

(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 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/003102 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067616
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 27 日(27.06.2013)
- (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 2012-143658 2012 年 6 月 27 日(27.06.2012) 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: 大宅 徹(OYA, Toru); 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 有希 (SATO, Yuki); 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 戸根 嘉孝(TONE, Yoshitaka); 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 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).
- (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, 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, 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), ユーロパ (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: ALCOHOL-BASED PRINTING INK COMPOSITION

(54) 発明の名称: アルコール系印刷インキ組成物

(57) Abstract: The present invention relates to an alcohol-based printing ink composition comprising a polyurethane urea resin (D) obtained by reacting a polyol (A), a diisocyanate (B), and a chain extender (C), a coloring agent (E), and a vehicle, wherein the polyol (A) comprises a polyester polyol (AO) having repeating units derived from a saturated hydroxyl carboxylic acid having side chains, and the vehicle of the alcohol-based printing ink composition comprises an alcohol (F) such that the ratio of the alcohol (F) is 50 wt% or more based on a total 100 wt% of the vehicle. Thus, the present invention provides a printing ink that comprises an environmentally-friendly alcohol as a primary component and that has excellent coloring agent dispersibility and shelf life as well as long-term excellent re-solubility.

(57) 要約: 本発明は、ポリオール (A)、ジイソシアネート (B)、および鎖延長剤 (C) を反応させてなるポリウレタンウレア樹脂 (D) と、着色剤 (E) と、媒体とを含むアルコール系印刷インキ組成物であって、前記ポリオール (A) は、側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位を有するポリエステルポリオール (AO) を含み、前記媒体はアルコール (F) を含み、前記媒体の合計 100 重量%中、前記アルコール (F) の割合が 50 重量%以上であるアルコール系印刷インキ組成物に関する。これにより、媒体として環境負荷が低いアルコールを主成分に含み、かつ、着色剤の分散性や保存安定性に優れ、さらに、ロングラン時の再溶解性に優れた印刷インキを提供する。

WO 2014/003102 A1

明 細 書

発明の名称： アルコール系印刷インキ組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アルコール系印刷インキ組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、法規制の強化および環境保全または安全性への配慮から、印刷インキの溶剤に対して脱石化、CO₂削減の要望が強まっている。また、バイオ溶剤が注目を浴びていて、中でも環境負荷の低いバイオエタノールの有効活用が望まれている。印刷インキの媒体として従来トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の溶剤を好適に使用していたが、特許文献1には溶剤としてエタノールを主成分とするチタンホワイトの分散体が開示されている。

[0003] しかしながら、アルコールを主溶剤とした印刷インキの場合、バインダー樹脂をアルコール可溶化、つまり親水化する必要がある。このため親水性の粒子表面をもつチタンホワイトと、親水化したバインダー樹脂との間の相溶性は保てる。しかしながら、銅フタロシアニン藍顔料等の、表面が疎水性な有機顔料では、親水化したバインダー樹脂との相溶性が悪化してしまい、顔料の分散安定性が確保できないという問題があった。

[0004] また、バインダー樹脂単独での顔料分散が困難な場合、一般に分散剤を併用することもできる。しかし、溶剤型のインキにおいて従来分散剤として広く使用されている塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩素系樹脂はアルコールに不溶である。また公知の非塩素系分散剤にも、顔料分散性、および印刷適性を満足できる有効なものは無かった。

[0005] 一方、アルコール溶剤は、従来の溶剤型インキに使用されてきたトルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等と比較すると揮発速度が遅く生産性が劣るという短所もある。これに対して、環境保全の程度は劣るものの生産性を保持するため、例えば特許文献2には、印刷インキの媒体としてエステル系溶剤を併用する方法も開示されている。

[0006] エステル系溶剤を併用することで、アルコールに不溶であった塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体が溶解するため、良好な顔料分散安定性を確保することができる。しかし、例えばエタノールと酢酸エチル等のように揮発速度の大きく異なる溶剤を併用した場合、印刷工程におけるインキ中の溶剤組成において、版銅上では一時的に揮発速度の遅いエタノール成分の比率が高まるため、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体が析出し、特にロングラン時の再溶解性が不足するという問題があった。

[0007] 同様に、非塩素系の分散剤を併用した場合でも、アルコール系の溶剤組成の刻々と変化する範囲において、十分に満足な顔料分散状態、および再溶解性を確保することは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-293860号公報

特許文献2：特開2010-144075号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、媒体として環境負荷が低いアルコールを主成分に含み、かつ、着色剤の分散性や保存安定性に優れ、さらに、ロングラン時の再溶解性に優れた印刷インキを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、(1) ポリオール(A)、ジイソシアネート(B)、および鎖延長剤(C)を反応させてなるポリウレタンウレア樹脂(D)と、着色剤(E)と、媒体とを含むアルコール系印刷インキ組成物であって、

前記ポリオール(A)は、側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位を有するポリエステルポリオール(A0)を含み、

前記媒体はアルコール(F)を含み、前記媒体の合計100重量%中、前記アルコール(F)の割合が50重量%以上であることを特徴とするアルコ

ール系印刷インキ組成物に関する。

[0011] さらに、本発明は、(2) 前記ポリエステルポリオール(A0)が、水添ひまし油ポリオール(A1)であることを特徴とする前記(1)記載のアルコール系印刷インキ組成物に関する。

[0012] また本発明は、(3) 前記ポリオール(A)がさらにポリエーテルポリオール(A2)を含むことを特徴とする、前記(1)または(2)記載のアルコール系印刷インキ組成物に関する。

[0013] また本発明は、(4) 前記ポリオール(A)の合計100重量%中、前記ポリエステルポリオール(A0)の割合が20～85重量%であることを特徴とする、前記(1)～(3)いずれか記載のアルコール系印刷インキ組成物に関する。

[0014] また本発明は、(5) 前記アルコール(F)はエタノールを含み、前記アルコール(F)の合計100重量%中、エタノールの割合が70重量%以上であることを特徴とする、前記(1)～(4)いずれか記載のアルコール系印刷インキ組成物に関する。

[0015] さらに本発明は、(6) 前記媒体は水を含み、前記媒体の合計100重量%中、水の割合が2～20重量%であることを特徴とする、前記(1)～(5)いずれか記載のアルコール系印刷インキ組成物に関する。

[0016] 本発明の主題は、2012年6月27日に出願された特願2012-143658に関連し、参照のために全体的に本明細書に組み込むものとする。

発明の効果

[0017] 本発明により、媒体としてアルコールを主成分に含み、かつ、着色剤の分散性や保存安定性に優れ、さらに、ロングラン時の再溶解性に優れた印刷インキを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 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特定されない。

[0019] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物は、ポリウレタンウレア樹脂（D）と、着色剤（E）と、媒体とを含むアルコール系印刷インキ組成物であって、

前記ポリウレタンウレア樹脂（D）は、ポリオール（A）、ジイソシアネート（B）、および鎖延長剤（C）を反応させてなり、

前記ポリオール（A）は、側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位を有するポリエステルポリオール（A O）を含み、

前記媒体はアルコール（F）を含み、前記媒体の合計 100 重量％中、アルコール（F）の割合が 50 重量％以上である。

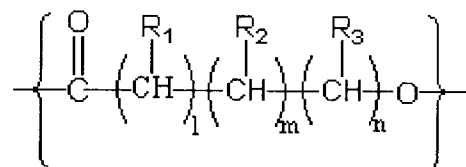
[0020] まず、ポリオール（A）について説明する。

[0021] 本発明のポリオール（A）は、側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位を有するポリエステルポリオール（以下、ポリエステルポリオールとも言う。）（A O）を含有する。

[0022] なお、側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位を有するポリエステルポリオール（A O）とは、次の一般式（1）で表される構造を一分子中に二つ以上有し、尚且つエステル結合を有するポリオールである。

[0023] 一般式（1）

[化1]



[0024] （R₁～R₃はそれぞれ独立に水素原子または炭素数が 1 以上のアルキル基であり、全てが異なっても二つ以上が同じでもよく、かつ R₁～R₃の少なくとも一つが炭素数 1 以上のアルキル基である。l、m、nはそれぞれ独立に 1～20 の整数である。）

前記ポリエステルポリオール（A O）を得るための製造方法は、以下の例

には限定されないが、例えば側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸を、ジオールまたはジアミンを開始剤としてエステル化する方法や、側鎖を有するラク톤をジオールまたはジアミンを開始剤として開環重合する方法で得られる。

[0025] ポリエステルポリオール（A 0）の側鎖の長さとしては、炭素数が3～20であることが好ましく、さらに好ましくは炭素数が4～10である。炭素数が3以上であれば顔料分散性が十分に得られ、炭素数が20以下であれば再溶解性が良好である。

[0026] 側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸としては、以下の例には限定されないが、11-ヒドロキシペンタデカン酸、11-ヒドロキシヘキサデカン酸、水添ひまし油脂肪酸の他、側鎖を有するラク톤の加水分解物等が挙げられる。

[0027] 側鎖を有するラク톤としては、以下の例に限定されないが、 γ -ヘプタノラク톤、 γ -オクタノラク톤、 γ -ナノラク톤、 γ -メチルー γ -デカノラク톤、 α -メチルー γ -ブチロラク톤、 γ -デカノラク톤、 α -ヘプチルー γ -ブチロラク톤、 γ -ウンデカノラク톤、 γ -ドデカノラク톤、 δ -オクタノラク톤、 δ -ナノラク톤、 δ -デカノラク톤、 δ -ウンデカノラク톤、 δ -ドデカノラク톤、 δ -トリデカノラク톤、 δ -テトラデカノラク톤等が挙げられる。

[0028] なかでも、ポリエステルポリオール（A 0）としては、水添ひまし油ポリオール（A 1）が顔料分散性、再溶解性の観点から特に好ましい。これらは単独でも2種以上を混合して用いても良い。

[0029] 水添ひまし油ポリオール（A 1）の製造方法としては、以下の例には限定されないが、例えばひまし油を加水分解して得られるひまし油脂肪酸（リシノレイン酸）を、ジオールを開始剤としてエステル化反応によりひまし油重縮合物（ひまし油ポリオール）とした後、公知の水素添加反応により不飽和基を水素添加することで得ることができる。また、ひまし油脂肪酸を水素添加して水添ひまし油脂肪酸とした後、これをジオールを開始剤としてエステ

ル化することでも得ることができる。

[0030] ジオールとしては、以下の例には限定されないが、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が挙げられる。

[0031] これらのポリエステルポリオール（A 0）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。

[0032] ポリエステルポリオール（A 0）は、アルコールを主成分とする媒体中において、ポリウレタンウレア樹脂（D）に顔料分散性を付与する目的で使用する。ポリエステルポリオール（A 0）の使用量としては、好ましくはポリオール（A）の合計100重量%のうち20～85重量%の範囲であり、さらに好ましくは30～75重量%の範囲である。ポリエステルポリオール（A 0）の使用量が、ポリオール（A）の合計100重量%のうち85重量%以下であれば再溶解性が良好であり、20重量%以上であれば顔料分散性が良好である。

[0033] ポリエステルポリオール（A 0）の分子量としては、重量平均分子量で500～4000のものが好ましく、さらに好ましくは1000～3500の範囲である。重量平均分子量が4000以下であれば、ポリウレタンウレア樹脂（D）のアルコール（F）への溶解性が良好で、500以上であれば印刷物における基材密着性が良好である。

[0034] 本発明のポリオール（A）は、さらにポリエーテルポリオール（A 2）を

含有することが好ましい。

[0035] ポリエーテルポリオール（A2）としては、以下の例には限定されないが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、これらの共重合ポリエーテルジオール等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上を混合して用いても良い。

[0036] ポリエーテルポリオール（A2）は、ポリウレタンウレア樹脂（D）のアルコール溶解性を向上させる目的で使用される。ポリエーテルポリオール（A2）の使用量としては、好ましくはポリオール（A）の合計100重量%のうち15～80重量%の範囲であり、さらに好ましくは25～70重量%の範囲である。ポリエーテルポリオール（A2）の使用量が、ポリオール（A）の合計100重量%のうち80重量%以下であれば顔料分散性が良好であり、15重量%以上であれば再溶解性が良好である。

[0037] ポリエーテルポリオール（A2）の分子量としては、重量平均分子量で500～4000のものが好ましく、さらに好ましくは1000～3000の範囲である。重量平均分子量が4000以下であれば、顔料分散安定性が良好で、500以上であれば印刷物における基材密着性が良好である。

[0038] さらに、本発明のポリオール（A）としては、ポリエステルポリオール（A0）およびポリエーテルポリオール（A2）以外に公知のポリオールを併用して使用することができる。この様なポリオールとしては、以下の例には限定されないが、例えば、前記ポリエステルポリオール（A0）以外のポリエステルポリオール（A3）、ポリカーボネートジオール等の高分子ジオールの他、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、水添ビスフェノールA等の低分子ジオール（A4）を使用することができる。

[0039] ここに、低分子ジオールとは、その構造中に繰り返し単位を有しないジオ

ールを意味する。

[0040] 低分子ジオール（A 4）の使用量は、ポリオール（A）の合計 100 重量%のうち 20 重量%以下、更には 10 重量%以下にすることが好ましい。低分子ジオールの使用量が 20 重量%以下であれば、印刷物における基材密着性が良好である。

[0041] 前記ポリエステルポリオール（A 0）以外のポリエステルポリオール（A 3）としては、以下の例には限定されないが、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、

前記ジオールを開始剤として得られるカプロラクトン重合体、バレロラクトン重合体、メチルバレロラクトン重合体、乳酸重合体、ひまし油脂肪酸重合体等の、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0042] 二塩基酸としては、以下の例には限定されないが、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が挙げられる。

[0043] ジオールとしては、前記水添ひまし油ポリオール（A 1）で例示したジオール等を挙げることができるが、これらには限定されない。

[0044] なかでも、ポリエステルポリオール（A 0）以外のポリエステルポリオール（A 3）としては、ひまし油脂肪酸重合体等のひまし油ポリオールが、顔料分散安定性や得られるインキの保存安定性、および印刷物における透明性の面で特に好ましい。これらのポリエステルポリオールは単独で、または 2 種以上を混合して用いることができる。

[0045] ポリエステルポリオール（A 0）以外のポリエステルポリオール（A 3）の使用量は、顔料分散安定性の点で、ポリオール（A）の合計 100 重量%のうち 35 重量%以下、更には 25 重量%以下にすることが好ましい。

[0046] 次に、ジイソシアネート（B）について説明する。

[0047] ジイソシアネート（B）としては、以下の例には限定されないが、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（別名：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-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、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、および

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。中でも、ポリウレタンウレ樹脂（D）のアルコール溶解性の観点から、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが好ましい。

[0048] 次に、鎖延長剤（C）について説明する。

[0049] 鎖延長剤（C）としては、特に限定されないが、ジアミン類および前記水添ひまし油ポリオール（A1）で示したジオールを挙げることができる。ジアミン類としては、以下の例には限定されないが、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、ジエチレントリアミン

、トリエチレンテトラミン、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、ダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン等の他、

N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、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、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、N,N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)プロピレンジアミン等の分子内に水酸基を有するアミン類、

メチルイミノビスプロピルアミン、ラウリルイミノビスプロピルアミン等の分子内に3級アミノ基を有するアミン類なども用いることができる。

[0050] これらの鎖延長剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0051] 次に、ポリウレタンウレア樹脂(D)について説明する。

[0052] ポリウレタンウレア樹脂(D)を製造する方法については、特に制限はなく、一般的なポリウレタンウレア樹脂の製造方法で製造できる。例えば、まず、無溶剤でポリオール(A)とジイソシアネート(B)とを、水酸基に対してイソシアネート基が過剰となる当量比で反応させて、イソシアネート基含有のプレポリマーをつくる。ついで、これを酢酸エチル、または3級の水酸基を有するアルコールに溶解させて、プレポリマー溶液とする。その後、鎖延長剤(C)をアルコール(F)および酢酸エチルの混合溶媒中に溶解させたものに、該イソシアネート基含有のプレポリマー溶液を添加して鎖延長反応させる。

[0053] プレポリマーを製造するにあたり、ポリオール(A)とジイソシアネート(B)との割合は、ジイソシアネート(B)のイソシアネート基のモル数とポリオール(A)の水酸基のモル数の比であるNCO/OH比を1.1~3.0の範囲となるようにすることが好ましく、より好ましくは1.5~2.

5である。この比が1.1以上であれば、得られるポリウレタンウレア樹脂中のウレア基濃度が高いため、弾性率が高く、印刷物における十分な耐ブロッキング性が得られる。また、NCO/OH比が3.0以下であれば、印刷物における基材密着性が良好である。

[0054] ポリウレタンウレア樹脂(D)は、重量平均分子量が10,000~100,000の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは15,000~50,000である。10,000以上であれば、印刷物における耐ブロッキング性が十分に確保でき、100,000以下であれば、本発明におけるアルコール(F)への溶解性が良好であるため十分な顔料分散性が得られる。

[0055] さらにポリウレタンウレア樹脂(D)は、基材への密着性を確保するために末端および／または主鎖中にアミノ基を有することが好ましい。

[0056] 有するアミノ基の量は、アミン価が0.5~40.0mg KOH/樹脂1gであることが好ましく、さらに好ましくはアミン価が3.0~20.0mg KOH/樹脂1gの範囲である。アミン価が0.5mg KOH/樹脂1g以上であれば、印刷物におけるポリオレフィン系フィルムへの密着性が良好で、40.0mg KOH/樹脂1g以下であればインキの保存安定性が良好である。

[0057] ポリウレタンウレア樹脂(D)は、印刷インキ組成物の総重量に対して、1~30重量%の割合で含まれることが好ましく、より好ましくは3~15重量%である。

[0058] 次に着色剤(E)について説明する。

[0059] 着色剤(E)としては、例えば、有機系顔料、無機系顔料、染料等の通常のインキにおいて使用される各種のものが使用できる。

[0060] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物は、媒体の主成分としてアルコールを使用しているにも関わらず、無機顔料はもとより、有機顔料においても優れた顔料分散性を有している。

[0061] 有機系顔料としては、以下の例には限定されないが、例えば、カーミン6

B、レーキレッドC、パーマネントレッド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。

[0062] なお使用できる有機顔料をC. I. Pigmentナンバーで列挙すると、以下の例には限定されないが、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 83、C. I. Pigment Yellow 155、C. I. Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:2、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1、C. I. Pigment Red 144、C. I. Pigment Red 146、C. I. Pigment Red 166、C. I. Pigment Red 185、C. I. Pigment Red 220、C. I. Pigment Red 221、C. I. Pigment Red 242、C. I. Pigment Black 7等が挙げられる。

[0063] 無機系顔料としては、以下の例には限定されないが、例えば、カーボンブラック、アルミニウム粉、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る。

[0064] 染料としては、以下の例には限定されないが、例えば、タートラジンレーキ、ローダン6Gレーキ、ビクトリアピュアブルーレーキ、アルカリブルーGトナー、ブリリアントグリーンレーキ等が挙げられ、その他、コールタール等を使用することもできる。

[0065] なかでも、耐水性等の点から有機系顔料または無機系顔料を使用することが好ましい。

[0066] また、本発明のアルコール系印刷インキ組成物には耐ブロッキング性の観点から、必要に応じて体質顔料を使用することができる。体質顔料としては、酸化チタンをのぞいた、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム、鉱物系や各種金属の酸化物、炭酸塩、硫酸塩が挙げられ、有機系顔料または無機系顔料と併用して使用することができる。

[0067] 尚、体質顔料を使用する場合には、印刷インキ組成物の総重量に対して1～10重量%使用することが好ましく、1重量%以上であれば、耐ブロッキング性に対する効果が十分に得られ、10重量%以下であれば沈殿の発生を抑制できる。より好ましくは、印刷インキ組成物の総重量に対して3～8重量%使用である。

[0068] 着色剤（E）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組成物の総重量に対して1～50重量%の割合で含まれることが好ましく、より好ましくは、5～40重量%である。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。

[0069] 次に、アルコール（F）について説明する。

[0070] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物は、媒体の合計100重量%中、アルコール（F）を50重量%以上含み、アルコール（F）の割合が50重量%から100重量%までの範囲で良好な顔料分散性と再溶解性を有する。

[0071] アルコール（F）としては、以下の例には限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、ターシャリーブタノール等の炭素原子数1～7の脂肪族アルコール類の他、

プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール

モノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノエーテル類などが挙げられる。

[0072] なかでも環境負荷が低く、かつ、揮発速度が速い観点から、エタノールおよび／またはイソプロパノールの使用が好ましい。さらに、アルコール（F）の合計１００重量％中、エタノールおよび／またはイソプロパノールの割合が７０重量％以上であることがより好ましく、アルコール（F）の合計１００重量％中、エタノールの割合が７０重量％以上であることが特に好ましい。これらのアルコール（F）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。

[0073] さらに、フレキソ印刷用途に用いる場合には、版面上でのインキの乾燥を防ぐ必要がある。このため、印刷適性の観点からグリコールモノエーテル類を併用することが好ましい。

[0074] 次に、媒体中の水について説明する。

[0075] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物は、顔料の分散安定性を向上させることを目的に、媒体としての水を含むことができる。媒体に含まれる水の量は、媒体の合計１００重量％中、２～２０重量％の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは２～１０重量％の範囲である。媒体中の水の量が２０重量％以下であれば、媒体の乾燥速度が速く、印刷インキの乾燥工程において生産効率が高い。媒体中の水の量が２重量％以上であれば、顔料分散安定性および保存安定性が良好である。

[0076] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物は、必要に応じて、媒体にアルコール（F）以外の溶剤を含んでも良い。このような溶剤としては、以下の例には限定されないが、例えばアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチルや酢酸プロピル等のエステル類、ジメチルカーボネート等の炭酸エステル類などが挙げられるが、安全性や揮発速度の観点から酢酸エチルの

使用が好ましい。

- [0077] 媒体は、顔料の分散安定性の観点から、印刷インキ組成物の総重量に対して20～98重量%の割合で含まれることが好ましく、より好ましくは、45～92重量%である。
- [0078] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物の製造方法は特に限定されないが、例えばポリウレタンウレア樹脂（D）と、媒体と、着色剤（E）とを混合し、サンドミル等の分散機を使用して顔料分散処理を行うことにより得られる顔料分散体を前駆体とし、この前駆体を希釈してアルコール系印刷インキ組成物を調製することができる。
- [0079] 前記顔料分散処理はそのまま印刷できる濃度で行っても良いが、顔料の分散性、発色性、生産効率の面から、前記顔料分散体100重量%中の着色剤（E）濃度を10～70重量%として行うことが好ましく、より好ましくは着色剤（E）濃度が20～50重量%である。前記顔料分散処理を行った後、長期保存し易い濃度まで樹脂および媒体等で希釈する。
- [0080] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物の調製においては、必要に応じて各種の添加剤、例えば顔料誘導体、湿潤剤、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の分散剤などを使用することができる。
- [0081] 特にブロッキング防止剤として、本発明のアルコール系印刷インキ組成物には、必要に応じてセルロースアセテートアルキネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂を単独または2種類以上を併用して使用することができる。
- [0082] セルロースアセテートアルキネート樹脂は使用するポリウレタンウレア樹脂（D）との相溶性を考慮すると、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）およびセルロースアセテートブチレート（CAB）の少なくとも一方を使用することが好ましく、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）を使用することが特に好ましい。
- [0083] セルロースアセテートプロピオネートは、セルロースを酢酸およびプロピオン酸でトリエステル化した後、加水分解することによって得られる。一般

的には、アセチル化が0.6～2.5重量%、プロピオネート化が42～46重量%、水酸基が1.8～5.0%の樹脂が市販されている。ウレタン樹脂との相溶性を考慮すると、プロピオニル基含有量が40～50重量%（中心値45%）、アセチル基含有量が0.5～3.0重量%（中心値2.5%）、水酸基含有量が2～6重量%（中心値2.5%）、粘度が0.05～0.2 Pa・s（ASTM Method D1343の標準粘度測定法による）のセルロースアセテートプロピオネート樹脂を使用することが好ましい。

[0084] ポリビニルブチラル樹脂は、ポリビニルアルコールをブチルアルデヒドまたはホルムアルデヒドと反応させ、次いでアセタール化して得られるポリビニルブチラル樹脂を使用することが出来る。本発明のアルコール系印刷インキ組成物で使用される好ましいポリビニルブチラル樹脂としては、アセチル基が3モル%以下、ブチラル化度が60～80の範囲であり、水酸基を36重量%程度で含み、数平均分子量が10,000～50,000の範囲、より好ましくは10,000～20,000程度である。

[0085] 尚、セルロースアセテートアルキネート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂を使用する場合には、印刷インキ組成物の総重量に対して樹脂固形分で0.5～10重量%程度使用することが好ましい。0.5重量%以上であれば、耐ブロッキング性に対する効果が十分であり、10重量%以下であれば塗膜自体が硬くならず、フィルムへの密着性が良好である。より好ましくは、1～5重量%である。

[0086] 本発明のアルコール系印刷インキ組成物は、グラビア印刷、フレキソ印刷等の既知の印刷方式で印刷インキとして用いることができる。

実施例

[0087] 以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例における「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」をそれぞれ表す。

[0088] なお、実施例中の「樹脂固形分濃度」、「粘度」、「アミン価」、「重量

平均分子量」、および「酸価」の測定方法は、次の通りである。

[0089] 樹脂固形分濃度：J I S K 5 6 0 1 - 1 - 2 に準拠し、加熱温度 1 5 0 °C、加熱時間 2 0 分で測定した時の加熱残分を樹脂固形分濃度（%）とした。

[0090] 粘度：B 型粘度計（東京計器株式会社製、型式 BL）を用い 2 5 °C で測定した。

[0091] アミン価：ポリウレタンウレア樹脂溶液約 3 g をフラスコに計り取り、メタノール 5 0 ミリリットルを加え溶解し、0. 1 モル／リットルの塩酸標準溶液を用い電位差滴定法によって滴定し、得られた中和点から下記式（1）により算出した。

[0092]
$$\text{アミン価} = a \times f \times 5. 6 1 / (s \times w) \quad \cdots (1)$$

a : 0. 1 モル／リットル塩酸溶液の使用量（ミリリットル）

f : 0. 1 モル／リットル塩酸溶液の力価

s : ポリウレタンウレア樹脂溶液（g）

w : 樹脂固形分濃度（%）

重量平均分子量：前処理としてポリウレタンウレア樹脂の両末端のアミノ基をすべて α, α -ジメチル- β -イソプロペニルベンジルイソシアナートと反応させた後、カラムとして Shodex GPC LF-604（Shodex 社製）を用い、RI 検出器を装備した GPC（Shodex 社製、GPC-104）で展開溶媒に THF を用いた時のポリスチレン換算分子量を用いた。

[0093] 酸価：J I S K 0 0 7 0 に準拠して測定した。

[0094] （合成例 1）＜ポリウレタンウレア樹脂（D-1）の調製＞

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、水添ひまし油ポリオール（製品名：「URIC PH-100」伊藤製油株式会社製、水酸基価 4 1. 6 mg KOH/g、数平均分子量 2 6 9 7）1 8 部と、ポリプロピレングリコール（水酸基価 5 7. 3 mg KOH/g、数平均分子量 1 9 5 8）7 2 部と、1, 3-プロパンジオール 3. 5 部と、イソ

ホロンジイソシアネート 39.8 部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマーを製造した。

[0095] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル 57.1 部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン 16.7 部、酢酸エチル 167.9 部、エタノール 225 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時間かけて滴下し、その後1時間反応させてポリウレタンウレア樹脂 (D-1) の溶液を得た。

[0096] 得られたポリウレタンウレア樹脂 (D-1) の溶液は、樹脂固形分濃度 25 重量%、粘度 110 mPa・s (25℃) であり、樹脂固形分のアミン価は 6.5 mg KOH/樹脂 1 g、重量平均分子量 35,000 であった。

[0097] (合成例 2) <ポリウレタンウレア樹脂 (D-2) の調製>

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、合成例 1 と同じ水添ひまし油ポリオール (製品名:「URIC PH-100」) 28.2 部と、ポリプロピレングリコール (水酸基価 57.3 mg KOH/g、数平均分子量 1958) 61.4 部と、1,3-プロパンジオール 3.7 部と、イソホロンジイソシアネート 39.9 部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマーを製造した。

[0098] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル 57.1 部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン 16.8 部、酢酸エチル 167.9 部、エタノール 225 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時間かけて滴下し、その後1時間反応させてポリウレタンウレア樹脂 (D-2) の溶液を得た。

[0099] 得られたポリウレタンウレア樹脂 (D-2) の溶液は、樹脂固形分濃度 25 重量%、粘度 115 mPa・s (25℃) であり、樹脂固形分のアミン価は 6.5 mg KOH/樹脂 1 g、重量平均分子量 38,000 であった。

[0100] (合成例 3) <ポリウレタンウレア樹脂 (D-3) の調製>

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、合成例 1 と同じ水添ひまし油ポリオール (製品名:「URIC PH-100

0」) 46.7部と、ポリプロピレングリコール(水酸基価57.3mg KOH/g、数平均分子量1958) 42.8部と、1,3-プロパンジオール3.8部と、イソホロンジイソシアネート39.5部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマーを製造した。

[0101] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル57.1部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン16.8部、酢酸エチル167.9部、エタノール225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時間かけて滴下し、その後1時間反応させてポリウレタンウレア樹脂(D-3)の溶液を得た。

[0102] 得られたポリウレタンウレア樹脂(D-3)の溶液は、樹脂固形分濃度25重量%、粘度118mPa·s(25℃)であり、樹脂固形分のアミン価は6.6mg KOH/樹脂1g、重量平均分子量33,000であった。

[0103] (合成例4) <ポリウレタンウレア樹脂(D-4)の調製>

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、合成例1と同じ水添ひまし油ポリオール(製品名:「URIC PH-100」) 46.7部と、ポリトリメチレングリコール(製品名:「Cerenol H2000」Dupont社製、水酸基価57.3mg KOH/g、数平均分子量1958) 42.8部と、1,3-プロパンジオール3.8部と、イソホロンジイソシアネート39.9部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマーを製造した。

[0104] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル57.1部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン16.8部、酢酸エチル167.9部、エタノール225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時間かけて滴下し、その後1時間反応させてポリウレタンウレア樹脂(D-4)の溶液を得た。

[0105] 得られたポリウレタンウレア樹脂(D-4)の溶液は、樹脂固形分濃度25重量%、粘度125mPa·s(25℃)であり、樹脂固形分のアミン価は6.5mg KOH/樹脂1g、重量平均分子量34,000であった。

[0106] (合成例5) <ポリウレタンウレア樹脂(D-5)の調製>

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、合成例1と同じ水添ひまし油ポリオール(製品名:「URIC PH-100」)28部と、ひまし油ポリオール(製品名:「URIC HF-2009」伊藤製油株式会社製、水酸基価41.6mg KOH/g、数平均分子量2697)18.6部と、ポリトリメチレングリコール(製品名:「Cerenol H2000」Dupont社製、水酸基価57.3mg KOH/g、数平均分子量1958)42.8部と、1,3-プロパンジオール3.8部と、イソホロンジイソシアネート39.9部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマーを製造した。

[0107] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル57.1部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン16.8部、酢酸エチル167.9部、エタノール225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時間かけて滴下し、その後1時間反応させてポリウレタンウレア樹脂(D-5)の溶液を得た。

[0108] 得られたポリウレタンウレア樹脂(D-5)の溶液は、樹脂固形分濃度25重量%、粘度100mPa·s(25℃)であり、樹脂固形分のアミン価は6.5mg KOH/樹脂1g、重量平均分子量30,000であった。

[0109] (合成例6) <ポリウレタンウレア樹脂(D-6)の調製>

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、γ-ナノラクトン26.6部と、1,4-ブタンジオール0.93部と、テトラブチルチタネート0.006部とを仕込み、200℃で24時間反応させγ-ナノラクトンの重合体を得た(水酸基価43mg KOH/g、数平均分子量2609)。

[0110] 続いて前記フラスコを冷却した後、さらにポリプロピレングリコール(水酸基価57.3mg KOH/g、数平均分子量1958)61.8部と、1,3-プロパンジオール3.7部と、イソホロンジイソシアネート40.2部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマ

ーを製造した。

[0111] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル 57.1 部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン 16.9 部、酢酸エチル 167.9 部、エタノール 225 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 時間かけて滴下し、その後 1 時間反応させてポリウレタンウレア樹脂 (D-6) の溶液を得た。

[0112] 得られたポリウレタンウレア樹脂 (D-6) の溶液は、樹脂固形分濃度 25 重量%、粘度 89 mPa・s (25℃) であり、樹脂固形分のアミン価は 5.1 mg KOH/g、重量平均分子量 26,000 であった。

[0113] (合成例 7) <ポリウレタンウレア樹脂 (K-1) の調製>

合成例 2 における水添ひまし油ポリオール 28.2 部を、ひまし油ポリオール (製品名:「URIC HF-2009」伊藤製油株式会社製、水酸基価 41.6 mg KOH/g、数平均分子量 2697) 28.2 部に変更した以外は、合成例 2 と同様の操作を行った。得られたポリウレタンウレア樹脂 (K-1) の溶液は、樹脂固形分濃度 25 重量%、粘度 120 mPa・s (25℃) であり、樹脂固形分のアミン価は 6.4 mg KOH/g、重量平均分子量 34,000 であった。

[0114] (合成例 8) <ポリウレタンウレア樹脂 (K-2) の調製>

合成例 3 における水添ひまし油ポリオール 46.7 部を、ひまし油ポリオール (製品名:「URIC HF-2009」伊藤製油株式会社製、水酸基価 41.6 mg KOH/g、数平均分子量 2697) 46.7 部に変更した以外は、合成例 3 と同様の操作を行った。得られたポリウレタンウレア樹脂 (K-2) の溶液は、樹脂固形分濃度 25 重量%、粘度 110 mPa・s (25℃) であり、樹脂固形分のアミン価は 6.4 mg KOH/g、重量平均分子量 37,000 であった。

[0115] (合成例 9) <ポリウレタンウレア樹脂 (K-3) の調製>

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、アジピン酸と 3-メチル-1,5-ペンタンジオールとの重縮合物 (水酸基

価56. 1 mg KOH/g、数平均分子量2000) 46. 6部、ポリプロピレングリコール(水酸基価57. 3 mg KOH/g、数平均分子量2000) 43. 4部と、1, 3-プロパンジオール3. 4部と、イソホロンジイソシアネート39. 9部とを仕込み、窒素気流下、100℃で6時間反応させウレタンプレポリマーを製造した。

[0116] 次いで、得られたウレタンプレポリマーに酢酸エチル57. 1部を加えて、ウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン16. 7部、酢酸エチル167. 9部、エタノール225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時間かけて滴下し、その後1時間反応させてポリウレタンウレア樹脂(K-3)の溶液を得た。

[0117] 得られたポリウレタンウレア樹脂(K-3)の溶液は、樹脂固形分濃度25重量%、粘度150 mPa·s (25℃)であり、樹脂固形分のアミン価は6. 5 mg KOH/樹脂1 g、重量平均分子量39, 000であった。

[0118] 前記で得られた各ポリウレタンウレア樹脂溶液の内容を表1に示す。なお、表1において「ポリエステルポリオール(A0)以外のポリエステルポリオール(A3)」は「ポリエステルポリオールA3」と表記する。

[表1]

表 1

	ポリオール (A)					比率
	ポリエステルポリオール AO	ポリエーテルポリオール A2	ポリエステルポリオール A3	低分子ジオール A4	A0/A2/A3/A4	
D-1	水添ひまし油ポリオール	PPG	-	PDO	19/77/0/4	
D-2	水添ひまし油ポリオール	PPG	-	PDO	30/66/0/4	
D-3	水添ひまし油ポリオール	PPG	-	PDO	50/46/0/4	
D-4	水添ひまし油ポリオール	ポリトリメチレングリコール	-	PDO	50/46/0/4	
D-5	水添ひまし油ポリオール	ポリトリメチレングリコール	ひまし油ポリオール	PDO	30/46/20/4	
D-6	ポリ(γ-ナノラクトン)	PPG	-	PDO	30/66/0/4	
K-1	-	PPG	ひまし油ポリオール	PDO	0/66/30/4	
K-2	-	PPG	ひまし油ポリオール	PDO	0/46/50/4	
K-3	-	PPG	MPD/AA	PDO	0/46/50/4	

PPG: ポリプロピレングリコール
PDO: 1,3-プロパンジオール
MPD: 3-メチル1,5-ペンタンジオール
AA: アジピン酸

[0119] <印刷インキ前駆体の調製>

(実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 5)

表 2 に各印刷インキ組成物の組成を示す。

[0120] まず、着色剤 (E) として藍色顔料 (C.I. ピグメントブルー 15 : 3)、黄

色顔料 (C.I. ピグメントイエロー 14)、黒色顔料 (C.I. ピグメントブラック 7)、

ポリウレタンウレア樹脂 (D) として合成例 1～5、7～9 で得られたポリウレタンウレア樹脂 (D-1)～(D-5)、(K-1)～(K-3) の溶液 (以下、溶液 (D) と言う。)、

分散剤として塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の溶液 (日信化学工業株式会社製登録商標「ソルバイン A」の酢酸エチル溶液、不揮発分 24%)、

媒体として水、エタノール、および酢酸エチルを用意した。

[0121] 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を用いる比較例 5 は、着色剤 (E) 10 重量部に対して、それぞれ溶液 (D) 7.9 重量部、分散剤 4.7 重量部、水 5.6 重量部、エタノール 8.9 重量部、および酢酸エチル 7.6 重量部となるように混合した。

[0122] 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を用いない場合は、着色剤 (E) 10 重量部に対して、それぞれ溶液 (D) 12.9 重量部、分散剤 0 重量部、水 5.6 重量部、エタノール 16.3 重量部、および酢酸エチル 0 重量部となるように混合した。

[0123] 次いでこの混合物を横型サンドミルを用いて分散した後、さらに分散に使用したのと同じ溶液 (D) 41.7 重量部、およびエタノール 7.5 重量部を配合して印刷インキ前駆体を調製した。

[0124] (実施例 11)

表 3 に印刷インキ組成物の組成を示す。

[0125] まず、着色剤 (E) 10 重量部に対して、合成例 4 で得られたポリウレタンウレア樹脂 (D-4) の溶液、ブロッキング防止剤としてセルロースアセテートプロピオネート樹脂溶液、水、エタノール、および酢酸エチルを、それぞれ 7.9 重量部、4.7 重量部、5.6 重量部、8.9 重量部、および 7.6 重量部となるように混合した。この混合物を横型サンドミルを用いて分散した後、さらにポリウレタンウレア樹脂 (D-4) の溶液 41.7 重量部、およびエタノール 7.5 重量部をそれぞれ配合して印刷インキ前駆体を

調製した。

[0126] セルロースアセテートプロピオネート樹脂としては、イーストマンケミカル社製「CAP-482-0.5」（不揮発分20%、イソプロピルアルコール／酢酸エチルとの等量混合溶液）を使用した。

[0127] （実施例12）

表3に印刷インキ組成物の組成を示す。

[0128] まず、着色剤（E）10重量部に対して、合成例4で得られたポリウレタンウレア樹脂（D-4）の溶液、沈降性硫酸バリウム（体質顔料）、水、およびエタノールを、それぞれ7.9重量部、3.0重量部、5.6重量部、および8.9重量部、および7.6重量部となるように混合した。この混合物を横型サンドミルを用いて分散した後、さらにポリウレタンウレア樹脂（D-4）の溶液43.4重量部、およびエタノール7.5重量部をそれぞれ配合して印刷インキ前駆体を調製した。沈降性硫酸バリウムとしては、堺化学工業株式会社製登録商標「バリエースB-30」を使用した。

[0129] （実施例13）

表3に印刷インキ組成物の組成を示す。

[0130] まず、着色剤（E）10重量部に対して、合成例6で得られたポリウレタンウレア樹脂（D-6）の溶液、水、エタノールを、それぞれ12.9重量部、5.6重量部、16.3重量部となるように混合した。この混合物を横型サンドミルを用いて分散した後、さらにポリウレタンウレア樹脂（D-6）の溶液41.7重量部、およびエタノール7.5重量部をそれぞれ配合して印刷インキ前駆体を調製した。

[0131] ＜印刷インキ組成物の調製＞

実施例1～13および比較例1～5で得られた印刷インキ前駆体100重量部を、希釈用の媒体50重量部で希釈して本発明のアルコール系印刷インキ組成物を調製した。その際、希釈用の媒体は、印刷インキ組成物の媒体組成が表2または表3の媒体組成（重量部）となるようにそれぞれ配合した。

[0132] なお、表2、3の「媒体組成」の重量比は、溶液（D）に含まれる媒体、

およびインキ前駆体調製時の媒体を含めた重量比である。

[0133] 調製したこれらの印刷インキ組成物を、以下の印刷インキの評価に使用した。

[0134] <印刷物の作製>

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、250線／インチ）、
および得られた印刷インキを
富士機械工業株式会社製グラビア印刷機にセットした。

[0135] ドクター圧2kg/cm²、100m／分の回転速度で版を回転させ15分間空転した後に、片面コロナ処理OPPフィルム「パイレンP2161（東洋紡績株式会社製）」のコロナ処理面に、印刷速度100m／分、印圧2kg/cm²で60分間印刷し、60℃の熱風で乾燥して印刷物を得た。

[0136] 印刷中は、粘度コントローラーを用いて、表2または表3に示す各々の媒体組成の水以外の混合溶剤を、適宜補充して一定の粘度を保っていた。

[0137] <印刷インキおよび印刷物の評価>

印刷インキ、および得られた印刷物について次のような試験を行った。結果を表2に示す。

[0138] （1）分散性

調製直後の印刷インキについて、分離および沈殿・凝集物の有無を以下の評価基準で判定した。

[0139] ○：分離および沈殿・凝集物が発生していない。

[0140] ×：分離および／または沈殿・凝集物が発生している。

[0141] （2）印刷インキの高温保存安定性

印刷インキを40℃で1週間保存し、保存前後の粘度の変化率より以下の評価基準で判定した。粘度の測定は、B型回転粘度計を用い25℃で行った

。

[0142] ○：粘度の変化率が5%未満である。

[0143] △：粘度の変化率が5%以上、15%未満である。

[0144] ×：粘度の変化率が15%以上である。

[0145] (3) 再溶解性

印刷開始と印刷終了時の印刷パターンの状態、すなわち印刷物の低版深部(5 μm)において画像部に転移したインキの量を以下の評価基準で目視評価した。

[0146] ○：印刷開始時および印刷終了時ともに同等の濃度を確保している。

[0147] △：印刷開始時と比較して、印刷終了時に濃度の低下がやや認められる。

[0148] ×：印刷開始時と比較して、印刷終了時に濃度の低下が大きい。

[0149] (4) 乾燥性

前記再溶解性試験と同条件で、グラビア版の版深度が25 μmを有するグラビア版で印刷を行い、印刷物に残された溶剤量をガスクロマトグラフを用いて定量し、以下の評価基準で判定した。

[0150] ○：残留溶剤が1.0 mg/m²未満

○△：残留溶剤が1.0 mg/m²以上、3.0 mg/m²未満

△：残留溶剤が3.0 mg/m²以上、5.0 mg/m²未満

(5) 総合評価

評価項目(1)～(4)の結果から、以下の評価基準で判定した。

[0151] ○：性能が特に優れている。

[0152] ○△：性能が十分である。

[0153] △：使用環境・用途等の制限を受けるが、実用レベルである。

[0154] ×：使用できるレベルにない。

[表3]

表3		実施例			
印刷 インキ	溶液 (D)	実施例11	実施例12	実施例13	
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体	D-4	D-4	D-6	
	セルロースアセテートプロピオネート樹脂	無	無	無	
	体質顔料	有	有	無	
	着色剤 (E)	無	有	無	
	水	藍色顔料	藍色顔料	藍色顔料	
	エタノール	8	8	8	
	イソプロパノール	50	50	50	
	酢酸エチル	3	0	0	
	(全媒体中のアルコール比率)	37	39	42	
	(全媒体中の水分量)	54%	52%	50%	
	(アルコール中のエタノール比率)	8%	8%	8%	
		94%	100%	100%	
評価	(1)分散性	○	○	○	
	(2)高温保存安定性	○△	○	△	
	(3)再溶解性	○	○	△	
	(4)乾燥速度	○	○	○	
	(5)総合評価	○	○	△	

産業上の利用の可能性

[0156] 本発明により、媒体としてアルコールを主成分に含み、かつ、着色剤の分散性や保存安定性に優れ、さらに、ロングラン時の再溶解性に優れた印刷インキ組成物を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール（A）、ジイソシアネート（B）、および鎖延長剤（C）を反応させてなるポリウレタンウレア樹脂（D）と、着色剤（E）と、媒体とを含むアルコール系印刷インキ組成物であって、
- 前記ポリオール（A）は、側鎖を有する飽和ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し単位を有するポリエステルポリオール（A 0）を含み、
- 前記媒体はアルコール（F）を含み、前記媒体の合計 1 0 0 重量%中、前記アルコール（F）の割合が5 0 重量%以上であることを特徴とするアルコール系印刷インキ組成物。
- [請求項2] 前記ポリエステルポリオール（A 0）が、水添ひまし油ポリオール（A 1）であることを特徴とする請求項 1 記載のアルコール系印刷インキ組成物。
- [請求項3] 前記ポリオール（A）がさらにポリエーテルポリオール（A 2）を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のアルコール系印刷インキ組成物。
- [請求項4] 前記ポリオール（A）の合計 1 0 0 重量%中、前記ポリエステルポリオール（A 0）の割合が2 0～8 5 重量%であることを特徴とする請求項 1～3 いずれか記載のアルコール系印刷インキ組成物。
- [請求項5] 前記アルコール（F）はエタノールを含み、前記アルコール（F）の合計 1 0 0 重量%中、エタノールの割合が7 0 重量%以上であることを特徴とする請求項 1～4 いずれか記載のアルコール系印刷インキ組成物。
- [請求項6] 前記媒体は水を含み、前記媒体の合計 1 0 0 重量%中、水の割合が2～2 0 重量%であることを特徴とする請求項 1～5 いずれか記載のアルコール系印刷インキ組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/10(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)

C09D11/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 06-100817 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 12 April 1994 (12.04.1994), claims 1, 2; paragraph [0002]; examples 1 to 4 (Family: none)	1, 3-5 6 2
Y	JP 2010-144075 A (DIC Corp.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1, 3; paragraph [0017]; examples (Family: none)	6
A	JP 2002-293860 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 09 October 2002 (09.10.2002), claim 1; paragraphs [0022], [0035] (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
31 July, 2013 (31.07.13)

Date of mailing of the international search report
13 August, 2013 (13.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-328646 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 December 1997 (22.12.1997), claim 3; paragraph [0007] (Family: none)	1-6

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(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. C09D11/10

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 06-100817 A（荒川化学工業株式会社）1994. 04. 12	1, 3-5
Y	請求項 1、2、段落 2、実施例 1 - 4	6
A	（ファミリーなし）	2
Y	JP 2010-144075 A（D I C株式会社）2010. 07. 01	6
	請求項 1、3、段落 1 7、実施例 （ファミリーなし）	

☒ 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

3 1 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 8 . 2 0 1 3

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）

桜田 政美

4 Z

3 7 7 1

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

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 2002-293860 A（大日本インキ化学工業株式会社）2002.10.09 請求項1、段落22、35 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 09-328646 A（東洋インキ製造株式会社）1997.12.22 請求項3、段落7 （ファミリーなし）	1-6