

(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
2015年5月14日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/068412 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/102 (2014.01) C08G 18/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059871
- (22) 国際出願日: 2014年4月3日(03.04.2014)
- (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 2013-233003 2013年11月11日(11.11.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大井 英子(OOI Eiko); 〒7700003 徳島県徳島市北田宮3-8-40 日立化成ポリマー株式会社内 Tokushima (JP). 曾根 賢一(SONE Kenichi); 〒7700003 徳島県徳島市北田宮3-8-40 日立化成ポリマー株式会社内 Tokushima (JP). 福田 典宏(FUKUTA Norihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 誠(YOSHIDA Makoto); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 皆川 一泰(MINAKAWA Kazuyasu); 〒1006611 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号

日立化成ビジネスサービス株式会社内 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, JP, 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:

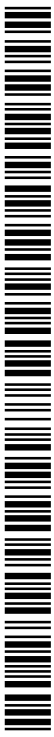
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINDER FOR PRINTING INK, LAMINATE INK COMPOSITION FOR SOFT PACKAGING, AND PRINTED ARTICLE

(54) 発明の名称: 印刷インキ用バインダー、軟包装用ラミネートインキ組成物及び印刷物

(57) Abstract: A binder for a printing ink, having as components a polyethylene glycol (PEG hereinafter)-containing polyurethane resin and a vinyl-chloride-vinyl-acetate copolymer resin, the PEG-containing polyurethane resin being obtained by reacting (A) a polyester polyol having a number-average molecular weight of 1000-6000, (B) PEG, (C) a diisocyanate compound, and (D) a chain extender, and the content ratio of (B) PEG being in the range of 1-40 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the PEG-containing polyurethane resin.

(57) 要約: ポリエチレングリコール (以下、PEGという) 含有ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を成分とする印刷インキ用バインダーであって、前記PEG含有ポリウレタン樹脂が、少なくとも(A)数平均分子量1000~6000のポリエステルポリオールと、(B)PEGと、(C)ジイソシアネート化合物と、(D)鎖伸長剤とを反応させて得られるものであり、(B)PEGの含有比率が、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1~40質量部の範囲である印刷インキ用バインダー。



WO 2015/068412 A1

明 細 書

発明の名称：

印刷インキ用バインダー、軟包装用ラミネートインキ組成物及び印刷物 技術分野

[0001] 本発明は、印刷インキ用バインダー、軟包装用ラミネートインキ組成物及び印刷物に関する。

背景技術

[0002] 近年、包装用材料としてプラスチックフィルムは、様々な分野に用いられるようになってきている。かかるプラスチックフィルムへの印刷は、グラビア印刷やフレキソ印刷により行なわれている。そして、包装基材の多様化に伴い、装飾あるいは表面保護のために用いられる印刷インキやコーティング剤に求められる性能は益々高度になってきている。

[0003] 例えば、プラスチックフィルム用印刷インキにおいては、多種多様なフィルムに対する優れた印刷適性、接着性、耐ブロッキング性、および光沢などを備えている必要がある。さらに、食品包装容器の分野においては、インキが内容物と直接触れることがなく、衛生的なラミネート加工された包装容器が使用されている。

[0004] 一般にラミネート加工としては、次にあげる2つの方法がある。すなわち、各種プラスチックフィルムを印刷基材としてインキを印刷し、印刷面にアンカーコート剤を介して溶融ポリオレフィンなどを積層する押出しラミネート加工法、および該印刷面に接着剤を介してプラスチックフィルムを積層するドライラミネート加工法である。

[0005] したがって、ラミネート加工法において使用されるインキは、各種プラスチックフィルムなどの印刷基材に良好に接着し、積層されるプラスチックフィルムとの接着性、印刷適性、ラミネート強度が優れていなければならない。さらに、内容物の殺菌処理を目的として、熱水中にラミネート加工された包装容器ごと浸漬するボイル、レトルト処理が施される場合には、処理中に

ラミネート浮きやしわの生じないボイル・レトルト適性が必要となる。

[0006] 以上のインキ性能のほとんどが、主にバインダー樹脂の性能に依存することから、それぞれ要求される性能に応じて、種々のバインダー樹脂が使用されている。一般に、ラミネート用インキのバインダー樹脂としては、ポリウレタン樹脂が使用されている（特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-270215号公報

特許文献2：特開2010-270216号公報

特許文献3：特許第4882206号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一般に、ラミネート用インキのバインダー樹脂としては、分子内のウレタン結合濃度をできるだけ高くしたポリウレタン樹脂が使用されているが、ウレタン結合濃度が高くなると、インキのボイル・レトルト適性が不良となり易いうえ、メチルエチルケトンや酢酸エチル、イソプロピルアルコールなどの溶剤への溶解性が低下し、これら溶剤を用いた場合、版詰まりと言われる、版中にインキの固形分が堆積していく現象により、画線部の印刷不良が生じるという問題（印刷適性の低下）がある。

[0009] それに対し、トルエン等の芳香族系有機溶剤を使用したインキでは、ポリウレタン樹脂骨格を硬くして耐ブロッキングを向上させ、塩素化PP（ポリプロピレン）を添加することにより、ボイル・レトルト適性、ラミネート強度、印刷適性、接着性、耐ブロッキングが良好なインキが得られる。しかし、作業環境等の点から、芳香族系有機溶剤や、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶剤を含まない有機溶剤の使用が進められている（ノントルエン化など）。また、これらのポリウレタン樹脂だけでは、芳香族有機溶剤を含まない有機溶剤で得られたインキは、広範囲な種類のフィルムの要望に応える

ことは難しかった。

[0010] 本発明の目的は、印刷適性、ラミネート強度及びボイル・レトルト性に優れたインキを得るための印刷インキ用バインダーを提供することである。また、印刷インキ用バインダーを使用した軟包装用ラミネートインキ組成物及びその印刷物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、芳香族系有機溶剤を含まない有機溶剤を使用した場合においても、軟包装用ラミネートインキの、印刷インキ用バインダーとして、ポリエチレングリコール（以下、「PEG」ということがある）含有ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を成分として含有することが課題解決に有効であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0012] 本発明は、PEG含有ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を成分とする印刷インキ用バインダーであって、前記PEG含有ポリウレタン樹脂が、少なくとも（A）数平均分子量1000～6000のポリエステルポリオールと、（B）PEGと、（C）ジイソシアネート化合物と、（D）鎖伸長剤とを反応させて得られるものであり、（B）PEGの含有比率が、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1～40質量部の範囲である印刷インキ用バインダーに関する。PEG含有ポリウレタン樹脂と、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂とを成分とすることによって、印刷適性が向上するなどの効果が得られる。また、PEGの含有比率が、前記の範囲内であることによって、ボイル・レトルト適性、印刷適性が向上するなどの効果が得られる。

[0013] また、本発明は、（B）PEGの数平均分子量が200～4000である、上記の印刷インキ用バインダーに関する。（B）PEGの数平均分子量が、前記の範囲内であることによって、ラミネート強度向上などの効果が得られる。

[0014] また、本発明は、さらにPEG含有ポリウレタン樹脂が、ジメチロールプ

ロピオン酸を反応させたものである上記の印刷インキ用バインダーに関する。さらにジメチロールプロピオン酸（以下DMPA）含有ポリウレタン樹脂を成分とすることによって、ラミネート強度向上、ボイル・レトルト適性向上などの効果が得られる。

[0015] また、本発明は、上記の印刷インキ用バインダー、着色剤及び有機溶剤を成分とする軟包装用ラミネートインキ組成物に関する。

[0016] また、本発明は、有機溶剤が芳香族系有機溶剤又はケトン系有機溶剤を含まない上記の軟包装用ラミネートインキ組成物に関する。本発明の印刷インキ用バインダーは、芳香族系有機溶剤又はケトン系有機溶剤を使用しない軟包装用ラミネートインキ組成物に対して特に好適であるが、芳香族系有機溶剤又はケトン系有機溶剤を使用する軟包装用ラミネートインキ組成物にも使用可能であり、優れた特性を発揮する。

[0017] また、本発明は、上記の軟包装用ラミネートインキ組成物を印刷してなる印刷物に関する。

発明の効果

[0018] 本発明により、印刷適性、ラミネート強度及びボイル・レトルト適性に優れたインキを得るための印刷インキ用バインダーを提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明の印刷インキ用バインダーは、PEG含有ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を成分とする印刷インキ用バインダーであって、前記PEG含有ポリウレタン樹脂が、少なくとも（A）数平均分子量1000～6000のポリエステルポリオールと、（B）PEGと、（C）ジイソシアネート化合物と、（D）鎖伸長剤とを反応させて得られるものであり、（B）PEGの含有比率が、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1～40質量部の範囲である。

[0020] 本発明に用いる（A）ポリエステルポリオールを構成するジオール成分と

しては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリエチレングリコール、1-もしくは2-メチル-1, 3-ブチレングリコール、1-もしくは2-メチル-1, 4-ペンチレングリコール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、トリプロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1-, 2-もしくは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、ビスフェノールAのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド付加物、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルプロパンジオールなどが挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコールである。

[0021] なお、前記ジオール成分のうち、一部を以下の多官能ポリオールを用いることができる。多官能ポリオールとしては、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ソルビトール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0022] ポリエステルポリオールを構成するジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等およびこれらの2種以上の混合物などが挙げられる。これらのうちで特に好ましいものはアジピン酸およびセバシン酸である。また、前記ジカルボン酸の無水物および炭素数1～5の低級アルコールのエステル化物等も含まれる。

[0023] 本発明における(A)ポリエステルポリオールは、従来公知のポリエステル製造方法と同様の方法で得られる。例えば、前記ジオール成分と前記ジカルボン酸もしくは酸無水物を脱水縮合せしめてポリエステルポリオールが得られる。

[0024] 本発明で用いる(A)ポリエステルポリオールは、数平均分子量1000

～6000であり、数平均分子量1000未満では、分子内のウレタン結合濃度が高くなり、インキのボイル・レトルト適性が不良となり易いうえ、メチルエチルケトンや酢酸エチル、イソプロピルアルコールなどの溶剤への溶解性が低下し易くなる。一方、数平均分子量が6000を超えると分子内のウレタン結合濃度が低くなり、接着性、ラミネート強度、及び耐ブロッキング性が低下し易くなる。ポリエステルポリオールの数平均分子量は、好ましくは、1500～5000であり、さらに好ましくは、2000～4000である。なお、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定することができる（標準ポリスチレンによる換算）。

[0025] 本発明で用いる（B）PEGは、数平均分子量が200～4000であることが好ましく、より好ましくは、400～3000であり、さらに好ましくは、500～2000である。数平均分子量が200～4000であることにより、ラミネート強度向上などの効果が得られる。

[0026] PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1～40質量部の範囲であり、好ましくは2～30質量部であり、さらに好ましくは3～20質量部である。（B）PEGの含有比率が、1～40質量部の範囲内であることによって、ボイル・レトルト適性、印刷適性が向上するなどの効果が得られる。

[0027] 本発明で用いる（C）ジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート、テトラメチ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、ドデカ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等の脂肪族ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、またこれらのジイソシアネート化合物の変性体が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は単独で

用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらのうちで好ましいものは、脂環式ジイソシアネートであり、特に好ましいものはイソホロンジイソシアネート（IPDI）である。

[0028] 本発明に用いるPEG含有ポリウレタン樹脂は、さらに低分子ジオールを反応させることが好ましい。低分子ジオールとしては、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）が特に好ましい。ジメチロールプロピオン酸（DMPA）の含有率としては、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部の範囲であり、より好ましくは0.05～4質量部であり、さらに好ましくは0.1～3質量部である。ジメチロールプロピオン酸を成分とすることによって、ラミネート強度向上、ボイル・レトルト適性向上などの効果が得られる。

[0029] 本発明で用いる（D）鎖伸長剤としては、各種公知のものを使用することができる。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、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、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、ダイマージアミンなどが挙げられる。その他には、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-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の分子内に水酸基を有するジアミン類、ネオペンチルグリコール、ブチルエチルプロパンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリエチレングリコール、1-もしくは2-メチル-1,3-ブチレングリコール、1-もしくは2-メチル-1,4-ペンチレングリコール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、トリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1-、2-もしくは3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールなどのジオール類、ビスフェノー

ルAのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド付加物、およびそれ以外のジオール等が挙げられる。これらのうちで特に好ましいものは、イソホロンジアミンである。

[0030] 上記以外の鎖伸長剤としては、メチルジエタノールアミン、メチルジイソプロパノールアミン、フェニルジイソプロパノールアミン、4-メチルフェニルジイソプロパノールアミン、4-メチルフェニルジエタノールアミン等の3級アミン構造を有するジオール類、およびこれらの2種類以上の混合物が挙げられる。

[0031] さらに、本発明においては、鎖伸長停止剤を必要に応じて用いることもできる。鎖伸長停止剤としては、モノアルコール（メタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノールなど）、モノアミン〔炭素数2～8のモノもしくはジアルキルアミン（ブチルアミン、ジブチルアミンなど）、炭素数2～6のモノもしくはジアルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミンなど）〕などが挙げられる。

[0032] 本発明に使用されるPEG含有ポリウレタン樹脂は、従来公知の方法、例えば、特開昭62-153366号公報、特開昭62-153367号公報、特開平1-236289号公報、特開平2-64173号公報、特開平2-64174号公報、特開平2-64175号公報などに開示されている方法により得ることができる。

[0033] 具体的には、ポリプロピレングリコールおよび併用ポリオールとジイソシアネート化合物とをイソシアネート基が過剰となる割合で反応させ、末端イソシアネート基のプレポリマーを得、得られるプレポリマーを、適当な溶剤中、すなわち、ノントルエン系グラビアインキ用の溶剤として通常用いられる、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどのア

ルコール系溶剤；メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤；あるいはこれらの混合溶剤の中で、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤と反応させる二段法、あるいはポリプロピレングリコールおよび併用ポリオール、ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤を上記のうち適切な溶剤中で一度に反応させる一段法により製造される。

[0034] 本発明の印刷インキ用バインダーは、PEG含有ポリウレタン樹脂と塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を成分とするが、その配合は、質量比で塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂／PEG含有ポリウレタン樹脂＝1／2～9であることが好ましい。この範囲とすることにより、印刷適性が向上するなどの効果が得られる。

[0035] 本発明に用いられる水酸基を有する塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂は、二種類の方法で得ることができる。一つは塩化ビニルモノマー、酢酸ビニルモノマーおよびビニルアルコールを適当な割合で共重合して得られる。もう一つは、塩化ビニルと酢酸ビニルを共重合した後、酢酸ビニルを一部ケン化することにより得られる。水酸基を有する塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂は、塩化ビニル、酢酸ビニルおよびビニルアルコールのモノマー比率により樹脂被膜の性質や樹脂溶解挙動が決定される。即ち、塩化ビニルは樹脂被膜の強靱さや硬さを付与し、酢酸ビニルは接着性や柔軟性を付与し、ビニルアルコールは極性溶剤への良好な溶解性を付与する。

[0036] 以上のようにして得られた本発明の印刷インキ用バインダーに、着色剤、有機溶剤、さらに必要に応じてインキ流動性およびインキ表面皮膜を改良するための界面活性剤、ワックス、その他添加剤を適宜配合しボールミル、アトライター、サンドミル等の通常のインキ製造装置を用いて混練することにより、軟包装用ラミネートインキ組成物（印刷インキ）を製造することができる。なお、軟包装用ラミネートインキ組成物（印刷インキ）中の本発明のバインダーの配合量は、軟包装用ラミネートインキ組成物（印刷インキ）中、その樹脂固形分で3～20質量%になるように配合するのが好ましい。

[0037] 軟包装用ラミネートインキ組成物（印刷インキ）に使用する有機溶剤としては、使用環境の点から、芳香族系有機溶剤又はケトン系有機溶剤を含まないことが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤などが挙げられ、これらは単独または2種以上の混合物として用いる。

[0038] 本発明の軟包装用ラミネートインキ組成物は、包装用材料であるプラスチックフィルムの印刷インキとして好適であり、かかるプラスチックフィルムへの印刷は、一般的に行われている、グラビア印刷やフレキソ印刷でよい。そして、例えば、各種プラスチックフィルムを印刷基材として、インキ（軟包装用ラミネートインキ組成物）を印刷し、印刷面にアンカーコート剤を介して溶融ポリオレフィンなどを積層する押出しラミネート加工法、あるいは、該印刷面に接着剤を介してプラスチックフィルムを積層するドライラミネート加工法を行い、印刷物を作製する。

実施例

[0039] 以下、本発明の好適な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。

[0040] 合成例1（ポリウレタン樹脂aの合成）

攪拌機、温度計および窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、（A）成分として数平均分子量3000のポリエステルポリオール（3-メチル-1,5-ペンタンジオールのアジペート）295部、（B）成分として数平均分子量400のポリエチレングリコール5部、および（C）成分としてイソホロンジイソシアネート（IPDI）49.3部を仕込み、窒素気流下、105℃で6時間反応させ、イソシアネート基含量2.67%のプレポリマーを製造した後、酢酸エチル233部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。続いて（D）成分としてイソホロンジアミン（IPDA）20部、ジ-*n*-ブチルアミン（DBA）1.7部、酢酸エチル373部およびイ

ソプロピルアルコール 260 部からなる混合物に前記ウレタンプレポリマー溶液 582 部を加え、次いで 60℃で 3 時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂（以下、ポリウレタン樹脂 a）は、樹脂固形分濃度が 30 質量%、粘度が 500 mPa・s（25℃）、アミン価が 0.8 mg KOH / g であった。

[0041]（合成例 2～13）

表 1～2 に示す原料を用い、合成例 1 と同様にして、ポリウレタン樹脂溶液 b～m を得た。

[0042] [表1]

合成例	1	2	3	4	5	6	7
ポリウレタン樹脂	a	b	c	d	e	f	g
(A) ポリエステル3000	295	285	280	280	280	270	270
(B) PEG400	5	15					
	PEG1000		20	20		30	
	PEG2000				20		30
(C) イソホロジイシアネート	49.3	58.9	50.4	52	45.9	58.3	51.7
ジメチロールプロピオン酸(DMPA)				0.5		1.5	1.5
酢酸エチル	233	239	234	235	231	240	235
ウレタンプレポリマー溶液	582	598	584	588	577	600	588
(D) イソホロジアミン	20	23.7	20.4	21.1	18.7	23.5	20.9
ジ-n-ブチルアミン	1.7	2	1.8	1.8	1.6	2	1.8
酢酸エチル	373	389	375	378	368	390	378
イソプロピルアルコール	260	269	261	263	256	270	263
イシアネート基含量(%)	2.67	3.10	2.72	2.79	2.51	3.06	2.76
NCO/OH比率	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PEG含有比率(部) 「ポリウレタン樹脂100部に対する」	1.3	3.9	5.4	5.3	5.5	7.8	8.0
DMPA含有比率(部) 「ポリウレタン樹脂100部に対する」	0	0	0	0.13	0	0.39	0.40
NV(%)	30	30	30	30	30	30	30
粘度(mPa・s)	500	600	500	500	500	600	500
アミン価(mgKOH/g)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8

* :「ポリウレタン樹脂100部」には、酢酸エチル、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒は含まない

[0043]

[表2]

合成例		8	9	10	11	12	13
ポリウレタン樹脂		h	i	j	k	l	m
(A)	ポリエステル3000	230	200	150	300	70	70
(B)	PEG400						
	PEG1000					230	
	PEG2000	70	100	150			230
(C)	イソホロンジイシアネート	59.6	94.5	65.5	44.5	112.6	61.5
	ジメチロールプロピオン酸(DMPA)	3.0	20.0	3.0			
	酢酸エチル	242	276	246	230	275	241
	ウレタンプレポリマー溶液	605	691	615	575	688	603
(D)	イソホロンジアミン	24.0	28.5	26.3	18.1	44.5	24.7
	ジ-n-ブチルアミン	2.1	2.4	2.3	1.6	3.8	2.1
	酢酸エチル	393	451	403	365	478	393
	イソプロピルアルコール	272	312	278	255	323	272
	イシアネート基含量(%)	3.11	3.23	3.36	2.44	5.16	3.21
	NCO/OH比率	2.0	1.6	2.0	2.0	2.0	2.0
	PEG含有比率(部) 「ポリウレタン樹脂100部に対する」	18.0	22.5	37.8	0	49.9	59.2
	DMPA含有比率(部) 「ポリウレタン樹脂100部に対する」	0.77	4.49	0.76	0	0	0
	NV(%)	30	30	30	30	30	30
	粘度(mPa・s)	500	700	600	500	800	600
	アミン価(mgKOH/g)	0.9	0.9	0.9	0.7	1.0	0.9

*:「ポリウレタン樹脂100部」には、酢酸エチル、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒は含まない

[0044] (実施例1～10および比較例1～3)

色顔料分散性については、合成例1～13のポリウレタン樹脂28部、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂（酢酸エチルで15%溶液にしたもの）10部、シアニンプルー10部、混合溶剤酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝7／3（質量比）52部からなる組成の軟包装用ラミネートインキ組成物を、顔料分散機（ペイントシェイカー）を用いて3時間分散した後、混合溶剤を用いてザーンカップNo. 3で15秒となるよう粘度調整し、軟包装用ラミネートインキ組成物について、下記（1）色顔料分散性の評価を行った。

[0045] また、合成例1～13のポリウレタン樹脂35部、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂（酢酸エチルで15%溶液にしたもの）10部、チタン白35部、混合溶剤酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝7／3（質量比）20部からなる組成の軟包装用ラミネートインキ組成物を、顔料分散機（ペイント

シェイカー)を用いて1時間分散し、上記混合溶剤を用いてザーンカップN o. 3で15秒となるように上記溶剤を用いて粘度調整を行い、軟包装用ラミネートインキ組成物について、下記(2)～(7)の評価検討を行った。以上の結果を表3～4に纏めて示した。

[0046] (1) 色顔料分散性

ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルムと略す)に上記に記載のインキ(シアニンプルー)を用いて印刷を施し、印刷フィルムを作製し、印刷物の塗膜の状態を目視観察で判定した。評価基準は以下の通り。

「○」…塗膜に色むらがなく、顔料分散が良好なもの。

「△」…塗膜に一部色むらがあり、顔料分散が若干劣るもの。

「×」…塗膜に色むらが生じており、顔料分散が劣るもの。

[0047] (2) 印刷適性

上記に記載のインキ(チタン白)により小型グラビア印刷試験機を用いてPETフィルム印刷した印刷パターンの状態、すなわち、版のドクター切れの状態、およびセル詰りに関連する印刷パターンの欠落を目視観察で判定した。評価基準は以下の通り。

「○」…印刷適性が良好なもの。

「△」…印刷適性が不十分なもの。

「×」…印刷適性が極めて劣るもの。

[0048] (3) ドライ(DL)ラミネート強度

上記に記載のインキ(チタン白)をPETフィルム、ナイロンフィルム(NYフィルムと略す)に印刷した印刷物のインキ面に、ウレタン系接着剤を使用し、ドライラミネート機によってCPP(無延伸ポリプロピレン)フィルムを積層し、40℃で2日間エージング後、ラミネート後3日目に試料を15mm幅に切断し、180°剥離強度を測定した。

[0049] (4) ボイル適性試験

上記に記載のインキ(チタン白)をPETフィルム、ナイロンフィルム(NYフィルムと略す)に印刷した印刷物のインキ面に、イソシアネート系接

着剤を塗布した後、ドライラミネート機によって60 μ mの無延伸ポリエチレンフィルムを積層し、ラミネート加工物を得た。このラミネート加工物を製袋し、内部に水／油の混合物を入れて密封後、95℃の熱水中で30分間加熱し、ラミネート加工物の浮き状態を観察してボイル適性を評価した。

「○」：ラミネート加工物に全く浮きのないもの。

「△」：ラミネート加工物に部分的に浮きが生じたもの。

「×」：ラミネート加工物の全面で浮きが生じたもの。

[0050] (5) レトルト適性試験

上記に記載のインキ（チタン白）をPETフィルム、NYフィルムに印刷した印刷物のインキ面に、イソシアネート系接着剤を塗布した後、ドライラミネート機によって60 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、ラミネート加工物を得た。このラミネート加工物を製袋し、内部に水／油の混合物を入れて密封後、120℃の加圧熱水中で30分間加熱し、ラミネート加工物の浮き状態を観察してレトルト適性を評価した。

「○」：ラミネート加工物に全く浮きのないもの。

「△」：ラミネート加工物に部分的に浮きが生じたもの。

「×」：ラミネート加工物の全面で浮きが生じたもの。

[0051] (6) 接着性

PETフィルムに上記に記載のインキ（チタン白）を用いて印刷を施し、印刷フィルムを作製した。前記印刷フィルムを24時間放置後、印刷面にセロファンテープを貼り付け、これを急速に引き剥したときの印刷面の塗膜状態を観察評価した。

「○」…印刷皮膜の80%以上がフィルムに残る。

「△」…印刷皮膜の50～80%がフィルムに残る。

「×」…印刷皮膜の50%以下がフィルムに残る。

[0052] (7) 耐ブロッキング性

PETフィルムに上記に記載のインキ（チタン白）を用いて印刷を施し、印刷フィルムを作製した。前記印刷フィルムの印刷面を重ね合わせ、4×1

0.5 Pa の荷重にて 40℃ で 15 時間静置した後の印刷面の付着状態を観察した。

「○」…接触面積のうち 0%～20%未満の付着あり。

「△」…接触面積のうち 20%以上～50%未満の付着あり。

「×」…接触面積のうち 50%以上の付着あり。

[0053] [表3]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリウレタン樹脂	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
(1)色顔料分散性	○～△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(2)印刷適性	○～△	○	○	○	○	○	○	○	○～△	○
(3)テネート強度 (g/15mm)	PETフィルム	300	400	500	550	550	600	500	400	400
	NYフィルム	900	900	1000	1000	1000	1000	950	900	1000
(4)ボイル適性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)レトルト適性	○	○	○	○	○	○	○	○～△	○～△	○～△
(6)接着性	○	○～△	○	○	○	○	○	○	○～△	○
(7)耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○～△	○～△	○～△

[0054] [表4]

比較例	1	2	3
ポリウレタン樹脂	k	l	m
(1)色顔料分散性	△	△	△
(2)印刷適性	△	△	×
(3)テネート強度 (g/15mm)	PETフィルム	250	150
	NYフィルム	800	500
(4)ボイル適性	○～△	×	×
(5)レトルト適性	○～△	×	×
(6)接着性	○	△	○～△
(7)耐ブロッキング性	○	△	△

[0055] 表3～4に示したように、(B)PEGの含有比率が、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1～40質量部の範囲でない比較例1～3は、色顔料分散性、印刷適性、ボイル適性、レトルト適性、接着性、耐ブロッキング性にいずれも劣る。これに対し、(B)PEGの含有比率が、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1～40質量部の範囲であるポリウレタン樹脂をバインダーとした実施例1～10は、色顔料分散性、印刷適性、ボイル適性、レトルト適性、接着性、耐ブロッキング性にいずれも優れていることがわかる。従って、本発明の印刷インキ用バインダーを使用したインキは、芳香族系有機溶剤やケトン系有機溶剤を使用せずとも、色顔料分散性が良好で、溶剤への溶解性に優れるため版詰まりを抑制し、画

線部の印刷不良等が発生しない。また、本発明の印刷インキ用バインダーは、印刷適適性に優れ、さらに、ボイル、レトルト適性にも優れるため、食品包装容器等に使用する印刷インキ用のバインダーとして極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエチレングリコール（以下「PEG」という）含有ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を成分とする印刷インキ用バインダーであって、前記PEG含有ポリウレタン樹脂が、少なくとも（A）数平均分子量1000～6000のポリエステルポリオールと、（B）PEGと、（C）ジイソシアネート化合物と、（D）鎖伸長剤とを反応させて得られるものであり、（B）PEGの含有比率が、PEG含有ポリウレタン樹脂100質量部に対して、1～40質量部の範囲である印刷インキ用バインダー。
- [請求項2] （B）PEGの数平均分子量が200～4000である請求項1に記載の印刷インキ用バインダー。
- [請求項3] さらにPEG含有ポリウレタン樹脂が、ジメチロールプロピオン酸を反応させたものである請求項1又は2に記載の印刷インキ用バインダー。
- [請求項4] 請求項1～3いずれかに記載の印刷インキ用バインダー、着色剤及び有機溶剤を成分とする軟包装用ラミネートインキ組成物。
- [請求項5] 有機溶剤が芳香族系有機溶剤又はケトン系有機溶剤を含まない請求項4に記載の軟包装用ラミネートインキ組成物。
- [請求項6] 請求項4又は5に記載の軟包装用ラミネートインキ組成物を印刷してなる印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/102(2014.01)i, C08G18/66(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)

C09D11/102, 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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-44982 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2001-200075 A (Teijin Ltd.), 24 July 2001 (24.07.2001), claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 10-1528 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 January 1998 (06.01.1998), claims; examples (Family: none)	1-6

☐ 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
09 June, 2014 (09.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/102(2014.01)i, C08G18/66(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. C09D11/102, 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 A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

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 2008-44982 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.02.28, 【特許請求の範囲】、【0014】、[実施例] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-200075 A (帝人株式会社) 2001.07.24, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

0 9 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

安藤 達也

4 V

5 3 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 10-1528 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 01. 06, 【特許請求の範囲】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-6