

(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
2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/109386 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/10 (2014.01) *C08G 18/65* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050329
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 10 日(10.01.2014)
- (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 2013-003561 2013 年 1 月 11 日(11.01.2013) 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]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). 東洋インキ株式会社 (TOYO INK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 里多朗 (TANAKA, Satotaro); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 成廣 治憲 (NARIHIRO, Harunori); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 竹中 信貴 (TAKENAKA, Nobutaka); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 早坂 結科 (HAYASAKA, Yuika); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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).

規則 4.17 に規定する申立て:

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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: VARNISH FOR PRINTING INKS, AND PRINTING INK COMPOSITION PREPARED USING SAME

(54) 発明の名称: 印刷インキ用ワニス及びそれを用いた印刷インキ組成物

(57) Abstract: The present invention relates to an oily varnish for printing inks, which contains a polyurethane containing a high-molecular-weight polyol and a polyisocyanate as the main components, wherein the polyurethane is synthesized using, as a chain extender, a polyfunctional amine which contains at least one secondary amino group in the molecule and in which the sum total of the number of a primary amino group or primary amino groups and the number of a secondary amino group or secondary amino groups is 3 or more per molecule. The present invention can provide: a varnish for printing inks, which contains a non-aromatic organic solvent and has excellent laminate strength, blocking resistance, dot reproducibility and plate filling resistance; and a laminate ink containing the varnish.

(57) 要約: 本発明は、高分子ポリオール、ポリイソシアネートを主たる構成成分としてなるポリウレタンを含有する油性印刷インキ用ワニスにおいて、該ポリウレタンが鎖延長剤として 2 級アミノ基を分子内に少なくとも一つ以上含み、かつ 1 分子内の 1 級アミノ基数と 2 級アミノ基数の合計が 3 以上である多官能アミンを用いて合成された油性の印刷インキ用ワニスに関する。本発明によれば、ラミネート強度、耐ブロッキング性、網点再現性、耐版詰まり性に優れた、非芳香族系有機溶媒を含む印刷インキ用ワニスおよび該ワニスを含有するラミネートインキを提供することができる。



WO 2014/109386 A1

明 細 書

発明の名称：

印刷インキ用ワニス及びそれを用いた印刷インキ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ラミネート強度、耐ブロッキング性、網点再現性、耐版詰まり性に優れた、非芳香族系有機溶媒を含む印刷インキ用ワニス及び該ワニスを
用いた印刷インキに関する。

背景技術

[0002] グラビア印刷、フレキソ印刷は、被印刷体に美粧性、機能性を付与させる
目的で広く用いられているが、近年、パッケージなど包装物の多様性や包装
技術の高度化、さらには法規制面からの環境課題に対する取組みなどに伴い
、印刷インキへ要求される性能は年々多様化している。特に、先年施行され
た大気汚染防止法の影響で、ノントルエン化が急激に進み、トルエンを排除
した系での性能確保が課題となっており、業界全体で印刷適性・印刷効果の
向上に努めてきている。

[0003] この中で、残留溶剤の低減や、エクストルージョンラミネート（押し出し
ラミネート）適性、主にエステル溶剤／アルコール溶剤であるトルエンフリ
ーの溶剤系への溶解性などから、ラミネート用インキを初めとした多くのイ
ンキのバインダーとしてポリウレタン樹脂が年々改良されている。通常ラミ
ネートインキに使用されるポリウレタンはインキ皮膜中の40～80%を占
め、原料として使用されるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオー
ル、ジイソシアネート、そして鎖延長剤であるポリアミンの選定と比率の設
定が上記皮膜物性や印刷適性など、印刷インキの性能を大きく左右する。

[0004] また、ラミネート用インキにおいてOPPやPETフィルムや合成紙など
の各種印刷基材へのラミネート強度や密着性、耐ブロッキング性などの塗膜
物性は高度なものが要求されるのは勿論、さらに印刷適性も良好なインキが
求められている。印刷適性を良好とするための1つ目の課題は、先に色イン

キが印刷基材、特にフィルムに印刷され、その後白インキが重ね刷りされる際に、白インキの溶剤によって色インキの網点が溶解してしまう現象である網点再現性の問題である。2つ目の課題は、ロングランで印刷しているとグラビアシリンダーのセルが不溶物で詰まってしまい、特にハイライト部においてインキが印刷基材に転移しなくなってしまう現象である版詰まりの問題である。

[0005] 特開2010-53194号公報「印刷インキバインダーおよび該バインダーを用いた印刷インキ組成物ならびに該印刷インキを用いた被覆物」では塗膜物性と印刷適性の両立ができたとの記述があるが、この文献では印刷適性として版かぶり性についてしか記述がなく、耐版詰まり性と網点再現性は決してよいとはいえないインキだった。また、ウレタンを合成する際に、アミンを鎖延長剤として使う工程において、3官能以上のポリアミンの選定で多官能アミンを用いて鎖延長する系は水性の乳化重合にて、水中にてミセル化させたプレポリマーに多官能アミンを取り込ませてミセル内で重合する水性エマルジョン樹脂バインダーの合成例はある（特開2011-144354号公報、特許第3972373号公報）ものの、実用レベルの印刷インキバインダーとして有機溶媒中の均一重合系で3官能以上のポリアミンを用いて溶液樹脂バインダーを得ることは困難であった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2010-53194号公報
特許文献2：特開2011-144354号公報
特許文献3：特許第3972373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、従来の油性グラビアインキおよびバインダー樹脂においてラミネート強度・耐ブロッキング性だけでなく、より良好な網点再現性・耐版詰

まり性を有する非芳香族系有機溶媒を含む印刷インキ用ワニスおよび該ワニスを含有する印刷インキ組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は前記課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、前記課題を悉く解決しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を成すに至った。

[0009] すなわち本発明は高分子ポリオール、ポリイソシアネートを主たる構成成分としてなるポリウレタンを含有する油性印刷インキ用ワニスにおいて、該ポリウレタンが鎖延長剤として２級アミノ基を分子内に少なくとも一つ以上含み、かつ１分子内の１級アミノ基数と２級アミノ基数の合計が３以上である多官能アミンを用いて合成された油性の印刷インキ用ワニスに関する。

[0010] また、本発明は上記の印刷インキ用ワニスを含有することを特徴とする印刷インキ組成物に関する。

[0011] さらに、本発明は印刷基材に上記の印刷インキ組成物を塗布してなる印刷物に関する。

[0012] さらに、本発明は上記の印刷物の少なくとも一方の面にさらにシーラントをラミネートして形成される積層体に関する。

発明の効果

[0013] 本発明である有機溶媒中ポリウレタン合成において、高分子ポリオールとポリイソシアネートを反応させたウレタンプレポリマーを有機溶媒中に均一に溶解させたアミンと反応させ鎖延長する際に、鎖延長剤として２級アミノ基を分子内に少なくとも一つ以上含み、かつ１分子内の１級アミノ基と２級アミノ基との合計が３以上である多官能アミンを用いて合成した樹脂を印刷インキに使用した場合、優れたPETラミネート強度、耐ブロッキング性、網点再現性、耐版詰まり性が示された。

発明を実施するための形態

[0014] 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。

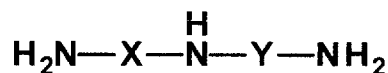
[0015] 本発明は高分子ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）とを反応させてなる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、ポリアミン（C）と反応させてなるポリウレタン樹脂（D）、並びに非芳香族系有機溶媒を含む印刷インキ用ワニスであって、ポリアミン（C）が、2級アミノ基を分子内に少なくとも一つ以上含み、かつ1分子内の1級アミノ基数と2級アミノ基数の合計が3以上である多官能アミン（C1）を含有することを特徴とする印刷インキ用ワニスに関する。

[0016] 本発明の特徴は鎖延長剤として、2級アミノ基を分子内に少なくとも一つ以上含み、尚且つ1分子内の1級アミノ基と2級アミノ基との合計が3以上である多官能アミン（C1）を用いることにより、有機溶媒中での均一重合系でのポリウレタン均一樹脂溶液を得ることを可能としている。イソシアネートとアミンの求核付加反応において、1級アミノ基と2級アミノ基の求核性の差を利用して、局所的に反応せずにゲル化が起きていない均一な溶液樹脂を得ることを可能とした。また、ウレタン樹脂の一次構造が分岐構造となり嵩高くなることで、見かけの分子量に対して実際の分子量が小さくなり溶液状態において安定に溶解したままの状態をとることができる。また、一般的にプレポリマーのイソシアネート残基に対してアミノ基を過剰量入れて鎖延長するので、ほとんどの2級アミノ基はイソシアネートと反応しているものの、反応性の観点から、アミン過剰量分だけ高分子主鎖中に2級アミノ基を一部有するポリマーが出来上がる。そのようなポリマーは顔料表面に高分子主鎖の2級アミノ基が吸着することで、顔料の表面に主鎖が線状に存在し、分岐鎖が溶液中に飛び出た構造をとり側鎖が立体障害効果を示すので顔料分散体として安定になりやすくなると考えられる。よって、上記の方法で得た印刷インキ用ポリウレタン樹脂組成物はノントルエン・ノンMEKにおいても従来困難であった良好な耐版詰まり性を実現することができた。さらには、分岐構造をとっているので、固相の状態では高分子鎖同士が強く相互作用しあい、固相の状態からは膨潤状態を取りにくくすることで網点再現性を大幅に良化できた。

[0017] 本発明の多官能アミン（C 1）は、下記一般式（1）で表される3官能アミンであることを特徴とする。

[0018] 一般式（1）

[化1]



（式中、X及びYは、置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のアリーレン基、置換若しくは未置換のヘテロアリーレン基、エーテル基及びエステル基からなる群より任意に組み合わせてなる2価の基を表し、XおよびYは同一でも異なっても良い。）

また上記一般式（1）において、式中のX及びYは炭素数1以上10以下の未置換のアルキレン基であることを特徴とする。

[0019] 本発明に用いる多官能アミン（C 1）として具体的には、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）、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、N,N'-ビス（3-アミノプロピル）エチレンジアミンが挙げられ、これらの多官能アミン（C 1）は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。アミン種として、合成上の観点から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）、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などの3官能アミンがゲル化せずに均一なポリウレタン溶液が得られやすい傾向があるので好ましい。

[0020] さらに、物性上の観点から、一般式（1）のXおよびYの炭素数は3以上であることが好ましい。具体的に、上記例示化合物を例にして説明すると、イミノビスプロピルアミン（IBPA）、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

を用いたポリウレタン樹脂の方が、ジエチレントリアミンを用いる場合よりも、ラミネート強度において優れる。

[0021] さらに、イミノビスプロピルアミン（IBPA）はラミネート強度に加え、顔料の分散安定性や耐ブロッキング性、そして良好な網点再現性・耐版詰まり性を実現させる点で特に好ましい。

[0022] 本発明は、ポリアミン（C）が、多官能アミン（C1）とジアミン（C2）とを含み、多官能アミン（C1）由来の活性水素を有するアミノ基の合計のモル数と、ジアミン（C2）由来の活性水素を有するアミノ基の合計のモル数の比が1：99～50：50であることを特徴とする。ポリアミン（C）は、多官能アミン（C1）とジアミン（C2）からなるものであってもよい。

[0023] 多官能アミン（C1）由来の活性水素を有するアミノ基の合計のモル数と、ジアミン（C2）由来の活性水素を有するアミノ基の合計のモル数との比は1：99～50：50で、5：95～35：65が好ましい。多官能アミン（C1）由来の1級または／もしくは2級アミノ基数の合計が多くなりすぎると確率的に主鎖同士を架橋する反応も副次的に起きてしまい系がゲル化しやすくなる。多官能アミン（C1）由来の1級または／もしくは2級アミノ基数の合計が少なすぎると分岐鎖が伸びずに高分子の一次構造が線状高分子となり耐版詰まり性や網点再現性が劣る傾向がある。

[0024] 本発明においては、公知のジアミンを用い、ポリウレタン樹脂プレポリマーを鎖延長することができる。ジアミン（C2）の例としては、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、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジアミンなどの他、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、ジ-2-ヒドロキシピロピルエチ

レンジアミンなど分子内に水酸基を有するアミン類も用いることが出来る。
これらの鎖伸長剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。
。

[0025] また、有機溶剤を含む樹脂溶液の生成物の低粘度化の目的のためにアミン系末端停止剤として、イソシアネート基と反応しうる活性水素を有するアミノ基を分子内に一つだけ有しているアミンを用いることもできる。かかる化合物としては例えば、ジ-n-ブチルアミン（DBA）等のジアルキルアミン類やシクロヘキシルアミン等のモノアルキルアミン、そしてアミノアルコール類等が挙げられる。

[0026] 本発明は、高分子ポリオール（A）がポリエステルポリオール（A1）とポリエーテルポリオール（A2）とを含む印刷インキ用ワニスに関する。高分子ポリオール（A）はポリエステルポリオール（A1）とポリエーテルポリオール（A2）からなるものであってもよい。

[0027] 本発明の高分子ポリオール（A）としては、例えばポリエステルポリオール（A1）、ポリエーテルポリオール（A2）、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などが挙げられるが、なかでもポリエステルポリオール（A1）およびポリエーテルポリオール（A2）を併用するのが好ましい。また、ポリエステルポリオール（A1）とポリエーテルポリオール（A2）の質量比は99：1～50：50であることが好ましく、特に好ましくは90：10～70：30である。ポリエステルの比率が99%以上になると、版詰まり性が劣る傾向があり、ポリエステルの比率が50%以下になると、インキ皮膜が柔らかくなりすぎてしまうため耐ブロッキング性が劣る傾向がある。

[0028] 更にその他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などを併用しても良い。

[0029] 本発明に用いるポリエステルポリオール（A1）としては、例えば、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、水添ダイマー酸等の二塩基酸と、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、水添ダイマージオール等の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、なかでも印刷インキ用のバインダー樹脂として使用する場合は、アジピン酸と分岐構造を有するジオールからなるポリエステルポリオールが、顔料の分散安定性やラミネート強度や耐ブロッキング性を向上させる面で特に好ましい。

[0030] 上記の分岐構造を有するジオールとして1,2-プロパンジオール、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、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオールが挙げられ、特に好ましくはネオペンチルグリコールおよび／または3-メチル-1,5-ペンタンジオールである。これらは分岐したメチル基の影響で、ノントルエン溶剤系でも溶解性を有し、かつポリオレフィンフィルムへの接着が優れるポリエステルポリオールを得ることができる。また、ネオペンチルグリコールでは分岐アルキルが2つあるため回転しにくいからか強靱な皮膜を形成し、さらに炭素数が5つで

あるため耐加水分解性も比較的優れている。一方3-メチル-1,5-ペンタンジオールはメチル基の分岐の仕方がネオペンチルグリコールと違い非対称であるため樹脂のT_gを下げ、柔軟で強靱な皮膜を得ることができる。これらのポリエステルポリオール(A1)は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0031] 本発明で使用するポリエステルポリオール(A1)の数平均分子量は、得られるポリウレタンの溶解性、乾燥性、耐ブロッキング性等を考慮して適宜決定され、通常は500~100,000、好ましくは700~5,000の範囲内とするのがよい。該数平均分子量が500未満であればハードセグメントの量が多くなることによりインキ皮膜が硬くなる傾向があり、PETラミネート強度が小さくなる。他方10,000を越えるとハードセグメントの割合が少なくなり、耐ブロッキング性が低下する傾向があるが、数平均分子量の異なるポリエステルポリオール(A1)を併用することでラミネート強度とブロッキング性のバランスを取ることができる。なお、本発明に使用するポリオールの数平均分子量は、末端を水酸基として水酸基価から計算するものであり、(式1)により求められる。

[0032] (式1) ポリオールの数平均分子量 = $1000 \times 56.1 \times \text{水酸基の価数} / \text{水酸基価}$

本発明に用いるポリエステルポリオール(A1)の酸価は1.0mg KOH/g以下であることが好ましく、0.5mg KOH/g以下であることがより好ましい。酸価が1.0mg KOH/gより大きいと、ポリウレタンワニスや印刷インキ組成物の経時増粘の傾向が大きくなるためである。

[0033] 本発明のポリエーテルポリオール(A2)としては、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフランなどの重合体または共重合体のポリエーテルポリオール類が挙げられる。特にポリテトラメチレングリコールやポリプロピレングリコールは、アルコール系溶剤への溶解性が優れるため、ポリエステル系ポリウレタンに別の溶剤溶解性を付与することができるため、併用することが好ましい。これらの特性を発現させ、かつ耐水性などを低下させ

ないためにポリエーテルポリオール（A2）の数平均分子量は700～3000が好ましい。この中で、低温における安定性の観点から、酸化プロピレンからなるポリプロピレングリコールを用いることが好ましい。ポリエーテルポリオールの使用量は、低温安定性や耐ブロッキング性や耐油性などの確保からポリエステルポリオール（A1）とポリエーテルポリオール（A2）の比率においてポリエーテルポリオール（A2）が1～50質量%にすることが好ましい。

[0034] 高分子ポリオール（A）として、数平均分子量が異なる高分子ポリオールを含んでいたほうがよい。長いポリオール部ではハードセグメント間の距離が長くなり、ラミネート強度が上がりやすくなる。短いポリオール部においてはハードセグメント間の距離が短くなり、耐ブロッキング性が上がりやすくなる。ここで、極端に長さの異なるポリオールを併用しイソシアネートと共重合させることで、ミクロ相分離をより進ませ、どちらの特性も発現させることができる。具体的には、数平均分子量700、1000、2000、3000、4000、5000のポリエステルポリオール（A1）と、数平均分子量700、1000、2000、3000のポリエーテルポリオール（A2）からそれぞれ分子量の異なるものを一つ以上ずつ選んで使用した方がよい。分子量の異なる高分子ポリオールを含んでいれば、その他の高分子ポリオールは分子量の同じポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールを含んでいてもよい。本発明においては数平均分子量2000、5000のポリエステルポリオール、数平均分子量2000、700のポリエーテルポリオールの計4種類の高分子ポリオール併用系が耐ブロッキング性とPETラミネート強度のバランスの観点から好ましい。

[0035] また、白インキと色インキでは顔料種や顔料濃度の違いから、異なるポリウレタンを設計することが多い。白インキでは、酸化チタンなどの無機顔料を用いることに加え顔料含有量が高いことから、樹脂が耐ブロッキング性に寄与する程度が低くなるため、高分子ポリオール（A）の数平均分子量が2000～4000であることがより好ましい。他方、色インキでは主に有機

顔料を用い顔料含有量が低いことから、数平均分子量が1000～3000であることがより好ましい。

[0036] 本発明に使用されるポリイソシアネート（B）としては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。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、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、リジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、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40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、トリレ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、2, 6-ジイソシアネート-ベンジルクロライドやダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマー-ジイソシアネート等が挙げられる。これらのジイソシアネート化合物は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0037] 本発明において印刷インキバインダーとして使用されるポリウレタン樹脂（D）の合成法は、高分子ポリオール（A）をポリイソシアネート（B）と反応させたのちポリアミン（C）と反応させてポリウレタン樹脂（D）にすることが好ましい。前記ポリウレタン樹脂（D）は、高分子ポリオール（A

）とポリイソシアネート（C）を必要に応じイソシアネート基に不活性な溶媒を用い、また、更に必要であればウレタン化触媒を用いて10～150℃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製造し、次いで、このプレポリマーにポリアミン（C）を反応させてポリウレタン樹脂（D）を得るプレポリマー法により製造することが出来る。

[0038] プレポリマーを製造するに当たり、高分子ポリオール（A）およびポリイソシアネート（B）との量は、ポリイソシアネート（B）のイソシアネート基のモル数と高分子ポリオール（A）の水酸基のモル数の比であるNCO／OH比を0.5～3.0の範囲となるようにすることが好ましい。この比が0.5より小さいときは十分な耐アルカリ性が得られない傾向があり、また、3.0より大きい場合には得られるプレポリマーの溶解性が低下する傾向が認められる。

[0039] また、ウレタン化反応には溶剤を用いることが反応制御の面で好ましい。特にイソシアネートとアミンをウレア反応させる際には有機溶媒中で均一重合し溶液樹脂を得るために必ず下記のような溶剤を使わなければならない。溶剤を使用しない場合、局所的に3官能アミンが反応してしまい樹脂がゲル化し、望むような特性が出ないことが起き得る。ウレタン反応の際に使用できる溶剤としては、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、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；クロロベンゼン、パークレンなどのハロゲン系炭化水素などが挙げられる。これらは単独で、または2種以上混合し混合溶媒として用いることもできる。ウレア化の際には上記の油性溶剤に加え、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどのアルコール類も併用することができ、好ましくは酢酸エチルとイソプロピルアルコールの質量比で40：60～60：40の混合溶剤である。

[0040] さらに、このウレタン化反応には触媒を用いることもできる。使用できる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどの3級アミン系の触媒；スズ、亜鉛などの金属系の触媒などが挙げられる。これらの触媒は通常高分子ポリオールに対して0.001～1モル%の範囲で使用される。

[0041] 鎖延長のウレタ化の際には、上記で得られた末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを、上記の油性溶剤で希釈されよく攪拌しているポリアミン槽へ、プレポリマーの全イソシアネート官能基数を100mol%としたときに、4mol%/minの滴下速度を超えないように滴下する。また、温度は10～50℃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(D)が得られる。ここで溶剤での希釈や攪拌、4mol%/minを超えない滴下速度にするという条件のどれかひとつでも満たされないと、3官能以上のポリアミンとプレポリマーの末端イソシアネートとの反応が局所的に起き、ゲル化した生成物が発生し易く、ラミネートインキに適した非芳香族系有機溶媒からなる均一溶液樹脂は得られ難い。

[0042] アミン系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に添加して末端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。

[0043] また、プレポリマー中のイソシアネート基の当量に対するポリアミン(C)の1級および2級アミノ基の合計mol数の比は1.02～1.50、好ましくは1.03～1.15の範囲となるようにして反応させる。この比が1.5より大きくポリアミン(C)の使用量が多い場合には、多官能アミンの2級アミノ基が反応せずにポリウレタン樹脂の一次構造が分岐しにくくなる傾向があると考えられる。また、活性水素を有するアミノ基を有するアミンのいずれのアミノ基も反応せずに、ワニス中にアミン単体として残存する

アミンが増え、印刷物の臭気が残りやすくなる傾向がある。

[0044] 本発明において印刷インキバインダーとして使用されるポリウレタン樹脂 (D) は、重量平均分子量が 10,000 から 100,000 であることが好ましい。10,000 より小さいと、印刷物における耐ブロッキング性と耐溶剤性の確保が難しく、100,000 より大きいと、本発明におけるエステル溶剤／アルコール溶剤系への溶解性が劣ることから印刷効果の確保が難しい。

[0045] 本発明において印刷インキバインダーとして使用されるポリウレタン樹脂 (D) は、アミン価が 1.0 から 10.0 mg KOH/g であるポリウレタンであることが好ましい。アミン価が 1.0 より低いと、ポリオレフィン系フィルムへの接着性が劣る傾向があり、10.0 より大きいと、イソシアネート系硬化剤を添加した際のインキ安定性が劣る傾向がある。

[0046] 本発明は上記の印刷インキ用ワニスを含む印刷インキ組成物に関する。

[0047] 本発明の印刷インキ組成物に使用される溶剤としては、非芳香族系有機溶媒が使用でき、酢酸エチル、酢酸 n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノエ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などのエステル系溶剤、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、n-ブタノール、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メチルエーテルなどのアルコール系溶剤など公知の溶剤を使用できる。近年、作業環境の観点からトルエン、キシレンといった芳香族有機溶剤や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンといったケトン系溶剤を排除する要望があり、本発明の印刷インキバインダーでは、これを排除した溶剤が好適に用いられる。本発明においてはエステル系溶剤／アルコール系溶剤が特に好ましい。

[0048] 本発明の印刷インキ組成物に用いられる樹脂は、本発明のポリウレタン樹脂に加えて用途や基材に応じて、様々な樹脂を併用することができる。用い

られる樹脂の例としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、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などを挙げることができる。これらの樹脂は、単独で、または2種以上を混合して用いることができ、その含有量は、インキの総質量に対して5～25質量%が好ましい。

[0049] 本発明の印刷インキ組成物を含んだ印刷インキの色相としては、使用する着色剤の種類に応じて、プロセス基本色として白の他に、黄、紅、藍、墨の合計5色があり、プロセスガマット外色として赤（橙）、草（緑）、紫の3色がある。更に透明黄、牡丹、朱、茶、金、銀、パール、色濃度調整用のほぼ透明なメジウム（必要に応じて体質顔料を含む）などがベース色として準備される。

[0050] 印刷インキでは、特色として複数の色相を混合して目的の色相を得る手法があり、特に白インキにはトーニングという所作、例えば少量の藍インキを混合する場合がある。本発明における白インキも、他のインキと混合することができる。さらにインキを混合する以外に、本発明における白インキに、必要に応じて有機顔料、無機顔料、染料を混合することができる。

[0051] 本発明の印刷インキ組成物に用いることができる白色系無機顔料としては、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、シリカなどが挙げられる。白インキの顔料には酸化チタンを用いることが着色力、隠ぺい力、耐薬品性、耐候性の点から好ましい。

[0052] 白色系以外の無機顔料としては、カーボンブラック、アルミニウム、マイカ（雲母）などの顔料が挙げられる。アルミニウムは粉末またはペースト状であるが、取扱い性および安全性の面からペースト状で使用するのが好ましく、リーフィングまたはノンリーフィングを使用するかは輝度感および濃度

の点から適宜選択される。

[0053] 本発明の印刷インキ組成物に使用される有色系着色剤としては、一般のインキ、塗料、および記録剤などに使用されている有機、無機顔料や染料を挙げることができる。併用できる有機顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、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、ジクトピロロピロール系、イソインドリン系などの顔料が挙げられる。藍インキには銅フタロシアニン、透明黄インキにはコスト・耐光性の点からC. I. Pigment No Yellow 83を用いることが好ましい。

[0054] 着色剤は、印刷インキの濃度・着色力を確保するのに十分な量、すなわち印刷インキの総質量に対して1～50質量%の割合で含まれることが好ましい。また、これらの着色剤は単独で、または2種以上を併用して用いることができる。

[0055] 顔料を有機溶剤に安定に分散させるには、前記樹脂単独でも分散可能であるが、さらに顔料を安定に分散するため分散剤を併用することもできる。分散剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性などの界面活性剤を使用することができる。分散剤は、インキの保存安定性の観点からインキの総質量に対して0.05質量%以上、かつ、ラミネート適性の観点から10質量%以下でインキ中に含まれることが好ましい。さらに、0.1～3質量%の範囲で含まれることがより好ましい。

[0056] 本発明の印刷インキ組成物は、ポリウレタン樹脂(D)、着色剤などを有機溶剤中に溶解および／または分散することにより製造することができる。具体的には、顔料をポリウレタン樹脂(D)、および前記分散剤により有機溶剤に分散させた顔料分散体を製造し、得られた顔料分散体に、更にポリウレタン樹脂(D)、あるいは必要に応じて他の化合物などを配合することによりインキを製造することができる。

[0057] 顔料分散体、インキの製造においては必要に応じて公知の添加剤、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、トラッピング剤、ブロッキング防止剤、ワックス成分などを使用することができる。

[0058] 顔料分散体における顔料の粒度分布は、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、顔料分散体の粘度などを適宜調節することにより、調整することができる。分散機としては一般に使用される、例えばローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミルなどを用いることができる。

[0059] インキ中に気泡や予期せずに粗大粒子などが含まれる場合は、印刷物品質を低下させるため、濾過など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。

[0060] 前記方法で製造されたインキ粘度は、顔料の沈降を防ぎ、適度に分散させる観点からザーンカップ#4での粘度が10sec~30sec程度、インキ製造時や印刷時の作業性効率の観点から12sec~22sec以下の範囲であることが好ましい。

[0061] インキの粘度は、使用される原材料の種類や量、例えば樹脂、着色剤、有機溶剤など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。

[0062] 本発明は、印刷基材に上記の印刷インキ組成物を塗布してなる印刷物に関する。

[0063] 本発明の印刷インキ組成物は、グラビア印刷、フレキソ印刷などの既知の印刷方式で用いることができる。例えば、グラビア印刷に適した粘度及び濃度にまで希釈溶剤で希釈され、単独でまたは混合されて各印刷ユニットに供給される。

[0064] 本発明の印刷物は、本発明の印刷インキ組成物を、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ乳酸などのポリエステル、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂

脂などのポリスチレン系樹脂、ナイロン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セロハン、紙、アルミなど、もしくはこれらの複合材料からなるフィルム状もしくはシート状の基材に、上記の印刷方式を用いて塗布し、オーブンによる乾燥によって皮膜を定着することで、得ることができる。基材は、金属酸化物などを表面に蒸着コート処理および／またはポリビニルアルコールなどのコート処理が施されていても良く、さらにコロナ処理などの表面処理が施されていても良い。

[0065] 本発明は、さらに上記の印刷物の少なくとも一方の面にさらにシーラントをラミネートして形成される積層体に関する。

[0066] 上記の印刷物の印刷面にイミン系、イソシアネート系、ポリブタジエン系、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を積層する通常のエクストルージョンラミネート（押し出しラミネート）法、印刷面にウレタン系等の接着剤を塗工し、プラスチックフィルムを積層するドライラミネート法、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、本発明の積層体を得られる。ラミネートに用いられるシーラントとして、PE、CPPなどのフィルムや、VMCPP、VMPETなどの金属蒸着フィルム、ALなどの金属箔などを用いることができる。

実施例

[0067] 以下、実施例を挙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、本発明における部および％は、特に注釈の無い場合、質量部および質量％を表わす。

[0068] なお、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、JIS K0070に従って行った値である。アミン価は、樹脂1g中に含有するアミノ基を中和するのに必要とする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中に含有する酸基は中和するのに必要とする水酸化カリウムのm

g数で、測定方法は既知の方法でよく、一般的にはJIS K0070（1996年）に準じて行われる。アミン価の測定方法については、後述の通り行った。ポリウレタン樹脂の分子量（重量平均分子量）は、昭和電工社製GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）「Shodex GPC System-21」を用いた。GPCは溶媒に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーであり、溶媒としてはテトロヒドロフラン、重量平均分子量の決定はポリスチレン換算で行った。

[0069] [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。得られた溶液を0.2mol/lエタノール性塩酸溶液（力価：f）で滴定を行なう。溶液の色が緑から黄に変化した点を終点とし、この時の滴定量（AmL）を用い次の（式2）によりアミン価を求めた。

[0070] （式2） アミン価＝ $(A \times f \times 0.2 \times 56.108) / S$

[合成例1]

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えたフラスコに酢酸エチル30部と、水酸基価55.1mg KOH/g・数平均分子量2000および水酸基価23.3mg KOH/g・数平均分子量5000のアジピン酸と3-メチルー1,5-ペンタンジオールの重縮合物（ポリ（3-メチルー1,5-ペンタンジオールアジペート）ジオール）をそれぞれ38.33部と6.97部加え、また、水酸基価157.0mg KOH/g・数平均分子量700および水酸基価55.9mg KOH/g・数平均分子量2000のポリプロピレングリコールをそれぞれ3.10部と8.72部加え、イソホロンジイソシアネート12.87部を仕込み、窒素気流下・90℃で3時間反応させ、固形分70%のウレタンプレポリマーの均一溶液を100部得た。続いてイソホロンジアミン4.09部、イミノビスプロピルアミン0.51部と、酢酸エチル74.44部、イソプロパノール69.63部からなる混合物に、前記ウレタンプレポリマー溶液を1時間かけて35℃で滴下し

、その後50℃で1時間保持してポリウレタン樹脂組成物(E-1)を得た。得られた印刷インキ用ワニス(E-1)の溶液は、樹脂固形分濃度30.0質量%、粘度1220 mPa・s(25℃)であり、樹脂固形分のアミン価は1.31 mg KOH/g、重量平均分子量 3.6×10^5 であった。

[0071] [合成例2～25]

表1-1、表1-2の部数仕込み比にて、ポリウレタン合成例1と同様の操作で印刷インキ用ワニス(E-2～E-25)を得た。

[0072] [比較合成例1～7]

表1-3の仕込み比(質量%)にて、ポリウレタン合成例1と同様の操作で、印刷インキ用ワニス(F-1～F-7)を得た。

[0073] 表1-1、表1-2及び表1-3において、PMPAはポリ(3-メチル1,5-ペンタンジオールアジペート)ジオール、PPGはポリ(プロピレングリコール)ジオール、IPDIはイソホロンジイソシアネート、IPDAはイソホロンジアミン、IBPAはイミノビスプロピルアミン(3,3'-ジアミノジプロピルアミン)、DETAはジエチレントリアミン、スペルミジン(N-(3-アミノプロピル)ブタン-1,4-ジアミン)、6,6-IDHAは6,6-イミノジヘキシルアミン、2,3,2-テトラアミンは3,7-ジアザノナン-1,9-ジアミン、DBAはジ-n-ブチルアミン、EAは酢酸エチル、IPAはイソプロピルアルコールを表す。

[表1]

反応段階	原料	合成例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ブレ ポリマー (部数)	溶剤	ウニス E-1	ウニス E-2	ウニス E-3	ウニス E-4	ウニス E-5	ウニス E-6	ウニス E-7	ウニス E-8	ウニス E-9	ウニス E-10	ウニス E-11	ウニス E-12	ウニス E-13
	EA	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	ホリエステル ホリオール	PMPA (Mn2000)	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33
		PMPA (Mn5000)	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97
	ホリエーテル ホリオール	PPG (Mn700)	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10
		PPG (Mn2000)	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72
	PMPA:PPGwt比	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21
	ジイソシアネート	IPDI	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87
	NCO/OH mol比	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	ブレポリマー部数合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鎖延長 (部数)	溶剤	EA	74.44	74.29	74.51	74.89	73.10	73.43	73.77	74.10	74.77	74.94	73.76	73.41
	IPA	69.63	69.52	69.68	69.93	69.59	68.73	68.95	69.18	69.40	69.85	69.96	69.17	68.94
	IPDA	4.09	4.09	4.09	4.09	4.09	2.12	2.61	3.11	3.60	4.58	4.83	3.35	3.11
	IBPA	0.51					1.52	1.27	1.01	0.76	0.25	0.13	0.76	0.76
	DETA		0.40											
	スヘルジン			0.56										
	6,6-IDHA				0.83									
	2,3,2-トリアミン					0.46								
	アミン (末端停止剤)						1.50						0.37	0.75
	全部数合計	249	248	249	250	249	245	246	247	248	249	250	247	246
C1由来の活性水素を有する7ミ/基* :C2由来の活性水素を有する7ミ/基* *3級7ミ/基を除く		19 : 81	19 : 81	19 : 81	19 : 81	19 : 81	58 : 42	49 : 51	39 : 61	29 : 71	10 : 90	5 : 95	31 : 69	32 : 68
	ウレタンウレア結合数密度	1.55	1.55	1.55	1.55	1.55	1.57	1.57	1.56	1.56	1.55	1.55	1.56	1.57
	粘度 (cps)	1220	1050	1500	1400	2030	1570	2040	1820	1310	1110	980	760	550
	重量平均分子量(Mw)/10000	3.6	3.5	3.6	3.7	4.1	3.6	4.0	3.9	3.8	3.4	3.2	3.8	3.6
ウレタン 物性	アミン価(mgKOH/g)	1.31	1.31	1.31	1.30	1.31	1.32	1.32	1.32	1.31	1.30	1.30	1.32	1.32

[表2]

表1-2

		合成例												
反応段階	原料	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
		ウニス E-14	ウニス E-15	ウニス E-16	ウニス E-17	ウニス E-18	ウニス E-19	ウニス E-20	ウニス E-21	ウニス E-22	ウニス E-23	ウニス E-24	ウニス E-25	
ブレ ポリマー (部数)	溶剤	EA	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	
	ポリエステル ポリオール	PMPA (Mn2000)	38.33	38.33	38.33	38.33	38.33	36.97	39.42	45.51		57.46		
		PMPA (Mn5000)	6.97	6.97	6.97	6.97	6.97	6.73	7.17		46.05			
	ポリエーテル ポリオール	PPG (Mn700)	3.10	3.10	3.10	3.10	3.10	2.99	3.19		12.15			
		PPG (Mn2000)	8.72	8.72	8.72	8.72	8.72	8.41	8.97	11.92			57.31	
	PMPA:PPGwt比	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	100 : 0	0 : 100	
	ジイソシアネート	IPDI	12.87	12.87	12.87	12.87	12.87	14.90	11.25	12.57	11.80	12.54	12.69	
	NCO/OH mol比	20	20	20	20	20	20	24	1.7	2.0	2.0	2.0	2.0	
	ブレポリマー部数合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	溶剤	EA	74.46	74.57	74.68	74.78	75.00	76.69	72.63	74.29	73.90	74.27	74.35	
鎖延長 (部数)	IPA	69.64	69.71	69.78	69.86	70.00	70.04	71.13	68.42	69.53	69.27	69.51	69.56	
	IPDA	2.12	2.61	3.11	3.60	4.58	4.83	5.53	2.95	4.00	3.75	3.99	4.03	
	IBPA							0.68	0.36	0.49	0.46	0.49	0.50	
	多官能 アミン(C1)	DETA												
		スベルミジン												
		6,6-IDHA	2.49	2.08	1.66	1.25	0.42	0.21						
		2,3,2-トリアミン												
	アミン (末端停止剤)	DBA	1.50											
	全部数合計	249	249	249	249	250	250	254	244	248	247	248	248	
	C1由来の活性水素を有するアミノ基* :C2由来の活性水素を有するアミノ基* *3級アミノ基を除く	58 : 42	49 : 51	39 : 61	29 : 71	10 : 90	5 : 95	19 : 81	19 : 81	19 : 81	19 : 81	19 : 81	19 : 81	
ウレタン物性	ウレタンウレア結合数密度	1.55	1.55	1.55	1.55	1.54	1.54	1.76	1.38	1.52	1.43	1.52	1.53	
	粘度 (cps)	1700	2380	2070	1600	1340	1240	1590	1010	1170	1670	1840	830	
	重量平均分子量 (Mw)/10000	4.0	4.2	4.0	3.7	3.3	3.2	3.8	3.5	3.6	3.7	3.6	3.6	
	アミン価 (mgKOH/g)	1.31	1.31	1.30	1.30	1.30	1.30	1.73	0.96	1.28	1.20	1.28	1.29	

表1-2

[表3]

反応段階	原料	比較合比例						
		1	2	3	4	5	6	7
ブレ ポリマー (部数)	溶剤	WNIS F-1	WNIS F-2	WNIS F-3	WNIS F-4	WNIS F-5	WNIS F-6	WNIS F-7
	EA	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	ホリエステル	38.33	38.33	38.33	45.51		59.05	
	ホリオール	6.97	6.97	6.97		44.54		
	ホリエーテル	3.10	3.10	3.10		11.75		
	ホリオール	8.72	8.72	8.72	11.92			57.31
	PMPA:PPGwt比	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	79 : 21	100 : 0	0 : 100
	ジソシアネート	IPDI	12.87	12.87	12.57	13.70	10.95	12.69
	NCO/OH mol比	2.0	2.4	1.7	2.0	2.0	2.0	2.0
	ブレポリマー部数合計	100	100	100	100	100	100	101
鎖延長 (部数)	溶剤	EA	75.11	75.11	74.94	76.83	72.98	75.01
	IPA	70.07	70.07	70.07	69.96	71.22	68.65	70.01
	IPDA	5.08	5.08	5.08	4.96	6.31	3.56	5.01
	IBPA							
	DETA							
	スヘルミン							
	6,6-IDHA							
	2,3,2-トリアミン							
	アミン (末端停止剤)	DBA						
	全部数合計	250	250	250	250	254	245	251
ウレタン物性	C1由来の活性水素を有するアミノ基* :C2由来の活性水素を有するアミノ基* *3級アミノ基を除く	0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100	0 : 100
	ウレタンアリア結合数密度	1.54	1.54	1.54	1.51	1.62	1.34	1.52
	粘度	900	700	1220	1310	590	890	420
	重量平均分子量(Mw)/10000	3.1	3.3	3.0	3.1	3.2	3.2	3.1
	アミン価(mgKOH/g)	1.30	1.30	1.30	1.27	1.59	0.93	1.28

[0074] <印刷インキの調製>

(実施例1)

銅フタロシアニン藍 (C. 1ピグメントブルー15 : 3) 10部、印刷インキ用ワニス (E-1) 20部、イソプロピルアルコール5部、n-プロピルアセテート5部を攪拌混合しサンドミルで練肉した後、印刷インキ用ワニス (E-1) 15部、イソプロピルアルコールと酢酸エチルの比40 : 60

の混合溶液 35 部、酢酸 *n*-プロピル：イソプロピルアルコール混合溶剤（質量比 75：25）を 10 部混合し、藍色インキ（G-1）を得た。得られたインキ 100 部に対し、酢酸 *n*-プロピル：イソプロピルアルコール混合溶剤（質量比 75：25）を 50 部混合して希釈インキとした。

[0075]（実施例 26、比較例 8）

チタニックス JR-805（テイカ社製）30 部、印刷インキ用ワニス（E-1）10 部、*n*-プロピルアセテート 5 部、イソプロピルアルコール 5 部を攪拌混合しサンドミルで練肉した後、印刷インキ用ワニス（E-1）30 部、イソプロピルアルコールと酢酸エチルの比 40：60 の混合溶液 20 部を攪拌混合し白色印刷インキ（G-26）を得た。得られた白インキ 100 部に、イソプロピルアルコール：酢酸 *n*-プロピル混合溶剤（質量比 25：75）50 部を希釈溶剤として添加混合し、白色希釈印刷インキを得た。

[0076]（実施例 2～25、27～50）

実施例 1 の方法に従って、合成例 1～25 で得た印刷インキ用ワニス（E-1 から E-25）の樹脂溶液を用いて、藍について G-2～G-25 を作成した。配合組成を表 2-1-1、表 2-1-2 に示す。同様に、黄、紅、墨についてインキ G-27～G-50 を作成した。配合組成を表 2-2-1、表 2-2-2 に示す。なお、表中のポリウレタン樹脂溶液の量（印刷インキ用ワニスの使用量）は処方中用いた合計の質量を表す。

[0077]（比較例 1～7、9～14）

比較合成例 1～7 で得た F-1～F-7 の印刷インキ用ワニスを用いて藍、黄、紅、墨について同様にインキ（H-1～H-14）を作成した。配合組成を表 2-3 に示す。なお、表中のポリウレタン樹脂溶液の量（印刷インキ用ワニスの使用量）は処方中用いた合計の質量を表す。

[0078] 実施例 1～50 および比較例 1～14 にて得られたインキについて、塗膜物性評価として、耐ブロッキング性、ラミネート強度及びドライラミネート強度、印刷適性評価として、耐版詰まり性及び網点再現性の試験を行った。ただし、実施例 26 の白インキについては網点再現性の試験は行っていない。

い。

[0079] 塗膜物性評価については、上記の希釈インキを、版深 $35\mu\text{m}$ グラビア版を備えたグラビア校正機によりコロナ処理OPPフィルム（フタムラ化学社製FOR #20）、コロナ処理PETフィルム（東洋紡績社製E5100 #12）に速度 $40\text{m}/\text{min}$ で印刷して $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、印刷物を得た。得られた印刷物を用いて以下の試験を行った。

[0080] <耐ブロッキング性>

上記コロナ処理OPP印刷物の印刷面と非印刷面が接触するようにフィルムを重ねて、 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ の加重をかけ、 40°C 80%RHの環境下に24時間放置させ、取り出し後、非印刷面へのインキの転移の状態を4段階評価した。評価結果を表2-1-1、表2-1-2、表2-2-1、表2-2-2、及び表2-3に示した。

[0081] AA：非印刷面へのインキの転移量0%

A：転移量10%未満

B：転移量10%以上30%未満

C：転移量30%以上

<PETラミネート強度>

上記のPETフィルムの印刷物にブタジエン系のアンカーコート剤（東洋モートン社製EL451）をNV1wt%メタノール溶液で塗工し、押し出しラミネート機（ムサシノキカイ社製）によってライン速度 $100\text{m}/\text{min}$ にて溶融ポリエチレン（日本ポリケム社製LC600A）を 320°C で溶融させて $18\mu\text{m}$ で積層し、VMPET（ダイアラスター H27 #12（麗光社製））と張り合わせた。さらにその上にCPP（FCMN #20（東セロ社製））を同様に張り合わせた。ラミネート物について長さ 150mm 、幅 15mm に切り出し、インキーフィルム界面で開き、テンシロン引っ張り試験機を用いて 90° 方向のラミネート強度を測定した。結果を表2-1-1、表2-1-2、表2-2-1、表2-2-2、及び表2-3に示した。なお判定基準は次の通りとした。

[0082] AA : 1.0 N / 15 mm 以上

A : 0.5 N / 15 mm 以上 1.0 N / 15 mm 未満

B : 0.3 N / 15 mm 以上 0.5 N / 15 mm 未満

C : 0.3 N / 15 mm 未満

<PETドライラミネート強度>

上記のPETフィルムの印刷物に、ポリエーテルポリウレタン系の主剤（東洋モートン製 TM-329）とポリイソシアネート系の硬化剤（東洋モートン製 CAT-18B）を1:1で混合したものを、酢酸エチルでNV30wt%に希釈した溶液を塗工し、ライン速度40m/minでドライラミネート機を用いて、PE（TUX-FC D #50（三井化学東セロ株式会社製））と張り合わせた。ラミネート物について長さ150mm、幅15mmに切り出し、インキーフィルム界面で開き、テンシロン引っ張り試験機を用いて90°方向のラミネート強度を測定した。なお判定基準は次の通りとした。評価結果を表2-1-1、表2-1-2、表2-2-1、表2-2-2、及び表2-3に示した。

[0083] AA : 2.0 N / 15 mm 以上

A : 1.5 N / 15 mm 以上 2.0 N / 15 mm 未満

B : 1.0 N / 15 mm 以上 1.5 N / 15 mm 未満

C : 1.0 N / 15 mm 未満

印刷適性評価はNBR（ニトリルブタジエンゴム）製のゴム硬度80Hsの圧胴、刃先の厚みが60μm（母材の厚み40μm、片側セラミック層の厚み10μm）のセラミックメッキドクターブレード、東洋プリプレス株式会社製のクロム硬度1050Hvの電子彫刻版（スタイラス角度120度、色インキ用：250線/inch、白インキ用：200線/inch）、および実施例、比較例同組成の希釈インキ5kgを用い、富士機械工業株式会社製グラビア印刷機にて評価した。なお評価中は粘度コントローラーを用いて、各々の希釈溶剤を適宜補充して一定の粘度を保った。

[0084] <耐版詰まり性>

ドクター圧 2 kg/cm^2 、 200 m/分 の印刷速度でコロナ処理OPPフィルムに 8000 m 印刷を行い、印刷開始直後と 8000 m 印刷後の印刷物のハイライト部（ 1% 網点～ 10% 網点の着肉から目視判定した。なお判定基準は次の通りとした。評価結果を表2-1-1、表2-1-2、表2-2-1、表2-2-2、及び表2-3に示した。

[0085] AA：印刷開始直後および 8000 m 印刷後でもハイライト部へのほぼ同程度の着肉が確認できる。

[0086] A：印刷開始直後と 8000 m 印刷後のハイライト部への着肉を比較すると少し着肉が悪化する。

[0087] B：印刷開始直後と 8000 m 印刷後のハイライト部への着肉を比較すると大幅に着肉が悪化する。

[0088] C：印刷開始直後から着肉が悪い。

[0089] <網点再現性>

ドクター圧 2 kg/cm^2 、 200 m/分 の印刷速度でコロナ処理OPPフィルムに色インキ、白インキの順で印刷を行い、印刷物の色単色 50% 部の網点と色 50% 部/白ベタ重ねの網点を比較し網点の溶解具合から目視判定した。実施例の色インキにはG-26の白インキを重ね、比較例の色インキにはH-8の白インキを重ね刷りし評価した。なお判定基準は次の通りとした。評価結果を表2-1-1、表2-1-2、表2-1、表2-2-2、及び表2-3に示した。

[0090] AA：色単と白重ね印刷物の網点の形状・濃度に差が無い。

[0091] A：色単印刷物の網点に比べて白重ね印刷物の色の網点が少し溶け広がっている。

[0092] B：色単印刷物の網点に比べて白重ね印刷物の色の網点が溶け広がっている。

[0093] C：色単印刷物の網点に比べて白重ね印刷物の色の網点がかかなり溶け広がり、網点内部の濃度も下がっている。

[表4]

表2-1-1		実施例												
		処方												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
配合組成	印刷インキ用ワニス	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9	G-10	G-11	G-12	G-13
	ワニス名	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13
	使用量	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	白色顔料 (チタニックスJR-805)													
	藍色顔料 (C.I.ピグメントブルー 15:3)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	黄色顔料 (C.I.ピグメントイエロー 14)													
	紅色顔料 (C.I.ピグメントレッド 57:1)													
	墨色顔料 (C.I.ピグメントブラック 7)													
	練肉溶剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	IPA:酢酸エチル 40:60混合液	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
塗膜物性評価	溶剤	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	IPA:n-プロピルアセテート 25:75混合液													
	耐ブロッキング性	A	AA	A	B	A	A	B	B	A	A	A	AA	AA
	PET ラミネート強度	AA	A	AA	AA	B	B	A	AA	AA	A	A	AA	AA
	PET ドライラミネート強度	AA	B	A	A	B	A	A	A	AA	AA	AA	AA	AA
印刷適性評価	耐版詰まり性	AA	AA	AA	AA	A	A	A	AA	AA	A	B	AA	AA
	網点再現性	AA	A	A	A	AA	AA	AA	AA	AA	A	B	AA	AA

[表5]

表2-1-2

処方		実施例												
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	
		G-14	G-15	G-16	G-17	G-18	G-19	G-20	G-21	G-22	G-23	G-24	G-25	
配合組成	印刷インキ用ワニス	E-14	E-15	E-16	E-17	E-18	E-19	E-20	E-21	E-22	E-23	E-24	E-25	
	使用量	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
	白色顔料 (チタニックスJR-805)													
	藍色顔料 (C.I.ピグメントブルー 15:3)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	黄色顔料 (C.I.ピグメントイエロー 14)													
	紅色顔料 (C.I.ピグメントレッド 57:1)													
	墨色顔料 (C.I.ピグメントブラック 7)													
	練肉溶剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	溶剤	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
		IPA:n-ブチルアセテート 25:75混合液	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
塗膜物性評価	耐ブロッキング性	AA	B	B	A	A	A	AA	B	A	B	B	B	
	PET ラミネート強度	A	A	AA	AA	AA	A	B	AA	B	B	B	B	
	PET ドライラミネート強度	A	B	B	A	A	A	A	AA	A	A	A	AA	
印刷適性評価	耐版詰まり性	A	A	AA	AA	A	A	B	AA	AA	AA	AA	AA	
	網点再現性	AA	AA	AA	AA	A	B	AA	AA	AA	AA	AA	A	

[表8]

表2-3	処方		比較例													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
			H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	H-13	H-14
配合組成	印刷インキ用ワニス	ワニス名	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-1	F-1	F-1	F-1	F-3	F-3	F-3
		使用量	35	35	35	35	35	35	35	40	35	35	35	35	35	35
	着色剤	白色顔料 (チタニックスJR-805)								30						
		藍色顔料 (C.I.ピグメントブルー 15:3)	10	10	10	10	10	10	10							
		黄色顔料 (C.I.ピグメントイエロー 14)									10			10		
		紅色顔料 (C.I.ピグメントレッド 57:1)										10			10	
		墨色顔料 (C.I.ピグメントブラック 7)											10			10
	練肉溶剤	イソプロピルアルコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		n-プロピルアセテート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	溶剤	IPA:酢酸エチル 40:60混合液	35	35	35	35	35	35	35	20	35	35	35	35	35	35
		IPA:n-プロピルアセテート 25:75混合液	10	10	10	10	10	10	10		10	10	10	10	10	10
塗膜 物性 評価	耐ブロッキング性		A	A	C	B	A	A	C	A	A	A	A	C	C	C
	PET ラミネート強度		A	A	B	C	A	C	A	B	A	A	B	B	B	C
	PET ドライラミネート強度		A	B	A	B	A	B	A	B	A	A	B	A	A	B
	耐版詰まり性		C	C	B	C	C	C	B	A	C	C	B	B	B	B
印刷 適性 評価	網点再現性		C	C	C	C	B	B	C	—	C	C	C	C	C	C

[0094] 本発明の印刷インキ用ワニスを用いる印刷インキ組成物を塗布した印刷物は、塗膜特性、印刷適性とも良好で、実用上問題なく使用することができた

o

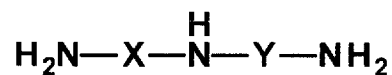
請求の範囲

[請求項1] 高分子ポリオール（A）と、ポリイソシアネート（B）とを反応させてなる、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、ポリアミン（C）と反応させてなるポリウレタン樹脂（D）、及び非芳香族系有機溶媒を含む印刷インキ用ワニスであって、ポリアミン（C）が、

2級アミノ官能基を分子内に少なくとも一つ以上含み、かつ1分子内の1級アミノ基の数と2級アミノ基の数との合計が3以上である多官能アミン（C1）を含有することを特徴とする印刷インキ用ワニス。

[請求項2] 多官能アミン（C1）が下記一般式（1）

[化1]



（式中、XおよびYは、置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のアリーレン基、置換若しくは未置換のヘテロアリーレン基、エーテル基及びエステル基からなる群より任意に組み合わせてなる2価の基を表し、XおよびYは同一でも異なっても良い。）で表される3官能アミンであることを特徴とする請求項1記載の印刷インキ用ワニス。

[請求項3] 一般式（1）中のXおよびYが、炭素数1以上10以下の未置換のアルキレン基であることを特徴とする請求項2記載の印刷インキ用ワニス。

[請求項4] ポリアミン（C）が、多官能アミン（C1）とジアミン（C2）とを含み、

多官能アミン（C1）由来の活性水素を有するアミノ基の合計のモル数と、ジアミン（C2）由来の活性水素を有するアミノ基の合計のモル数との比が1：99～50：50であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の印刷インキ用ワニス。

- [請求項5] 高分子ポリオール（A）が、ポリエステルポリオール（A 1）とポリエーテルポリオール（A 2）とを含む請求項 1 ～ 4 いずれか記載の印刷インキ用ワニス。
- [請求項6] 高分子ポリオール（A）が、数平均分子量が異なる高分子ポリオールを含む請求項 1 ～ 5 のいずれか記載の印刷インキ用ワニス。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 いずれか記載の印刷インキ用ワニスを含有することを特徴とする印刷インキ組成物。
- [請求項8] 印刷基材に請求項 7 記載の印刷インキ組成物を塗布してなる印刷物。
。
- [請求項9] 請求項 8 記載の印刷物の少なくとも一方の面にさらにシーラントをラミネートして形成される積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/10(2014.01)i, C08G18/65(2006.01)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-C09D11/20, C08G18/40-C08G18/66

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X Y	JP 61-095018 A (Kabushiki Kaisha Sakata Shokai), 13 May 1986 (13.05.1986), claims; page 2, lower left column, line 5 to lower right column, line 7; page 3, upper left column, line 14 to upper right column, line 4; example 3 (Family: none)	1-4, 7-9 5, 6
X Y	JP 62-153367 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 08 July 1987 (08.07.1987), claims; page 3, upper right column, line 12 to lower left column, line 15; examples 2, 7, 12(preparation example 2) (Family: none)	1-4, 7-9 5, 6

☒ 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
10 March, 2014 (10.03.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050329

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-317562 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 December 1988 (26.12.1988), claims; page 4, upper right column, line 10 to lower left column, line 14; examples 4, 11, 18 (preparation example 4) (Family: none)	1-4, 7-9 5, 6
Y	JP 2003-206431 A (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd.), 22 July 2003 (22.07.2003), claims; paragraph [0004]; examples (Family: none)	5, 6
Y	JP 2010-053194 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	5, 6
X Y	JP 56-166275 A (Kao Soap Co., Ltd.), 21 December 1981 (21.12.1981), claims; page 2, lower left column, line 18 to lower right column, line 20; page 3, upper right column, lines 2 to 14; examples (Family: none)	1-4, 7-9 5, 6
X A	JP 2009-255063 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0082] to [0084]; examples 1 to 15, 17 to 20 & US 2011/0021675 A1 & EP 2269719 A1 & WO 2009/119546 A1 & KR 10-2010-0127844 A & CN 101983100 A	1-4, 6-9 5
A	JP 2000-080139 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 21 March 2000 (21.03.2000), (Family: none)	1-9
A	JP 2008-013725 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), (Family: none)	1-9
A	JP 2010-189514 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/10(2014.01)i, C08G18/65(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. C09D11/00-C09D11/20, C08G18/40-C08G18/66

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	JP 61-095018 A（株式会社 阪田商会）1986.05.13 特許請求の範囲、第2頁左下欄第5行-右下欄第7行、 第3頁左上欄第14行-右上欄第4行、実施例3 （ファミリーなし）	1-4, 7-9 5, 6
X Y	JP 62-153367 A（東洋インキ製造株式会社）1987.07.08 特許請求の範囲、第3頁右上欄第12行-左下欄第15行、 実施例2, 7, 12（製造例2） （ファミリーなし）	1-4, 7-9 5, 6

☒ 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

1 0 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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

4 Z

3 3 4 3

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
X Y	JP 63-317562 A (東洋インキ製造株式会社) 1988. 12. 26 特許請求の範囲、第 4 頁右上欄第 10 行-左下欄第 14 行、 実施例 4, 11, 18 (製造例 4) (ファミリーなし)	1-4, 7-9 5, 6
Y	JP 2003-206431 A (日立化成ポリマー株式会社) 2003. 07. 22 特許請求の範囲、[0004]、実施例 (ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 2010-053194 A (東洋インキ製造株式会社) 2010. 03. 11 特許請求の範囲、[0007]、実施例 (ファミリーなし)	5, 6
X Y	JP 56-166275 A (花王石鹼株式会社) 1981. 12. 21 特許請求の範囲、第 2 頁左下欄第 18 行-右下欄第 20 行、 第 3 頁右上欄第 2-14 行、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7-9 5, 6
X A	JP 2009-255063 A (東洋インキ製造株式会社) 2009. 11. 05 特許請求の範囲、[0082]-[0084]、実施例 1-15, 17-20 & US 2011/0021675 A1 & EP 2269719 A1 & WO 2009/119546 A1 & KR 10-2010-0127844 A & CN 101983100 A	1-4, 6-9 5
A	JP 2000-080139 A (大日精化工業株式会社) 2000. 03. 21 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-013725 A (三洋化成工業株式会社) 2008. 01. 24 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-189514 A (東洋インキ製造株式会社) 2010. 09. 02 (ファミリーなし)	1-9