

(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1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016578 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/03 (2014.01) C09D 11/06 (2014.01)
C09D 11/102 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026259

(22) 国際出願日: 2017年7月20日(20.07.2017)

(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 2016-144848 2016年7月22日(22.07.2016) JP

(71) 出願人: 東洋インキ S C 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). 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). 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). 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). 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3番8 アサヒビルディング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, 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,

(54) Title: GRAVURE INK FOR LAMINATING, PRINTED OBJECT, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: ラミネート用グラビアインキ、印刷物、および積層体

(57) Abstract: The present invention provides a gravure ink for laminating which brings about satisfactory blocking resistance in gravure printing and has satisfactory suitability for laminating. The gravure ink for laminating of the present invention is for forming the printed layer of a laminate comprising a base, a printed layer, an adhesive layer, and a film in this order, and comprises a binder resin (A), a pigment (B), an organic solvent (C), and a fatty acid amide (D). The binder resin (A) comprises a polyurethane resin (a1), the polyurethane resin (a1) having an amine value of 1.0-20.0 mg-KOH/g or a hydroxyl value of 1.0-20.0 mg-KOH/g. The pigment (B) comprises an organic pigment. The content of the fatty acid amide (D) in the ink, the amount of which is taken as 100 mass%, is 0.01-0.8 mass%.

(57) 要約: 本発明はグラビア印刷において耐ブロッキング性が良好であり、かつラミネート適性が良好であるラミネート用グラビアインキを提供する。本発明のラミネート用グラビアインキは、基材、印刷層、接着剤層、およびフィルムを順に有する積層体の印刷層を形成するためのものであり、バインダー樹脂(A)、顔料(B)、有機溶剤(C)、および脂肪酸アミド(D)を含有する。バインダー樹脂(A)はポリウレタン樹脂(a1)を含み、ポリウレタン樹脂(a1)はアミン価が1.0~20.0 mg KOH/gまたは水酸基価が1.0~20.0 mg KOH/gである。顔料(B)は有機顔料を含む。インキ100質量%中の脂肪酸アミド(D)の含有量は0.01~0.8質量%である。

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：

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、ラミネート用グラビアインキ、その印刷物、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。近年、印刷における作業環境の改善が推進されてきており、トルエン等の芳香族系有機溶剤（いわゆるトルエン系有機溶剤）の代わりに非芳香族系有機溶剤（いわゆるノントルエン系有機溶剤）を使用するインキが主流である。

[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 2 0 1 3 - 1 2 7 0 3 8 号公報
特許文献2：特開 2 0 1 5 - 2 0 5 9 9 3 号公報
特許文献3：特開 2 0 1 0 - 2 7 0 2 1 6 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 5 - 2 9 8 6 1 8 号公報
特許文献5：特開 2 0 1 3 - 2 1 3 1 0 9 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問題の一つとして、夏場の気温上昇下でのブロッキングがある。グラビア印刷では一度の印刷で、例えば 4 0 0 0 m 以上、時には数万 m 以上の印刷を行った後、得られた印刷物をロール状に巻き取る。巻き取られたロールの内部では、印刷面に対して強い圧力がかかることでブロッキング（重なった基材に印刷インキが移る現象）が起こりやすい。このことは特に、夏場の高温環境下で顕著である。このような不良品は印刷コンバーターでは不良ロットとして扱われ、生産ロスを引き起こす。
- [0007] グラビア印刷では、表刷り用途、紙用途、およびラミネート用途等の用途がある。例えば、表刷り用途および紙用途では、ワックス成分を使用することで、耐ブロッキング性を改善できることが知られている（特許文献 1、2）。しかしながら、ラミネート用インキにおいて、耐ブロッキング性の改善を目的としたワックス成分の使用は、別の課題が発生してしまうため、難しい。ラミネート用インキにワックス成分を使用する場合に懸念されるのは、ワックス成分による接着剤のハジキとこれによる外観不良、ラミネート強度不足、および耐ボイル・レトルト性不足である。特に、ワックス成分による水系の接着剤およびアンカーコート剤のハジキは顕著である。
- [0008] 耐ブロッキング性とラミネート適性とを両立させるために、バインダー樹脂の性状（例えば硬さおよび弾性率等）を好適化する検討がなされている（特許文献 3～5）。しかしながら、耐ブロッキング性とラミネート適性とを満足するものは今までに無い。

[0009] 本発明は、グラビア印刷において耐ブロッキング性が良好であり、かつラミネート適性が良好である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] 本発明のラミネート用グラビアインキは、
基材、印刷層、接着剤層、およびフィルムを順に有する積層体の前記印刷層を形成するためのラミネート用グラビアインキであって、
バインダー樹脂（A）、顔料（B）、有機溶剤（C）、および脂肪酸アミド（D）を含有し、
バインダー樹脂（A）が、ポリウレタン樹脂（a1）を含み、
ポリウレタン樹脂（a1）が、アミン価が1.0～20.0mg KOH/gまたは水酸基価が1.0～20.0mg KOH/gであり、
顔料（B）が有機顔料を含み、
インキ100質量%中の脂肪酸アミド（D）の含有量が、0.01～0.8質量%であるものである。

[0012] 本発明のラミネート用グラビアインキにおいて、バインダー樹脂（A）が、ポリウレタン樹脂（a1）および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（a2）を合計で80～100質量%含み、樹脂（a1）と樹脂（a2）との質量比が、（a1）：（a2）＝95：5～40：60であることが好ましい。

[0013] 本発明のラミネート用グラビアインキにおいて、脂肪酸アミド（D）の融点が、50～150℃であることが好ましい。

脂肪酸アミド（D）を構成する脂肪酸が、炭素数12～22の飽和脂肪酸および炭素数16～25の不飽和脂肪酸からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

脂肪酸アミド（D）が、モノアミド（D1）、置換アミド（D2）、およびビスアミド（D3）からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0014] 本発明のラミネート用グラビアインキは更に、25℃で固体のポリエチレンワックス（E）を含有し、インキ100質量%中に脂肪酸アミド（D）とポリエチレンワックス（E）とを合計で0.05～2.0質量%含有することが好ましい。

[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、耐ブロッキング性が良好であり、かつラミネート適性が良好である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] 本発明のラミネート用グラビアインキは、バインダー樹脂（A）、顔料（B）、有機溶剤（C）、および脂肪酸アミド（D）を含有し、インキ100質量%中、脂肪酸アミド（D）を0.01～0.8質量%含む。

[0019] ＜バインダー樹脂（A）＞

本発明において使用するバインダー樹脂（A）としては例えば、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、ポリウレタン樹脂（a1）、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（a2）、塩化ビニル-アクリル共重合樹脂（a3）、およびセルロース系樹脂（a4）等が挙げられる。

[0020] 本発明のラミネート用グラビアインキにおいて、バインダー樹脂（A）は

少なくともポリウレタン樹脂（a 1）を含む。

バインダー樹脂（A）は、ポリウレタン樹脂（a 1）および塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂（a 2）を含むことが好ましい。バインダー樹脂（A）100質量%中、樹脂（a 1）、（a 2）を合計で好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%含むことが好ましい。樹脂（a 1）と樹脂（a 2）との質量比は、（a 1）：（a 2）＝95：5～40：60であることが好ましい。

バインダー樹脂（A）はまた、上記の塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂（a 2）の代わりに、またはこれと併用して、塩化ビニルーアクリル共重合樹脂（a 3）および／またはセルロース系樹脂（a 4）を含むことができる。

[0021] ＜ポリウレタン樹脂（a 1）＞

ポリウレタン樹脂（a 1）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 midpoint を表す。

[0022] 本発明の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（a 1）は、アミン価および／または水酸基価を有する。ポリウレタン樹脂（a 1）は、アミン価が1.0～20.0mg KOH/gまたは水酸基価が1.0～20.0mg KOH/gである。

[0023] ポリウレタン樹脂（a 1）は、ポリエー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（a 1）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10～50質量%である。

[0024] ポリウレタン樹脂（a 1）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（a 1）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10～70質量%である。

[0025] ポリウレタン樹脂（a1）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。

[0026] 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。

[0027] 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500～10,000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＝ $1000 \times 56.1 \times \text{水酸基の価数} / \text{水酸基価}$

[0028] 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。

[0029] ジオールとしては、分岐構造を有するジオールが好ましい。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1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。

[0030] 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1.0 mg KOH/g以下であることが好ましく、0.5 mg KOH/g以下であることがより好ましい。

[0031] 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。

芳香族ジイソシアネートとしては例えば、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、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリ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、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ビスクロロメチルジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、および2,6-ジイソシアネートベンジルクロライド等が挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートとしては例えば、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。

脂環族ジイソシアネートとしては例えば、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。

これらは3量体となってイソシアヌレート環構造となってもよい。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。

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。

[0032] 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、および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-ヒドロキシピ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）、トリエチレントトラミン、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。

[0033] 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。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。

[0034] ポリウレタン樹脂(a1)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(a1)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(a1)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(a1)を得るいわゆるワンショット法が挙げられる。

[0035] 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。

[0036] 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；トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル類；クロルベンゼンおよびパークレン等のハロゲン系炭化水素等が挙げられる。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。

[0037] 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。

[0038] 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 °C 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 (a1) が得られる。

[0039] 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。

[0040] <塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 (a2)>

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 (a2) 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 (a2) 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、有機溶剤への溶解性が向上、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。有機溶剤への溶解性が向上するため、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂(a2)は、ケン化反応あるいは共重合により導入されたビニルアルコール由来の水酸基を含むことが更に好ましく、水酸基価は20～200mg KOH/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。

[0041] <塩化ビニル-アクリル共重合樹脂(a3)>

塩化ビニル-アクリル共重合樹脂(a3)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。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。塩化ビニル-アクリル共重合樹脂(a3)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。

[0042] 塩化ビニル-アクリル共重合樹脂(a3)中の塩化ビニルモノマー由来の構造単位の含有量は、塩化ビニル-アクリル共重合樹脂(a3)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、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。

[0043] 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。

[0044] アクリルモノマーとしては例えば(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1～20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。アルキル基は更に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。

[0045] アクリルモノマーは水酸基を有することが好ましい。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、溶剤に対する溶解性を向上させるため、より好ましい。

[0046] 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。

[0047] <セルロース系樹脂(a4)>

セルロース系樹脂(a4)としては例えば、ニトロセルロース、セルロー

スアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシアルキルセルロース、およびカルボキシアルキルセルロース等が挙げられる。セルロース系樹脂に任意で含まれるアルキル基としては例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、およびヘキシル基等が挙げられ、アルキル基は置換基を有していてもよい。中でも、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、およびニトロセルロースが好ましい。重量平均分子量は5,000~1,000,000であることが好ましく、10,000~200,000であることが更に好ましい。また、ガラス転移温度が120~180℃であることが好ましい。

[0048] 本発明のラミネート用グラビアインキにおいて、バインダー樹脂（A）は、ポリウレタン樹脂（a1）と塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（a2）とを合計で80~100質量%含むことが好ましい。また、樹脂（a1）と樹脂（a2）との質量比（（a1）／（a2））は95／5~40／60が好ましく、更に好ましくは90／10~50／50である。これらの範囲を充足し後述する脂肪酸アミド（D）を使用すると、耐ブロッキング性、塗膜物性、ラミネート外観、およびラミネート強度が良好となる。

[0049] 本発明のラミネート用グラビアインキ100質量%中、バインダー樹脂（A）は固形分にて3.0~25.0質量%含まれることが好ましい。また、4.5~20.0質量%含まれることが更に好ましい。

[0050] <顔料（B）>

本発明のラミネート用グラビアインキにおいて、顔料（B）は有機顔料を必須とし、必要に応じて無機顔料を併用することができる。

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顔料が挙げられる。例えば、カーミン6 B、レーキレッドC、パーマネントレッド2 B、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、カーミンF B、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。

[0051] 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。藍色顔料および／または赤色顔料の使用が特に好ましい。

[0052] <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。

[0053] <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。

[0054] <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。

[0055] <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

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。

[0056] <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。

[0057] <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。

[0058] <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. ピグメントオレンジ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。

[0059] <茶色顔料>

例えば、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。

[0060] 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 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。

[0061] 本発明の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。

[0062] 必要に応じて用いられる無機顔料としては、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／またはアルミナの表面処理を施されていることが好ましい。

[0063] 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。

[0064] 顔料は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十分な量、具体的にはインキの総量に対して 1～50 質量%の割合、インキ中の固形分中 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。

[0065] <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、芳香族系有機溶剤（いわゆるトルエン系有機溶剤）および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）が挙げられる。芳香族系有機溶剤としては例えば、トルエンおよびキシレン等が挙げられる。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、n-プロパノール、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、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）が好ましく、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非芳香族系有機溶剤、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い。

本発明のラミネート用グラビアインキは、液状媒体として水を含んでいてもよい。その含有量は、液状媒体 100 質量%中、好ましくは 0.1～10 質量%である。

[0066] <脂肪酸アミド (D)>

本発明のラミネート用グラビアインキに使用する脂肪酸アミド (D) は、脂肪酸残基とアミド基とを有するものであれば特に限定されない。脂肪酸アミド (D) はラミネート用グラビアインキ中では溶解または分散されているが、印刷後には印刷被膜の表面で配向して滑り性を発現させ、印刷ロールにおいて重なる基材に対する耐ブロッキング性を向上させると考えられる。なお、本説明は技術的考察に基づくものであり、発明を何ら限定するものではない。

[0067] 脂肪酸アミド (D) としては例えば、モノアミド (D1)、置換アミド (D2)、ビスアミド (D3)、メチロールアミド (D4)、およびエステル

アミド（D5）等が挙げられる。耐ブロッキング性が向上するため、モノアミド（D1）、置換アミド（D2）、およびビスアミド（D3）からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。脂肪酸アミド（D）の含有量は、グラビアインキ100質量%中、0.01～0.8質量%である。含有量が0.8質量%以下であれば、ラミネート外観およびラミネート強度が良好となり、ラミネート阻害となることはない。また、含有量が0.01質量%以上であれば、耐ブロッキング性が良好となる。なお、含有量は更に好ましくは0.02～0.5質量%である。

[0068] <モノアミド（D1）>

モノアミド（D1）は下記一般式（1）で表される。

一般式（1）



（式中、 R^1 は脂肪酸からCOOHを除いた残基を表す。）

モノアミド（D1）としては例えば、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、およびエルカ酸アミド等が挙げられる。

[0069] <置換アミド（D2）>

置換アミド（D2）は下記一般式（2）で表される。

一般式（2）



（式中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、脂肪酸からCOOHを除いた残基を表す。）

置換アミド（D2）としては例えば、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、およびN-ステアリルエルカ酸アミド等が挙げられる。

[0070] <ビスアミド（D3）>

ビスアミド（D3）は下記一般式（3）あるいは一般式（4）で表される

。

一般式 (3)



一般式 (4)



(式中、 R^4 、 R^6 、 R^7 、および R^9 はそれぞれ独立に、脂肪酸から $COOH$ を除いた残基を表す。 R^5 および R^8 はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキレン基またはアリーレン基を表す。)

ビスアミド (D3) としては例えば、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、 N, N' -ジステアリルアジピン酸アミド、 N, N' -ジステアリルセバシン酸アミド、 N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド、および N, N' -ジオレイルセバシン酸アミド等が挙げられる。

[0071] <メチロールアミド (D4)>

メチロールアミド (D4) は下記一般式 (5) で表される。

一般式 (5)



(式中、 R^{10} は脂肪酸から $COOH$ を除いた残基を表す。)

メチロールアミド (D4) としては例えば、メチロールパルミチン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチロールヒドロキシステアリン酸アミド、メチロールオレイン酸アミド、およびメチロールエルカ酸アミド等が挙げられる。

[0072] <エステルアミド (D5)>

エステルアミド（D5）は、下記一般式（6）で表される。

一般式（6）



（式中、 R^{11} および R^{13} はそれぞれ独立に、脂肪酸から $COOH$ を除いた残基を表す。 R^{12} は炭素数1～10のアルキレン基またはアリーレン基を表す。）

エステルアミド（D5）としては例えば、ステアロアミドエチルステアレート、およびオレイロアミドエチルオレアレート等が挙げられる。

[0073] なお、前記アリーレン基としては、フェニレン基、トルイレン基、および *m*-キシリレン基から選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0074] 脂肪酸アミド（D）の融点は、50～150℃であることが好ましい。

融点が50～150℃であるモノアミド（D1）としては例えば、ラウリン酸アミド（融点87℃）、パルミチン酸アミド（融点100℃）、ステアリン酸アミド（融点101℃）、ベヘン酸アミド（融点110℃）、ヒドロキシステアリン酸アミド（融点107℃）、オレイン酸アミド（融点75℃）、およびエルカ酸アミド（融点81℃）等が挙げられる。

融点が50～150℃である置換アミド（D2）としては例えば、*N*-オレイルパルミチン酸アミド（融点68℃）、*N*-ステアリルステアリン酸アミド（融点95℃）、*N*-ステアリルオレイン酸アミド（融点67℃）、*N*-オレイルステアリン酸アミド（融点74℃）、および*N*-ステアリルエルカ酸アミド（融点69℃）等が挙げられる。

[0075] 融点が50～150℃であるビスアミド（D3）としては例えば、メチレンビスステアリン酸アミド（融点142℃）、エチレンビスステアリン酸アミド（融点145℃）、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド（融点145℃）、エチレンビスベヘン酸アミド（融点142℃）、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド（融点140℃）、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド（融点142℃）、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド（融点135℃）、エチレンビスオレイン酸アミド（融点119℃）、エチレ

ンビスエルカ酸アミド（融点120℃）、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド（融点110℃）、N, N' -ジステアリルアジピン酸アミド（融点141℃）、N, N' -ジステアリルセバシン酸アミド（融点136℃）、N, N' -ジオレイルアジピン酸アミド（融点118℃）、およびN, N' -ジオレイルセバシン酸アミド（融点113℃）等が挙げられる。

融点が50～150℃であるメチロールアミド（D4）としては例えば、メチロールステアリン酸アミド（融点110℃）等が挙げられる。

融点が50～150℃であるエステルアミド（D5）としては例えば、ステアロアミドエチルステアレート（融点82℃）等が挙げられる。

ラミネート強度を維持するために、脂肪酸アミド（D）の分子量は200～800であることが好ましい。更に好ましくは250～700である。

[0076] 脂肪酸アミドを構成する脂肪酸としては、炭素数12～22の飽和脂肪酸および／または炭素数16～25の不飽和脂肪酸が好ましく、炭素数16～18の飽和脂肪酸および／または炭素数18～22の不飽和脂肪酸がより好ましい。飽和脂肪酸として特に好ましくは、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸である。不飽和脂肪酸として特に好ましくは、オレイン酸、エルカ酸である。パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、およびエルカ酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の脂肪酸を用いた脂肪酸アミド（D）が最も好ましい。

[0077] 本発明のラミネート用グラビアインキは、更にポリエチレンワックス（E）を含有することが好ましい。ポリエチレンワックス（E）は常温（25℃）で液体または固体であり、常温で固体のものが好ましく、0～90℃で固形のものがより好ましい。脂肪酸アミド（D）とポリエチレンワックス（E）との質量比は、（D）：（E）＝10：90～90：10であることが好ましい。更に好ましくは（D）：（E）＝20：80～80：20である。また、本発明のラミネート用グラビアインキ100質量%中、脂肪酸アミド（D）とポリエチレンワックス（E）との合計量は0.05～2.0質量%

であることが好ましい。脂肪酸アミド（D）とポリエチレンワックス（E）とを併用することで、耐ブロッキング性が向上し、ラミネート強度が向上する傾向がある。

[0078] ＜その他の併用可能な樹脂＞

本発明の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、バインダー樹脂（B）の固形分100質量%中、1～20質量%が好ましい。

[0079] ＜添加剤＞

本発明の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、分散剤、湿潤剤、接着補助剤、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、粘度調整剤、キレート剤、トラッピング剤、ブロッキング防止剤、上記以外のワックス成分、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。

[0080] 例えば、顔料（B）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。

[0081] ＜インキの製造＞

本発明のラミネート用グラビアインキは、バインダー樹脂（A）、顔料（

B)、および脂肪酸アミド(D)を有機溶剤(C)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(a1)、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂(a2)、脂肪酸アミド(D)、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(a1)、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、ラミネート用グラビアインキを製造することができる。

[0082] 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。

[0083] 上記方法で製造された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40～400cpsの範囲であることが好ましい。より好ましくは50～350cpsである。この粘度範囲は、ザーンカップ#4での粘度が9～40秒程度に相当する。なお、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(B)、バインダー樹脂(A)、および有機溶剤(C)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、インキ中の有機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。

[0084] <印刷物>

基材上に、本発明の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。印刷方式としてはグラビア印刷方式を用いる。本発明の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し、基材上に印刷することができる。その後、オープンによる乾燥によって皮膜を定着することができる。

[0085] <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、ABS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。

[0086] <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。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

[0087] 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。

[0088] (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 1 g 中の水酸基量を、水酸化カリウムの m g 数に換算した値である。J I S K 0070 (1992 年) に従って測定した。

[0089] (アミン価、酸価)

アミン価は、樹脂 1 g 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 m g 数である。酸価は、樹脂 1 g 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 m g 数である。

酸価は、J I S K 0070 (1992 年) に準じて測定した。

アミン価の測定は、J I S K 0070 (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 ~ 2 g 精秤する (試料量: S g)。精秤した試料に中性エタノール (B D G 中性) 30 mL を加え溶解させる。得られた溶液に対して 0.2 mol/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 (A mL) を用い、次の (式 2) によりアミン価を求める。

$$(\text{式 2}) \text{ アミン価} = (A \times f \times 0.2 \times 56.108) / S$$

[0090] (重量平均分子量)

重量平均分子量は G P C (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「Shodex GPC System-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。

[0091] (合成例 1) [ポリウレタン樹脂 P U 1]

アジピン酸と 3-メチルー 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」) 140 部、数平均分子量 1000 のポリプロピレングリコール (以下「PPG」) 6

0部、イソホロンジイソシアネート（以下「IPDI」）60.7部、および酢酸エチル65.2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」）25.2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」）＝50／50の混合溶剤608.9部を混合したものに、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11.1mg KOH/g、水酸基価3.2mg KOH/g、重量平均分子量35000のポリウレタン樹脂溶液PU1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に示す。

[0092]（合成例2）[ポリウレタン樹脂PU2]

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

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）と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（メチルー1,3-フェレンジイソシアネート）。

[0093]

[表1]

種類	材料	分子量	合成例1	合成例2
			PU1	PU2
ポリオール	PMPA	2000	140	
		1000		60
	PPA	2000		80
	PEG	2000		30
	PPG	2000		30
		1000	60	
溶剤	酢酸エチル		65.2	64.8
イソシアネート	TDI	174.2	0.0	26.0
	IPDI	222.29	60.7	33.2
アミン	IPDA	170.3	25.2	29.8
	IBPA	60.1	2.0	0.0
	2EtAm	61.08	1.0	1.0
溶剤	酢酸エチル/IPA=50/50		608.9	612.1
固形分合計			288.9	290.1
組成比	NCO／OH		2.1	2.3
	NH／残NCO		1.04	1.04
性状	固形分%		30	30
	水酸基価(mgKOH/g)		3.2	3.2
	アミン価(mgKOH/g)		11.1	8.2
	重量平均分子量		35000	32000

[0094] (合成例3) [塩化ビニルーアクリル共重合樹脂]

1. O Lオートクレーブ内に、ペルオキソ二硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) 10 g をイオン交換水 500 g 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 357 g、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル 63 g、およびジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (製品名: エーロゾル OT) 5.0 g からなる混合物 425 g 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、ろ過後、洗浄および乾燥を行って、塩化ビニルーアクリル共重合樹脂を得た。更にこの塩化ビニルー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 (PVA c 1) 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。

[0095] (合成例4) [ポリウレタン樹脂 PU3]

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：56.6 mg KOH/g）、ポリエチレングリコール20部（水酸基価：278 mg KOH/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時間反応させて、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得た。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PU3を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液PU3は、樹脂固形分濃度30.4質量%、樹脂固形分アミン価9.5 mg KOH/g、樹脂固形分の重量平均分子量44,000であった。

[0096]（実施例1）[ラミネート用グラビアインキS1の作成]

ポリウレタン樹脂溶液PU1（固形分30%）を40部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（ソルバインTAO、日信化学工業社製、水酸基含有塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、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、パルミチン酸アミドを0.2部、藍顔料であるC. I. ピグメントブルー15：3を10部、n-プロピルアセテート/IPA=70/30の溶液を44.8部混合し、アイガーミルで30分間分散して、ラミネート用グラビアインキS1を得た。配合組成を表3-1に示す。

[0097]（実施例2～24）[ラミネート用グラビアインキS2～S24の作成]

表2に示す性状の脂肪酸アミド（D）、表3-1、表3-2に示す原料を用いた以外は実施例1と同様の方法により、ラミネート用グラビアインキS2～S24を得た。なお、表3中の略称は以下の材料を表す。

ハイワックス220P：三井化学社製、固体粒子状ポリエチレンワックス。

[0098]（比較例1～13）[グラビアインキT1～T9の作成]

表4に示す原料を用いた以外は実施例1と同様の方法により、グラビアイ
ンキT1～T9を得た。なお、表4中の略称は以下の材料を表す。

Versaf low EV: SHAMROCK社製、液状ポリエチレンワック
ス、粘度(25℃) = 1000 cps。

[0099] [表2]

脂肪酸アミド(D)	化合物	融点(°C)	炭素数	飽和/不飽和 脂肪酸
モノアミド(D1)	パルミチン酸アミド	100	16	飽和
	オレイン酸アミド	75	18	不飽和
置換アミド(D2)	Nステアリルエルカ酸アミド	67	18/22	飽和/不飽和
ビスアミド(D3)	エチレンビスオレイン酸アミド	119	18	不飽和
	エチレンビスステアリン酸アミド	145	18	飽和
	エチレンビスカプリン酸アミド	161	10	飽和
メチロールアミド(D4)	メチロールステアリン酸アミド	110	18	飽和
エステルアミド(D5)	ステアロアミドエチルステアレート	82	18/18	飽和

※全て日本化成株式会社製

[0100]

[表3-1]

インキ		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
配合組成	ポリウレタン樹脂 (a1)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 (a2)												
	塩化ビニル-アクリル共重合樹脂												
	顔料 (B)												
	モアミド (D1)												
	有機酸アミド (D2)		0.2										
	ビスアミド (D3)			0.2									
	メチロールアミド (D4)												
	エステルアミド (D5)												
	ポリエチレンワックス (E)												
有機溶剤 (C)													
合計 (%)		44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8	44.8
脂肪酸アミド (D) %		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(a1)/(a1)+(a2) %		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(a2)/(a1)+(a2) %		88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9
		11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1

※1: 日信化学工業社製、水酸基含有塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
 塩化ビニル: 酢酸ビニル: ビニルアルコール=91:2:7 (固形分30%の酢酸エチル溶液)
 ※2: 三井化学社製、固体粒子状ポリエチレンワックス

[表3-2]

インキ		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
配合組成	ポリウレタン樹脂(a1)	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂(a2)		40	40	40	42	40	20	15	40	35	35	
	塩化ビニル-アクリル共重合樹脂	45											40
	UV硬化剤	0	0	5	5	3	5	25	30	5	5	5	5
顔料(B)	酸化チタン									2			
	C.I.ピグメントブルー15:3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	30	30	10
	バリミチン酸アミド	0.2		0.2							0.2		
	オレイン酸アミド												
	NSチアリルエルカ酸アミド												
	エチレンビスオレイン酸アミド		0.2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2
	エチレンビスステアリン酸アミド											0.2	
	エチレンビスカプリン酸アミド												
	メチロールスチアリン酸アミド												
	ステアロアミドエチルスチアレート												
ポリエチレンワックス(E)	ハイワックス220P※2												
	N7000ワックス/PA=70/30	44.8	49.8	44.6	44.6	44.8	44.8	44.8	44.8	42.8	29.8	29.8	44.6
	合計(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	脂肪酸アミド(D) %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
有機溶剤(C)	(a1)/(a1)+(a2) %	100.0	100.0	88.9	88.9	93.3	88.9	44.4	33.3	88.9	87.5	87.5	88.9
	(a2)/(a1)+(a2) %	0.0	0.0	11.1	11.1	6.7	11.1	55.6	66.7	11.1	12.5	12.5	11.1
	脂肪酸アミド(D) %												

※1:日信化学工業社製、水酸基含有塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
 塩化ビニル:酢酸ビニル:ビニルアルコール=91:2:7(固形分30%酢酸エチル溶液)

※2:三井化学社製、固体粒子状ポリエチレンワックス

[表4]

インキ		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
配合組成	ハインダー樹脂 (A) 溶液										
	ポリウレタン樹脂 (a1)	PU1									
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂 (a2)	PU2	45								
	顔料 (B)	酸化チタン									
	脂防酸アミド (D)	C.I.ピグメントブルー-15:3	10	10	10	10	10	10			
	ポリエチレングラス	パレミチン酸アミド						1			1.5
	有機溶剤 (C)	Versaflow EV※3			0.2		0.2				
		N7ロビルアセテート / IPA=70:30	45	45	44.8	44	45	44.8	44	35	34.5
	合計 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	101
	(a1) / (a1) + (a2) %	100.0	100.0	100.0	100.0	88.9	88.9	88.9	100.0	100.0	100.0
	(a2) / (a1) + (a2) %	0.0	0.0	0.0	0.0	11.1	11.1	11.1	0.0	0.0	0.0

※1: 日信化学工業社製、水酸基含有塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
塩化ビニル: 酢酸ビニル: ビニルアルコール=91:2:7 (固形分30%酢酸エチル溶液)
※3: SHAMROCK社製、液状ポリエチレンワックス、1000cps (25℃)

[0103] (実施例 25) [印刷物と積層体の製造]

上記実施例で得られたラミネート用グラビアインキ S1 (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 線版 (版式コンプレスト、100%ベタ版) を用い、厚さ 20 μm のコロナ放電処理された二軸延伸ポリプロピレン (OPP) フィルム (フタムラ化学社製 FOR) および厚さ 12 μm 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それぞれ印刷速度 80 m/分で印刷し、印刷物 G1 (基材: OPP) および GG1 (基材: PET) を得た。

[0104] 得られた印刷物 GG1 (基材: PET) に対して、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤 (東洋モートン社製、EL420) を固形分 1% (メタノール/水 (質量比) = 70/30) の溶液としたものを塗工した。この上に、低密度ポリエチレン (ノバテック LC600、日本ポリケム株式会社製) を 315℃にて溶融押出し、同時に未延伸ポリプロピレン (FCMN、膜厚 40 μm 、東セロ社製) を更に貼り合わせるエクストルジョンラミネート加工により、積層体 (ラミネート物) を得た。

得られた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、特に明記しない限り、積層体を 50℃で 24 時間保持した後に、行った。

[0105] (実施例 25~48)

表 5-1 に示すインキを用いた以外は実施例 24 と同様の方法にて、印刷物 G2~G24 (基材: OPP)、GG2~GG24 (基材: PET)、およびこれらを用いた積層体 (ラミネート物) を得、評価した。評価結果を表 5-1 に示す。

[0106] (比較例 11~20)

表 5-2 に示すインキを用いた以外は実施例 24 と同様の方法にて、印刷

物H1～H10（基材：OPP）、HH1～HH10（基材：PET）、およびこれらを用いた積層体（ラミネート物）を得、評価した。評価結果を表5-2に示す。

[0107] （評価項目および評価方法）

＜耐ブロッキング性＞

印刷物G1～G24（基材：OPP）、GG1～GG24（基材：PET）（実施例）および印刷物H1～H10（基材：OPP）、HH1～HH10（基材：PET）（比較例）について、耐ブロッキング性の評価を行った。印刷物を4cm×4cmの大きさに切り、その印刷面上に同じ大きさに切った基材と同じフィルム（OPPフィルムあるいはPETフィルム）を重ね、10kg/cm²の荷重を掛けた。この状態で40℃-80%RHの雰囲気中で24時間または72時間静置した後、印刷面とその上に重ねたフィルムとを引きはがし、印刷皮膜の剥離程度を目視で判定した。判定基準は以下の通りとした。

5・・・印刷面のインキが全く剥離しない。

4・・・インキ皮膜が5%未満の割合で剥離する。

3・・・インキ皮膜が5%以上30%未満の割合で剥離する。

2・・・インキ皮膜が30%以上50%未満の割合で剥離する。

1・・・インキ皮膜が50%以上の割合で剥離する、あるいはフィルムが全面密着したままで剥がせない。

なお、5、4は実用上問題がない範囲である。

[0108] ＜ラミネート外観＞

印刷物G1～G24（基材：OPP）、GG1～GG24（基材：PET）（実施例）および印刷物H1～H10（基材：OPP）、HH1～HH10（基材：PET）（比較例）のラミネート積層体について、ラミネート直後および熱水ボイル後にラミネート外観の評価を行った。なお、ラミネート積層体から10cm×20cmの試験片を切り出し、評価に用いた。外観評価は、印刷基材面側より目視観察にて実施した。熱水ボイル条件は、85℃

30分間とした。判定基準は以下の通りとした。

5・・・ラミネート物の印刷部にデラミネーションおよびムラが無い（1%未満）。

4・・・ラミネート物の印刷部に1%以上～3%未満の面積率でデラミネーションおよび／またはムラが僅かにある。

3・・・ラミネート物の印刷部に3%以上～20%未満の面積率でデラミネーションおよび／またはムラがある。

2・・・ラミネート物の印刷部に20%以上～50%未満の面積率でデラミネーションおよび／またはムラがある。

1・・・ラミネート物の印刷部に50%以上の面積率で全体的にデラミネーションおよび／またはムラがある。

なお、5、4は実用上問題がない範囲である。

[0109] <ラミネート強度>

印刷物GG1～GG24（基材：PET）（実施例）および印刷物HH1～HH10（基材：PET）（比較例）のラミネート積層体について、ラミネート強度の評価を行った。インキ部を巾15mmで裁断し、インキ面と基材面との界面で剥離させた後、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。

[0110]

[表5-1]

		実施例														
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
インキ名		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12			
皮膜特性	印刷物(基材:OPP)	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12			
	耐アロキゲン性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	OPP	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5			
	40°C-24H	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
ラミネート物性	印刷物(基材:PET)	GG1	GG2	GG3	GG4	GG5	GG6	GG7	GG8	GG9	GG	GG	GG			
	耐アロキゲン性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	PET	5	5	5	5	5	5	4	4	4	5	5	5			
	40°C-72H	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
ラミネート物性	外観	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	ラミネート直後	5	5	5	5	5	4	4	4	5	5	5	4			
	ボイル後	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4			
	ラミネート強度(N/15mm)	1.1	1.2	1.0	1.3	0.8	0.8	0.8	1.0	1.3	1.2	1.2	0.8			

		実施例														
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48			
インキ名		S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24			
皮膜特性	印刷物(基材:OPP)	G13	G14	G15	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24			
	耐アロキゲン性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	OPP	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	40°C-24H	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
ラミネート物性	印刷物(基材:PET)	GG	GG	GG	GG	GG	GG	GG	GG	GG	GG	GG	GG			
	耐アロキゲン性	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	PET	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	40°C-72H	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
ラミネート物性	外観	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	ラミネート直後	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	ボイル後	5	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
	ラミネート強度(N/15mm)	1.4	1.0	1.5	1.5	1.3	1.2	1.1	0.7	1.8	1.3	1.4	1.4			

[0111]

[表5-2]

		比較例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
インキ名		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
皮膜特性	印刷物(基材:OPP)	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10
	耐ブロッキング性	2	2	3	5	3	4	5	4	5	5
	OPP	1	1	3	5	1	3	5	3	5	5
	印刷物(基材:PET)	HH1	HH2	HH3	HH4	HH5	HH6	HH7	HH8	HH9	HH10
	耐ブロッキング性	2	2	4	5	4	4	5	4	5	5
ラミネート物性	PET	1	1	3	5	3	3	5	3	5	5
	外観	5	5	2	ラミネート	5	2	ラミネート	5	ラミネート	ラミネート
		5	5	1	不可	5	1	不可	5	不可	不可
	ラミネート強度(N/15mm)	1.2	1.3	0.2		1.3	0.2		1.0		

[0112] 表に示す評価結果から、本発明のラミネート用グラビアインキは、耐ブロッキング性が良好であり、かつラミネート適性が良好であることが分かった。

[0113] この出願は、2016年7月22日に出願された日本出願特願2016-144848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] 基材、印刷層、接着剤層、およびフィルムを順に有する積層体の前記印刷層を形成するためのラミネート用グラビアインキであって、
- バインダー樹脂（A）、顔料（B）、有機溶剤（C）、および脂肪酸アミド（D）を含有し、
- バインダー樹脂（A）が、ポリウレタン樹脂（a1）を含み、
- ポリウレタン樹脂（a1）が、アミン価が1.0～20.0mg KOH/gまたは水酸基価が1.0～20.0mg KOH/gであり、
- 顔料（B）が有機顔料を含み、
- インキ100質量%中の脂肪酸アミド（D）の含有量が、0.01～0.8質量%であることを特徴とするラミネート用グラビアインキ。
- [請求項2] バインダー樹脂（A）が、ポリウレタン樹脂（a1）および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（a2）を合計で80～100質量%含み、樹脂（a1）と樹脂（a2）との質量比が、（a1）：（a2）＝95：5～40：60であることを特徴とする請求項1に記載のラミネート用グラビアインキ。
- [請求項3] 脂肪酸アミド（D）の融点が、50～150℃であることを特徴とする請求項1または2に記載のラミネート用グラビアインキ。
- [請求項4] 脂肪酸アミド（D）を構成する脂肪酸が、炭素数12～22の飽和脂肪酸および炭素数16～25の不飽和脂肪酸からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載のラミネート用グラビアインキ。
- [請求項5] 脂肪酸アミド（D）が、モノアミド（D1）、置換アミド（D2）、およびビスアミド（D3）からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のラミネート用グラビアインキ。
- [請求項6] 更に、25℃で固体のポリエチレンワックス（E）を含有し、イン

キ100質量%中に脂肪酸アミド(D)とポリエチレンワックス(E)とを合計で0.05~2.0質量%含有することを特徴とする請求項1~5いずれかに記載のラミネート用グラビアインキ。

[請求項7] 基材上に、請求項1~6いずれかに記載の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8] 請求項7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/JP2017/026259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/03(2014.01)i, C09D11/102(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)

C09D11/00-11/54

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 2003-136652 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 May 2003 (14.05.2003), claims; examples; paragraph [0017] (Family: none)	1-8
A	JP 2004-238564 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims; example 4; paragraph [0014] (Family: none)	1-8
A	JP 2005-298618 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-8

☐ 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
24 August 2017 (24.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/03(2014.01)i, C09D11/102(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. C09D11/00-11/54

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 2003-136652 A（凸版印刷株式会社） 2003.05.14 特許請求の範囲、実施例、[0017] （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2004-238564 A（大日精化工業株式会社） 2004.08.26 特許請求の範囲、実施例4、[0014] （ファミリーなし）	1-8

☒ 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

24.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

牟田 博一

4Z

3343

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 2005-298618 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 10. 27 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8