

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 7 月 27 日 (2006.7.27)

【公開番号】特開 2004-339396 (P2004-339396A)

【公開日】平成 16 年 12 月 2 日 (2004.12.2)

【年通号数】公開・登録公報 2004-047

【出願番号】特願 2003-138486 (P2003-138486)

【国際特許分類】

C 0 9 D 11/02 (2006.01)

C 0 9 C 1/04 (2006.01)

C 0 9 C 3/06 (2006.01)

C 0 9 C 3/12 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 11/02

C 0 9 C 1/04

C 0 9 C 3/06

C 0 9 C 3/12

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 5 月 15 日 (2006.5.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 3】疎水性付与剤が、ロウ、高級脂肪酸トリグリセライド、高級脂肪酸、高級脂肪酸多価金属塩、高級脂肪族硫酸化物の多価金属塩等の高級脂肪酸、高級アルコールまたはそれらの誘導体、パーフロロ化または部分フッ素化した高級脂肪酸及び高級アルコール等の有機フッ素化合物、シリコン油類、有機アルコキシシラン類、有機クロロシラン類、及びシラザン類等の有機珪素化合物からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の疎水性付与剤である請求項 2 に記載のグラビア印刷インキ。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 2】グラビア印刷の基材印刷物への前記インキ塗布量が、5 ~ 10 g / m²であることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の紫外線カット印刷物。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有するグラビア印刷インキ及びそれを用いて形成された紫外線遮蔽層を具備する紫外線遮蔽能が高く、しかも光触媒活性の低い耐候性、安定性、安全性に優れた包材用印刷物に関するものである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

[2] シリカ被覆酸化亜鉛微粒子をさらに疎水性付与剤にて表面処理してなる表面疎水化されたシリカ被覆酸化亜鉛を含有することを特徴とする上記[1]に記載のグラビア印刷インキ、

[3] 疎水性付与剤が、ロウ、高級脂肪酸トリグリセライド、高級脂肪酸、高級脂肪酸多価金属塩、高級脂肪族硫酸化物の多価金属塩等の高級脂肪酸、高級アルコールまたはそれらの誘導体、パーフロロ化または部分フッ素化した高級脂肪酸及び高級アルコール等の有機フッ素化合物、シリコーン油類、有機アルコキシシラン類、有機クロロシラン類、及びシラザン類等の有機珪素化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の疎水性付与剤である請求項2に記載のグラビア印刷インキ。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

[11] グラビア印刷で形成された紫外線遮蔽層の乾燥厚みが、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記[8]～[10]のいずれかに記載の紫外線カット印刷物、

[12] グラビア印刷の基材印刷物への前記インキ塗布量が、 $5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載の紫外線カット印刷物。

[13] 紫外線カット印刷物におけるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子の坪量が、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする上記[8]～[12]のいずれかに記載の紫外線カット印刷物、及び

[14] 紫外線カット印刷物が、食品用、医薬品用、化粧品用、雑貨用、工業製品用の包装紙、セロファン、フィルム及び金属箔のいずれか1種であることを特徴とする上記[8]～[13]のいずれかに記載の紫外線カット印刷物、を開発することにより上記の課題を解決した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

これに対して、本発明では、等電点が3以下、好ましくは2.5以下のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子を用いる。等電点が3以下、好ましくは2.5以下ということは、シリカによる被覆状態が均一な薄膜状であり、酸化亜鉛表面が完全にシリカ膜で覆われており、且つ緻密であることに依存している。そのため、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子間の電氣的反発力を大きくでき、更には金属イオン、とりわけ亜鉛イオンの溶出が抑えられるため、これらの総合的な作用としてシリカ被覆酸化亜鉛微粒子同士または樹脂成分とのイオン性相互作用及びファンデルワールス力が小さくなり、高濃度に分散させても凝集・ゲル化することなく、良好な分散安定性を有するグラビア印刷インキとすることができることを見出したものである。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

疎水性付与剤は、特に限定されないが、例えば、ロウ、高級脂肪酸トリグリセライド、高級脂肪酸、高級脂肪酸多価金属塩、高級脂肪族硫酸化物の多価金属塩等の高級脂肪酸、高級アルコールまたはそれらの誘導体、パーフロロ化または部分フッ素化した高級脂肪酸及び高級アルコール等の有機フッ素化合物、シリコン油類、有機アルコキシシラン類、有機クロロシラン類、及びシラザン類等の有機珪素化合物が使用できる。高級脂肪酸多価金属塩、シリコン油、有機アルコキシシラン類が好ましく用いられる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

疎水性付与剤の被覆量は、該疎水性付与剤が原料のシリカ被覆酸化亜鉛微粒子の表面を完全に被覆できる量であればよく、特に制限はないが、通常、シリカ被覆酸化亜鉛微粒子に対して0.1～30質量%が好ましく、さらに好ましくは1～20質量%である。0.1質量%未満では十分な疎水性が得られない点で好ましくない。30質量%を越えると、単位重量当たりの酸化亜鉛含有量の減少により紫外線遮蔽能の低下を来してしまうため好ましくない。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明のシリカ被覆酸化亜鉛は光触媒活性が十分に抑制されているため、シリカ被覆酸化亜鉛に有機系紫外線吸収剤を併用することも有効な手段である。この場合、有機系紫外線吸収剤を製品や環境の汚染等の有機系紫外線吸収剤の使用に起因する問題点を生じない範囲で、微量添加し、シリカ被覆酸化亜鉛と有機系の紫外線吸収剤を併用することにより両者の利点を利用できるようにしてもよい。この場合の有機系紫外線吸収剤としては、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤あるいはシアノアクリレート系紫外線吸収剤などが例示される。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、p-t-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等がある。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン等がある。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-タ-シャリ-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-5-ジタ-シャリ-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等がある。シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等がある。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

本発明のグラビア印刷インキ中の樹脂成分としては、特に制限はなく、一般的に使用さ

れる成分であれば良く、天然あるいは合成の各種ポリマー、モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を使用することができる。例えばポリビニールアルコール、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、セルロイド、キチン、澱粉シート、ポリアクリルアミド、アクリルシリコーン等が挙げられる。反応型のインキの場合には触媒、開始剤、架橋剤、硬化剤なども含むことができる。

樹脂成分の添加量は、例えば1～25質量%、好ましくは5～20質量%である。含有量が1質量%以下だと、塗工後に十分な接着性を有さないことがある。また25質量%を越えると増粘等の問題が生じるばかりか経済的にも不利となる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

包装用印刷物紫外線カット印刷物におけるシリカ被覆酸化亜鉛微粒子の坪量は、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.7 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。坪量とは、 1 m^2 当たりのシリカ被覆酸化亜鉛微粒子の担持量に相当する。シリカ被覆酸化亜鉛微粒子の坪量が 0.5 g/m^2 未満では十分な紫外線遮蔽能が得られにくい。一方、 2 g/m^2 を越えると印刷物が白くなり透明性を損なうばかりでなく、経済的にも不利となるため好ましくない。

グラビア印刷に用いる印刷版も、特に制限はなく、従来の印刷技術に従った材質、セル形状や版深のものを用いることができるが、セル形状や版深に関しては、前述の塗布量または乾燥厚みを満足する範囲のものを選択すればよい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

また、乾燥温度、印刷速度は、溶剤の気化が問題なく進行する範囲で適宜選択すればよい。包装印刷物に溶剤、とりわけ有機溶剤が残存すると包装内容物への移行・接触等の安全上問題であるので、溶剤の残存のない条件を選択する必要がある。

本発明の包装用印刷物紫外線カット印刷物は、グラビア印刷後に他の印刷物をラミネートし多層化したもの、更にはヒートシールにより製袋化したものを含む。本発明により形成される紫外線遮蔽層は、ラミネートやヒートシールの際に強度的に問題が生じない性質、形状を有する。そして、本包装用印刷物紫外線カット印刷物は食品用、医薬品用、化粧品用、雑貨用、工業製品用であることを特徴とする。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

(平均凝集粒径)

シリカ被覆酸化亜鉛微粒子を含有するグラビア印刷インキの0.1重量%水溶液にシリカ被膜酸化亜鉛微粒子を1重量%になるように添加し、超音波洗浄機(SHIMAZU製 SUS-103)にて24KHz、10分間分散する。この分散液を用いて粒度分布計(日機装(株)製 MAICROTRAC UPA 9340-UPA)により累積平均径(Median径)を測定した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 6 】

(印刷物のヘイズ)

ヘイズメーター（（有）東京電色製、TC-H3DPK）を用いて印刷物のヘイズ（曇り度）を測定した。

(耐候性試験)

酸化亜鉛担持印刷物をスガ試験機（株）製サンシャインスーパーロングライフウエザーマーターWEL-SUN-HCH型に180時間かけて、光触媒作用による耐候劣化試験を行った。評価は、サンシャインスーパーロングライフウエザーマーターにかける前後の印刷物のヘイズをヘイズメーター（（有）東京電色製、TC-H3DPK）により測定し、ヘイズの変化によって行った。ヘイズの変化の小さい方が光触媒作用による耐候劣化が抑制されていると判断できる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 7 】

(紫外線防御能：オリーブオイル過氧化物価試験法及びカルボニル価試験法)

オリーブ油2gを10ml容透明ガラスビンに入れ、酸化亜鉛含有印刷物にて全面をカバーし、攪拌下紫外線を25時間照射した。紫外線強度は 1.35 mW/cm^2 とした。紫外線照射前後のオリーブオイルの過氧化物価及びカルボニル価の変化を基準油脂分析試験法（日本油化学協会編1998年）に準じて測定した。過氧化物価及びカルボニル価の変化の小さい方が紫外線防御能が良好であると判断できる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 1 】

この得られたグラビア印刷インキを用いて、グラビア印刷を通常技術に従って実施した。印刷物材はポリプロピレン（東セロ（株）製 OPU1、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚）を使用し、インキ塗布量 7 g/m^2 、シリカ被覆酸化亜鉛の坪量 1 g/m^2 、乾燥温度 80°C 、印刷スピード 80 m/min でベタ印刷した。その後、紫外線遮蔽層面に対してポリプロピレン（東セロ（株）製 GLC、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚）をドライラミネートし、包装用印刷物紫外線カット印刷物とした。

【手続補正17】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 4 】

この得られたグラビア印刷インキを用いて、グラビア印刷を通常技術に従って実施した。印刷物材はポリプロピレン（東セロ（株）製 OPU1、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚）を使用し、インキ塗布量 7 g/m^2 、シリカ被覆酸化亜鉛の坪量 1 g/m^2 、乾燥温度 90°C 、印刷スピード 80 m/min でベタ印刷した。紫外線遮蔽層の乾燥厚みは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後紫外線遮蔽層面に対してポリプロピレン（東セロ（株）製 GLC、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚）をドライラミネートし、包装用印刷物紫外線カット印刷物とした。

得られた包装用印刷物紫外線カット印刷物について、紫外線遮蔽率測定、ヘイズ測定、耐候性試験、オリーブオイル過酸化物価及びカルボニル価試験、豆菓子風味保持試験を実施した結果を表 1 に示す。