げる。

黄色のアゾレーキ顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー６２、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１９１、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２０６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー２０９：１、およびＣ．Ｉ．ピグメントイエロー２１２等が挙げられる。

橙色のアゾレーキ顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１７、およびＣ．Ｉ．ピグメントオレンジ４６等が挙げられる。

赤色のアゾレーキ顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９、Ｃ．Ｉ．ピ

グメントレッド４９：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６０：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６４：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８１：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９３、およびＣ．Ｉ．ピグメントレッド２００、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１１等が挙げられる。

紫色のアゾレーキ顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット５：１、およびＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット２７等が挙げられる。

[0037] 本発明の効果をより奏することから、顔料（Ａ）は、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：３、Ｃ

．Ｉ．ピグメントレッド５７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：３、およびＣ．Ｉ．ピグメントレッド５８：４からなる群より選ばれた少なくとも一種のアゾレーキ顔料を含むことができる。

[0038] 本発明の効果をより奏す他態様において、顔料（Ａ）として、フタロシアニン顔料を含む少なくとも一種の有機顔料を使用することができる。フタロシアニン顔料としては、フタロシアニンブルーおよびフタロシアニングリーン等が挙げられる。

フタロシアニンブルーとしては、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１～８０の藍色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である藍色顔料等が挙げられる。具体的には、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー７５、およびＣ．Ｉ．ピグメントブルー７９等が挙げられる。

[0039] 本発明の効果をより奏すその他の態様において、顔料（Ａ）として、酸化チタン顔料を含む少なくとも一種の無機顔料を使用することができる。

酸化チタン顔料の結晶構造は、アナターゼ型、ルチル型、およびブルッカイト型のいずれでもよい。中でも顔料分散性が良好であるため、ルチル型酸化チタンが好ましい。酸化チタンの工業的生産では、原料として一般的にルチル鉱石またはイルメナイト鉱石（$FeTiO_3$）が用いられる。主な製造法には塩素法と硫酸法の二種類があり、いずれの製法でもよい。

グラビア印刷における印刷適性が向上するため、酸化チタン顔料は表面処理されていることが好ましい。特にＳｉ、Ａｌ、Ｚｎ、Ｚｒ、およびこれらの酸化物から選ばれる少なくとも一種の金属または金属酸化物により表面処理されているものが好ましい。酸化チタン顔料としては、なくとも、シリカ

およびアルミナからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物で表面処理されたルチル型酸化チタンが特に好ましい。

[0040] 酸化チタン顔料は、ＪＩＳ　Ｋ５１０１に規定されている測定法による吸油量が１４～３５ｍｌ／１００ｇであることが好ましく、１７～３２ｍｌ／１００ｇであることがより好ましい。また、透過型電子顕微鏡により測定される平均粒子径（メディアン粒子径）が０．２～０．３μｍであることが好ましい。また、酸化チタン顔料の含有量は、インキ１００質量％中、１０～６０質量％であることが好ましく、１０～４５質量％であることがより好ましい。複数種の酸化チタン顔料を併用してもよい。

[0041] 顔料（Ａ）は、溶剤型ラミネート用グラビアインキの濃度・着色力を好適とするのに充分な量、具体的にはインキ組成物の総量に対して１～５０質量％の割合、インキ組成物中の固形分中１０～９０質量％の割合で、含まれることが好ましい。顔料は一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。なお、本明細書において、「固形分」とは、有機溶剤および水等の液体を除いた総不揮発成分をいう。

[0042] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは必要に応じて、他の色相のインキ組成物と組み合わせて印刷に用いることができる。インキの色としては、基本色として黄、紅、藍、墨の合計５色；プロセスガマット外色として赤（橙）、草（緑）、紫、透明黄、牡丹、朱、茶、パールが挙げられる。

[0043] ＜バインダー樹脂（Ｂ）＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、バインダー樹脂（Ｂ）として、少なくとも、バインダー樹脂（Ｂ）１００質量％中、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）とを合計で８０～１００質量％含む。また、樹脂（ｂ１）と樹脂（ｂ２）との質量比は、（ｂ１）：（ｂ２）＝９５：５～４０：６０である。

必要に応じて併用可能なバインダー樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン‐マレイン酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、およびセルロース樹脂等が挙げられる。これらは一種以上

併用することができる。

[0044] ＜ポリウレタン樹脂（ｂ１）＞

ポリウレタン樹脂（ｂ１）は、ポリエーテル由来の構造単位を１～５０質量％含む。ポリエーテルとしては特に制限されず、ポリエーテルポリオールおよびポリエーテルポリアミン等が挙げられ、ポリエーテルポリオールが好ましい。ポリエーテル由来の構造単位の含有量が１質量％以上であれば、グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）との相互作用による高溶解性が発現し、５０質量％以下であれば、インキ被膜の耐ブロッキング性が良好となる。なお、ポリエーテル由来の構造単位の含有量は、より好ましくは２～４０質量％、特に好ましくは３～３０質量％である。

本明細書において、ポリエーテル由来の構造単位の含有量は、ポリウレタン樹脂（ｂ１）の固形分１００質量％に対するポリエーテル由来の構造単位の質量％を示す。

[0045] ポリウレタン樹脂（ｂ１）の重量平均分子量は１０，０００～１００，０００であることが好ましく、ガラス転移温度は－６０～４０℃であることが好ましく、動的粘弾性測定において４０℃における貯蔵弾性率は１～１００ＭＰａであることが好ましい。なお、本明細書において、ガラス転移温度は示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定され、ガラス転移が起こる温度範囲の中点を表す。

[0046] ポリウレタン樹脂（ｂ１）は、アミノ基および／または水酸基価を有することが好ましい。アミン価は１．０～２０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。水酸基価は１．０～２０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

[0047] ポリウレタン樹脂（ｂ１）は、ポリエステルポリオール由来の構造単位を含むことが好ましく、その含有量はポリウレタン樹脂（ｂ１）固形分１００質量％中、５～８０質量％であることが好ましく、更に好ましくは３０～７０質量％である。

[0048] ポリウレタン樹脂（ｂ１）は、公知の方法により適宜製造される。例えば

、ポリオールとポリイソシアネートとから得られるポリウレタン樹脂；ポリオールとポリイソシアネートとから得られる末端イソシアネートのウレタンプレポリマーと、アミン系鎖延長剤とを反応させることにより得られるポリウレタン樹脂等が好ましい。

[0049] ポリオールとしては例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油ポリオール、水素添加ひまし油ポリオール、ダイマージオール、および水添ダイマージオール等が挙げられる。中でも、ポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオールが好ましい。すなわち、ポリエーテルポリオール由来のポリエーテル構造、および／または、ポリエステルポリオール由来のポリエステル構造を含有するポリウレタン樹脂（ｂ１）が特に好ましい。

[0050] ポリウレタン樹脂（ｂ１）の製造には低分子ジオールを併用してもよい。低分子ジオールの分子量は５０～８００が好ましく、例えば、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、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３，３，５－トリメチルペンタンジオール、２、４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，１２－オクタデカンジオール、１，２－アルカンジオール、１，３－アルカンジオール、１－モノグリセライド、２－モノグリセライド、１－モノグリセリンエーテル、２－モノグリセリンエーテル、ダイマージオール、および水添ダイマージオール等が挙げられる。

[0051] ポリエーテルポリオールとしては例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、およびテトラヒドロフラン等の（共）重合体であるポリエーテルポリオールが挙げられる。中でも、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリエチレングリコールが好ましい。数平均分子量は５

００～１０，０００であることが好ましい。数平均分子量は、末端が水酸基であることから、水酸基価から計算することができ、（式１）により求められる。

（式１）ポリオールの数平均分子量＝１０００×５６．１×水酸基の価数／水酸基価

[0052] ポリエステルポリオールとしては例えば、二塩基酸とジオールとのエステル化反応により得られる縮合物等が挙げられる。二塩基酸としては、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、グルタル酸、１、４－シクロヘキシルジカルボン酸、ダイマー酸、および水添ダイマー酸等が挙げられる。ジオールとしては、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、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、３，３，５－トリメチルペンタンジオール、２、４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，１２－オクタデカンジオール、１，２－アルカンジオール、１，３－アルカンジオール、１－モノグリセライド、２－モノグリセライド、１－モノグリセリンエーテル、２－モノグリセリンエーテル、ダイマージオール、および水添ダイマージオール等が挙げられる。

ポリエステルポリオールは、一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

[0053] 上記の中でも、分岐構造を有するジオールと二塩基酸とから得られるポリエステルポリオールが好ましい。分岐構造を有するジオールは、ジオールに含まれるアルキレン基の水素原子の少なくとも一つがアルキル基によって置換されたアルキル側鎖を有するジオールである。例えば、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、

ネオペンチルグリコール、１，４－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，５－ヘキサンジオール、２－メチル－１，４－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、および２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジオール等が挙げられる。これらは、印刷適性、印刷効果、およびラミネート強度を向上させるため特に好ましい。二塩基酸としてはセバシン酸および／またはアジピン酸が特に好ましい。また、ヒドロキシ基を３個以上有するポリオールおよび／またはカルボキシ基を３個以上有する多価カルボン酸を併用することもできる。

[0054] ポリエステルポリオールの数平均分子量は、好ましくは５００～１０，０００である。数平均分子量は、上記（式１）により求められる。ポリエステルポリオールの酸価は１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましい。

[0055] ポリイソシアネートとしては公知のものを使用でき、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、および脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。

例えば、芳香族ジイソシアネートとしては、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（ＭＤＩ）、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、ｍ－テトラメチルキシリ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、およびトリレンジイソシアネート等が挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、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、およびリジンジイソシアネート等が挙げられる。

また、脂環族ジイソシアネートとしては、シクロヘキサン－１，４－ジイソシアネート、水素添加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、ジメリールジイソシアネート、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（イソシアネートメチル）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、ノルボルナンジイソシアネート、およびダイマー酸のカルボキシ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。

中でも芳香族ジイソシアネートおよび／または脂環族ジイソシアネートが好ましい。

上記例示化合物の中で好ましくは、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、およびヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等である。

これらのポリイソシアネートは３量体となってイソシアヌレート環構造となっていてもよい。これらのポリイソシアネートは、一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

[0056] アミン系鎖延長剤としては特に制限されず、分子量５００以下のアミン系鎖延長剤が好ましく、ジアミン系および３官能以上の多官能アミン系等が挙げられる。

例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジアミン、ｐ－フェニレンジアミン等のジアミン系鎖延長剤；

２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、２－ヒドロキシエチルプロピルジアミン、２－ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、２－ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、およびジ－２－ヒ

ドロキシプロピルエチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン系鎖延長剤；

ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン（ＩＢＰＡ、３，３’－ジアミノジプロピルアミン）、トリエチレンテトラミン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ブタン－１，４－ジアミン（スペルミジン）、６，６－イミノジヘキシルアミン、３，７－ジアザノナン－１，９－ジアミン、およびＮ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン等の３官能以上の多官能のアミン系鎖延長剤；等が挙げられる。

これらの鎖伸長剤は、一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。中でも好ましくは、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびイミノビスプロピルアミン等である。

[0057] また必要に応じて、過剰反応停止を目的とした重合停止剤として、一価の活性水素化合物を用いることができる。かかる化合物としては例えば、１級または２級のアミノ基を有するモノアミン化合物であれば特に制限されず、ジ－ｎ－ブチルアミン等のジアルキルアミン類、および、２－エタノールアミン等のアミノアルコール類等が挙げられる。更に、特にポリウレタン樹脂中にカルボキシ基を導入したいときには、グリシンおよびＬ－アラニン等のアミノ酸を重合停止剤として用いることができる。重合停止剤を用いるときには、重合停止剤と鎖延長剤とを一緒に使用して鎖延長反応を行ってもよく、また鎖延長剤によりある程度鎖延長反応を行った後に重合停止剤を単独添加して重合停止反応を行ってもよい。一方、重合停止剤を用いなくても分子量のコントロールは可能であるが、この場合には鎖延長剤を含む溶液中にプレポリマーを添加する方法が反応制御という点で好ましい。重合停止剤としてはアミノアルコールが好ましく、ポリウレタン樹脂（ｂ１）１００質量％に対して０．０１～２．０質量％使用することが好ましい。

[0058] ポリウレタン樹脂（ｂ１）の合成法としては、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得、このプレポリマーにアミン系鎖延長剤および必要に応じて重合停止剤を反応

させてポリウレタン樹脂を合成するプレポリマー法が好ましい。例えば、ポリオールとポリイソシアネートとを、必要に応じてイソシアネート基に不活性な溶媒を用い、更に必要に応じてウレタン化触媒を用いて、５０℃～１５０℃の温度で反応させ（ウレタン化反応）、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得、次いで、このプレポリマーにアミン系鎖延長剤および必要に応じて重合停止剤を反応させてポリウレタン樹脂を得るプレポリマー法が好ましい。

その他の合成法としては、高分子ポリオール、ポリイソシアネート、アミン系鎖延長剤、および必要に応じて重合停止剤を一段で反応させてポリウレタン樹脂を得るいわゆるワンショット法が挙げられる。

[0059] プレポリマーを製造するに当たり、ポリオールとポリイソシアネートとの量は、ポリイソシアネート中のイソシアネート基のモル数とポリオール中の水酸基の合計モル数との比であるＮＣＯ／ＯＨ比が１．１～３．０の範囲となるように決定することが好ましい。更に好ましくはＮＣＯ／ＯＨ比＝１．３～２．５である。

[0060] 反応制御の観点から、プレポリマーの合成には有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤としてはイソシアネート基に対して反応不活性な有機溶剤が好ましい。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびシクロヘキサノン等のケトン類；ジオキサンおよびテトラヒドロフラン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、および酢酸プロピル等のエステル類等が挙げられる。これらは一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

[0061] プレポリマーの合成反応には必要に応じて触媒を用いることができる。触媒としては例えば、トリエチルアミンおよびジメチルアニリン等の３級アミン系の触媒；スズおよび亜鉛等の金属系の触媒等が挙げられる。これらの触媒は通常ポリオール化合物に対して０．００１～１モル％の範囲で使用される。

[0062] 末端にイソシアネート基を有するプレポリマーとアミン系鎖延長剤である

ジアミンおよびトリアミン等とを１０～６０℃で反応させ、末端に活性水素基を含有する高分子量のポリウレタン樹脂（ｂ１）が得られる。

[0063] プレポリマー中のイソシアネート基のモル数に対するアミン系鎖延長剤のアミノ基の合計モル数の比は１．０１～２．００、好ましくは１．０３～１．０６の範囲となるように反応を行うことが好ましい。

[0064] ＜塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）＞

塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）としては特に制限されず、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂および塩化ビニル－アクリル共重合樹脂等が挙げられる。有機溶剤（Ｃ）への溶解性が向上することから、水酸基を有する塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂および水酸基を有する塩化ビニル－アクリル共重合樹脂が特に好ましい。ポリウレタン樹脂（ｂ１）のみを用いて顔料分散を行った場合と比べて、顔料分散時に水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）を併用することで、溶解安定性および分散安定性に優れた顔料分散体を得ることができる。

[0065] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキにおいて、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）との質量比である（ｂ１）：（ｂ２）は９５：５～４０：６０である。質量比がこの範囲であれば顔料分散性が向上する。質量比は好ましくは９０：１０～５０：５０、更に好ましくは９０：１０～６０：４０である。質量比がこの範囲であれば、顔料分散安定性、印刷適性、基材密着性、塗膜物性、およびラミネート強度が良好となる。

[0066] ＜塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂＞

塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂は塩化ビニルと酢酸ビニルとの共重合体を主成分とする樹脂である。その重量平均分子量は５，０００～１００，０００であることが好ましく、２０，０００～７０，０００であることが更に好ましい。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂の固形分１００質量％中、酢酸ビニルモノマー由来の構造単位の含有量は１～３０質量％、塩化ビニルモノマー由来の構造単位の含有量は７０～９５質量％であることが好ましい

。この場合、顔料分散性が向上し、有機溶剤への溶解性が向上し、基材への密着性、皮膜物性、およびラミネート強度等が良好となる。

塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂としては水酸基を含むモノマーを用いた共重合体が好ましく、水酸基価は２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。また、ガラス転移温度は５０～９０℃であることが好ましい。水酸基を含むモノマーとしては、ビニルアルコールおよびヒドロキシアルキルアクリレート等が挙げられる。

[0067] ＜塩化ビニル－アクリル共重合樹脂＞

塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は、塩化ビニルモノマーとアクリルモノマーとの共重合体を主成分とする樹脂である。塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は構造中に水酸基を含有することが好ましい。アクリルモノマーは、基材に対する接着性と有機溶剤に対する溶解性が向上するため、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを含むことが好ましい。アクリルモノマーは、ポリ塩化ビニルの主鎖にブロック配列またはランダム配列で組み込まれていてもよいし、ポリ塩化ビニルの側鎖にグラフトされていてもよい。水酸基を有する塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は、重量平均分子量が１０，０００～１００，０００であることが好ましく、３０，０００～７０，０００であることが更に好ましい。

[0068] 水酸基を有する塩化ビニル－アクリル共重合樹脂中の塩化ビニルモノマー由来の構造単位の含有量は、水酸基を有する塩化ビニル－アクリル共重合樹脂固形分１００質量％中、７０～９５質量％であることが好ましい。この場合、顔料分散性が向上し、有機溶剤への溶解性が向上し、基材への密着性、皮膜物性、およびラミネート強度等が良好となる。塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は水酸基を含むモノマーを用いた共重合体であることが好ましく、水酸基価は２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

[0069] 本明細書において、「（メタ）アクリル」はメタクリルおよびアクリルの総称、「（メタ）アクリレート」はメタクリレートおよびアクリレートの総称を意味する。

[0070] 水酸基を有するアクリルモノマーとしては例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル、および（メタ）アクリル酸８－ヒドロキシオクチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、および１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート等のグリコールモノ（メタ）アクリレート；カプロラクトン変性（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。これらは一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

中でも（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数は１～１０が好ましい。溶剤に対する溶解性を向上させるため、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、およびアクリル酸２－ヒドロキシプロピルがより好ましい。

[0071] その他のアクリルモノマーとしては（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、アルキル基の炭素数は１～１０が好ましい。例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、および（メタ）アクリル酸オクタデシル等が挙げられる。アルキル基はベンゼン環構造を有してもよい。これらは一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

[0072] アクリル酸エステルは水酸基以外の官能基を有してもよい。官能基の例と

しては、カルボキシ基、アミド結合基、アミノ基、およびアルキレンオキサイド基等が挙げられる。

[0073] アクリルモノマーの中でも好ましくは水酸基含有アルキル基を有するアクリル酸エステルであり、その炭素数は２～１０が好ましい。

[0074] 本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキ１００質量％おいて、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）（好ましくは水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２））との合計量（固形分量）は好ましくは３．０～２５．０質量％、より好ましくは４．０～１８質量％である。

[0075] ＜有機溶剤（Ｃ）＞

本発明のラミネート用グラビアインキは、液状媒体として有機溶剤（Ｃ）を含む。有機溶剤（Ｃ）としては、トルエンおよびキシレン等の芳香族系有機溶剤（いわゆるトルエン系有機溶剤）は好ましくなく、芳香族環を含まない非芳香族系有機溶剤（いわゆるノントルエン系有機溶剤）が好ましい。非芳香族系有機溶剤としては例えば、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、および酢酸イソブチル等のエステル系有機溶剤；メタノール、エタノール、１－プロパノール（ｎ‐プロパノールとも言う）、イソプロパノール、およびｎ－ブタノール等のアルコール系有機溶剤等が挙げられる。これらは一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。中でも、メチルエチルケトン（以下「ＭＥＫ」と表記する）等のケトン系有機溶剤以外の有機溶剤（具体的にはエステル系有機溶剤および／またはアルコール系有機溶剤）が更に好ましく、エステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤とからなる混合有機溶剤が最も好ましい。

[0076] エステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤とからなる混合有機溶剤を用いる場合、エステル系有機溶剤：アルコール系有機溶剤（質量比）が９５：５～４０：６０であることが好ましい。更に好ましくは９０：１０～５０：５０である。

[0077] アルコール系有機溶剤は１－プロパノールを含むことが好ましく、溶剤型

ラミネート用グラビアインキ１００質量％中、１－プロパノールが０．５～１０．０質量％含有されることが特に好ましい。

[0078] ＜グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、インキ１００質量％中、グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を０．１～１５質量％含有する。グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を上記範囲で含有し、水と併用することで、インキ中の顔料分散体の溶解安定性が向上する。また、高温高湿度での印刷において白化現象を抑制することができる。白化現象は、溶剤が乾燥・気化する際に環境中の水分を急激に吸収して結晶化あるいは析出するために起こるが、水とグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を含有することで顔料分散体の溶解力を向上させるため、白化が起こりにくいものと推察される。なお、これらの作用効果は、非限定的である。グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）の含有量は、好ましくは０．５～１０質量％であり、更に好ましくは１．０～８質量％である。

[0079] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）としては例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ‐ｎ‐プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル、メトキシエトキシエタノール、およびエチレングリコールモノアリルエーテル等のエチレングリコールエーテル類；

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジ

エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、およびジエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル等のジエチレングリコールエーテル類；

トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、およびトリエチレングリコールジメチルエーテル等のトリエチレングリコールエーテル類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、およびブトキシプロパノール等のプロピレングリコールエーテル類；

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、およびジプロピレングリコールモノブチルエーテル等のジプロピレングリコールエーテル類；

トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のトリプロピレングリコールエーテル類が挙げられる。

これらは一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることができる。

[0080] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）はエステル化されていてもよく、上記グリコールモノエーテルをアセテート化したものが好ましく使用できる。代表的なものとしては、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、およびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0081] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）としては、エチレングリコールエーテル類、ジエチレングリコールエーテル類、プロピレングリコールエーテ

ル類、およびジプロピレングリコールエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機溶剤が好ましい。

エチレングリコールエーテル類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。プロピレングリコールエーテル類としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。エチレングリコールモノアルキルエーテルおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルにおけるアルキルエーテル基の炭素数は１～４が好ましい。

エチレングリコールモノアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノプロピルエーテル、およびエチレングリコールモノ（イソ）プロピルエーテルがより好ましい。プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

エチレングリコールモノアルキルエーテルおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルはいずれか一方を単独で使用してもよいが、これらを併用することがより好ましい。

[0082] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）は、溶解度パラメーターが好ましくは９．０～１２．０、より好ましくは９．０～１１．０であるとき、顔料分散体の溶解力が最大となるため好ましい。

本明細書における溶解度パラメーター（以下、ＳＰ値と記載する場合がある）は、分子凝集エネルギーの平方根で表され、（式２）で得られる値（Ｈａｎｓｅｎの溶解度パラメーター）である。

（式２） $\delta^2=\delta_d^2+\delta_p^2+\delta_h^2$

（式２）中、δ_dは分散力による寄与、δ_pは極性相互作用による寄与、δ_hは水素結合による寄与を表す。）

単位は（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であり、２５℃における値を指す。多くの溶剤についてのＨａｎｓｅｎの溶解度パラメーターの値が調べられており、例えば、ＰｏｌｙｍｅｒＨａｎｄＢｏｏｋ　ＦｏｕｒｔｈＥｄｉｔｉｏｎＶＩＩ章およびＷｅｓｌｅｙＬ．Ａｒｃｈｅｒ著、ＩｎｄｕｓｔｒｉａｌＳｏｌｖｅｎｔｓＨａｎｄｂｏｏｋ等に記載されている。

[0083] 溶解度パラメーターは、Ｒ．Ｆ．Ｆｅｄｏｒｓ，Ｐｏｌｙｍｅｒ ＥｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇＳｃｉｅｎｃｅ，１４，ｐ１４７（１９７４）に記載の方法で計算することもできる。計算式を以下の（式３）に示す。Ｆｅｄｏｒｓの溶解度パラメーターの計算法では、凝集エネルギー密度とモル分子容の両方が置換基の種類および数に依存している。

（式３） $\delta = [\Sigma Ecoh / \Sigma V]^{1/2}$

（ここで、ΣＥｃｏｈは凝集エネルギーを、ΣＶはモル分子容を示す）

Ｆｅｄｏｒｓの溶解度パラメーターは、Ｈａｎｓｅｎの溶解度パラメーターと良く一致することが知られている。

[0084] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）の沸点は、１１０～２４０℃であることが好ましい。より好ましくは１１０～２００℃である。かかるグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）としては特に制限されず、以下の有機溶剤が挙げられる。

エチレングリコールモノメチルエーテル（ＳＰ値１１．６（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点１２４．５℃）、

ジエチレングリコールモノメチルエーテル（ＳＰ値１０．７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点１９４．０℃）、

エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル（ＳＰ値９．８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点１５１．０℃）、

エチレングリコールモノイソプロピルエーテル（ＳＰ値９．２（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点１４１．８℃）、

エチレングリコールモノブチルエーテル（ＳＰ値９．８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点１７１．２℃）、

ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ＳＰ値９．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点２３０．６℃）、

プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＳＰ値１０．４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、沸点１２１．０℃）、

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＳＰ値９．６（ｃａｌ／ｃｍ^3

）$^{1/2}$、沸点１８７．２℃）、

プロピレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル（ＳＰ値９．４（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$、沸点１４９．８℃）。

なお、重ね刷り適正（トラッピング性）の向上を促すため、ｄｕ　Ｎｏｕｙ法（リング法または輪環法とも言う）のＪＩＳ　Ｋ　２２４１に基づく測定法による表面張力が２２．０～３０．０ｍＮ／ｍであることが好ましい。更に水溶性であることが好ましい。

[0085] ＜水（Ｄ）＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、インキ１００質量％中、水を０．１～５質量％含む。水を含むことで、ポリウレタン樹脂（ｂ１）同士のウレタン結合またはウレア結合の水素結合による凝集を防ぎ、グラビアインキの増粘および固形分の析出を抑制する。また、グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）との併用でインキ自体の流動性と潤滑性が向上する。流動性と潤滑性が向上する効果は、バインダー樹脂（Ｂ）がポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）とを含むときに顕著となる。

水を０．１質量％以上含むことで、インキ粘度が安定し、流動性が良化する。また、水の量を５質量％以下とすることで、高温高湿度での印刷時に白化を抑制できる。水の含有量は好ましくは、インキ１００質量％中、０．５～４質量％である。水を添加するタイミングについて特に制限されず、顔料分散時と顔料分散後のいずれでもよい。

[0086] ＜その他の併用可能な樹脂＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは必要に応じて、他の高分子材料を含有してもよい。他の高分子材料としては例えば、塩素化ポリプロピレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、アルキッド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ロジン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、フェノール変性テルペン樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ブチラール、石油樹脂、およびこれらの変性樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は一種を単独でまたは二種以上を併用して用いることが

できる。その含有量は、溶剤型ラミネート用グラビアインキ中の樹脂固形分１００質量％中、１～２０質量％が好ましい。

[0087] ＜添加剤＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは必要に応じて、一種以上の公知の添加剤を含むことができる。公知の添加剤としては例えば、顔料誘導体、体質顔料、分散剤、湿潤剤、接着補助剤、シリカ粒子、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、トラッピング剤、ブロッキング防止剤、ワックス成分、イソシアネート系硬化剤、およびシランカップリング剤等が挙げられる。

[0088] 例えば、顔料を安定に分散させるために、分散剤を使用することができる。分散剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、および両イオン性等の界面活性剤を使用することができる。インキの保存安定性の観点から、分散剤の含有量は、インキの総量１００質量％に対して、０．１～１０．０質量％であることが好ましく、０．１～３．０質量％であることがより好ましい。

[0089] ＜溶剤型ラミネート用グラビアインキの製造＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、顔料（Ａ）、ポリウレタン樹脂（ｂ１）、および塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）（好ましくは水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２））を、有機溶剤（Ｃ）および水（Ｄ）中に溶解および／または分散することにより製造することができる。例えば、顔料、ポリウレタン樹脂（ｂ１）、塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）（好ましくは水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２））、および必要に応じて分散剤を混合し、これらを有機溶剤（Ｃ）に分散させて顔料分散体を得、得られた顔料分散体に更に、ポリウレタン樹脂（ｂ１）、グリコールエーテル系溶剤（ｃ１）、水（Ｄ）、および必要に応じて他の樹脂および／または添加剤等を配合することにより、溶剤型ラミネート用グラビアインキを製造することができる。

[0090] 顔料分散体の粒度分布は、分散機の粉砕メディアのサイズ、粉砕メディアの充填率、分散処理時間、顔料分散体の吐出速度、および顔料分散体の粘度

等を適宜調節することにより、調整することができる。分散機としては、ローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、およびサンドミル等の公知の分散機を用いることができる。

インキ中に気泡および予期されない粗大粒子等が含まれる場合は、印刷物の品質を低下させるため、濾過等により取り除くことが好ましい。濾過器は従来公知のものを使用することができる。

[0091] ＜粘度＞

上記方法で製造された溶剤型ラミネート用グラビアインキの粘度は、グラビア印刷法での高速印刷（５０～３００ｍ／分）に対応させるため、Ｂ型粘度計での２５℃における粘度が４０～５００ｃｐｓの範囲であることが好ましい。より好ましくは５０～４００ｃｐｓである。この粘度範囲は、ザーンカップ＃４での粘度が９秒～４０秒程度に相当する。なお、溶剤型ラミネート用グラビアインキの粘度は、使用される原材料の種類および／または量、例えば顔料（Ａ）、ポリウレタン樹脂（ｂ１）、塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）（好ましくは水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２））、有機溶剤（Ｃ）、および水（Ｄ）等の量を適宜選択することにより調整することができる。また、インキ中の顔料の粒度および粒度分布を調節することにより、インキの粘度を調整することもできる。

[0092] ＜印刷物＞

本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、グラビア印刷方式で印刷が可能である。本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは例えば、必要に応じてグラビア印刷に適した粘度および濃度にまで希釈溶剤を用いて希釈し、一種を単独でまたは二種以上を混合して印刷ユニットに供給することができる。基材上に、本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキを用いて印刷し、揮発成分を除去することによって印刷層を形成し、印刷物を得ることができる。

[0093] ＜基材＞

本発明の印刷物に使用できる基材としては例えば、ポリエチレンおよびポ

リプロピレン等のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレートおよびポリ乳酸等のポリエステル樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン、ＡＳ樹脂、およびＡＢＳ樹脂等のポリスチレン樹脂；ナイロン等のポリアミド樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン；セロハン；紙；アルミ；これらの複合材料等からなるフィルム状の基材が挙げられる。また、シリカ、アルミナ、およびアルミニウム等の無機化合物をポリエチレンテレフタレートおよびナイロン等のプラスチックフィルムに蒸着した蒸着基材も用いることができる。無機化合物等の蒸着処理面には、ポリビニルアルコール等のコート処理、またはコロナ処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0094] ＜積層体＞

本発明の積層体は、前記印刷物の印刷層上に、少なくとも接着剤層とフィルム層とを順に有するものである。フィルム層の材質としては、アルミニウム、ナイロン、および未延伸ポリオレフィン等が好ましい。本発明の積層体は例えば、印刷層上に、イミン系、イソシアネート系、ポリブタジエン系、およびチタン系等の各種アンカーコート剤を介して、溶融ポリエチレン樹脂とフィルムとをこの順に積層するエクストルジョンラミネート法（押し出しラミネート法とも言う）；印刷面にウレタン系等の接着剤を塗工し、その上にプラスチックフィルムを積層するドライラミネート法またはノンソルベントラミネート法；印刷面に直接溶融ポリプロピレンを圧着して積層するダイレクトラミネート法等、公知のラミネート工程により得られる。

実施例

[0095] 以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本項における「部」および「％」は、特に注釈の無い場合、「質量部」および「質量％」を表す。

[0096] （水酸基価）

水酸基価は、樹脂中の水酸基を過剰の無水酸でエステル化またはアセチル化し、残存する酸をアルカリで逆滴定して算出した樹脂１ｇ中の水酸基量を、水酸化カリウムのｍｇ数に換算した値である。ＪＩＳＫ　００７０（１９

９２年）に従って測定した。

[0097]（アミン価、酸価）

アミン価は、樹脂１ｇ中に含有されるアミノ基を中和するのに必要な塩酸の当量と同量の水酸化カリウムのｍｇ数である。酸価は、樹脂１ｇ中に含有される酸基を中和するのに必要な水酸化カリウムのｍｇ数である。

酸価は、ＪＩＳＫ００７０（１９９２年）に準じて測定した。

アミン価の測定は、ＪＩＳＫ００７０（１９９２年）に準じて以下の方法により行った。

・アミン価の測定方法

試料を０．５～２ｇ精秤する（試料量：Ｓｇ）。精秤した試料に中性エタノール（ＢＤＧ中性）３０ｍＬを加え溶解させる。得られた溶液に対して０．２ｍｏｌ／Ｌエタノール性塩酸溶液（力価：ｆ）を用いて滴定を行う。溶液の色が緑から黄に変化した点を終点とする。この時の滴定量（ＡｍＬ）を用い、次の（式４）によりアミン価を求める。

（式４）アミン価＝（Ａ×ｆ×０．２×５６．１０８）／Ｓ

[0098]（重量平均分子量）

重量平均分子量はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により求めた。昭和電工社製「ＳｈｏｄｅｘＧＰＣＳｙｓｔｅｍ－２１」を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレン換算分子量を求めた。以下に測定条件を示す。

カラム：下記の複数のカラムを直列に連結して使用。

東ソー株式会社製、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＡＷ２５００、

東ソー株式会社製、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＡＷ３０００、

東ソー株式会社製、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＡＷ４０００、

東ソー株式会社製、ＴＳＫｇｅｌ　ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＡＷＨ。

検出器：ＲＩ（示差屈折計）、

測定条件：カラム温度４０℃、

溶離液：ジメチルホルムアミド、

流速：１．０ｍＬ／分。

[0099]（合成例１－１）［ポリウレタン樹脂ＰＵ１－１］

アジピン酸と３－メチル－１，５－ペンタンジオールとから得られる数平均分子量２０００のポリエステルポリオール（以下「ＰＭＰＡ」）１７０部、数平均分子量２０００のポリプロピレングリコール（以下「ＰＰＧ」）２０部、数平均分子量１０００のＰＰＧ１０部、イソホロンジイソシアネート（以下「ＩＰＤＩ」）５３．７部、および酢酸エチル６３．４部を窒素気流下に８０℃で４時間反応させて、末端イソシアネートプレポリマー溶液を得た。次いでイソホロンジアミン（以下「ＩＰＤＡ」）２３．９部、イミノビスプロピルアミン（以下「ＩＢＰＡ」）２．０部、２－エタノールアミン（以下「２ＥｔＡｍ」）１．０部、酢酸エチル／イソプロパノール（以下「ＩＰＡ」）＝７０／３０の混合溶剤５９１．３部を混合した溶液に、得られた末端イソシアネートプレポリマー溶液を４０℃で徐々に添加し、次に８０℃で１時間反応させた。このようにして、固形分３０％、アミン価１１．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価３．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量３８０００のポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－１を得た。

主な合成条件と得られたポリウレタン樹脂溶液の性状を表１－１に示す。

[0100]（合成例１－２）［ポリウレタン樹脂ＰＵ１－２］

表１－１に示す原料を用いた以外は合成例１－１と同様の方法により、ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－２を得た。なお、表１－１中において、ＰＰＡ、ＰＥＧ、ＴＤＩはそれぞれ、以下の化合物を示す。

ＰＰＡ：アジピン酸と１，２－プロパンジオール（プロピレングリコール）の縮合物であるポリエステルポリオール、

ＰＥＧ：ポリエチレングリコール、

ＴＤＩ：トリレンジイソシアネート（メチル－１，３－フェニレンジイソシアネート）。

[0101]（合成例１－３）［ポリウレタン樹脂ＰＵ１－３］

攪拌機、温度計、環流冷却器、および窒素ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、ネオペンチルグリコールアジペートジオール８０部（水酸基価：５６．６ｍｇＫＯＨ／ｇ）、ポリエチレングリコール２０部（水酸基価：２７８ｍｇＫＯＨ／ｇ）、およびイソホロンジイソシアネート２９．６８部を仕込み、窒素気流下に９０℃で１０時間反応させ、イソシアネート基含有率２．８４質量％のウレタンプレポリマーを製造した。これに酢酸エチル６９．８部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン７．９７部、ジ－ｎ－ブチルアミン０．１１部、酢酸エチル１３９．１部、およびイソプロピルアルコール１１２．５部からなる混合物に、上記ウレタンプレポリマー溶液を添加し、４５℃で５時間攪拌反応させて、ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－３を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－３は、樹脂固形分濃度３０．４％、樹脂固形分のアミン価９．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、樹脂固形分の重量平均分子量４４，０００であった。ポリエーテル由来の構造単位の含有量は１４．５％であった。

[0102] （比較合成例１－１、１－２）［ポリウレタン樹脂ＰＵ１－４、ＰＵ１－５］

表１－１に示す原料を用いた以外は合成例１－１と同様の方法により、ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－４およびＰＵ１－５を得た。

[0103] （比較合成例１－３）［ポリウレタン樹脂ＰＵ１－６］

攪拌機、温度計、環流冷却器、および窒素ガス導入管を備えた４つ口フラスコに、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとの混合物（モル比＝１／１）とアジピン酸との縮合物からなる数平均分子量１，８００のポリエステルジオール６０５．９部およびイソホロンジイソシアネート９４部を仕込み、窒素気流下に９０℃で１０時間反応させた。これに酢酸エチル３００部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン１８．１部、酢酸エチル８７３部、およびＩＰＡ５０３部からなる混合物に、上記ウレタンプレポリマー溶液を添加し、４５℃で８時間攪拌反応させて、ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－６を得た。得られたポリウレタン

樹脂溶液は、樹脂固形分濃度３０％、アミン価５．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量４９，０００であった。ポリエーテル由来の構造単位の含有量は０．０％であった。

[0104] （合成例２－１）［ポリウレタン樹脂ＰＵ２－１］

アジピン酸とネオペンチルグリコールとから得られる数平均分子量２０００のポリエステルポリオール（以下「ＮＰＧ／ＡＡ」）１７０部、数平均分子量１０００のポリエチレングリコール（以下「ＰＥＧ」）３０部、イソホロンジイソシアネート（以下「ＩＰＤＩ」）５８．８部、および酢酸エチル６４．７部を窒素気流下に８０℃で４時間反応させて、末端イソシアネートプレポリマー溶液を得た。次いで、イソホロンジアミン（以下「ＩＰＤＡ」）２５．８部、イミノビスプロピルアミン（以下「ＩＢＰＡ」）２．０部、２－エタノールアミン（以下「２ＥｔＡｍ」）１．５部、および酢酸エチル／イソプロパノール（以下「ＩＰＡ」）＝７０／３０の混合溶剤６０７．４部を混合撹拌した溶液に、得られた末端イソシアネートプレポリマー溶液を４０℃で徐々に添加し、次に８０℃で１時間反応させた。このようにして、固形分３０％、アミン価１１．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、水酸基価４．８ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量４００００のポリウレタン樹脂溶液ＰＵ２－１を得た。

主な合成条件と得られたポリウレタン樹脂溶液の性状を表１－２に示す。

[0105] （合成例２－２および参考合成例２－３）［ポリウレタン樹脂ＰＵ２－２およびＰＵ２－３］

表１－２に示す原料を用いた以外は合成例２－１と同様の方法により、ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ２－２およびＰＵ２－３を得た。なお、表１－２中において、ＰＭＰＡ、ＰＰＧ、ＴＤＩはそれぞれ、以下の化合物を示す。

ＰＭＰＡ：３－メチル－１，５－ペンタンジオールとアジピン酸との縮合物であるポリエステルポリオール、

ＰＰＧ：ポリプロピレングリコール、

ＴＤＩ：トリレンジイソシアネート（メチル－１，３－フェニレンジイソシ

アネート）。

[0106]（合成例３－１）［塩化ビニル－アクリル共重合樹脂ＰＶＡｃ１］

１．０Ｌオートクレーブ内に、ペルオキソ二硫酸カリウム（$K_2S_2O_8$）１．０ｇをイオン交換水５００ｇに溶解させた溶液を入れ、脱気した。６０℃に昇温後、塩化ビニル３５７ｇ、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル６３ｇ、およびジ－２－エチルヘキシルスルホこはく酸ナトリウム（製品名：エーロゾルＯＴ）５．０ｇからなる混合物４２５ｇを添加し、６０℃、６．５気圧で反応させた。重合反応はオートクレーブの圧力が２．５気圧になるまで行った。生成されたエマルジョンを塩化ナトリウムを用いて析出させ、ろ過、洗浄および乾燥を行って、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂を得た。更にこの塩化ビニル－アクリル共重合樹脂を酢酸エチルに溶解させ、固形分３０％のワニス（ＰＶＡｃ１）を得た。得られた樹脂は、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル単位の含有率１４．０％、重量平均分子量５００００、ガラス転移温度７０℃であった。

[0107]（グリコールエーテル系溶剤）

表２に、実施例および比較例で用いたグリコールエーテル系溶剤のリストを示す。表２中、沸点はカタログ値を記載し、ＳＰ値はＰｏｌｙｍｅｒ ＨａｎｄＢｏｏｋ（ＦｏｕｒｔｈＥｄｉｔｉｏｎ）に記載されているＨａｎｓｅｎの溶解度パラメーター値を記載した。

[0108]（実施例１－１）［溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１の作成］

ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ１－１（固形分３０％）を４０部、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂溶液（日信化学工業社製、ソルバインＴＡＯ、塩化ビニル：酢酸ビニル：ビニルアルコール（質量比）＝９１：２：７、固形分３０％の酢酸エチル溶液）を５．０部、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１（アゾレーキ赤顔料）を１０部、ｎ－プロピルアセテート／ＩＰＡ＝７０／３０の溶液を３７部混合し、アイガーミルで３０分間分散した。その後ディスパーで撹拌しながら、エチレングリコールモノメチルエーテルを５．０部、水を３．０部添加混合して、溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１

を得た。配合組成を表３－１に示す。

[0109] （実施例１－２～１－２２）［溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－２～Ｓ１－２２の作成］

表３－１および表３－２に示す原料を用いた以外は実施例１－１と同様の方法により、溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－２～Ｓ１－２２を得た。

表３－１および表３－２中の顔料のうち、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３はフタロシアニン藍顔料、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７はカーボンブラック顔料である。

[0110] （比較例１－１～１－１３）［溶剤型ラミネート用グラビアインキＴ１－１～Ｔ１－１３の作成］

表４に示す原料を用いた以外は実施例１－１と同様の方法により、溶剤型ラミネート用グラビアインキＴ１－１～Ｔ１－１３を得た。

[0111] （実施例１－２３）［印刷物と積層体の製造］

上記実施例で得られた溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１（藍インキ）を、混合溶剤（メチルエチルケトン「ＭＥＫ」：ｎ－プロピルアセテート「ＮＰＡＣ」：イソプロパノール「ＩＰＡ」（質量比）＝４０：４０：２０）を用いて、粘度が１６秒（２５℃、ザーンカップＮｏ．３）となるように希釈した。ヘリオ１７５線グラデーション版（版式コンプレスト、１００％～３％のグラデーション柄）を用い、得られた希釈インキを、厚さ１２μｍのコロナ放電処理ポリエステル（ＰＥＴ）フィルム（東洋紡社製、Ｅ－５１００）のコロナ放電処理面に印刷速度１５０ｍ／分で印刷し、印刷物Ｇ１－１を得た。なお、温度３２℃、湿度８０％の高温高湿度下にて印刷距離４０００ｍ印刷した。印刷終了後６０分間空転して、版かぶり性を評価した。

[0112] 得られた印刷物Ｇ１－１に対して、ポリエーテルウレタン系ラミネート接着剤（東洋モートン社製、ＴＭ３２０／ＣＡＴ１３Ｂ）を固形分２５％の酢酸エチル溶液としたものを乾燥塗布量が１．５ｇ／ｍ^{2}となるように塗工し、

乾燥した。これに対して、ドライラミネート加工により、アルミ蒸着未延伸ポリプロピレン（ＶＭＣＰ２２０３、膜厚２５μｍ、東レフィルム加工社製）を貼り合わせて、積層体（ラミネート物）を得た。

得られた溶剤型ラミネート用グラビアインキ、印刷物、および積層体について後記の評価を行った。評価結果を表５－１に示す。なお、積層体の評価は、積層体を５０℃で４８時間保持した後に、行った。

[0113]（実施例１－２４～１－４４）

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－２～Ｓ１－２２を用いた以外は実施例１－２３と同様の方法により、印刷物Ｇ１－２～Ｇ１－２２および積層体（ラミネート物）を得、評価した。評価結果を表５－１に示す。

[0114]（比較例１－１４～１－２６）

溶剤型ラミネート用グラビアインキＴ１－１～Ｔ１－１３を用いた以外は実施例１－２３と同様の方法により、印刷物Ｈ１－１～Ｈ１－１３および積層体（ラミネート物）を得、評価した。評価結果を表５－２に示す。

[0115]（実施例２－１）［溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２－１の作成］

ポリウレタン樹脂溶液ＰＵ２－１（固形分３０％）を３０部、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂溶液（日信化学工業社製、ソルバインＴＡＯ、塩化ビニル：酢酸ビニル：ビニルアルコール（質量比）＝９１：２：７、固形分３０％の酢酸エチル溶液）を５．０部、酸化チタン（テイカ社製、ＪＲ－８０６、ルチル型結晶構造、シリカおよびアルミナによる表面処理、平均粒子径０．２７μｍ、吸油量２１（ｍｌ／１００ｇ））を３０部、およびｎ－プロピルアセテート／ＩＰＡ（質量比）＝７０／３０の混合溶液を２９部混合し、アイガーミルで２０分間分散した。その後ディスパーで撹拌しながら、エチレングリコールモノメチルエーテルを３．０部、水を３．０部添加混合して、溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２－１を得た。配合組成を表６－１に示す。

[0116]（実施例２－２～２－１０、参考例２－１１、実施例２－１２～２－２２）

［溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２－２～Ｓ２－２２の作成］

表６－１および表６－２に示す原料を用いた以外は実施例２－１と同様の方法により、溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２－２～Ｓ２－２２を得た。なお、表６－１および表６－２中、ＣＲ－５７、ＣＲ－８５、およびＪＡ－３はそれぞれ以下の酸化チタンを示す。

・ＣＲ－５７：石原産業社製、酸化チタン、ルチル型結晶構造、アルミナ、ジルコニアおよび有機物による表面処理、平均粒子径０．２５μｍ、吸油量１７（ｍｌ／１００ｇ）、

・ＣＲ－８５：石原産業社製、酸化チタン、ルチル型結晶構造、シリカおよびアルミナによる表面処理、平均粒子径０．２５μｍ、吸油量３０（ｍｌ／１００ｇ）、

・ＪＡ－３：テイカ社製、酸化チタン、アナターゼ型結晶構造、表面処理なし、平均粒子径０．１８μｍ、吸油量２３（ｍｌ／１００ｇ）。

[0117] （比較例２－１～２－９）［溶剤型ラミネート用グラビアインキＴ２－１～Ｔ２－９の作成］

表７に示す原料を用いた以外は実施例２－１と同様の方法により、溶剤型ラミネート用グラビアインキＴ２－１～Ｔ２－９を得た。

[0118] （実施例２－２３～２－３２、参考例２－３３、実施例２－３４～２－４４）［印刷物と積層体の製造］

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２－１～Ｓ２－２２を用いた以外は実施例１－２３と同様の方法により、印刷物Ｇ２－２～Ｇ２－２２および積層体（ラミネート物）を得、評価した。評価結果を表８－１に示す。

[0119] （比較例２－１０～２－１８）

溶剤型ラミネート用グラビアインキＴ２－１～Ｔ２－９を用いた以外は実施例１－２３と同様の方法により、印刷物Ｈ２－１～Ｈ２－９および積層体（ラミネート物）を得、評価した。評価結果を表８－２に示す。

[0120] （評価項目および評価方法）

＜インキ安定性１＞

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１～Ｓ１－２２（実施例）、Ｔ

１－１～Ｔ１－１３（比較例）について、インキ安定性１の評価を行った。インキを５０℃で１０日間保存した。保存前と保存後に粘度を測定し、保存前に対する保存後の粘度変化を評価した。なお、粘度の測定は、２５℃でザーンカップＮｏ．４からの流出秒数にて行った。

５・・・・・粘度変化が２秒未満、

４・・・・・粘度差が２秒以上５秒未満、

３・・・・・粘度差が５秒以上１０秒未満、

２・・・・・粘度差が１０秒以上１５秒未満、

１・・・・・粘度差が１５秒以上。

なお、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0121] ＜インキ安定性２＞

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２－１～Ｓ２－２２（実施例、参考例）、Ｔ２－１～Ｔ２－９（比較例）について、インキ安定性２の評価を行った。インキを４０℃で１４日間保存した。保存前と保存後に粘度を測定し、保存前に対する保存後の粘度変化を評価した。なお、粘度の測定は、２５℃でザーンカップＮｏ．４からの流出秒数にて行った。

５・・・・・粘度変化が３秒未満、

４・・・・・粘度差が３秒以上６秒未満、

３・・・・・粘度差が６秒以上１０秒未満、

２・・・・・粘度差が１０秒以上１５秒未満、

１・・・・・粘度差が１５秒以上

なお、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0122] ＜白化（色変化）＞

印刷物Ｇ１－１～Ｇ１－２２、Ｇ２－１～Ｇ２－２２（実施例）、およびＨ１－１～Ｈ１－１３、Ｈ２－１～Ｈ２－９（比較例）について、白化（色変化）の評価を行った。これら印刷物の白化（色変化）状態は、印刷物を４０℃－湿度９０％のオーブンで７日間保存した後、印刷面の状態を観察することで評価した。なお、「白化」とは、印刷面の外観に艶がなくなり白濁す

る（ぼやける）色変化をいう。

５・・・・・色変化（白化）無し、

４・・・・・印刷面に色変化部分（白化部分）が５％未満、

３・・・・・印刷面に色変化部分（白化部分）が５％以上２０％未満、

２・・・・・印刷面に色変化部分（白化部分）が２０％以上５０％未満、

１・・・・・全面白化。

なお、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0123] ＜皮張り性＞

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１～Ｓ１－２２、Ｓ２－１～Ｓ２－２２（実施例、参考例）、Ｔ１－１～Ｔ１－１３、Ｔ２－１～Ｔ２－９（比較例）について、皮張り性の評価を行った。インキ５００部を、混合溶剤（メチルエチルケトン「ＭＥＫ」：ｎ－プロピルアセテート「ＮＰＡＣ」：イソプロパノール「ＩＰＡ」（質量比）＝４０：４０：２０）を用いて、粘度が１６秒（２５℃、ザーンカップＮｏ．３）となるように希釈した。これを容器に入れ、容器の上面を開いた状態で４０℃のオーブンに３０分間保存した後、皮張り状態を評価した。

５・・・・インキ表面に皮張りが見られない、

４・・・・インキ表面の５％未満に皮張りが見られる、

３・・・・インキ表面の５％以上２０％未満に皮張りが見られる、

２・・・・インキ表面の２０％以上５０％未満に皮張りが見られる、

１・・・・全面に皮張りが見られる。

なお、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0124] ＜ドクターブレード摩耗性＞

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１～Ｓ１－２２、Ｓ２－１～Ｓ２－２２（実施例、参考例）、Ｔ１－１～Ｔ１－１３、Ｔ２－１～Ｔ２－９（比較例）について、ドクターブレード摩耗性の評価を行った。インキを、混合溶剤（メチルエチルケトン「ＭＥＫ」：ｎ－プロピルアセテート「ＮＰＡＣ」：イソプロパノール「ＩＰＡ」（質量比）＝４０：４０：２０）を用

いて、粘度が１６秒（２５℃、ザーンカップＮｏ．３）となるように希釈した。版を印刷しない状態で、印刷速度２００ｍ／分、ドクターブレード圧３．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}にて１８０分間空転させた。その後、キーエンス製マイクロスコープＶＨを用いて、ドクターブレードの刃先長さを測定し、未使用ドクターブレードの刃先長さとの差をドクターブレード摩耗量（μｍ）として求めた。なお、ドクターブレードとしては、刃先厚み６５μｍの商品名「ニュードクターハイブレード」（富士商興（株）製）を用いた。

６・・・・摩耗量が３０μｍ未満である、

５・・・・摩耗量が３０μｍ以上５０μｍ未満である、

４・・・・摩耗量が５０μｍ以上８０μｍ未満である、

３・・・・摩耗量が８０μｍ以上１２０μｍ未満である、

２・・・・摩耗量が１２０μｍ以上１５０μｍ未満である、

１・・・・摩耗量が１５０μｍ以上である。

なお、６、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0125] ＜版かぶり性＞

溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１－１～Ｓ１－２２、Ｓ２－１～Ｓ２－２２（実施例、参考例）、Ｔ１－１～Ｔ１－１３、Ｔ２－１～Ｔ２－９（比較例）について、版かぶり性の評価を行った。なお、空転６０分後の版上の着色面積で評価を行った。

６・・・・版かぶりが見られない、

５・・・・版かぶり面積が０％超５％未満である、

４・・・・版かぶり面積が５％以上１０％未満である、

３・・・・版かぶり面積が１０％以上３０％未満である、

２・・・・版かぶり面積が３０％以上５０％未満である、

１・・・・版かぶり面積が５０％以上である。

なお、６、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0126] ＜ラミネート強度＞

得られた印刷物Ｇ１－１～Ｇ１－２２、Ｇ２－１～Ｇ２－２２（実施例、

参考例）、Ｈ１－１～Ｈ１－１３、Ｈ２－１～Ｈ２－９（比較例）のドライラミネート物について、ラミネート強度の評価を行った。印刷部を巾１５ｍｍで裁断し、インキ面と基材面とを互いに剥離させた。このときの剥離強度（ラミネート強度）をインテスコ製２０１万能引張り試験機を用いて測定した。なお、実用レベルは０．７Ｎ／１５ｍｍ以上である。

５・・・・ラミネート強度が１．０Ｎ／１５ｍｍ以上である、

４・・・・ラミネート強度が０．７Ｎ／１５ｍｍ以上１．０Ｎ／１５ｍｍ未満である、

３・・・・ラミネート強度が０．５Ｎ／１５ｍｍ以上０．７Ｎ／１５ｍｍ未満である、

２・・・・ラミネート強度が０．３Ｎ／１５ｍｍ以上０．５Ｎ／１５ｍｍ未満である、

１・・・・ラミネート強度が０．３Ｎ／１５ｍｍ未満である。

なお、５、４は実用上問題がない範囲である。

[0127]

[表1-1]

種類	材料	分子量	合成例1-1	合成例1-2	比較合成例1-1	比較合成例1-2
			PU1-1	PU1-2	PU1-4	PU1-5
ポリオール	PMPA	2000	170			200
		1000				
	PPA	2000		100		
	PEG	2000		10		
	PPG	2000	20	90	200	
		1000	10			
溶剤	酢酸エチル		63.4	60.9	61.1	61.1
イソシアネート	TDI	174.2	0.0	19.2	0.0	0.0
	IPDI	222.29	53.7	24.5	44.5	44.5
アミン	IPDA	170.3	23.9	20.9	17.7	18.1
	IBPA	60.1	2.0	0.0	0.0	0.0
	2EtAm	61.08	1.0	1.0	1.0	1.0
溶剤	酢酸エチル/IPA		591.3	558.7	553.0	553.8
ポリエーテル由来の構造単位%			11	38	76	0
ポリエステル由来の構造単位%			61	38	0	76
固形分合計			280.6	265.5	263.2	263.5
組成比	NCO／OH		2.3	2.2	2.0	2.0
	NH／残NCO		1.04	1.04	1.05	1.06
性状	固形分%		30	30	30	30
	水酸基価(mgKOH/g)		3.3	3.5	3.5	3.5
	アミン価(mgKOH/g)		11.1	9.0	7.5	4.1
	重量平均分子量		38000	38000	33000	30000

[0128]

[表1-2]

種類	材料	分子量	合成例2-1 PU2-1	合成例2-2 PU2-2	参考合成例2-3 PU2-3
ポリオール	NPG/AA	2000	170		200
		1000			
	PMPA	2000		120	
	PEG	1000	30		
	PPG	2000		40	
		1000		40	
溶剤	酢酸エチル		64.7	64.7	60.6
イソシアネート	TDI	174.2	0.0	0.0	7.0
	IPDI	222.29	58.8	58.7	35.6
アミン	IPDA	170.3	25.8	25.3	15.6
	IBPA	60.1	2.0	0.0	0.0
	2EtAm	61.08	1.5	1.0	3.5
溶剤	酢酸エチル/IPA		607.4	600.3	549.8
ポリエーテル由来の構造単位%			10	28	0
ポリエステル由来の構造単位%			59	42	76
固形分合計			288.1	285.0	261.6
組成比	NCO／OH		2.3	2.2	2.0
	NH／残NCO		1.04	1.04	1.06
性状	固形分%		30	30	30
	水酸基価(mgKOH/g)		4.8	3.2	12.3
	アミン価(mgKOH/g)		11.1	9.0	4.1
	重量平均分子量		40000	38000	35000

[0129]

[表2]

グリコールエーテル系溶剤(c1)	SP値(cal/cm^3)$^{1/2}$	沸点(℃)	表面張力(mN/m)
エチレングリコールモノメチルエーテル	11.6	124	26.6
プロピレングリコールモノメチルエーテル	10.4	121	23.5
エチレングリコールモノイソプロピルエーテル	9.2	142	22.9
プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル	9.4	150	22.8
ジエチレングリコールモノイソプチルエーテル	8.7	220	24.6
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	10.5	249	31.9

※いずれも日本乳化剤株式会社製

[0130]

[表3-1]



インキ			実施例										
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
			S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5	S1-6	S1-7	S1-8	S1-9	S1-10	S1-11
配合組成	バインダー樹脂(B)溶液	ポリウレタン樹脂(b1)	PUI-1	40	40	40	40	40	40	40	40	40		40
			PUI-2										40	
			PUI-3											
		塩化ビニル共重合樹脂(b2)	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 ソルバインTAO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
			塩化ビニル-アクリル共重合樹脂 PVAc1											
	顔料(A)		C.I.ピグメントブルー15:3											
			C.I.ピグメントブラック7											
			C.I.ピグメントレッド57:1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	有機溶剤(C)		n-プロピルアセテート/IPA =70/30	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	41.8	32.0	30.0	37.0	39.8
			1-プロパノール											
		グリコールエーテル系有機溶剤(c1)	エチレングリコールモノメチルエーテル	5										
			プロピレングリコールモノメチルエーテル		5					0.2	10	12	5	5
			エチレングリコールモノイソプロピルエーテル			5								
			プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル				5							
			ジエチレングリコールモノイソプチルエーテル					5						
			トリエチレングリコールモノメチルエーテル						5					
		水(D)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0.2
		合計(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組成(固形分比)		(b1)／((b1)+(b2)) %		88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9
		(b2)／((b1)+(b2)) %		11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1

[0131] [表3-2]



インキ			実施例											
			1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22
			S1-12	S1-13	S1-14	S1-15	S1-16	S1-17	S1-18	S1-19	S1-20	S1-21	S1-22
配合組成	バインダー樹脂(B)溶液	ポリウレタン樹脂(b1)	PU1-1	40	40	42	30	20	40	40	40	40		
			PU1-2											
			PU1-3									40	40	40
		塩化ビニル共重合樹脂(b2)	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂ソルバインTAO	5	5	3	15	25	2.5	5	5	5	5	5
			塩化ビニル-アクリル共重合樹脂PVAc1						2.5					
	顔料(A)		C.I.ピグメントブルー15:3									10		
			C.I.ピグメントブラック7								10			
			C.I.ピグメントレッド57:1	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10
	有機溶剤(C)		n-プロピルアセテート/IPA=70/30	39.0	35.5	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	32.0
			1-プロパノール											5
		グリコールエーテル系有機溶剤(c1)	エチレングリコールモノメチルエーテル											
			プロピレングリコールモノメチルエーテル	5	5	5	5	5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5
			エチレングリコールモノイソプロピルエーテル						2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
			プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル											
			ジエチレングリコールモノイソプチルエーテル											
			トリエチレングリコールモノメチルエーテル											
	水(D)			1	4.5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	合計(%)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組成(固形分比)			(b1)／((b1)+(b2)) %	88.9	88.9	93.3	66.7	44.4	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9
			(b2)／((b1)+(b2)) %	11.1	11.1	6.7	33.3	55.6	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1

[0132] [表4]

インキ				比較例												
				1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
				T1-1	T1-2	T1-3	T1-4	T1-5	T1-6	T1-7	T1-8	T1-9	T1-10	T1-11	T1-12	T1-13
配合組成	バインダー樹脂(B)溶液	ポリウレタン樹脂(b1)	PU1-1	45	44	15	40	40	40	40	40				45	45
			PU1-4									40				
		ポリウレタン樹脂	PU1-5										40			
			PU1-6											40		
		塩化ビニル共重合樹脂(b2)	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂ソルバインTAO	0	1	30	5	5	5	5	5	5	5	5		
	顔料(A)		C.I.ピグメントブルー15:3													10
			C.I.ピグメントブラック7												10	
			C.I.ピグメントレッド57:1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	有機溶剤(C)		n-プロピルアセテート/IPA=70/30	37	37	37	40	42	45	17	30	37	37	37	37	37
		グリコールエーテル系有機溶剤(c1)	エチレングリコールモノメチルエーテル	5	5	5	5	0	0	25	5	5	5	5	5	5
	水(D)			3	3	3	0	3	0	3	10	3	3	3	3	3
	合計(%)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組成(固形分比)	(b1)／(b1)＋(b2) %			100.0	97.8	33.3	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	100.0	100.0
	(b2)／(b1)＋(b2) %			0.0	2.2	66.7	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	0.0	0.0

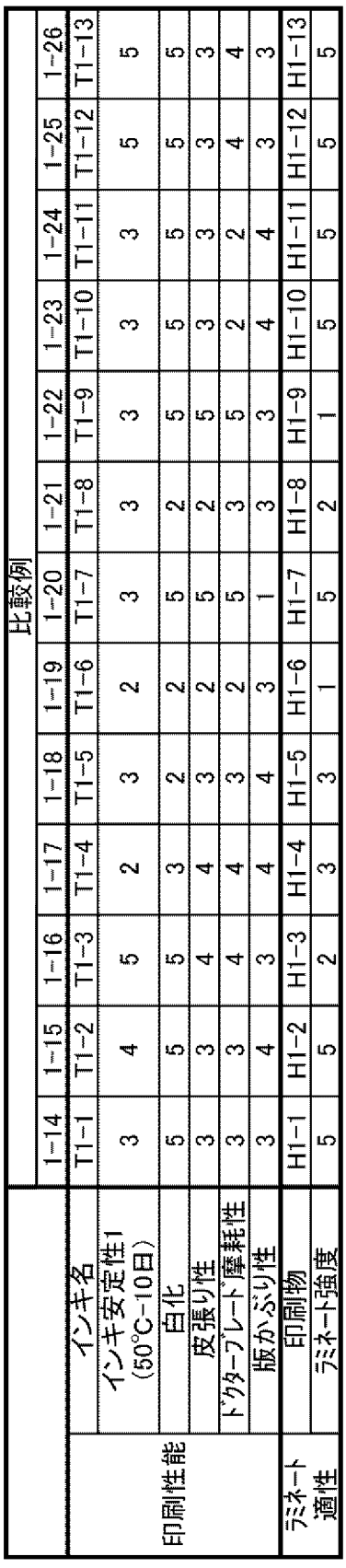
[0133] [表5-1]

		実施例												
		1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30	1-31	1-32	1-33		
	インキ名	S1-1	S1-2	S1-3	S1-4	S1-5	S1-6	S1-7	S1-8	S1-9	S1-10	S1-11		
印刷性能	インキ安定性1 (50℃-10日)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4		
	白化	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	皮張り性	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5		
	ドクタープレード摩耗性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	版かぶり性	5	5	5	5	4	4	5	5	4	5	5		
ラミネート適性	印刷物	G1-1	G1-2	G1-3	G1-4	G1-5	G1-6	G1-7	G1-8	G1-9	G1-10	G1-11		
	ラミネート強度	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		

		実施例												
		1-34	1-35	1-36	1-37	1-38	1-39	1-40	1-41	1-42	1-43	1-44		
	インキ名	S1-12	S1-13	S1-14	S1-15	S1-16	S1-17	S1-18	S1-19	S1-20	S1-21	S1-22		
印刷性能	インキ安定性1 (50℃-10日)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	白化	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	皮張り性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	ドクタープレード摩耗性	5	5	4	5	5	6	6	6	6	6	6		
	版かぶり性	5	4	5	5	5	5	5	5	6	5	6		
ラミネート適性	印刷物	G1-12	G1-13	G1-14	G1-15	G1-16	G1-17	G1-18	G1-19	G1-20	G1-21	G1-22		
	ラミネート強度	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	5		

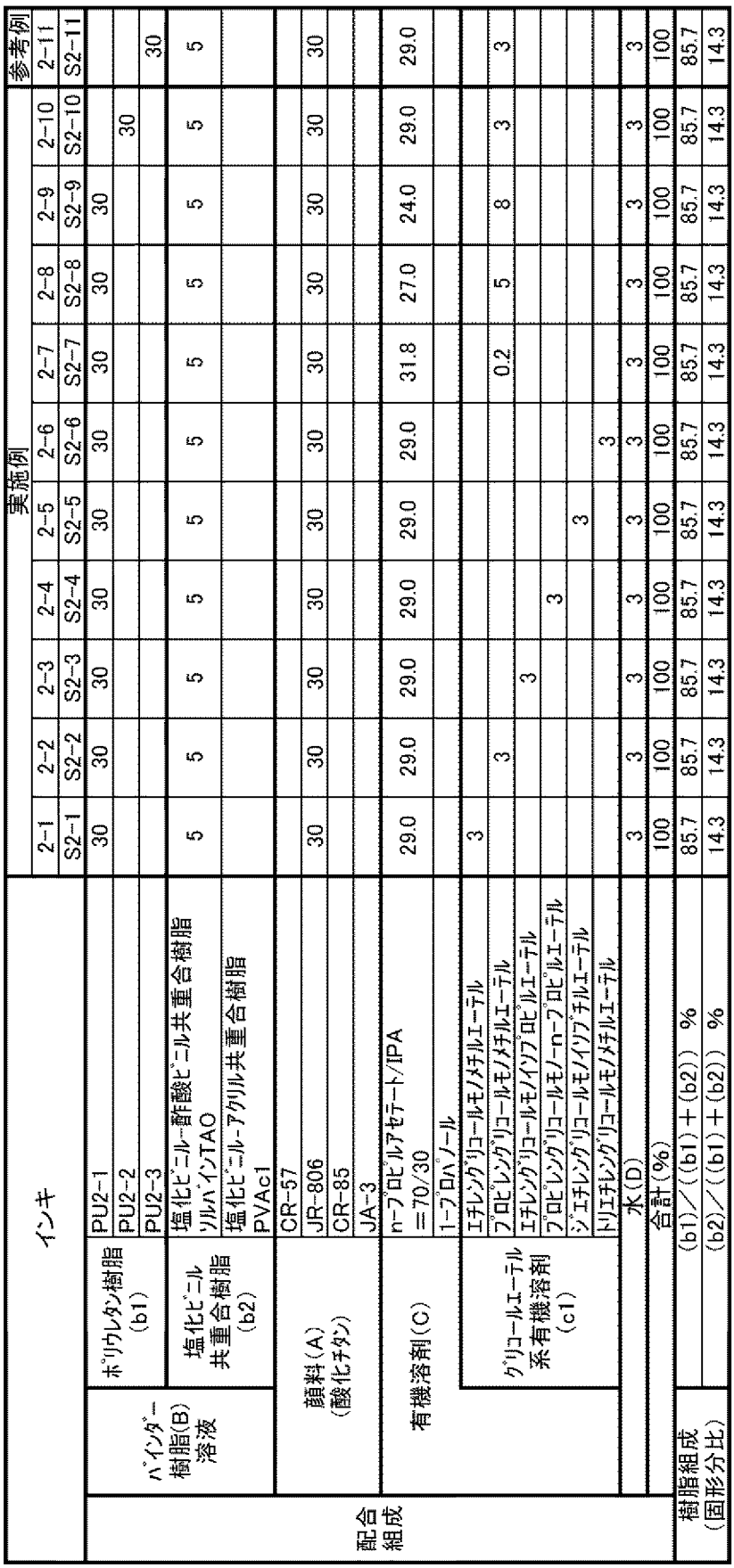
[0134]

[表5-2]



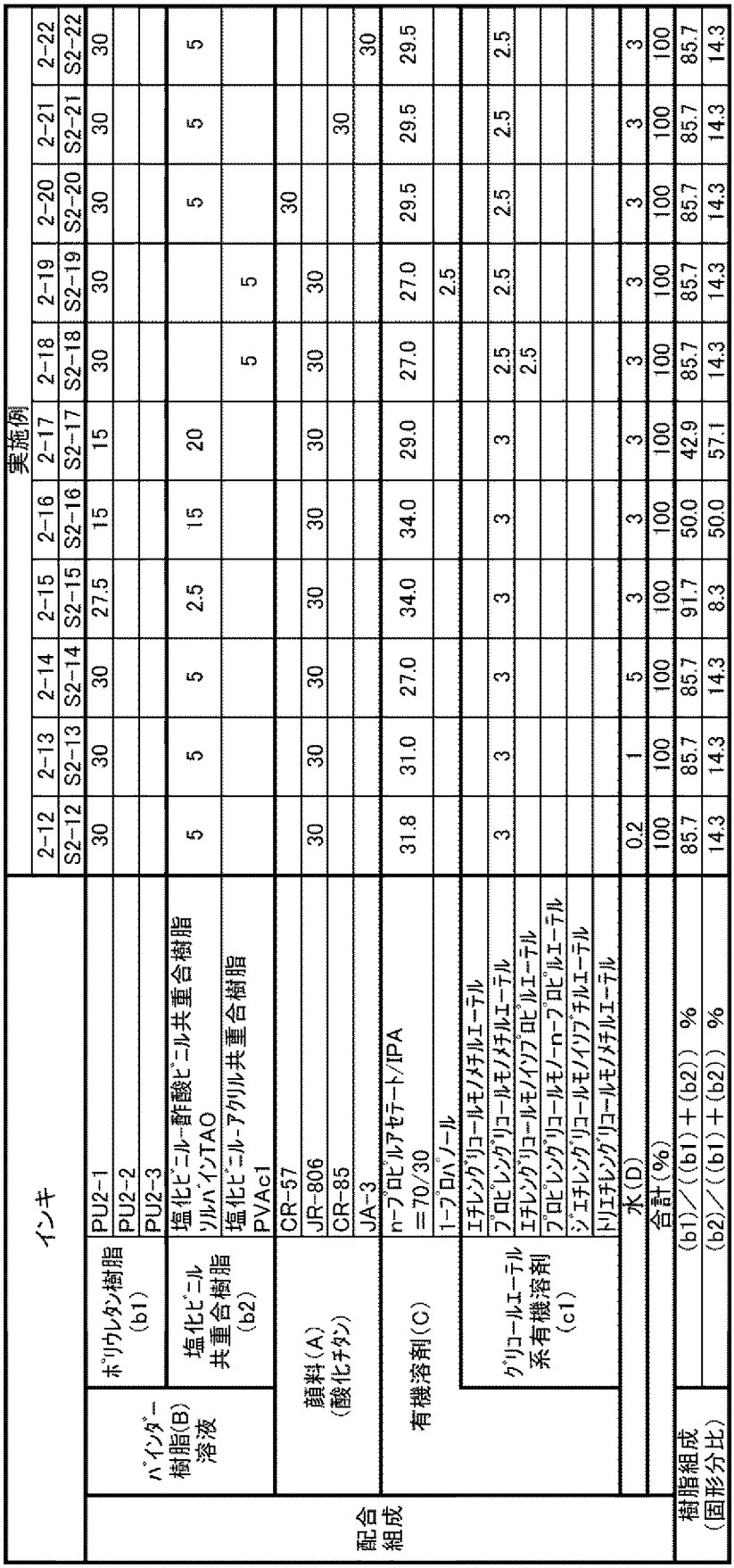
		比較例													
		1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26
印刷性能	インキ名	T1-1	T1-2	T1-3	T1-4	T1-5	T1-6	T1-7	T1-8	T1-9	T1-10	T1-11	T1-12	T1-13
	インキ安定性1（50°C-10日）	3	4	5	2	3	2	3	3	3	3	3	5	5
	白化	5	5	5	3	2	2	5	2	5	5	5	5	5
	皮張り性	3	3	4	4	3	2	5	2	5	3	3	3	3
	ドクタープレード摩耗性	3	3	4	4	3	2	5	3	5	2	2	4	4
	版かぶり性	3	4	3	4	4	3	1	3	3	4	4	3	3
ラミネート適性	印刷物	H1-1	H1-2	H1-3	H1-4	H1-5	H1-6	H1-7	H1-8	H1-9	H1-10	H1-11	H1-12	H1-13
	ラミネート強度	5	5	2	3	3	1	5	2	1	5	5	5	5

[0135] [表6-1]



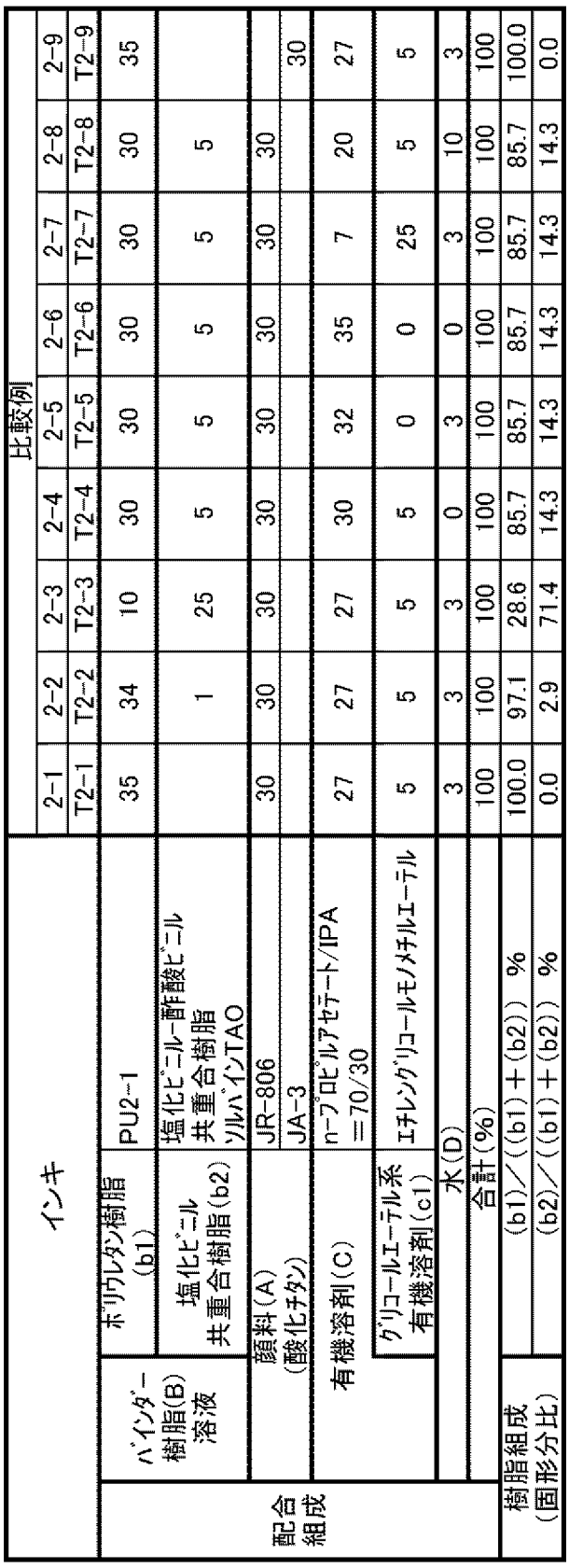
インキ			実施例										参考例
			2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-11
			S2-1	S2-2	S2-3	S2-4	S2-5	S2-6	S2-7	S2-8	S2-9	S2-10	S2-11
配合組成	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ樹脂(B)溶液	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝ樹脂(b1)	PU2-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
			PU2-2										30	
			PU2-3											30
		塩化ﾋﾞﾆﾙ共重合樹脂(b2)	塩化ﾋﾞﾆﾙ-酢酸ﾋﾞﾆﾙ共重合樹脂 ｿﾙﾊﾞｲﾝTAO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
			塩化ﾋﾞﾆﾙ-ｱｸﾘﾙ共重合樹脂 PVAc1											
	顔料(A)(酸化ﾁﾀﾝ)		CR-57											
			JR-806	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
			CR-85											
			JA-3											
	有機溶剤(C)		n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱｾﾃｰﾄ/IPA =70/30	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	29.0	31.8	27.0	24.0	29.0	29.0
			1-ﾌﾟﾛﾊﾟﾉｰﾙ											
		ｸﾞﾘｺｰﾙｴｰﾃﾙ系有機溶剤(c1)	ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ	3										
			ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ		3					0.2	5	8	3	3
			ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴｰﾃﾙ			3								
			ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉ-n-ﾌﾟﾛﾋﾟﾙｴｰﾃﾙ				3							
			ｼﾞｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉｲｿﾌﾞﾁﾙｴｰﾃﾙ					3						
			ﾄﾘｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙﾓﾉﾒﾁﾙｴｰﾃﾙ						3					
		水(D)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		合計(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組成(固形分比)		(b1)／((b1)＋(b2)) %		85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7
		(b2)／((b1)＋(b2)) %		14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3

[0136] [表6-2]



インキ			実施例											
			2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20	2-21	2-22
			S2-12	S2-13	S2-14	S2-15	S2-16	S2-17	S2-18	S2-19	S2-20	S2-21	S2-22
配合組成	バインダー樹脂(B)溶液	ポリウレタン樹脂(b1)	PU2-1	30	30	30	27.5	15	15	30	30	30	30	30
			PU2-2											
			PU2-3											
		塩化ビニル共重合樹脂(b2)	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 ソルバインTAO	5	5	5	2.5	15	20			5	5	5
			塩化ビニル-アクリル共重合樹脂 PVAc1							5	5			
	顔料(A)(酸化チタン)		CR-57									30		
			JR-806	30	30	30	30	30	30	30				
			CR-85										30	
			JA-3											30
	有機溶剤(C)		n-プロピルアセテート/IPA =70/30	31.8	31.0	27.0	34.0	34.0	29.0	27.0	27.0	29.5	29.5	29.5
			1-プロパノール								2.5			
		グリコールエーテル系有機溶剤(c1)	エチレングリコールモノメチルエーテル											
			プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			エチレングリコールモノイソプロピルエーテル							2.5				
			プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル											
			ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル											
			トリエチレングリコールモノメチルエーテル											
		水(D)		0.2	1	5	3	3	3	3	3	3	3	3
		合計(%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組成(固形分比)		(b1)／((b1)＋(b2)) %		85.7	85.7	85.7	91.7	50.0	42.9	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7
		(b2)／((b1)＋(b2)) %		14.3	14.3	14.3	8.3	50.0	57.1	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3

[0137] [表7]



インキ				比較例								
				2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
				T2-1	T2-2	T2-3	T2-4	T2-5	T2-6	T2-7	T2-8	T2-9
配合組成	バインダー樹脂(B)溶液	ポリウレタン樹脂(b1)	PU2-1	35	34	10	30	30	30	30	30	35
		塩化ビニル共重合樹脂(b2)	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂ソルバインTAO		1	25	5	5	5	5	5	
	顔料(A)(酸化チタン)		JR-806	30	30	30	30	30	30	30	30	
			JA-3									30
	有機溶剤(C)		n-プロピルアセテート/IPA=70/30	27	27	27	30	32	35	7	20	27
		グリコールエーテル系有機溶剤(c1)	エチレングリコールモノメチルエーテル	5	5	5	5	0	0	25	5	5
	水(D)			3	3	3	0	3	0	3	10	3
	合計(%)			100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂組成(固形分比)	(b1)/((b1)+(b2)) %			100.0	97.1	28.6	85.7	85.7	85.7	85.7	85.7	100.0
	(b2)/((b1)+(b2)) %			0.0	2.9	71.4	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	0.0

[0138]

[表8-1]

		実施例												参考例
		2-23	2-24	2-25	2-26	2-27	2-28	2-29	2-30	2-31	2-32	2-33		
印刷性能	インキ名	S2-1	S2-2	S2-3	S2-4	S2-5	S2-6	S2-7	S2-8	S2-9	S2-10	S2-11		
	インキ安定性2 (40℃-14日)	5	5	5	5	4	4	5	5	5	5	4		
	白化	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4		
	皮張り性	5	5	5	5	4	5	4	5	5	5	5		
	ドクターブレード摩耗性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4		
	版かぶり性	5	5	5	5	4	4	5	5	4	5	5		
ラミネート適性	印刷物	G2-1	G2-2	G2-3	G2-4	G2-5	G2-6	G2-7	G2-8	G2-9	G2-10	G2-11		
	ラミネート強度	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		

		実施例												
		2-34	2-35	2-36	2-37	2-38	2-39	2-40	2-41	2-42	2-43	2-44		
印刷性能	インキ名	S2-12	S2-13	S2-14	S2-15	S2-16	S2-17	S2-18	S2-19	S2-20	S2-21	S2-22		
	インキ安定性2 (40℃-14日)	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4		
	白化	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	皮張り性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	ドクターブレード摩耗性	5	5	5	4	5	5	6	5	5	5	4		
	版かぶり性	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	4		
ラミネート適性	印刷物	G2-12	G2-13	G2-14	G2-15	G2-16	G2-17	G2-18	G2-19	G2-20	G2-21	G2-22		
	ラミネート強度	5	5	5	5	5	4	5	5	4	5	4		

[0139]

[表8-2]

		比較例									
	インキ名	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
印刷性能	インキ安定性2（40℃-14日）	T2-1	T2-2	T2-3	T2-4	T2-5	T2-6	T2-7	T2-8	T2-9
		3	3	5	2	4	2	3	2	3
	白化	4	4	5	3	3	3	5	2	4
	皮張り性	3	3	4	4	2	2	5	2	3
	ドクターブレード摩耗性	3	3	4	3	3	2	4	3	2
	版かぶり性	3	4	3	2	3	2	1	3	2
ラミネート適性	印刷物	H2-1	H2-2	H2-3	H2-4	H2-5	H2-6	H2-7	H2-8	H2-9
	ラミネート強度	4	4	1	3	3	2	4	2	3

[0140] 表に示す評価結果から、本発明の溶剤型ラミネート用グラビアインキは、高温高湿度の条件でのグラビア印刷において、印刷層の白化が無く、インキ析出による皮張りおよびドクター摩耗が少なく、印刷適性が良好な溶剤型ラミネート用グラビアインキであることが分かった。

[0141] この出願は、２０１６年７月２７日に出願された日本出願特願２０１６－１４７３６０号および２０１７年２月９日に出願された日本出願特願２０１

７－０２１９４４号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 顔料（Ａ）とバインダー樹脂（Ｂ）と有機溶剤（Ｃ）と水（Ｄ）とを含有する溶剤型ラミネート用グラビアインキであって、下記（１）、（２）および（３）を満たす溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

（１）バインダー樹脂（Ｂ）１００質量％中、ポリウレタン樹脂（ｂ１）と塩化ビニル共重合樹脂（ｂ２）とを合計で８０～１００質量％含み、樹脂（ｂ１）と樹脂（ｂ２）との質量比が（ｂ１）：（ｂ２）＝９５：５～４０：６０である。

（２）ポリウレタン樹脂（ｂ１）１００質量％中、ポリエーテル由来の構造単位を１～５０質量％含有する。

（３）前記グラビアインキ１００質量％中、有機溶剤（Ｃ）としてのグリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）を０．１～１５質量％、水（Ｄ）を０．１～５質量％含有する。

[請求項2] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）の溶解度パラメーターが、９．０～１２．０である請求項１に記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項3] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）の沸点が、１１０～２４０℃である請求項１または２に記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項4] 顔料（Ａ）が、有機顔料を含む請求項１～３いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項5] 顔料（Ａ）が、フタロシアニン顔料およびアゾレーキ顔料からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機顔料を含む請求項４に記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項6] 顔料（Ａ）が、酸化チタン顔料を含む請求項１～３いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項7] 前記酸化チタン顔料が、少なくとも、シリカおよびアルミナからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物で表面処理されたルチ

ル型酸化チタンである請求項６に記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項8] グリコールエーテル系有機溶剤（ｃ１）が、エチレングリコールモノアルキルエーテルおよびプロピレングリコールモノアルキルエーテルからなる群より選ばれた少なくとも一種である請求項１～７いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項9] 基材上に、請求項１～８いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキの印刷物からなる印刷層を有する印刷物。

[請求項10] 請求項９に記載の印刷物の前記印刷層上に、少なくとも接着剤層とフィルム層とを順に有する積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D11/102(2014.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *C09D11/033*(2014.01)i, *C09D11/106*(2014.01)i

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)
C09D11/102, B32B27/00, C09D11/033, C09D11/106

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-130297 A (DIC Graphics Corp.), 21 July 2016 (21.07.2016), claims; paragraphs [0005], [0012], [0021] to [0024]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 9-328646 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 December 1997 (22.12.1997), claims; paragraphs [0001], [0006], [0009] to [0016], [0022]; examples (Family: none)	1-10

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 August 2017 (23.08.17)	05 September 2017 (05.09.17)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/025459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-019846 A (DIC Graphics Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), claims; paragraphs [0004], [0010] to [0012], [0025] to [0027]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2010-053193 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraphs [0005], [0027] to [0029], [0043] to [0057]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2005-298618 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0002], [0004], [0010], [0014], [0016], [0019]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2014-005318 A (DIC Graphics Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0005], [0015], [0017] to [0020]; examples (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２５４５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/102(2014.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D11/033(2014.01)i, C09D11/106(2014.01)i

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））

Int.Cl.　C09D11/102, B32B27/00, C09D11/033, C09D11/106

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2016-130297 A（ＤＩＣグラフィックス株式会社）2016.07.21, 特許請求の範囲, 段落[0005], [0012], [0021]-[0024], 実施例（ファミリーなし）	1-10
A	JP 9-328646 A（東洋インキ製造株式会社）1997.12.22, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0006], [0009]-[0016], [0022], 実施例（ファミリーなし）	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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
２３．０８．２０１７	０５．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　４０７９
仁科　努
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2014-019846 A（ＤＩＣグラフィックス株式会社）2014.02.03, 特許請求の範囲，段落[0004]，[0010]-[0012]，[0025]-[0027]，実施例 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2010-053193 A（東洋インキ製造株式会社）2010.03.11, 特許請求の範囲，段落[0005]，[0027]-[0029]，[0043]-[0057]，実施例 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2005-298618 A（東洋インキ製造株式会社）2005.10.27, 特許請求の範囲，段落[0002]，[0004]，[0010]，[0014]，[0016]，[0019]，実施例 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2014-005318 A（ＤＩＣグラフィックス株式会社）2014.01.16, 特許請求の範囲，段落[0005]，[0015]，[0017]-[0020]，実施例 （ファミリーなし）	1-10