(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5月17日(17.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/088523 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/102 (2014.01) *C08G 18/32* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *G09F 3/02* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/040589

(22) 国際出願日： 2017年11月10日(10.11.2017)

(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 2016-220265 2016年11月11日(11.11.2016) JP

(71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社(**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1048377 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]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小藤 通久 (**KOFUJI Michihisa**); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 飛田 賢吾(**TOBITA Kengo**); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 木林 比呂(**KIBAYASHI Hiro**); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 大宅 徹(**OYA Toru**); 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目２番１号 東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 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, 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, 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)）

WO 2018/088523 A1

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

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

(57) **Abstract:** One embodiment of the present invention relates to a solvent-based gravure printing ink for lamination, which contains at least a polyurethane resin (A) and a polyurethane resin (B), and wherein the molar fraction of urea bonds in the polyurethane resin (A) is 0.1 to 0.4 and the molar fraction of urea bonds in the polyurethane resin (B) is 0.45 to 0.65.

(57) 要約：一実施形態は、少なくともポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）を含む溶剤型ラミネート用グラビアインキであって、ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合のモル分率が０．１～０．４であり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合のモル分率が０．４５～０．６５である溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

明　細　書

発明の名称 ：

溶剤型ラミネート用グラビアインキ、印刷物、および積層体

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、溶剤型ラミネート用グラビアインキ、並びに、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、ＮＹフィルム、およびそれらの金属酸化物蒸着フィルム等の透明基材を包装材料の基材に使用する場合、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、その後スリット工程を経て、ラミネート工程に送られ、最終的には食品包装用、化粧品包装用、その他あらゆる用途に向けたパッケージとなる。

[0003] 上記基材に印刷する多くの場合、グラビア印刷方式が採用されている。グラビア印刷方式に用いられる版は、文字、模様等の部分が凹型のくぼみ（セル）であり、このセルにインキが入る程度に版にインキを浸し、版を回転させながら、表面をドクターブレードにより余分なインキを掻き落とし、グラビア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ため、写真等の豊かな階調の再現には最適であり、尚かつ高速印刷が可能であるため大量生産に向いている。

[0004] このグラビア印刷方式が抱える印刷適性の問題として、（ｉ）基材転移性（版つまり性）、および（ｉｉ）網点再現性が挙げられる。（ｉ）基材転移性の問題とは、インキの基材への転移不良のことであり、印刷面にはカスレのような形で現れる。版つまり現象とも呼ばれ、版深が浅く、セル開口部が小さい部分（ハイライト部）においてインキの目詰まりが原因で発生しやすい。特に、有機溶剤への再溶解性に乏しいインキでは顕著に発生する。（ｉｉ）網点再現性の問題とは、重ね刷りでの印刷不良のことであり、重ねイン

キにより下地印刷部が溶かされ、網点（ドット）がにじむ、広がる、ぼやけるなどといった現象として現れる。こういった印刷不良は、色調の鮮やかさを欠くばかりか、印刷コンバーターでは不良ロットとして扱われる場合も多く、生産ロスを引き起こす。更に、印刷適性の問題として、（ＩＩＩ）版かぶり性が挙げられる。（ＩＩＩ）版かぶり性の問題とは、ドクターブレードによりインキを掻き取りきれず、結果として基材の無地部分が着色（地汚れ）される、あるいはスジのような柄が意図なく現れてしまうといった現象が生じる。

[0005] 上記印刷適性を改善するために、様々な試みが行われている。例えば、版つまり性を改善するためにグリコールエーテルまたは水を含有する溶剤系グラビアインキが提案されている（特許文献１参照）。また網点再現性を改善するために、特殊アミン含有ウレタン樹脂を使用したグラビアインキも提案されている（特許文献２参照）。しかし、これらのインキでは、印刷適性を全て満足することは困難であった。

[0006] グラビアインキは、ラミネート用途、表刷り用途等に分類され、ラミネート用途では、基材にインキが印刷された後、その上に更に接着剤で基材が貼り合わされる。その方法としては、大きく分けて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。ラミネート適性で懸念される事項として、ラミネート強度不足、耐レトルト性不足等が挙げられ、これらを向上させるために様々な工夫がなされている（特許文献３～５参照）。しかし、印刷適性とラミネート適性を両立するのは難しく、特に基材として、ＯＰＰフィルム、ＰＥＴフィルム、シリカまたはアルミナ蒸着フィルム等の樹脂フィルムを用いた場合において、ラミネート適性と印刷適性（特に、版つまり性、網点再現性、または版かぶり性）を両立することが困難であった。

[0007] 上記フィルムの中でシリカまたはアルミナ蒸着フィルムは、耐レトルト用の基材の一種であるが、従来使用されているアルミニウム箔を含むフィルムとは異なり、透明で内容物の確認ができることから、近年、食品分野のガス

バリア包材として注目されている。通常、シリカまたはアルミナ蒸着フィルムは、印刷された後に、ナイロンフィルム、ポリオレフィンフィルム等と積層された透明包材として使用されることが多い。しかし、シリカまたはアルミナ蒸着フィルムは、フィルム表面に対するインキの接着性が悪い、充分なラミネート強度が得られにくいなどといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平９－３２８６４６号公報

特許文献2：特開２０１４－１３３８４０号公報

特許文献3：特開２０１０－２７０２１６号公報

特許文献4：特開２００５－２９８６１８号公報

特許文献5：特開２０１３－２１３１０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、優れた印刷適性とラミネート適性とを両立できる溶剤型ラミネート用グラビアインキ、並びに、該インキを用いた印刷物および積層体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

[0011] すなわち、本発明の一実施形態は、少なくともポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）を含み、ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合のモル分率が０．１～０．４であり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合のモル分率が０．４５～０．６５である溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

[0012] また、本発明の一実施形態は、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）との質量比が、（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～４０：６０である上記

溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

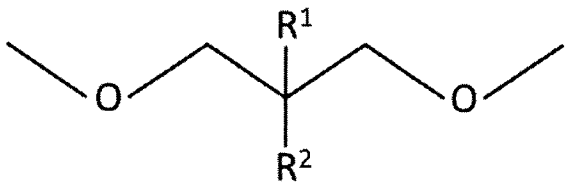
[0013] また、本発明の一実施形態は、ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合濃度とウレタン結合濃度との和が１．４～２ｍｍｏｌ／ｇであり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合濃度とウレタン結合濃度の和が２．２～２．９ｍｍｏｌ／ｇである上記いずれかの溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

[0014] また、本発明の一実施形態は、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）との混合物のガラス転移温度が、－３０～０℃である上記いずれかの溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

[0015] また、本発明の一実施形態は、ポリウレタン樹脂（Ａ）および／またはポリウレタン樹脂（Ｂ）が、下記一般式（１）で表される部分構造を有する上記いずれかの溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

一般式（１）

[0016] [化1]



（式中、R^1は、水素原子またはアルキル基を表し、R^2は、アルキル基を表す。）

[0017] また、本発明の一実施形態は、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）との混合物の３０℃における貯蔵弾性率Ｅ’が、1×10^7～1×10^9Ｐａである上記いずれかの溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

[0018] また、本発明の一実施形態は、更に、水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（Ｃ）を含有する上記いずれかの溶剤型ラミネート用グラビアインキに関する。

[0019] また、本発明の一実施形態は、基材と、該基材上に、上記溶剤型ラミネート用グラビアインキによって印刷された印刷層とを有する、印刷物に関する

。

[0020] また、本発明の一実施形態は、少なくとも第１の基材、上記溶剤型ラミネート用グラビアインキによって印刷された印刷層、接着剤層、および第２の基材を、この順に有する積層体に関する。

本願の開示は、２０１６年１１月１１日に出願された特願２０１６－２２０２６５号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、優れた印刷適性とラミネート適性とを両立できる溶剤型ラミネート用グラビアインキ、並びに、該インキを用いた印刷物および積層体を提供することが可能である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下の説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に限定されない。尚、本明細書中において、「（メタ）アクリル」とは、「メタクリルおよびアクリル」を、「（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」をそれぞれ意味する。また、「イソシアナト基」を「イソシアネート基」または「ＮＣＯ基」と称する場合がある。

[0023] 本発明の一実施形態である溶剤型ラミネート用グラビアインキは、ポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）を含む溶剤型ラミネート用グラビアインキである。ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合のモル分率は０．１～０．４であり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合のモル分率は０．４５～０．６５である。「溶剤型ラミネート用グラビアインキ」は、ラミネートに用いられるグラビアインキであって、有機溶剤を含有するグラビアインキである。本明細書中において、溶剤型ラミネート用グラビアインキを、「グラビアインキ」と称する場合がある。

[0024] ポリウレタン樹脂（Ａ）が、ポリオレフィン基材、ポリエステル基材等の基材のラミネート強度とインキの再溶解性（印刷適性）を向上させる機能を

担い、ポリウレタン樹脂（Ｂ）が、印刷適性における網点再現性（以下、「ドット再現性」と称する場合がある）を向上させる機能を担う。２種類のポリウレタン樹脂（Ａ）および（Ｂ）を混合して使用すると上記機能の両立を実現でき、さらに、シリカまたはアルミナ処理基材に対しても強いラミネート強度を示すことが見出された。この相乗効果は、２種類のポリウレタン樹脂（Ａ）および（Ｂ）が、それぞれ特定範囲のウレア結合のモル分率を有することにより発現する。ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合のモル分率が０．１～０．４であり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合のモル分率が０．４５～０．６５である場合に相乗効果が顕著である。尚、本明細書では、ウレア結合のモル分率は、下記式（１）で定義される。

式（１）

ウレア結合のモル分率＝

［ウレア結合濃度］／［イソシアナト基が形成する結合濃度］

尚、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）の混合物について、ウレア結合のモル分率は０．３～０．５であることが好ましい。より好ましくは０．４～０．５である。

また、ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合のモル分率は、より好ましくは０．２～０．３７であり、更に好ましくは０．３～０．３５である。ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合のモル分率は、より好ましくは０．４８～０．６０であり、更に好ましくは０．５２～０．５７である。

[0025] ＯＰＰ（ポリプロピレン基材）は、弾性率の高い樹脂と接着しやすい傾向があり、ＰＥＴ（ポリエステル基材）は弾性率の低い樹脂と接着しやすい傾向がある。ウレア結合は、ウレタン結合に比べて凝集力が強く、ウレタン樹脂の弾性率、硬さ等のレオロジー性質に対し支配的である。上記ウレア結合比率の異なる（弾性率の異なる）ウレタン樹脂を併用することで、接着性に関して機能分離が可能となり、種々の基材においてラミネート強度を向上さ

せることが可能となったものと考えられる。また、グラビアインキが顔料を含有する場合、ウレア結合は、顔料に対する吸着基としても機能すると考えられ、印刷適性の向上にも有効である。上記の説明は、科学的考察に基づくものであり、本発明を何ら限定するものではない。

[0026] イソシアナト基（イソシアネート基）が形成する結合とは、ウレタン結合、ウレア結合、チオウレタン結合、チオウレア結合、アロファネート結合、ビュレット結合、イソシアヌレート結合、ウレトンイミン結合等が挙げられ、ポリウレタン樹脂（Ａ）および（Ｂ）は、ウレア結合と、これらから選ばれる少なくとも１種を有していることが好ましい。中でもウレタン結合とウレア結合を有する場合がより好ましい。

[0027] ポリウレタン樹脂（Ａ）および（Ｂ）は、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーと、アミン系鎖延長剤を反応させることにより得られる末端にアミノ基を有するポリウレタン樹脂が好ましい。この場合、ポリオールとポリイソシアネートの反応によりウレタン結合が生成し、アミン系鎖延長剤に対して末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーを反応させることによりウレア結合が生成する。

[0028] この場合、イソシアナト基が形成する結合１００モル％中のウレア結合のモル％は、下記の式（２）により算出できる。

式（２）

ウレア結合のモル分率＝

［ウレア結合濃度］／［ウレタン結合濃度＋ウレア結合濃度］

ここで、［ウレタン結合濃度＋ウレア結合濃度］は下記の式（２－１）により算出できる。

式（２－１）

［ウレタン結合濃度＋ウレア結合濃度］＝

［ポリイソシアネートのＮＣＯ基のモル数（ｍｍｏｌ）］／［ポリウレタン樹脂の固形分質量（ｇ）］

ここで、ポリオールの水酸基のモル数は、ウレタン結合のモル数と同じになるので、ウレタン結合濃度は、下記の式（２－２）により算出できる。

式（２－２）

［ウレタン結合濃度］＝

［ポリオールの水酸基のモル数（ｍｍｏｌ）］／［ポリウレタン樹脂の固形分質量（ｇ）］

また、ウレア結合濃度は、式（２－３）で表される。

式（２－３）

［ウレア結合濃度］＝

［ウレタン結合濃度＋ウレア結合濃度］－［ウレタン結合濃度］

ポリオール、ポリイソシアネート、およびアミン系鎖延長剤は、１種または２種以上併用してもよいし、種類の異なるものを使用してもよい。

[0029] ポリウレタン樹脂（Ａ）におけるイソシアナト基が形成する結合の濃度は、例えば、１．４～２．１ｍｍｏｌ／ｇであり、１．４～２ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましい。ポリウレタン樹脂（Ｂ）におけるイソシアナト基が形成する結合の濃度は、２．２～２．９ｍｍｏｌ／ｇであることが好ましい。より好ましくはポリウレタン樹脂（Ａ）が、１．５～１．９ｍｍｏｌ／ｇ、ポリウレタン樹脂（Ｂ）が、２．３～２．８ｍｍｏｌ／ｇである。上記範囲内であると、前述のウレア結合のモル分率と合わせて、機能分離が顕著になり、ラミネート強度（物性）、印刷適性、網点再現性等の諸特性が向上する

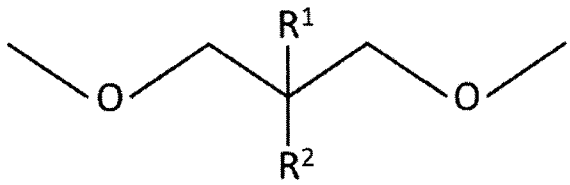
傾向がある。

[0030] ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）の混合比率は、特に限定されない。例えば、質量比にて（Ａ）：（Ｂ）＝９８：２～２０：８０とできる。また、質量比にて（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～４０：６０であることが好ましい。特に、質量比にて（Ａ）：（Ｂ）＝８５：１５～７５：２５であることが好ましい。この比率の場合に、様々な基材に対し、高いラミネート強度が得られやすい。また、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）の混合物のガラス転移温度（以下、「Ｔｇ」と称する場合がある。）が－３０～０℃の際に、ラミネート強度がより向上する傾向がある。尚、本明細書において、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）の混合物のガラス転移温度（Ｔｇ）は、動的粘弾性測定において得られる温度と損失正接（Ｔａｎδ）の曲線の極大値（ピークトップ）における温度である。ガラス転移温度は、より好ましくは－２０～０℃である。

[0031] ポリウレタン樹脂（Ａ）および／またはポリウレタン樹脂（Ｂ）は、下記一般式（１）で表される部分構造を有することが好ましい。

一般式（１）

[0032] [化2]



（式中、Ｒ[1]は、水素原子またはアルキル基を表し、Ｒ[2]は、アルキル基を表す。）

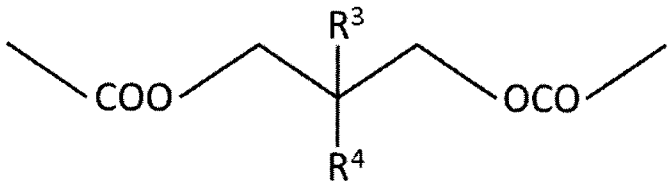
[0033] 一般式（１）で表される部分構造を、ポリウレタン樹脂（Ａ）および／またはポリウレタン樹脂（Ｂ）に導入する場合、ポリウレタン樹脂の合成時に、一般式（１）の部分構造を有するポリオールを使用すればよい。それにより、一般式（１）で表される部分構造をポリウレタン樹脂に容易に導入することができ、ラミネート強度を向上させることができる。これは、側鎖に存

在するアルキル基が、ポリウレタン樹脂主鎖のエーテル結合の回転を抑制してポリウレタン樹脂の結晶性の向上を促し、溶解性と凝集力とを両立することができるためと考えられる。一般式（１）で表される部分構造を含有するポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0034] また、ポリウレタン樹脂（Ａ）および／またはポリウレタン樹脂（Ｂ）は、下記一般式（２）で表される部分構造を有することが好ましい。

一般式（２）

[0035] [化3]



（式中、Ｒ^{3}は、水素原子またはアルキル基を表し、Ｒ^{4}は、アルキル基を表す。）

[0036] 一般式（２）で表される部分構造を有するポリオールとしては、ネオペンチルグリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、および／または３－メチル－１，５－ペンタンジオールと、二塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール；２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオールと二塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール等が挙げられ、好ましくは、ネオペンチルグリコールおよび／または２－メチル－１，３－プロパンジオールと、二塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。より好ましくはネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールである。例えば、ポリウレタン樹脂（Ａ）および／またはポリウレタン樹脂（Ｂ）の製造時にネオペンチルグリコールと二塩基酸からなるポリエステルポリオールを原料として使用することで導入することが可能である。

[0037] 尚、上記一般式（１）および一般式（２）中のＲ^{1}～Ｒ^{4}におけるアルキル

基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基等が挙げられる。この内、アルキル基としては、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0038] ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）のいずれか、もしくは両方にネオペンチルグリコールと二塩基酸との反応によるポリエステルポリオールに由来するポリエステル構造が導入されていることが好ましい。ポリウレタン樹脂（Ａ）がネオペンチルグリコールと二塩基酸との反応によるポリエステルポリオールに由来するポリエステル構造を有する場合がより好ましい。ネオペンチルグリコールと二塩基酸との反応によるポリエステルポリオールに由来するポリエステル構造の含有量として、好ましくはポリウレタン樹脂１００質量％中、１～８５質量％であり、２０～８０質量％であることが特に好ましい。

本明細書において、ネオペンチルグリコールと二塩基酸との反応によるポリエステルポリオールに由来するポリエステル構造の含有量は、ポリウレタン樹脂の合成において、該ポリエステルポリオールを含むポリオール、ポリイソシアネート、アミン系鎖延長剤などの原料として用いた化合物（ただし、有機溶剤は除く。）の合計質量中の含有量（質量％）として算出できる。具体的には、該ポリエステル構造の含有量は、ポリウレタン樹脂を構成するための原料として用いた化合物の合計質量中の、ネオペンチルグリコールと二塩基酸との反応によるポリエステルポリオールの含有量（質量％）として求めることができる。

[0039] 使用するポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）の混合物は、３０℃における貯蔵弾性率Ｅ’が1×10^{7}～1×10^{9}Ｐａであることが好ましい。より好ましくは1×10^{7}～1×10^{8}Ｐａである。更には、1×10^{7}Ｐａ以上1×10^{8}Ｐａ未満であることが好ましい。この値の範囲内である場合に高いラミネート強度が得られる。貯蔵弾性率Ｅ’は、動的粘弾性の測定により得ることができる。

[0040] ＜ポリウレタン樹脂（Ａ）＞

ポリウレタン樹脂（Ａ）は、上記ウレア結合のモル分率が０．１～０．４であり、好ましくは０．２～０．４である。ポリウレタン樹脂（Ａ）の重量平均分子量としては、１０，０００～２００，０００であることが好ましい。ガラス転移温度は－３０～０℃であることが好ましい。更には動的粘弾性測定において３０℃における貯蔵弾性率Ｅ’が1×10^{7}～1×10^{8}Ｐａであることが好ましい。

[0041] また、ポリウレタン樹脂（Ａ）は、アミノ基および／または水酸基を有することが好ましい。アミノ基を有する場合は、アミン価は１．０～２０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、５～１０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。また水酸基を有する場合は、水酸基価は、１．０～２０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。水酸基価は、０．５～１０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましい。

[0042] ポリウレタン樹脂（Ａ）は、ポリエステルポリオール由来の構造を含むことが好ましい。その場合のポリエステルポリオール由来の構造の含有量は、ポリウレタン樹脂（Ａ）の固形分１００質量％中、１～８５質量％であることが好ましく、より好ましくは２０～８０質量％、更に好ましくは３０～８０質量％である。本明細書において、ポリエステルポリオール由来の構造の含有量は、ポリウレタン樹脂の合成において、ポリウレタン樹脂を構成するための原料として用いた化合物の質量を用いて算出できる。具体的には、ポリエステルポリオール由来の構造の含有量は、原料として用いた化合物（ポリエステルポリオールを含むポリオール；ポリイソシアネート；アミン系鎖延長剤など）の合計質量中の、ポリエステルポリオールの含有量（質量％）として求めることができる。

[0043] ポリウレタン樹脂（Ａ）は、ポリエーテルポリオール由来の構造を含んでもよい。その場合のポリエーテルポリオール由来の構造の含有量は、ポリウレタン樹脂（Ａ）の固形分１００質量％中、１～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは１～２０質量％である。ポリウレタン樹脂（Ａ）あるいはポリウレタン樹脂（Ｂ）は、ポリエーテルポリオール由来の構造を含

んでもよい。本明細書において、ポリエーテルポリオール由来の構造の含有量は、ポリウレタン樹脂の合成において、ポリウレタン樹脂を構成するための原料として用いた化合物の質量を用いて算出できる。具体的には、ポリエーテルポリオール由来の構造の含有量は、原料として用いた化合物（ポリエーテルポリオールを含むポリオール；ポリイソシアネート；アミン系鎖延長剤など）の合計質量中の、ポリエーテルポリオールの含有量（質量%）として求めることができる。

[0044] ポリウレタン樹脂（Ａ）は、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーを、更にアミン系鎖延長剤と反応させることにより得られるポリウレタン樹脂が好ましい。

[0045] 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、水添ダイマージオール等が挙げられる。中でもポリエステルポリオールが好ましい。

[0046] 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、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、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、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が挙げられる。

中でも、分岐構造を有するジオールが好ましい。分岐構造とは、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を意味する。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、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上で好ましい。

[0047] ポリエステルポリオールは、単独または２種以上を混合して用いることができる。尚、二塩基酸としては、セバシン酸およびアジピン酸が特に好ましい。また、ヒドロキシル基を３個以上有するポリオール、カルボキシル基を３個以上有する多価カルボン酸等を併用することもできる。特に好ましくは、上記の分岐ジオール（分岐構造を有するジオール）から選ばれる少なくとも１種の分岐ジオールとアジピン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールであり、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、またはネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールが好ましく、２－メチル－１，３－プロパンジオール、またはネオペンチルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールがより好ましい。特に、ネオペン

チルグリコールとアジピン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールが好ましい。

[0048] 上記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、下記（式３）により求められる。また、ポリエステルポリオールの酸価は、１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましい。

（式３）

ポリオールの数平均分子量＝

１０００×５６．１×水酸基の価数／水酸基価

[0049] ポリエーテルポリオールは、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等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。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く、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、末端の水酸基を利用し、水酸基価から計算されるものであり、上記（式３）により求められる。

[0050] ポリウレタン樹脂（Ａ）は、更に低分子ジオールに由来する構造を有することが好ましい。低分子ジオールは、ウレタン結合濃度を制御する目的で用いられる。含有量に制限はなく、含有量により、ポリウレタン樹脂（Ａ）の貯蔵弾性率Ｅ’および／またはガラス転移温度を調整することができる。含有量は、ポリウレタン樹脂（Ａ）固形分１００質量％中、０．０１～２０．０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．０１～１０．０質量％である。低分子ジオールとしては、分子量が５０～４００のものが好ましく、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等が好ましい。

[0051] ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネートが好ましく、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる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等の各種公知のジイソシアネートが挙げられる。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’－ジベンジルジイソシアネート、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、２，６－ジイソシアネートベンジルクロライド、ダイマー酸のカルボキシル基をイソシアナト基に置き換えたダイマージイソシアネート等が挙げられる。これらの３量体であってもよく、３量体はイソシアヌレート環構造を有する。これらのポリイソシアネートは単独で、または２種以上を混合して用いることができる。中でも好ましくは、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である。

[0052] アミン系鎖延長剤としては、以下に限定されるものではないが、分子量５００以下が好ましく、ジアミン系鎖延長剤（２官能のアミン化合物）、多官能アミン系鎖延長剤（多官能のアミン化合物）等が挙げられる。例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジアミン、ｐ－フェニレンジアミン等のジアミン系鎖延長剤；２－（２－アミノエチルアミノ）エタノール、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）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、Ｎ,Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、Ｎ,Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）プロピレンジアミン等の水酸基を有するジアミン系鎖延長剤などを用いることができる。これらのアミン系鎖延長剤は単独で、または２種以上を混合して用いることができる。

また必要に応じて３官能以上の多官能のアミン系鎖延長剤も使用することができる。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）、トリエチレンテトラミン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ブタン－１，４－ジアミン（スペルミジン）、６，６－イミノジヘキシルアミン、３，７－ジアザノナン－１，９－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン等が挙げられる。ポリウレタン樹脂（Ａ）は、好ましくは２官能のアミン化合物（ジアミン）に由来する構造および／または３官能のアミン化合物（トリアミン）に由来する構造を有し、より好ましくは２官能のアミン化合物に由来する構造および３官能のアミン化合物に由来する構造を有する。アミン系鎖延長剤として、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、イミノビスプロピルアミン、スペルミジン、および６，６－イミノジヘキシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも１種あるいは２種以上である。

[0053] 一実施形態によれば、ポリウレタン樹脂（Ａ）は、アミン系鎖延長剤であるアミン化合物のうち、３官能のアミン化合物に由来するウレア結合を有することが好ましい。３官能のアミン化合物に由来するウレア結合は、極性と凝集力が非常に高いため、グラビア印刷において、重ね印刷でも下地のドットが溶かされることなく、網点再現性が極めて良好になり、更にラミネート強度が向上する効果も奏する。更に好ましくは、ポリウレタン樹脂（Ａ）は、２官能のアミン化合物と、３官能のアミン化合物とに由来するウレア結合を有する。この場合、２官能のアミン化合物／３官能のアミン化合物で表される質量比率は９５／５～７０／３０である。尚、２官能のアミン化合物として、好ましくはヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミンであり、３官能のアミン化合物として好ましく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）、トリエチレンテトラミン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ブタン－１，４－ジアミン（スペルミジン）、６，６－イミノジヘキシルアミンである。

[0054] また、過剰反応の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もできる。一価の活性水素化合物としては、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が好ましく、ジ－ｎ－ブチルアミン等のジアルキルアミン類、２－エタノールアミン等のアミノアルコール類などが挙げられる。更に、ポリウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入したい場合には、グリシン、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の鎖延長反応を行った後に重合停止剤を単独に添加して鎖延長反応の停止を行ってもよい。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ウレタン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。

[0055] ポリウレタン樹脂（Ａ）の製造方法は、ポリオールをポリイソシアネート

と反応させた後に、アミン系鎖延長剤および必要に応じて重合停止剤と反応させてポリウレタン樹脂にする方法が好ましい。また、アミン系鎖延長剤は、ポリオールとともにポリイソシアネートとウレタン化反応で使用することもできる。例えば、プレポリマー法、ワンショット法等の公知の方法により製造することができる。具体的には、プレポリマー法では、まず、ポリオールとポリイソシアネートを、必要に応じイソシアナト基に対し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、５０℃～１５０℃の温度で反応させ（ウレタン化反応）、末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーを製造する。次いで、このウレタンプレポリマーにアミン系鎖延長剤を反応させてポリウレタン樹脂を得る。ワンショット法では、ポリオール、ポリイソシアネートおよびアミン系鎖延長剤と、必要に応じて重合停止剤とを一段で反応させて、ポリウレタン樹脂（Ａ）を得る。

[0056] ウレタンプレポリマーを製造するにあたり、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のイソシアナト基のモル数と、ポリオールの水酸基のモル数との比であるＮＣＯ／ＯＨ比＝１．２～１．６の範囲となるようにすることが好ましい。

[0057] また、ウレタンプレポリマーの合成には、溶媒として有機溶剤を用いることが反応制御の面で好ましい。使用できる有機溶剤としてはイソシアナト基に対し不活性な有機溶剤が好ましくい。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、シクロヘキサノン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；クロルベンゼン、パークレン等のハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。これらは単独で、または２種以上混合し混合溶剤として用いることもできる。

[0058] 更に、このウレタンプレポリマーの合成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、ジメチルアニリン等の３級アミン系の触媒；スズ、亜鉛等の金属系の触媒などが挙げられる。これらの触媒は、通常ポリオールに対して０．００１～１モル％の範囲で

使用される。

[0059] 得られた末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーとアミン系鎖延長剤であるジアミン、トリアミン等を、１０～６０℃程度の温度で反応させることにより、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（Ａ）が得られる。

[0060] また、ウレタンプレポリマー中のイソシアナ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、好ましくは１．０１～２．００、より好ましくは１．０３～１．０６の範囲となるようにして反応させる。

[0061] ＜ポリウレタン樹脂（Ｂ）＞

ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、ウレア結合のモル分率が０．４５～０．６５である。ポリウレタン樹脂（Ｂ）の重量平均分子量は、１０，０００～１００，０００であることが好ましい。ガラス転移温度は０～－３０℃であることが好ましい。更には動的粘弾性測定における３０℃における貯蔵弾性率Ｅ’が1×10^{7}～1×10^{9}Ｐａであることが好ましい。

[0062] また、ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、アミノ基および／または水酸基を有することが好ましい。アミノ基を有する場合は、アミン価は１～２５ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、１０～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、１４～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが更に好ましい。また水酸基を有する場合は、水酸基価は、１～２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、水酸基価が０ｍｇＫＯＨ／ｇであってもよい。

[0063] ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、ポリエステルポリオール由来の構造を含むものが好ましい。その場合のポリエステルポリオール由来の構造の含有量はポリウレタン樹脂（Ｂ）の固形分１００質量％中、１～８５質量％であることが好ましく、より好ましくは２０～８０質量％、更に好ましくは３０～８０質量％である。

[0064] ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、必要に応じてポリエーテルポリオール由来の構造を含んでもよく、その場合のポリエーテルポリオール由来の構造の含有

量は、ポリウレタン樹脂（Ｂ）の固形分１００質量％中、１～３０質量％であることが好ましく、より好ましくは１～２０質量％である。

[0065] ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリウレタン樹脂（Ａ）と同様に、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得られる末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーを、更にアミン系鎖延長剤と反応させることにより得られるポリウレタン樹脂が好ましい。

[0066] ポリオールとしては、ポリウレタン樹脂（Ａ）の場合と同様のものが挙げられ、中でもポリエステルポリオールが好ましい。また、ポリエステルポリオールの数平均分子量は、５００～１０，０００が好ましい。

[0067] ポリエステルポリオールとしては、ポリウレタン樹脂（Ａ）の場合と同様のものが挙げられるが、ネオペンチルグリコールおよび／または２－メチル－１，３－プロパンジオールと、アジピン酸と、を反応させて得られるポリエステルポリオールが好ましく、ポリウレタン樹脂（Ｂ）はそれらの構造を有するものが好ましい。また、２－メチル－１，３－プロパンジオールおよび／または３－メチル－１，５－ペンタンジオールと、アジピン酸と、を反応させて得られるポリエステルポリオールが好ましく、ポリウレタン樹脂（Ｂ）はそれらの構造を有するものが好ましい。

[0068] ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、ポリエーテル構造を含んでよく、ポリエーテルポリオール由来の構造を有することが好ましい。ポリエーテルポリオールは、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等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。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く、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、末端を水酸基として水酸基価から計算されるものであり、上記（式３）により求められる。

[0069] ポリウレタン樹脂（Ｂ）は、更に低分子ジオールに由来する構造を有してもよい。好ましい低分子ジオールはポリウレタン樹脂（Ａ）の場合と同様で

ある。

[0070] ポリウレタン樹脂（Ｂ）の製造において使用できるポリイソシアネートとしては、ポリウレタン樹脂（Ａ）の場合と同様のものが挙げられる。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からなる群より選ばれる少なくとも１種である。

[0071] ポリウレタン樹脂（Ｂ）の製造において使用できるアミン系鎖延長剤としては、ポリウレタン樹脂（Ａ）の場合と同様のものが挙げられる。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、イミノビスプロピルアミン、Ｎ－（３－アミノプロピル）ブタン－１，４－ジアミン（スペルミジン）、および６，６－イミノジヘキシルアミンからなる群より選ばれる少なくとも１種あるいは２種以上である。また、過剰反応停止を目的とした重合停止剤として、ポリウレタン樹脂（Ａ）の場合と同様のものを使用できる。

[0072] ポリウレタン樹脂（Ｂ）の製造方法は、ポリウレタン樹脂（Ａ）と同様の方法が挙げられる。例えば、ポリオールをポリイソシアネートと反応させて末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーを得た後、アミン系鎖延長剤および必要に応じて重合停止剤と反応させてポリウレタン樹脂（Ｂ）を得る。

[0073] ウレタンプレポリマーを製造するにあたり、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のイソシアナト基のモル数と、ポリオールの水酸基のモル数の比であるＮＣＯ／ＯＨ比＝１．９～２．６の範囲となるようにすることが好ましい。

[0074] ＜水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（Ｃ）＞

一実施形態によれば、溶剤型ラミネート用グラビアインキは、ポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）に加えて、更に水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（Ｃ）を含むことが好ましい。塩化ビニル共重合樹脂

（Ｃ）としては、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂等が挙げられる。

[0075]（塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂）

塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂とは、少なくとも塩化ビニルと酢酸ビニルが共重合した樹脂である。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂は、重量平均分子量が５，０００～１００，０００が好ましく、２０，０００～７０，０００がより好ましい。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂の固形分１００質量％中の酢酸ビニルモノマー由来の構造は、１～３０質量％が好ましく、塩化ビニルモノマー由来の構造は、７０～９５質量％が好ましい。この場合、有機溶剤への溶解性が向上し、更に基材への密着性、被膜物性、ラミネート強度等が良好となる。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂は、水酸基を有する。一実施形態において、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂は、有機溶剤への溶解性が向上するため、ケン化反応あるいは共重合によりビニルアルコール由来の水酸基を含むことが好ましい。塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂の水酸基価は、２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。また、ガラス転移温度は、５０～９０℃であることが好ましい。また、一実施形態において、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂は、塩化ビニルと酢酸ビニルの他に、更にアクリルモノマーが共重合された樹脂が好ましく、アクリルモノマーとしては水酸基を有するアクリルモノマーを含むことが好ましい。

[0076]（塩化ビニル－アクリル共重合樹脂）

塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は、塩化ビニルとアクリルモノマーの共重合体を主成分とするものである。アクリルモノマーとしては、水酸基を有するアクリルモノマーを含むことが好ましい。塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は、塩化ビニルとアクリルモノマーとのブロック共重合体またはランダム共重合体でもよいし、ポリ塩化ビニルの側鎖にアクリルモノマーがグラフト化されたグラフト共重合体でもよい。塩化ビニル－アクリル共重合樹脂は、重量平均分子量が１０，０００から１００，０００であることが好ましく

、３０，０００から７０，０００であることがより好ましい。また、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂中の塩化ビニル由来の構造は、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂固形分１００質量％中、７０～９５質量％であることが好ましい。塩化ビニル－アクリル共重合樹脂中の水酸基を有するアクリルモノマー由来の構造は、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂固形分１００質量％中、５～３０質量％であることが好ましい。また、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂の水酸基価は、２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ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、更に基材への密着性、被膜物性、ラミネート強度等が良好となる。

[0077] 水酸基を有するアクリルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルが挙げられ、（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、（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、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート等のグリコールモノ（メタ）アクリレート；カプロラクトン変性（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチルアクリルアミド等が挙げられる。これらの中でも、（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好ましい。これらは単独または２種以上を併用できる。

[0078] アクリルモノマーは、（メタ）アクリル酸アルキルエステルも含んでよい。（メタ）アクリル酸アルキルエステル中の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、（メタ）アクリル酸オクタデシル等が挙げられる。また、上記アルキル基は、アリール基等で置換された芳香環構造を有してもよい。これらは、単独または２種以上を併用できる。

[0079] また、アクリルモノマーは、水酸基以外の官能基を有してもよく、そのような官能基としては、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、アルキレンオキサイド基等が挙げられる。

[0080] ＜セルロース系樹脂＞

溶剤型ラミネート用グラビアインキは、更に、セルロース系樹脂を含んでいてもよい。セルロース系樹脂は、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、カルボキシアルキルセルロース等が挙げられる。アルキル基は、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、ヘキシル基等が挙げられる。更にアルキル基が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が好ましく、１０，０００～２００，０００がより好ましい。また、ガラス転移温度は１２０℃～１８０℃が好ましい。

[0081] 溶剤型ラミネート用グラビアインキは、ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）の合計と塩化ビニル共重合樹脂（Ｃ）を質量比率（（Ａ）と（Ｂ）の合計／（Ｃ））９５／５～４０／６０で含むものが好ましく、より好ましくは９０／１０～５０／５０で含む。更に好ましくは、９０／１０～６０／４０で含む。これらの範囲である場合、印刷適性、基材密着性、塗膜物性およびラミネート強度が良好となる。また、上記（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）を併用する場合、グラビアインキ１００質量％中、上記樹脂（Ａ）

、（Ｂ）および（Ｃ）の合計は、固形分として３～２５質量％含まれることが好ましく、６～１８質量％含まれることがより好ましい。

[0082] ＜顔料＞

一実施形態において、溶剤型ラミネート用グラビアインキには、着色剤として顔料を使用することが好ましい。顔料は、無機顔料と有機顔料がある。有機顔料は、以下の例には限定されないが、可溶性アゾ系、不溶性アゾ系、アゾ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラキノン系、アンサンスロン系、ジアンスラキノニル系、アンスラピリミジン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、フラバンスロン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリン系、インダンスロン系、カーボンブラック系等の顔料が挙げられる。また、例えば、カーミン６Ｂ、レーキレッドＣ、パーマネントレッド２Ｂ、ジスアゾイエロー、ピラゾロンオレンジ、カーミンＦＢ、クロモフタルイエロー、クロモフタルレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンレッド、インダンスロンブルー、ピリミジンイエロー、チオインジゴボルドー、チオインジゴマゼンタ、ペリレンレッド、ペリノンオレンジ、イソインドリノンイエロー、アニリンブラック、ジケトピロロピロールレッド、昼光蛍光顔料等が挙げられる。

[0083] 以下に有機顔料として好ましい具体例を、カラーインデックスのジェネリックネームで示す。有機顔料としては、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１種または２種以上が好ましく、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１種または２種以上が好ましい。特に藍色顔料および／または赤色顔料の使用により、重ね刷りの印刷効果（トラッピング性）が向上し、これらを使用することが好ましい。

[0084] ＜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、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック２０等が挙げられる。

[0085] ＜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、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー８０等が挙げられる。

[0086] ＜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、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン３６等が挙げられる。

[0087] ＜赤色顔料＞

具体的にはＣ．Ｉ．ピグメントレッド１～２７９の赤色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である赤色顔料が好ましい。例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１～Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレ

ッド１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４８：６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド４９：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５２：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５７：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド５８：４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６０：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６３：３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６４：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８１：１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド８９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド９５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１３６、Ｃ．Ｉ．ピグ

メントレッド１４４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１５０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１６９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２００、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２２６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２３９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４０、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５３、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５４、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５５、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２５

６、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、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２７９等が挙げられる。

[0088] ＜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、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット５０等が挙げられる。

[0089] ＜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。

[0090] ＜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、またはＣ．Ｉ．ピグメントオレンジ７４等が挙げられる。

[0091] ＜茶色顔料＞

茶色顔料として、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、またはＣ．Ｉ．ピグメントブラウン２６等が挙げられる。

[0092] 以上のうち、好ましくは、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、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７等が挙げられ、これらの群から選ばれる少なくとも１種または２種以上を使用することが好ましい。

[0093] 溶剤型ラミネート用グラビアインキは、必要に応じて他の色相のインキ（基本色として白の他に、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）、および紫の３色；更に透明黄、牡丹、朱、茶、またはパールなどのインキ）と混合して使用してもよい。

[0094] 一方、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、シリカ等の白色無機顔料が挙げられる。無機顔料の中では、酸化チタンの使用が特に好ましい。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／またはアルミナ処理を施されているものが好ましい。

[0095] 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、鉄黒、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、アルミニウムは粉末またはペースト状であるが、取扱性等の面からペースト状で使用するのが好ましい。リーフィングタイプまたはノンリーフィングタイプのいずれでもよいが、ノンリーフィングタイプのアルミニウムペーストが好ましい。

[0096] 顔料は、グラビアインキの濃度および着色力を確保するのに充分な量を用いることが好ましい。例えば、顔料は、グラビアインキの総質量に対して１～５０質量％で含まれることが好ましい。また、グラビアインキ中の固形分質量比では、顔料は、グラビアインキ中の固形分の総質量に対して１０～９０質量％の割合で含まれることが好ましい。顔料は、単独で、または２種以上を併用して用いることができる。

[0097] ＜シリカ粒子＞

一実施形態において、溶剤型ラミネート用グラビアインキは、シリカ粒子を含むことが好ましい。シリカは、天然産または合成品；結晶性または非結晶性；あるいは疎水性または親水性等のシリカが挙げられる。シリカの合成法では、乾式および湿式法があり、乾式法では燃焼法およびアーク法が、湿式法では沈降法およびゲル法が知られており、いずれの方法で合成されたものでもよい。また、シリカは、表面に親水性官能基を有する親水性シリカでもよいし、親水性官能基をアルキルシラン等で変性して疎水化した疎水性シリカでもよいが、親水性のものが好ましい。親水性シリカは、各種基材に対する耐ブロッキング性を向上させる効果をもつ。シリカ粒子の添加量としては、溶剤型ラミネート用グラビアインキ１００質量％中、０．２～１．５質量％が好ましい。

[0098] シリカ粒子は、インキ層の表面に凹凸を形成させる場合には、平均粒子径

１～５μｍであることが好ましい。尚、シリカ粒子の平均粒子径は、粒度分布における積算値５０％（Ｄ５０）での粒径を意味し、コールターカウンター法によって求めることができる。

[0099] ＜有機溶剤＞

溶剤型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を含む。使用される有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤；メチルエチルケトン、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、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、ｎ－ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル等のアルコール系有機溶剤などの公知の有機溶剤を使用できる。これら有機溶剤は、混合して使用してもよく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびエチレングリコールプロピルエーテルから選ばれる少なくとも１種を、有機溶剤中１０質量％以下で含むことが好ましい。更にトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤を含まない有機溶剤（ノントルエン系有機溶剤）は、網点再現性が良好となるため好ましい。更に好ましくは、エステル系有機溶剤およびアルコール系有機溶剤からなる有機溶剤が挙げられる。一実施形態によれば、溶剤型ラミネート用グラビアインキは、液状媒体の主成分として有機溶剤を含むが、液状媒体として水を含んでいてもよい。その際、水の含有量は、液状媒体１００質量％中０．１～１０質量％であることが好ましい。液状媒体は、有機溶剤を、液状媒体１００質量％中９０～１００質量％含むことが好ましい。

[0100] ＜その他樹脂＞

一実施形態において、溶剤型ラミネート用グラビアインキは、その他樹脂を含有してもよい。その他樹脂として、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、ポリビニルアセタール樹脂、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。これらのその他樹脂は、単独で、または２種以上を混合して用いることができる。その他樹脂を含有する場合、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。中でも塩素化ポリプロピレン樹脂を０．１～１質量％含むことが好ましい。

[0101] ＜添加剤＞

一実施形態において、グラビアインキは、公知の添加剤を適宜含むことができる。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、トラッピング剤、ブロッキング防止剤、ワックス、イソシアネート系硬化剤、シランカップリング剤等が挙げられる。

[0102] 分散剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性等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１００質量％に対して０．１～１０．０質量％でインキ中に含まれることが好ましい。更に、０．１～３．０質量％の範囲で含まれることがより好ましい。

[0103] ＜インキの製造＞

一実施形態によれば、溶剤型ラミネート用グラビアインキは、ポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）を液状媒体に溶解および／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、例えば、有機顔料、ポリウレタン樹脂（Ａ）および（Ｂ）、塩化ビニル共重合樹脂（Ｃ）、および必要に応じて分散剤を混合し、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（Ａ）および（Ｂ）を、また必要に応じて他の樹脂、添加剤等を配合することにより溶剤型ラミネート用グラビアインキを製造することができる。また、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、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、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、サンドミル等の一般に使用される分散機を用いることができる。インキ中に気泡、粗大粒子等が含まれる場合には、印刷物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。

[0104] 溶剤型ラミネート用グラビアインキの粘度は、グラビア印刷法での高速印刷（５０～３００ｍ／分）に対応させるためには、Ｂ型粘度計での２５℃における粘度が４０～５００ｃｐｓの粘度範囲であることが好ましい。より好ましくは５０～４００ｃｐｓである。この粘度範囲は、ザーンカップ＃４での粘度が９秒～５０秒程度に相当する。尚、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量、例えば有機顔料、ポリウレタン樹脂（Ａ）及び（Ｂ）、有機溶剤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。

[0105] ＜印刷物＞

グラビアインキは、グラビア印刷方式による印刷に適しており、グラビア印刷に適した粘度および濃度に希釈され、単独でまたは混合されて各印刷ユニットに供給される。基材上に、グラビアインキにより印刷した後、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。

[0106] ＜基材＞

一実施形態によれば、印刷物に使用できる基材は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ乳酸等のポリエステル、ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂等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、アルミニウム等、もしくはこれらの複合材料からなるフィルム状の基材が挙げられ、またシリカ、アルミナ、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、ナイロンフィルムに蒸着した蒸着基材も用いることができる。更に無機化合物等の蒸着処理面

にポリビニルアルコール等がコート処理されていてもよく、更にコロナ処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0107] ＜積層体＞

一実施形態によれば、積層体は、第１の基材、グラビアインキによって印刷された印刷層、接着剤層および第２の基材が、この順に積層された積層体である。上記基材を第１の基材とできる。積層体は任意の層を有していてもよい。任意の層として、アンカーコート剤を塗布して得られるアンカーコート層が挙げられる。積層体は、例えば、第１の基材にグラビアインキにより印刷された印刷面に、以下の方法により第２の基材を積層することにより作製できる。第２の基材を積層する方法として、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と第２の基材とを積層するエクストルジョンラミネート（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、その上に第２の基材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が挙げられる。第２の基材は、第１の基材と同じであっても異なっていてもよい。第２の基材は、例えば、未延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）、リニアポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、ナイロン、アルミニウム蒸着ポリエチレンテレフタレート、アルミニウム箔等が挙げられる。

実施例

[0108] 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。尚、「部」および「％」は、特に注釈の無い場合、それぞれ「質量部」および「質量％」を表わす。

[0109] （水酸基価）

ＪＩＳ　Ｋ００７０（１９９２年）に従って求めた。

（酸価）

ＪＩＳ　Ｋ００７０（１９９２年）に従って求めた。

（アミン価）

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。アミン価の測定は、ＪＩＳ　Ｋ００７０（１９９２年）に準じて以下の方法により行った。

試料を０．５～２ｇ精秤した（試料固形分：Ｓｇ）。精秤した試料にメタノール／メチルエチルケトン＝６０／４０（質量比）の混合溶液５０ｍＬを加え溶解させた。得られた溶液に指示薬としてブロモフェノールブルーを加え、得られた溶液を０．２ｍｏｌ／Ｌエタノール性塩酸溶液（力価：ｆ）で滴定を行なった。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、下記式によりアミン価を求めた。

アミン価＝

（Ａ×ｆ×０．２×５６．１０８）／Ｓ　［ｍｇＫＯＨ／ｇ］

[0110]（重量平均分子量）

重量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）装置（東ソー株式会社製ＨＬＣ－８２２０）を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレンを標準物質に用いた換算分子量として求めた。下記に測定条件を示す。

カラム：下記カラムを直列に連結して使用した。

東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＡＷ２５００

東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＡＷ３０００

東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＡＷ４０００

東ソー株式会社製　ＴＳＫｇｅｌ　ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＡＷＨ

検出器：ＲＩ（示差屈折計）

測定条件：カラム温度４０℃

溶離液：ジメチルホルムアミド

流速：１．０ｍＬ／分

[0111]＜ポリウレタン樹脂（Ａ）の合成＞

（合成例１）

［ポリウレタン樹脂Ａ１］

数平均分子量２０００のアジピン酸と３－メチル－１，５－ペンタンジオールとの縮合物であるポリエステルポリオール（以下「ＰＭＰＡ」）１９０部、１，４－ブタンジオール（以下「１，４－ＢＤ」）１０．０部、イソホロンジイソシアネート（以下「ＩＰＤＩ」）６４．１部および酢酸エチル６６．０部を、窒素気流下、８０℃にて４時間反応させ、末端にイソシアナト基を有するウレタンプレポリマーを含む溶液を得た。次いで、イソホロンジアミン（以下「ＩＰＤＡ」）１４．８７部と、酢酸エチル／２－プロパノール（以下「ＩＰＡ」）＝５０／５０（質量比）の混合溶剤５８４．９部を混合したものに、上記のウレタンプレポリマー溶液を４０℃で徐々に添加した。その後、８０℃にて１時間反応させ、固形分３０％、アミン価６．０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量５２０００のポリウレタン樹脂（Ａ）であるポリウレタン樹脂Ａ１の溶液を得た。

[0112] ポリウレタン樹脂Ａ１中のウレタン結合濃度、ウレア結合濃度およびウレア結合のモル分率は、以下に示す計算式に基づいて算出した。総固形分質量は、ポリウレタン樹脂の合成において、原料として用いた化合物の合計の質量である。

Ａ１中のウレタン結合濃度＝［（１９０ｇ（ＰＭＰＡの質量）／２０００（ＰＭＰＡの分子量））×２（ＰＭＰＡの水酸基数）＋（１０．０ｇ（１，４－ＢＤの質量）／９０．１２（１，４－ＢＤの分子量））×２（１，４－ＢＤの水酸基数）］／２７９ｇ（ポリウレタン樹脂Ａ１の総固形分質量）＝０．００１４８ｍｏｌ／ｇ＝１．４８ｍｍｏｌ／ｇ

Ａ１中のウレタン結合濃度とウレア結合濃度の和＝［（６４．１ｇ（ＩＰＤＩの質量）／２２２．２９（ＩＰＤＩの分子量））×２（ＩＰＤＩのイソシアナト基数）］／２７９ｇ（ポリウレタン樹脂Ａ１の総固形分質量）＝０．００２０７ｍｏｌ／ｇ＝２．０７ｍｍｏｌ／ｇ

Ａ１中のウレア結合濃度＝Ａ１中のウレタン結合濃度とウレア結合濃度の和－Ａ１中のウレタン結合濃度＝２．０７ｍｍｏｌ／ｇ－１．４８ｍｍｏｌ／ｇ＝０．５９ｍｍｏｌ／ｇ

Ａ１中のウレア結合のモル分率＝Ａ１中のウレア結合濃度／Ａ１中のウレタン結合濃度とウレア結合濃度の和＝０．５９ｍｍｏｌ／ｇ／２．０７ｍｍｏｌ／ｇ＝０．２９

[0113]（合成例２～６、比較合成例７、８）

［ポリウレタン樹脂Ａ２～Ａ８］

表１－１に示す材料に変更した以外は、合成例１と同様の方法により、それぞれポリウレタン樹脂Ａ２～Ａ８の溶液を得た。尚、表１－１中において、ＮＰＡ、ＭＰＯ、ＰＰＧ、ＩＢＰＡ、および２ＥｔＡｍはそれぞれ以下を表す。

ＮＰＡ：アジピン酸とネオペンチルグリコールの縮合物であるポリエステルポリオール

ＭＰＯ：アジピン酸と２－メチル－１，３－プロパンジオールの縮合物であるポリエステルポリオール

ＰＰＧ：ポリプロピレングリコール

ＩＢＰＡ：イミノビスプロピルアミン

２ＥｔＡｍ：２－アミノエタノール

表中に、材料の分子量と、得られたポリウレタン樹脂Ａ２～Ａ８のウレタン結合濃度、ウレア結合濃度、ウレア結合のモル分率、水酸基価、アミン価、および重量平均分子量を併せて示す。尚、表中の空欄は配合されていないことを表し、単位の記載がない数値は「部」を意味する。上記ポリウレタン樹脂の内、ポリウレタン樹脂Ａ１～Ａ６が、ポリウレタン樹脂（Ａ）であり、ポリウレタン樹脂Ａ７およびＡ８は、ポリウレタン樹脂（Ａ）でもポリウレタン樹脂（Ｂ）でもないポリウレタン樹脂である。また、上記材料の内、

ＮＰＡおよびＭＰＯが、一般式（１）で表される部分構造を有する材料である。

[0114] ＜ポリウレタン樹脂（Ｂ）の合成＞

（合成例９～１４、比較合成例１５、１６）

［ポリウレタン樹脂Ｂ１～Ｂ８］

表１－２に示す材料に変更した以外は、合成例１と同様の方法により、それぞれポリウレタン樹脂Ｂ１～Ｂ８の溶液を得た。上記ポリウレタン樹脂の内、ポリウレタン樹脂Ｂ１～Ｂ６が、ポリウレタン樹脂（Ｂ）であり、ポリウレタン樹脂Ｂ７およびＢ８は、ポリウレタン樹脂（Ａ）でもポリウレタン樹脂（Ｂ）でもないポリウレタン樹脂である。

[0115] （合成例１７）

［塩化ビニル－アクリル共重合樹脂］

オートクレーブ内にて、ペルオキソ二硫酸カリウム（$K_2S_2O_8$）１．０部を水５００部に溶解させ、脱気した。６０℃に昇温後、塩化ビニル３５７部、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル６３部、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部からなる混合物４２５部を上記オートクレーブ内に加えて、６０℃、６．５気圧で反応させた。反応は、オートクレーブが２．５気圧になるまで行った。得られたエマルジョンに塩化ナトリウムを添加して反応物を析出させ、ろ過後、洗浄、乾燥を行い、水酸基を有する塩化ビニル－アクリル共重合樹脂を得た。更に酢酸エチルを添加して固形分３０％の溶液（ＰＶＡｃ１）を得た。得られた樹脂中のアクリル酸２－ヒドロキシプロピルの含有率は１４．０％、水酸基価　６０ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量５００００、ガラス転移温度７０℃であった。

[0116] （実施例１）

［溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１の作製］

ポリウレタン樹脂溶液Ａ１（固形分３０％）を３６部、ポリウレタン樹脂溶液Ｂ１（固形分３０％）を９部、藍色顔料であるＣ．Ｉ．ピグメントブル

ー１５：３（リオノールブルーＦＧ７３３０　トーヨーカラー株式会社製）を１１部、酢酸ｎ－プロピル（ＮＰＡＣ）／ＩＰＡ＝７０／３０（質量比）からなる溶剤４４部を混合し、アイガーミルで３０分間分散し、溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１を得た。

[0117]（実施例２～２５）

［溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２～Ｓ２５の作製］

表２－１および表２－２に示す材料に変更した以外は、実施例１と同様の方法により、溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２～Ｓ２４をそれぞれ得た。表中のＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１４としては、トーヨーカラー株式会社製　リオノールイエローＴＴ１４０５Ｇを、酸化チタンとしては、テイカ株式会社製　チタニックスＪＲ－８０５を使用した。尚、表中の略称は以下を表す。

ソルバインＴＡ３：水酸基を有する塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂（日信化学工業株式会社製　塩化ビニル／酢酸ビニル／ヒドロキシアルキルアクリレート＝８３／４／１３（質量比）、水酸基価７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分３０％酢酸エチル溶液）

ソルバインＴＡＯ：水酸基を有する塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂（日信化学工業株式会社製　塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール＝９１／２／７（質量比）、水酸基価９５ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分３０％酢酸エチル溶液）

[0118]（比較例１～１８）

［グラビアインキＴ１～Ｔ１８の作成］

表３に示す材料に変更した以外は、上記実施例１と同様の方法により、グラビアインキＴ１～Ｔ１８を得た。

[0119]＜貯蔵弾性率（Ｅ’）およびガラス転移温度（Ｔｇ）＞

実施例１～２５および比較例１～１８におけるポリウレタン樹脂（Ａ）溶液およびポリウレタン樹脂（Ｂ）溶液（グラビアインキ）の配合比と同じ配合比で、ポリウレタン樹脂（Ａ）溶液およびポリウレタン樹脂（Ｂ）溶液（

混合液）を作成し、混合液を塗工および乾燥させて、厚さ０．５ｍｍの乾燥被膜を作成した。それぞれについて動的粘弾性自動測定機（株式会社エー・アンド・デイ製　ＤＤＶ－ＧＰシリーズ（レオバイブロン））を用いて温度範囲を－６０℃～２００℃とし、昇温速度１０℃／分で測定を行い、３０℃における貯蔵弾性率Ｅ’（Ｐａ）を求めた。また、損失正接ｔａｎδのピークトップ温度をＴｇ（℃）とした。尚、３０℃におけるＥ’（Ｐａ）は以下の基準で示した。結果を表２－１、表２－２および表３に示した。

Ａ・・・・１×１０^{7}Ｐａ以上１×１０^{8}Ｐａ未満

Ｂ・・・・１×１０^{8}Ｐａ以上１×１０^{9}Ｐａ未満

Ｃ・・・・１×１０^{6}Ｐａ以上１×１０^{7}Ｐａ未満

Ｄ・・・・１×１０^{9}Ｐａ以上１×１０^{10}Ｐａ未満

Ｅ・・・・１×１０^{5}Ｐａ以上１×１０^{6}Ｐａ未満

[0120]（実施例２６）

＜溶剤型ラミネート用グラビアインキの印刷＞

上記で得られた溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ１およびＳ２５を、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）：ＮＰＡＣ：ＩＰＡ＝４０：４０：２０（質量比）からなる混合溶剤により、粘度が１６秒（２５℃、ザーンカップＮｏ．３）となるように希釈した。Ｓ１はヘリオ１７５線グラデーション版（版式コンプレスト、１００％～３％のグラデーション柄）により、Ｓ２５は腐蝕１７５線（版深２５μｍ）半ベタ版により、以下に示す基材のコロナ放電処理面または蒸着面に、印刷速度１００ｍ／分で、Ｓ１およびＳ２５の順で１０００ｍ重ね印刷し、印刷物Ｆ１（ＯＰＰ）、Ｇ１（ＰＥＴ）、およびＨ１（シリカ蒸着ナイロン）を得た。尚、印刷環境は温度２５℃、湿度５５％ＲＨにて行った。

＜基材＞

・コロナ放電処理二軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム（東洋紡株式会社製　ＦＯＲ　厚さ２０μｍ）

・コロナ放電処理ポリエステル（ＰＥＴ）フィルム（東洋紡株式会社製　Ｅ

－５１００　厚さ１２μｍ）

・シリカ蒸着ナイロンフィルム（三菱樹脂株式会社製　テックバリアＴＸ　厚さ１５μｍ）

[0121]（エクストルジョンラミネート加工）

印刷物Ｆ１およびＧ１の印刷面に、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤（東洋モートン株式会社製　ＥＬ４２０）をメタノール：水＝７０：３０（質量比）からなる溶剤で希釈した固形分１％（重量比、メタノール／水＝７０／３０）の溶液を塗工した。塗工面に３１５℃にて溶融した低密度ポリエチレン（日本ポリケム株式会社製　ノバテックＬＣ６００）重ねると同時に、更に上記低密度ポリエチレン上に未延伸ポリプロピレン（三井化学東セロ株式会社製　ＦＣＭＮ、膜厚４０μｍ）を貼り合わせることで、エクストルジョンラミネート加工を行って積層体を得た。

[0122]（ドライラミネート加工）

印刷物Ｈ１の印刷面に、ポリエステルウレタン系ラミネート接着剤（東洋モートン株式会社製　ＴＭ２５０ＨＶ／ＣＡＴ－ＲＴ８６Ｌ－６０）を希釈して得た固形分２０％の酢酸エチル溶液を、乾燥後の接着剤層が２．０ｇ／ｍ^{2}となるように塗工し、乾燥させた。乾燥後、接着剤層に厚さ８０μｍの未延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）を貼り合わせてドライラミネート加工を行って積層体を得た。

[0123]（実施例２７～５０）

Ｓ１の替わりにＳ２～Ｓ２５を用いた以外は、実施例２６と同様の方法にて、印刷物Ｆ２～Ｆ２５、Ｇ２～Ｇ２５およびＨ２～Ｈ２５をそれぞれ得た。それぞれの印刷物について、上記と同様の方法でエクストルジョンラミネート加工およびドライラミネート加工を行って積層体を得た。尚、評価は積層体を４０℃、４８時間保持後に行った。

[0124]（比較例１９～３６）

Ｓ１の替わりにＴ１～Ｔ１８を、Ｓ２５の替わりにＴ１８を用いた以外は、実施例２６と同様の方法にて、印刷物ＦＦ１～ＦＦ１８、ＧＧ１～ＧＧ１

８およびＨＨ１～ＨＨ１８をそれぞれ得た。それぞれの印刷物について、上記と同様の方法でエクストルジョンラミネート加工およびドライラミネート加工を行って積層体を得た。尚、評価は積層体を４０℃、４８時間保持後に行った。

[0125] 得られた溶剤型ラミネート用グラビアインキ、印刷物および積層体について下記評価を行い、表４－１、表４－２および表５に結果を示した。

[0126] ＜基材転移性＞

得られた印刷物Ｇ１～Ｇ２５（実施例）および印刷物ＧＧ１～ＧＧ１８（比較例）について、グラデーション５％部分についてインキの転移した面積％で基材転移性を評価した。

Ａ・・・・インキ転移面積が１００％である（良好）

Ｂ・・・・インキ転移面積が８０％以上１００％未満である（実用可）

Ｃ・・・・インキ転移面積が６０％以上８０％未満である（やや不良）

Ｄ・・・・インキ転移面積が３０％以上６０％未満である（不良）

Ｅ・・・・インキ転移面積が３０％未満である（極めて不良）

尚、ＡおよびＢは実用上問題がない範囲である。

[0127] ＜版かぶり性＞

グラビアインキＳ１～Ｓ２５（実施例）およびＴ１～Ｔ１８（比較例）について版かぶり性評価を行った。尚、希釈溶剤はＭＥＫ：ＮＰＡＣ：ＩＰＡ＝４０：４０：２０（質量比）の混合溶剤とし、粘度をザーンカップ＃３で１６秒（２５℃）とした。印刷機における版の空転６０分後の、版かぶり部分の面積を目視判定し、評価を行った。

Ａ・・・・版かぶり面積が５％未満である（良好）

Ｂ・・・・版かぶり面積が５％以上１０％未満である（実用可）

Ｃ・・・・版かぶり面積が１０％以上３０％未満である（やや不良）

Ｄ・・・・版かぶり面積が３０％以上５０％未満である（不良）

Ｅ・・・・版かぶり面積が５０％以上である（極めて不良）

尚、ＡおよびＢは実用上問題がない範囲である。

[0128] ＜網点再現性＞

得られた印刷物Ｇ１～Ｇ２５（実施例）および印刷物ＧＧ１～ＧＧ１８（比較例）について、グラデーション３５％部分の重ね印刷部を、キーエンス社製マイクロスコープ（ＶＨＸ－５０００）を用いて観察し、網点再現性を評価した。

Ａ・・・・網点サイズの変化が無い（良好）

Ｂ・・・・網点サイズに僅かに広がりがある（実用可）

Ｃ・・・・網点が重ねインキにより１０％以上２０％未満滲んでいる（やや不良）

Ｄ・・・・網点が重ねインキにより２０％以上３０％未満滲んでいる（不良）

Ｅ・・・・網点が重ねインキにより全て崩れている（極めて不良）

尚、ＡおよびＢは実用上問題がない範囲である。

[0129] ＜耐ブロッキング性＞

印刷物Ｆ１～Ｆ２５（ＯＰＰ）、Ｇ１～Ｇ２５（ＰＥＴ）およびＨ１～Ｈ２５（シリカ蒸着ナイロン）並びに、ＦＦ１～ＦＦ１８（ＯＰＰ）、ＧＧ１～ＧＧ１８（ＰＥＴ）およびＨＨ１～ＨＨ１８（シリカ蒸着ナイロン）について、以下の条件にて耐ブロッキング性の評価を行った。

（試料および圧力）

ＯＰＰ印刷物の印刷面／ＯＰＰ基材の非コロナ処理面　７ｋｇ／ｃｍ^2

ＰＥＴ印刷物の印刷面／ＰＥＴ基材の非コロナ処理面　７ｋｇ／ｃｍ^2

シリカ蒸着ナイロン印刷物／シリカ蒸着ナイロンの非蒸着面　７ｋｇ／ｃｍ^2

（静置条件）４０℃－８０％ＲＨ　１４時間

（評価方法）印刷面と各種基材とを引き剥がし、印刷面からのインキ被膜の取られ（剥がれ）具合を目視で判定

（判定基準）

Ａ・・・・印刷面のインキ被膜が全く剥離せず、剥離抵抗の小さいもの（良好）

Ｂ・・・・インキ被膜の剥離面積が１％以上５％未満であり、剥離抵抗の小さいもの（実用可）

Ｃ・・・・インキ被膜の剥離面積が５％以上２０％未満のもの（やや不良）

Ｄ・・・・インキ被膜の剥離面積が２０％以上５０％未満のもの（不良）

Ｅ・・・・インキ被膜が５０％以上剥離するもの（極めて不良）

尚、ＡおよびＢは実用上問題がない範囲である。

[0130] ＜ラミネート強度＞

印刷物Ｆ１～Ｆ２５、Ｇ１～Ｇ２５およびＨ１～Ｈ２５、並びに、印刷物ＦＦ１～Ｆ１８、ＧＧ１～ＧＧ１８およびＨＨ１～ＨＨ１８のラミネート積層体における重ね印刷部について、インキ部を巾１５ｍｍで裁断し、インキ面と基材面で剥離させ、剥離強度（ラミネート強度）を株式会社インテスコ製２０１万能引張り試験機にて測定した。尚、実用レベルは０．７Ｎ／１５ｍｍ以上である。

[0131] ＜レトルト後外観＞

印刷物Ｈ１～Ｈ２５（実施例）および印刷物ＨＨ１～ＨＨ１８（比較例）のラミネート積層体を、切り出した後、ヒートシール（１５０℃、２秒）を行い、１０ｃｍ×６ｃｍの袋（内容物は水）を作成して、１２０℃で３０分レトルト滅菌処理を行った。レトルト後のラミネート積層体について６０秒手もみをした後、外観を確認し評価した。

Ａ・・・・デラミネーションおよびムラが無い（良好）

Ｂ・・・・直径２ｍｍ未満の浮きが２～３ヶ所ある（実用可）

Ｃ・・・・直径２ｍｍ未満の浮きが４～１０ヶ所ある（やや不良）

Ｄ・・・・スジ状の浮きまたは広範囲の浮きが見られる（不良）

Ｅ・・・・５０％以上の面積で剥離（極めて不良）

尚、ＡおよびＢは実用上問題がない範囲である。

[0132] （実施例５１）

＜溶剤型ラミネート用グラビアインキの印刷＞

上記で得られた溶剤型ラミネート用グラビアインキＳ２を、メチルエチル

ケトン（ＭＥＫ）：ＮＰＡＣ：ＩＰＡ＝４０：４０：２０（質量比）からなる混合溶剤により、粘度が１６秒（２５℃、ザーンカップＮｏ．３）となるように希釈した。希釈後のインキを、ヘリオ１７５線グラデーション版（版式コンプレスト、１００％～３％のグラデーション柄）により、実施例２６で用いた基材と同じ基材のコロナ放電処理面または蒸着面に印刷速度１００ｍ／分で１０００ｍ印刷し、印刷物Ｆ２６（ＯＰＰ）、Ｇ２６（ＰＥＴ）、およびＨ２６（シリカ蒸着ナイロン）を得た。尚、印刷環境は温度２５℃、湿度５５％ＲＨにて行った。

[0133] 印刷物Ｆ２６（ＯＰＰ）、Ｇ２６（ＰＥＴ）、およびＨ２６（シリカ蒸着ナイロン）について、上記と同様の方法でエクストルジョンラミネート加工およびドライラミネート加工を行った。

[0134] 印刷物Ｆ２６（ＯＰＰ）、Ｇ２６（ＰＥＴ）、Ｈ２６（シリカ蒸着ナイロン）およびそれらの積層体を使用して、上記と同様の方法で耐ブロッキング性、ラミネート強度およびレトルト後外観の評価を行った。実施例２７と同様の結果が得られた。

[0135] 以上の評価結果から、ポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）を含有する溶剤型ラミネート用グラビアインキは、基材種類を問わず良好なラミネート強度を有し、基材転移性および網点（ドット）再現性が良好である溶剤型ラミネート用グラビアインキであることが分かった。

[0136]

[表1-1]

表1－1

種類	材料	分子量	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	比較合成例7	比較合成例8
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
ポリオール	NPA	2000			195	195	195	160		
	MPO	2000		195						
	PMPA	2000	190						160	
	PPG	2000						35	40	190
低分子ジオール	1,4-BD	90.12	10	5	5	5	5	5		10
溶剤	酢酸エチル		66.0	61.1	62.6	59.8	63.6	62.8	56.0	70.6
イソシアネート	IPDI	222.29	64.1	44.2	50.3	39.1	54.4	51.0	24.0	82.4
アミン	IPDA	170.3	14.87	8.21	6.50	2.03	8.13	6.77	1.01	29.18
	IBPA	131.22	0.00	0.00	2.00	0.63	2.51	2.09	0.06	0.00
	2EtAm	61.08	0.00	0.00	0.70	0.22	0.87	0.73	0.09	0.00
溶剤	混合溶剤		584.9	527.9	543.0	504.9	556.9	545.3	469.4	656.4
結合濃度 (mmol/g)	ウレタン結合濃度		1.48	1.21	1.18	1.26	1.15	1.17	0.89	1.32
	ウレア結合濃度		0.59	0.36	0.57	0.19	0.69	0.59	0.07	1.06
	ウレタン結合濃度とウレア結合濃度との和		2.07	1.58	1.74	1.45	1.84	1.76	0.96	2.38
	ウレア結合のモル分率		0.29	0.23	0.32	0.13	0.38	0.33	0.07	0.44
性状	固形分%		30	30	30	30	30	30	30	30
	水酸基価(mgKOH/g)		0.0	0.0	2.5	0.8	3.0	2.6	0.4	0.0
	アミン価(mgKOH/g)		6.0	7.0	6.0	5.5	8.0	9.0	16.0	3.0
	重量平均分子量		52000	59000	90000	100000	95000	100000	41000	35000

[0137]

[表1-2]

表1－2

種類	材料	分子量	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	比較合成例15	比較合成例16
			B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
ポリオール	NPA	1000					200	170		
	MPO	1000	195	200	180	200				
	PMPA	2000			20				100	
	PEG	1000						30	100	195
低分子ジオール	1,4-BD	90.12	5							5
溶剤	酢酸エチル		82.0	74.5	69.5	78.9	74.5	73.3	64.2	91.8
イソシアネート	IPDI	222.29	128.1	97.8	78.1	115.6	97.8	93.4	56.7	167.0
アミン	IPDA	170.3	57.67	42.51	28.33	57.22	42.51	31.17	18.95	88.73
	IBPA	131.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.00	0.00	0.00
	2EtAm	61.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
溶剤	混合溶剤		818.0	719.6	645.5	791.0	719.6	697.9	579.0	971.7
結合濃度 (mmol/g)	ウレタン結合濃度		1.30	1.18	1.24	1.07	1.18	1.21	1.09	1.10
	ウレア結合濃度		1.69	1.41	1.05	1.72	1.41	1.33	0.76	2.20
	ウレタン結合濃度とウレア結合濃度との和		2.99	2.59	2.29	2.79	2.59	2.54	1.85	3.30
	ウレア結合のモル分率		0.57	0.55	0.46	0.62	0.55	0.52	0.41	0.67
性状	固形分%		30	30	30	30	30	30	30	30
	水酸基価(mgKOH/g)		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	アミン価(mgKOH/g)		14.0	13.0	15.0	14.0	15.2	14.0	16.0	10.0
	重量平均分子量		54000	53000	48000	59000	52000	56000	41000	35000

[0138]

[表2-1]

表2－1

			実施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	インキ		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
配合組成	樹脂溶液	ポリウレタン樹脂(A)	A1	36						32				
			A2								32			
			A3		32	32	32	32	32					
			A4									32		
			A5										32	
			A6											32
		ポリウレタン樹脂(B)	B1	9		8								
			B2		8					8	8	8	8	8
			B3				8							
			B4					8						
			B5						8					
			B6							8				
		水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂(C)	ソルバインTA3		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
			ソルバインTAO											
			PVAc1											
	顔料	無機顔料	酸化チタン											
		有機顔料	C.I.ピグメントブルー15:3	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
			C.I.ピグメントイエロー14											
	溶剤		トルエン/MEK=50/50											
			NPAC/IPA=70/30	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
	合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂(A)と樹脂(B)との質量比	(A)			80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	(B)			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
樹脂(A)と樹脂(B)との混合物の物性	Tg (℃)			-34.2	-14.2	-13.4	-15.0	-13.4	-14.0	-16.8	-35.0	-23.0	-19.0	-12.6	-29.4
	貯蔵弾性率E' (Pa)			B	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A

[0139]

[表2-2]

表2－2

			実施例																	
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25					
	インキ		S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25					
配合組成	樹脂溶液	ポリウレタン樹脂(A)	A1																	
			A2																	
			A3	37	36	20	18	39	10	34	28	19	32	32	36	25				
			A4																	
			A5																	
			A6																	
		ポリウレタン樹脂(B)	B1																	
			B2	3	4	20	22	1	30	8	7	4	8	8	4	7				
			B3																	
			B4																	
			B5																	
			B6																	
		水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂(C)	ソルバインTA3	5	5	5	5	5	5	3	10	22			5	4				
			ソルバインTAO										5							
			PVAc1											5						
	顔料	無機顔料	酸化チタン													30				
		有機顔料	C.I.ピグメントブルー15:3	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11						
			C.I.ピグメントイエロー14												11					
	溶剤		NPAC/IPA=70/30	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	34				
	合計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
樹脂(A)と樹脂(B)との質量比	(A)			92.5	90	50	45	97.5	25	81.0	80	82.6	80	80	90	78.1				
	(B)			7.5	10	50	55	2.5	75	19.0	20	17.4	20	20	10	21.9				
樹脂(A)と樹脂(B)との混合物の物性	Tg (℃)			-14.1	-14.1	-14.5	-14.6	-14.0	-14.8	-14.2	-14.2	-14.2	-14.2	-14.2	-14.1	-14.2				
	貯蔵弾性率E'(Pa)			A	A	A	A	C	B	A	A	A	A	A	A	A				

[0140]

[表3]

表3

			比較例																
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	インキ		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17	T18
配合組成	樹脂溶液	ポリウレタン樹脂(A)	A3	45		40													40	32
		(A)、(B)以外のポリウレタン樹脂	A7					32	32			20	20		40					
			A8							32	32			20	20	40				
		ポリウレタン樹脂(B)	B3		45		40													
		(A)、(B)以外のポリウレタン樹脂	B7					8	8		20		20				40			
			B8					8	8			20		20				40		
		塩化ビニル共重合樹脂(C)	ソルバインTAO			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	顔料	無機顔料	酸化チタン																	30
		有機顔料	C.I.ピグメントブルー15:3	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11		
			C.I.ピグメントイエロー14																11	
	溶剤		NPAC/IPA=70/30	13	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	34
	合計(%)			69	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂(A)と樹脂(B)との質量比	(A)			100	0	100	0	80	80	80	80	50	50	50	50	100	100	0	0	100	100
	(B)			0	100	0	100	20	20	20	20	50	50	50	50	0	0	100	100	0	0
樹脂(A)と樹脂(B)との混合物の物性	Tg (℃)			-15.0	-13.0	-15.0	-13.0	-34.2	-35.0	-38.2	-39.0	-33.0	-35.0	-35.5	-37.5	-35	-40	-31	-35	-15	-15
	貯蔵弾性率E'(Pa)			A	B	A	B	C	D	B	D	C	D	B	D	E	B	A	D	A	A

[0141]

[表4-1]

表4-1

		実施例												
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	
印刷適性	インキ名(白)	S25												
	インキ名(色)	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	
	基材転移性	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	版かぶり性	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	
	網点再現性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
被膜物性	印刷物(OPP)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	
	印刷物(PET)	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	
	印刷物(シリカ蒸着ナイロン)	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	
	耐ブロッキング性(OPP)	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐ブロッキング性(PET)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐ブロッキング性(シリカ蒸着ナイロン)	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	
ラミネート物性	エクストルジョンラミネート	ラミネート強度(OPP) N/15mm	0.8	1.7	1.5	1.5	1.4	1.7	1.5	0.8	1.5	1.5	1.5	1.5
		ラミネート強度(PET) N/15mm	0.8	1.7	1.1	1.6	1.7	1.4	1.6	0.8	1.5	1.5	1.5	1.6
	ドライラミネート	ラミネート強度(シリカ蒸着ナイロン) N/15mm	2.1	3.7	2.9	3.5	3.5	3.5	3.5	2.3	3.5	3.5	3.5	3.5
		レトルト後外観	B	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A

[0142]

[表4-2]

表4-2

		実施例													
		38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
印刷適性	インキ名(白)	S25													
	インキ名(色)	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	
	基材転移性	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	版かぶり性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	網点再現性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	
被膜物性	印刷物(OPP)	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21	F22	F23	F24	F25	
	印刷物(PET)	G13	G14	G15	G16	G17	G18	G19	G20	G21	G22	G23	G24	G25	
	印刷物(シリカ蒸着ナイロン)	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23	H24	H25	
	耐ブロッキング性(OPP)	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	耐ブロッキング性(PET)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	耐ブロッキング性(シリカ蒸着ナイロン)	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	
ラミネート物性	エクストルジョンラミネート	ラミネート強度(OPP) N/15mm	1.5	1.5	1.6	1.7	0.8	1.5	1.6	1.7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3
		ラミネート強度(PET) N/15mm	1.7	1.6	1.4	1.4	1.5	0.7	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2
	ドライラミネート	ラミネート強度(シリカ蒸着ナイロン) N/15mm	3.5	3.5	3.5	3.5	2.8	2.5	3.5	3.5	3.5	3.9	3.9	3.3	3.8
		レトルト後外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0143]

[表5]

表5

		比較例																		
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
印刷適性	インキ名(白)	T18																		
	インキ名(色)	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17	T18	
	基材転移性	A	C	A	C	A	D	E	E	C	C	E	E	A	A	A	E	A	A	
	版かぶり性	C	D	C	D	C	C	C	C	C	C	C	C	A	A	A	E	C	C	
	網点再現性	D	A	D	A	D	D	A	A	E	E	A	A	E	D	D	A	D	D	
被膜物性	印刷物(OPP)	FF1	FF2	FF3	FF4	FF5	FF6	FF7	FF8	FF9	FF10	FF11	FF12	FF13	FF14	FF15	FF16	FF17	FF18	
	印刷物(PET)	GG1	GG2	GG3	GG4	GG5	GG6	GG7	GG8	GG9	GG10	GG11	GG12	GG13	GG14	GG15	GG16	GG17	GG18	
	印刷物(シリカ蒸着ナイロン)	HH1	HH2	HH3	HH4	HH5	HH6	HH7	HH8	HH9	HH10	HH11	HH12	HH13	HH14	HH15	HH16	HH17	HH18	
	耐ブロッキング性(OPP)	E	A	D	A	D	C	A	A	E	E	A	A	E	C	C	A	D	D	
	耐ブロッキング性(PET)	E	A	C	A	C	C	A	A	E	E	A	A	E	A	A	A	C	C	
	耐ブロッキング性(シリカ蒸着ナイロン)	E	A	D	A	D	C	A	A	E	E	A	A	E	C	C	A	D	D	
ラミネート物性	エクストルージョンラミネート	ラミネート強度(OPP) N/15mm	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4	0.4	0.1	0.2	0.2
		ラミネート強度(PET) N/15mm	0.8	0.1	0.8	0.1	1.0	0.1	0.2	0.2	1.5	1.5	0.2	0.2	1.5	0.4	0.4	0.1	0.8	0.8
	ドライラミネート	ラミネート強度(シリカ蒸着ナイロン) N/15mm	0.4	0.3	0.4	0.3	1.5	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.2	0.2	0.1	2.0	3.0	0.1	0.4	0.4
		レトルト後外観	C	C	C	C	E	E	E	E	C	C	E	E	C	A	A	E	C	C

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の実施形態により、基材種類を問わず、良好なラミネート強度を有

し、印刷適性および網点（ドット）再現性が良好であり、特にシリカ／アルミナ蒸着基材に対して優れたラミネート強度を有する溶剤型ラミネート用グラビアインキを提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくともポリウレタン樹脂（Ａ）およびポリウレタン樹脂（Ｂ）を含み、ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合のモル分率が０．１～０．４であり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合のモル分率が０．４５～０．６５である、溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項2] ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）との質量比が、（Ａ）：（Ｂ）＝９５：５～４０：６０である、請求項１に記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

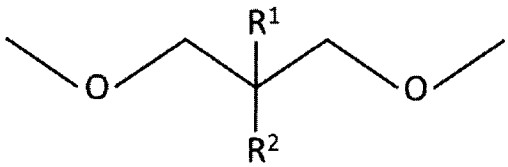
[請求項3] ポリウレタン樹脂（Ａ）中のウレア結合濃度とウレタン結合濃度との和が１．４～２ｍｍｏｌ／ｇであり、ポリウレタン樹脂（Ｂ）中のウレア結合濃度とウレタン結合濃度の和が２．２～２．９ｍｍｏｌ／ｇである、請求項１または２に記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項4] ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）との混合物のガラス転移温度が、－３０～０℃である、請求項１～３いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項5] ポリウレタン樹脂（Ａ）および／またはポリウレタン樹脂（Ｂ）が、下記一般式（１）で表される部分構造を有する、請求項１～４いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

一般式（１）

[化1]



（式中、Ｒ[1]は、水素原子またはアルキル基を表し、Ｒ[2]は、アルキル基を表す。）

[請求項6] ポリウレタン樹脂（Ａ）とポリウレタン樹脂（Ｂ）との混合物の３

０℃における貯蔵弾性率Ｅ’が、１×１０^{7}～１×１０^{9}Ｐａである、請求項１～５いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項7] 更に、水酸基を有する塩化ビニル共重合樹脂（Ｃ）を含有する、請求項１～６いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキ。

[請求項8] 基材と、該基材上に、請求項１～７いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキによって印刷された印刷層とを有する、印刷物。

[請求項9] 少なくとも第１の基材、請求項１～７いずれかに記載の溶剤型ラミネート用グラビアインキによって印刷された印刷層、接着剤層、および第２の基材を、この順に有する、積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09D11/102(2014.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)i, G09F3/02(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)
Int.Cl. C09D11/102, B32B27/40, C08G18/10, C08G18/32, G09F3/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) Keywords: gravure ink, urethane resin, urea bond, and terms similar thereto

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-214246 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 17 November 2014, claims, paragraphs [0019], [0070]-[0100], tables 1-5, examples, etc. (Family: none)	1-2, 4-9
Y	JP 2011-122064 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 23 June 2011, claims, paragraphs [0013], [0029], [0032]-[0066], tables 1-5, examples, etc. (Family: none)	1-2, 4-9

☒ 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 22 November 2017 (22.11.2017)	Date of mailing of the international search report 05 December 2017 (05.12.2017)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/040589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-46587 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 08 March 2012, claims, paragraphs [0019], [0030], [0039]-[0062], tables 1-6, examples, etc. (Family: none)	1-2, 4-9
Y	JP 2010-53194 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 11 March 2010, paragraph [0029] (Family: none)	1-2, 4-9
A	JP 2012-12419 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 19 January 2012, claims, paragraphs [0032]-[0051], tables 1-3, examples, etc. (Family: none)	1-9
A	JP 5937285 B1 (DIC GRAPHICS CORPORATION) 22 June 2016, claims, paragraphs [0057]-[0073], tables 1-3, examples, etc. (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４０５８９

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/102(2014.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)i, G09F3/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/102, B32B27/40, C08G18/10, C08G18/32, G09F3/02

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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580（JDreamIII）キーワード：グラビアインキ，ウレタン樹脂，ウレア結合 及びそれに類する用語

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2014-214246 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2014.11.17，特許請求の範囲,[0019],[0070]-[0100],表1-5,実施例等 （ファミリーなし）	1-2,4-9
Y	JP 2011-122064 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2011.06.23，特許請求の範囲,[0013],[0029],[0032]-[0066],表1-5,実施例等 （ファミリーなし）	1-2,4-9

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

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．１１．２０１７	０５．１２．２０１７

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　６１１９
林　建二
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
Y	JP 2012-46587 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 2012.03.08, 特許請求の範囲, [0019], [0030], [0039]-[0062], 表1-6, 実施例等 (ファミリーなし)	1-2, 4-9
Y	JP 2010-53194 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.03.11, [0029] (ファミリーなし)	1-2, 4-9
A	JP 2012-12419 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 2012.01.19, 特許請求の範囲, [0032]-[0051], 表1-3, 実施例等 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5937285 B1 (ＤＩＣグラフィックス株式会社) 2016.06.22, 特許請求の範囲, [0057]-[0073], 表1-3, 実施例等 (ファミリーなし)	1-9