

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5040390号
(P5040390)

(45) 発行日 平成24年10月3日(2012.10.3)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.		F 1
C09D 11/02	(2006.01)	C09D 11/02
C09D 11/08	(2006.01)	C09D 11/08
C09D 11/10	(2006.01)	C09D 11/10

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-76787 (P2007-76787)	(73) 特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成19年3月23日(2007.3.23)	(72) 発明者	松下 達也 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(65) 公開番号	特開2007-291360 (P2007-291360A)	(72) 発明者	新妻 正己 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(43) 公開日	平成19年11月8日(2007.11.8)	(72) 発明者	山崎 裕 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
審査請求日	平成21年11月2日(2009.11.2)	審査官	太田 千香子
(31) 優先権主張番号	特願2006-85821 (P2006-85821)		
(32) 優先日	平成18年3月27日(2006.3.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

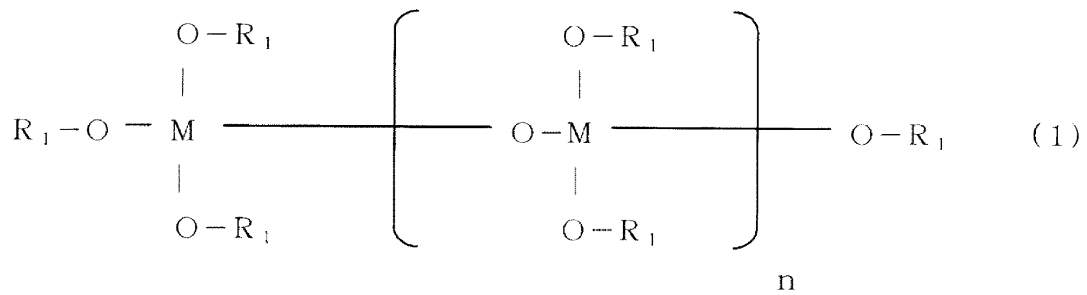
(54) 【発明の名称】 印刷インキ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

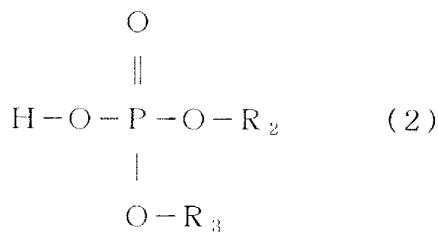
【請求項1】

顔料、バインダー樹脂、金属含有架橋剤および有機溶剤から構成されてなるグラビア印刷インキ組成物において、前記金属含有架橋剤が、以下の一般式(1)で表される有機金属化合物の少なくとも1種類と、一般式(2)で表されるリン酸エステルの少なくとも1種と、一分子中に(-CON<)で表される原子団とカルボキシル基とを含有する化合物(3)とを、(1) : { (2) + (3) } のモル比率が 1 : (2n+1) ~ 1 : 3(2n+1) となる割合で反応させた反応物であることを特徴とするグラビア印刷インキ組成物。

【化 1】



10



20

ここで、Mは、Ti、Zrのいずれかの金属原子、R1はそれぞれ独立に、炭素数が2から20の脂肪族炭化水素基または炭素数が2から20の脂肪族アシル基またはジケトン、R2は、炭素数が1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数2～20の脂肪族アシル基、R3は、水素または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数2から20の脂肪族アシル基を表す。また、nは0～5の整数を満たす。

30

【請求項 2】

前記バインダー樹脂として、ポリアミド樹脂並びに硝酸セルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルアセテート及びカルボキシメチルセルロースから選択される少なくとも1種類以上のセルロースからなるセルロース樹脂、又はいずれか一方を用いる請求項1記載のグラビア印刷インキ組成物。

【請求項 3】

前記バインダー樹脂として、ポリウレタン樹脂並びに硝酸セルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルアセテート及びカルボキシメチルセルロースから選択される少なくとも1種類以上のセルロースからなるセルロース樹脂、又はいずれか一方を用いる請求項1記載のグラビア印刷インキ組成物。

40

【請求項 4】

請求項1～3いずれか記載のグラビア印刷インキ組成物を基材に印刷してなる印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は溶剤型グラビア印刷インキ組成物に関し、より詳しくは優れた接着性、耐熱性、耐油性を有し、貯蔵安定性の良好な溶剤型グラビア印刷インキ組成物に関する。

50

【背景技術】

【0002】

近年、容器包装の多様化に伴い、インキ・印刷業界に対する要望は非常に多岐に渡るようになってきている。

【0003】

例えば、従来より食品メーカーが包装容器の印刷に求めてきた機能は、消費者が購入する際に、いかにして内容物がおいしそうで、また、高級であるという感じを抱かせるかという点であり、これら印刷物の品質の良し悪しそのまま製品の売上に直結するといっても過言ではない。

【0004】

また、プラスチックフィルムに印刷シラミネート加工を施さないいわゆる表刷り分野においては、基材のプラスチックフィルムとの接着性や、こすれに対する耐性（耐摩擦性）、油に対する耐性（耐油性）、袋の口を熱封緘する際の耐熱性等の各種耐性が要求される。

【0005】

この表刷り分野の印刷インキに使用されるバインダー樹脂は、一般的にポリアミド樹脂単独あるいはセルロース誘導体との併用系であるが、ポリアミド樹脂の比率が高い系は、耐熱性、耐油性が得られず、一方、セルロース誘導体の比率が高いとフィルムへの接着性が確保できず、接着性、耐熱性、耐油性が高いレベルでバランスの取れたインキ組成物を得ることは困難である。

【0006】

また、特許文献1などで開示されているようにポリウレタン樹脂を用いるバインダー樹脂とする印刷インキがあるが、ポリアミド樹脂とセルロース誘導体との系に比べよりプラスチックフィルムへの接着性の確保がより困難である。

【0007】

この問題を解決するために、チタンオルソエステルとリン酸モノアルキルまたはリン酸ジアルキルとの反応物を添加した系が特許文献2で提案されているが、添加された印刷インキの貯蔵安定性を著しく低下させる上、グラビア印刷において一般的に版詰まりと言われる印刷適性の低下を引き起こす問題を有する。

【0008】

また、チタネート化合物とジ（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）フォスフェート反応物を添加した系が、特許文献3で提案されているが、耐油性の確保が不十分である。

【特許文献1】特開平10-67959号公報

【特許文献2】特開昭61-37851号公報

【特許文献3】特開平8-226755号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、各種プラスチックフィルムに印刷された場合に良好な接着性、耐熱性、耐油性を有するインキ皮膜がえられ、さらに長期貯蔵安定性の良好であり、かつまた印刷適性の良好なグラビア印刷インキ組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち本発明は、顔料、バインダー樹脂、金属含有架橋剤および有機溶剤から構成されてなるグラビア印刷インキ組成物およびフレキソ印刷インキにおいて、前記金属含有架橋剤が、以下の一般式(1)で表される有機金属化合物の少なくとも1種と、一般式(2)で表されるリン酸エステルの少なくとも1種と、一分子中に(-CON<)で表される原子団とカルボキシル基とを含有する化合物(3)とを、(1)：{(2)+(3)}のモル比率が1：(2n+1)～1：3(2n+1)となる割合で反応させた反応物をであることを特徴とするグラビア印刷インキ組成物に関する。

10

20

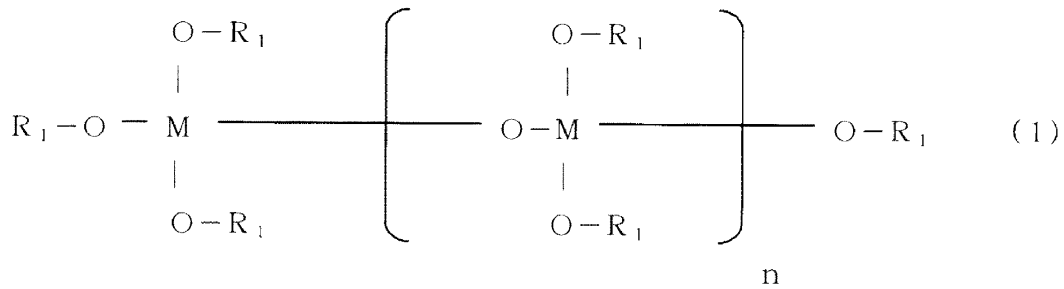
30

40

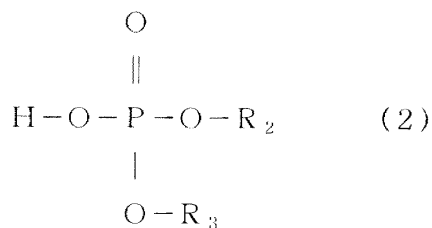
50

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



10



20

ここで、Mは、Ti、Zrのいずれかの金属原子、R₁はそれぞれ独立に、炭素数が2から20の脂肪族炭化水素基または炭素数2から20の脂肪族アシル基またはジケトン、R₂は、炭素数が1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数が2から20の脂肪族アシル基、R₃は、水素または炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または炭素数2～20の脂肪族アシル基を表す。また、nは0～5の整数を満たす。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、前記バインダー樹脂として、ポリアミド樹脂並びに硝酸セルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルアセテート及びカルボキシメチルセルロースから選択される少なくとも1種類以上のセルロースからなるセルロース樹脂、又はいずれか一方を用いるグラビア印刷インキ組成物に関する。

30

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、前記バインダー樹脂として、ポリウレタン樹脂並びに硝酸セルロース、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、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルアセテート及びカルボキシメチルセルロースから選択される少なくとも1種類以上のセルロースからなるセルロース樹脂、又はいずれか一方を用いるグラビア印刷インキ組成物に関する。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明のグラビア印刷インキ組成物は、プラスチックフィルムの表刷り用途に適用するために、優れた接着性、耐油性、耐熱性が付与され、さらに版詰まり性良好で、経時での貯蔵安定性にも優れるものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 5 】

顔料

まず、本発明で利用可能な顔料は、一般に印刷インキや塗料で使用できる無機、有機顔

50

料あるいは体質顔料が使用できる。無機顔料として、酸化チタン、ベンガラ、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛などの有色顔料、および、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等の体質顔料を挙げる事ができる。さらに有機顔料としては、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾキレート顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料などを挙げる事ができる。これらの顔料の含有量としては、インキ組成物中に0.5～50重量%程度である。

【0016】

次に、本発明の印刷インキ組成物で使用する溶剤としては、主に、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系有機溶剤、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素系溶剤、および、トルエン、(o, m, p-)キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤を挙げる事ができ、バインダー樹脂の溶解性や乾燥性を考慮して、混合して利用することが好ましい。これらの有機溶剤の使用量としては、通常のインキでは30重量%以上含有される。

10

【0017】

本発明の印刷インキ組成物で使用するバインダー樹脂は、主にポリアミド-セルロース誘導体混合系、ポリウレタン-セルロース誘導体混合系で必要に応じて他の樹脂を添加することができる。

20

【0018】

本発明のインキ組成物のバインダー樹脂として使用可能なポリアミド樹脂のモノマー成分は、特に制限されるものではないが、縮合成分として(1)重合脂肪酸(2)脂肪族モノカルボン酸(3)ポリオキシアルキレンポリアミン(4)一級および二級モノアミンのうち、少なくとも(1)～(4)の各成分を一種以上含有する縮合化合物であることが望ましい。

【0019】

ここで、重合脂肪酸とは、乾性または半乾性油脂脂肪酸あるいはそのエステルの重合により得られるもので、一塩基性脂肪酸、二量化重合脂肪酸、三量化重合脂肪酸等を含むものである。

30

【0020】

ポリアルキレンポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン、キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン、イソホロンジアミン等の脂環族ジアミンが挙げられる。

【0021】

一級および二級モノアミンとしては、ブチルアミン、エチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、ジエチルアミン等のアルキルアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。

40

【0022】

ポリアミド樹脂は、通常のポリアミド樹脂の合成方法と同様の方法で製造することができる。反応温度は、160～270で、反応中は不活性ガス中で行うことが望ましく、反応は減圧で行っても良い。また、カルボキシル基：アミノ基の当量比は、9：10～10：9であることが好ましい。

【0023】

セルロース誘導体

本発明のインキ組成物のバインダー樹脂として使用可能なセルロース誘導体としては、硝酸セルロース、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

50

ート、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルアセテート、カルボキシメチルセルロースなどを挙げることができる。

【0024】

これらセルロース誘導体は、使用の目的に応じて適宜選択できるが、耐熱性、耐油性の面からは硝酸セルロースが有利であり、平均重合度は35から300までが好ましい。

【0025】

本発明において、ポリアミド樹脂系/セルロース誘導体の配合比率は、100/0~60/40(重量比)の範囲であるが、光沢、接着性、耐熱性のバランスの面から95/5~70/30(重量比)の範囲が好ましい。ポリアミド樹脂-セルロース誘導体系バインダー樹脂とした場合、バインダー樹脂総量は、通常、粘度や流動性の面からインキ組成物中に5~35重量%程度である。

10

【0026】

次に、本発明で利用可能なポリウレタン樹脂は、既知の方法で製造でき、製造方法は特に制限されるものではない。例えば、有機ジイソシアネート化合物とポリオール化合物とをイソシアネート基が過剰となる割合で反応させ、ポリオール化合物の末端にイソシアネート着を有するプレポリマーを調整し、次いでこれを溶媒中で鎖延長剤、反応停止剤とを反応させる二段法が挙げられる。二段法は均一な重合体溶液が得られやすい点で好ましい。

【0027】

反応に使用される溶媒としては、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溶剤、酢酸エチル、酢酸nプロピル等のエステル系溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤およびメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤があげられ、単独または、2種以上の混合物を用いることができる。

20

【0028】

ここで、利用可能なポリオール化合物としては、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフランなどの重合体または共重合体などのポリエーテルポリオール対；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、ノナンジオール、メチルノナンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの飽和および不飽和の低分子グリコール類と、n-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、パーサティック酸グリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシジルエステルと、アジピン酸、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、こはく酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの二塩基酸もしくはこれらの無水物とを脱水縮合せしめて得られるポリエステルポリオール類；その他ポリカーボネートジオール類、ポリブタジエングリコール類、ビスフェノールA酸化エチレンまたは酸化プロピレンを付加して得られるグリコール類；ダイマージオール類などの各種公知のポリオールを挙げる事ができる。これらのポリオール類は単独もしくは2種以上併用してもよい。

30

40

【0029】

なお、これらのポリオールのうち、グリコール類と二塩基酸から得られるポリオールを用いる場合には、グリコール類のうち5モル%までを各種ポリオールに置換することができる。すなわち、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオールに置換してもよい。

【0030】

ポリオールの数平均分子量は、得られるポリウレタン樹脂の溶解性、乾燥性、耐ブロッキング性等を考慮して適宜決定されるが、通常は500~1000が好ましい。分子量が

50

500未満になると溶解性の低下に伴い印刷適性が劣る傾向にあり、またを越えると乾燥性および耐ブロッキング性が低下する。

【0031】

次に、利用可能な有機ジイソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族または脂環族の各種公知のジイソシアネート類が挙げることができる。たとえば、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、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、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、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-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-тетраметилキシрилендиисоцианеатやダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマージイソシアネート等である。

10

【0032】

次に、ポリオール化合物と有機ジイソシアネートとを反応させる際のポリウレタン樹脂の製造方法は特に限定されるものではない。たとえば、ポリオール化合物と有機ジイソシアネートとを反応させる際の条件はポリオールを過剰にする他に特に限定はないが、イソシアネート基/水酸基の等量比が1.2/1~3/1の範囲内にあることが望ましい。イソシアネート基/水酸基の等量比が1.2/1以下であると得られたポリウレタン樹脂が脆弱なため、印刷インキに使用した際にブロッキングが発生し易くなる。一方、イソシアネート基/水酸基の等量比が3/1以上であると樹脂の製造に粘度が高くなってしまい、反応中にゲル化し易くなる。また反応温度は通常80~200の間で行われ、好ましくは90~150の間で行うのがよい。上記のポリウレタン化反応は、溶剤中で行ってもよいし、無溶剤雰囲気下で行ってもよい。溶剤を使用する場合は、後に示す溶剤を反応時の温度および粘度、副反応の制御の面から適宜選択して用いるとよい。また無溶剤雰囲気下でポリウレタン化反応をする場合は、均一なポリウレタン樹脂を得るために、攪拌が十分可能な程度に温度を上げて粘度を下げて行うことが望ましい。ウレタン化反応は10分~5時間行うのが望ましく、反応の終点は粘度測定、IR測定によるNCOピーク、滴定によるNCO%測定等により判断される。

20

30

【0033】

更に、ポリオール化合物と有機ジイソシアネートを反応させて末端イソシアネート基を有するプレポリマーを合成した後、鎖延長剤および反応停止剤を用いてポリウレタン樹脂中に尿素結合を導入し、ポリウレタン・ウレア樹脂とすることで、塗膜物性は更に向上する。

【0034】

次に、尿素結合を導入する際に利用可能な鎖延長剤としては、各種公知のアミン類を使用することが出来る。たとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジアミンなどが挙げられる。その他、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン等の分子内に水酸基を有するジアミン類および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もその代表例として挙げられる。

40

【0035】

次に、利用可能な反応停止剤としては、C₈以上C₂₂以下の長鎖アルキル基を有する

50

脂肪族アミン化合物または C_8 以上 C_{22} 以下の長鎖アルキル基を有する脂肪族アミド化合物が挙げられる。脂肪族アミン化合物としては、オクチルアミン、ラウリルアミン、ココナットアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、パルミチルアミン等の単独もしくは2種以上混合して用いられる。脂肪酸アミド化合物としては、オクタ酸アミド、デカン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド等の単独もしくは2種以上混合して用いられる。

【0036】

C_8 以上 C_{22} 以下の長鎖アルキル基を有する脂肪族アミン化合物または C_8 以上 C_{22} 以下の長鎖アルキル基を有する脂肪族アミド化合物をポリウレタン樹脂の末端に導入することにより耐ブロッキング性が向上する。長鎖アルキル基は表面活性な性質を示すため、塗膜形成過程で表面に配向し、ポリウレタン樹脂の耐ブロッキング性を改善していると考えられる。これら脂肪酸アミンまたは脂肪酸アミドをポリウレタン樹脂に導入することにより、塗膜表面の光沢低下も起こらない。

10

【0037】

なお、ポリウレタン樹脂中に尿素結合を導入する製造方法も、特に限定されるものではないが、プレポリマーの両末端に有する遊離のイソシアネート基の数を1とした場合の鎖延長剤および反応停止剤中のアミノ基の合計数量が0.5~1.3の範囲内であることが好ましい。アミノ基の合計数量が0.5未満の場合、乾燥性、耐ブロッキング性、塗膜強度が充分でなく、1.3より過剰になると、鎖延長剤および反応停止剤が未反応のまま残存し、印刷物に臭気が残りやすい。

20

【0038】

上記製造法において使用される溶剤としては、通常、印刷インキ用の溶剤としてよく知られているメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の非芳香族炭化水素系溶剤が挙げられ、これらを単独または2種類以上の混合物で用いる。なお反応時に、上記のケトン系溶剤を使用した場合、ケトンと鎖延長剤として使用するアミンとの間でケチミンが生じ、円滑な反応を阻害する。ケチミンの発生を抑え、反応を円滑にするために少量の水を併用することが望ましい。

30

【0039】

また、前記ポリウレタン樹脂の数平均分子量としては、通常5,000~200,000、より好ましくは20,000~100,000である。

【0040】

本発明において、ポリウレタン樹脂-セルロース誘導体系バインダーの場合、通常の使用量は、粘度や流動性の面からインキ組成物中に5~30重量%の範囲が好ましく、ポリウレタン樹脂/セルロース誘導体の併用比率としては、接着性や耐熱性のバランスから95/5~30/70(重量比率)が好ましい。

【0041】

その他のバインダー樹脂としては、フィルム用溶剤型印刷インキで使用される各種バインダー樹脂が使用でき、具体的にはマレイン酸系樹脂、塩酢ビ樹脂、コーパル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、テルペン樹脂、ロジン系樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、シェラック等を挙げることができる。これらバインダー樹脂のインキ組成物における使用量は、0~15重量%程度であるが、印刷物の残留溶剤量を増加させる要因になるため、0~5重量%の範囲で使用することが好ましい。

40

【0042】

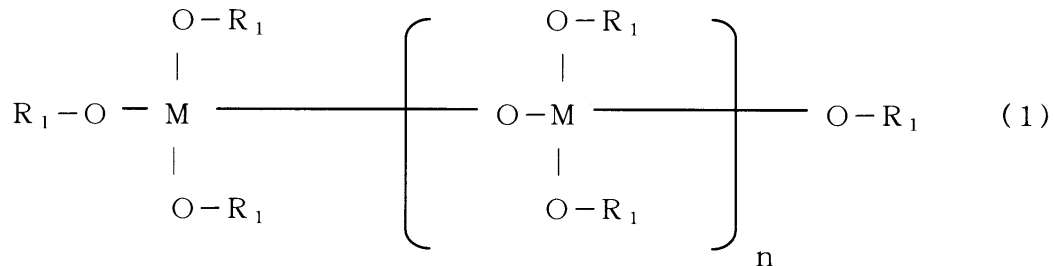
本発明で使用可能な金属含有架橋剤は、下記の一般式(1)で表される有機金属化合物の少なくとも1種と、一般式(2)で表されるリン酸エステルの少なくとも1種と、一分

50

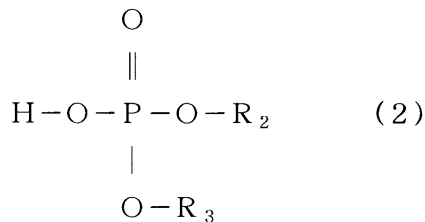
子中に (- C O N <) で表される原子団とカルボキシル基とを含有する化合物 (3) とを、 (1) : { (2) + (3) } のモル比率が 1 : (2n+1) ~ 1 : 3 (2n+1) となる割合で反応させた反応物である。

【 0 0 4 3 】

【 化 3 】



10



20

ここで、Mは、Ti、Zrのいずれかの金属原子、R₁はそれぞれ独立に、炭素数が2から20の脂肪族炭化水素基または炭素数2から20の脂肪族アシル基またはジケトン、R₂は、炭素数が1~20の脂肪族炭化水素基または炭素数が1から20の脂肪族アシル基、R₃は、水素または炭素数1~20の脂肪族炭化水素基または炭素数1~20の脂肪族アシル基を表す。また、nは0~5の整数を満たす。

30

【 0 0 4 4 】

一般式 (1) において、R₁の脂肪族炭化水素基及び脂肪族アシル基の炭素数が20を超えると、得られる印刷インキの耐熱性、耐油性が低下し、一方炭素数が2より少ないと得られる印刷インキの貯蔵安定性が低下して好ましくない。またnが5を超えると、えられる印刷インキの版詰まり性が低下する。

【 0 0 4 5 】

R₁で表わされる炭素数2~20の脂肪族炭化水素基としては、たとえばエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘプタデシル、アラキシル等があげられる。R₁で表わされる炭素数1~20の脂肪族アシル基としては、エチリル、プロピオニル、ブチリル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ラウロイル、テトラデカノイル、ヘプタデカノイル、アラキドイル等があげられる。

40

【 0 0 4 6 】

-ジケトンとしては、たとえば2,4-ペンタンジオン、2,4-ヘキサジオン、3,5-ヘプタンジオン、ベンゾイルアセトン、テノイルトルフルオロアセトン等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

有機金属化合物の具体例としては、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタ

50

ン、テトラ - n - ブトキシチタン、テトラキス (2 - エチルヘキシルオキシ) チタン、テトラスチアールオキシチタン、トリイソプロポキシチタンモノステアレート、トリ - n - ブトキシチタンモノステアレート、ジイソプロポキシチタンジステアレート、ジ - n - ブトキシチタンジステアレート、ビス (2 - エチルヘキシルオキシ) チタンジステアレートとその 2 ~ 10 (n = 1 ~ 5) の重合体等のチタネート化合物、テトラエトキシジルコニウム、テトラ - n - ブトキシジルコニウム、ジ - n - ブトキシジルコニウムジステアレート等のジルコニウム化合物が挙げられる。これらの有機金属化合物は単独で、又は 2 種以上を混合して使用できる。

【 0 0 4 8 】

R₂ および R₃ で表わされる炭素数が 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基としては、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル、アラキジル等があげられる。R₂、R₃ で表される炭素数が 1 ~ 20 の脂肪族アシル基としては、メチリル、エチリル、プロピオニル、ブチリル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ラウロイル、テトラデカノイル、ヘプタデカノイル、アラキドイル等が挙げられる。

10

【 0 0 4 9 】

本発明において、一分子中に (- CON <) で表される原子団とカルボキシル基とを含有する化合物 (3) は、特に限定されるものではない。たとえば、多塩基アミド酸の部分アミド誘導体、(D,L)-アスパラギン、(D,L)-グルタミン等のアミド含有アミノ酸、ジペプチド、トリペプチド、オリゴペプチド等のペプチド化合物、(- CON <) で表される原子団を有するエチレン性不飽和化合物とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物との共重合体等が挙げられる。

20

【 0 0 5 0 】

多塩基酸の部分アミド誘導体としては、たとえば、オキサミド酸、フマルアミド酸、マレアミド酸、(テレ、イソ)フタルアミド酸、N,N-ジメチル(テレ、イソ)フタルアミド酸、3-カルバモイルプロパン酸、D-グルカル-1-アミド酸、アジプアミド酸等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

(- CON <) で表される原子団を有するエチレン性不飽和化合物としては、たとえば、(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、フマルアミド酸、マレアミド酸、マレイミド、コハク酸イミド、フマルイミド等が挙げられる。

30

【 0 0 5 2 】

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、たとえば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、およびマレイン酸無水物、フマル酸無水物、イタコン酸無水物等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

また、本発明では、溶剤への溶解性を調整するために、他のエチレン性不飽和化合物を適宜選択して使用することができる。

40

【 0 0 5 4 】

たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、スチレン、(、 、 イソ) - ブチレン、 - メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリロニトリル等が上げられる。

【 0 0 5 5 】

化合物 (3) において、(- CON <) で表される原子団を有するエチレン性不飽和化合物 (a) とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物 (b) の合計は、全構成モノ

50

マー中に3重量%以上の割合であることが好ましい。

また、(a):(b)は重量比で1:99~99:1であることが好ましい。

【0056】

本発明における化合物(3)は、従来公知の塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により製造できる。たとえば溶液重合の場合、その構成モノマーの所定量を適当な有機溶剤の存在下で重合することにより容易に製造できる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等の触媒を用いることができる。

【0057】

また、本発明における化合物(3)において、重量平均分子量の制限は特にはないが、金属含有架橋剤の相容性の観点から5万以下が好ましい。

【0058】

さらに有機金属化合物とリン酸エステルとの反応比率は、モル比で有機金属化合物:リン酸エステル=1:(2n+1)~1:3(2n+1)となる範囲であり、有機金属化合物の比率が前記の範囲より多くなるとインキの貯蔵安定性が低下し、一方少なくなるとインキの耐熱性、耐油性が低下して好ましくない。

【0059】

なお、有機金属化合物(1)とリン酸エステル(2)と一分子中に(-CON<)で表される原子団とカルボキシル基とを含有する化合物(3)の反応は、通常各々の成分をアルコール系溶媒、ケトン系溶媒等の溶液もしくは懸濁液の状態とし、10以下に冷却しながら、有機金属化合物(1)溶液中にリン酸エステル(2)と化合物(3)溶液を徐々に滴下混合しながら行うことができる。

【0060】

以上のようにして得られる金属含有架橋剤の印刷インキ中の含有量については、全印刷インキ組成物における樹脂の配合比率に応じて、かつまた、目標とする性能レベルに応じてその配合量は決められる。通常、全印刷インキ組成物に対して0.2~5重量%である。

【0061】

本発明で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炭化水素系、アセトン、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、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系、およびエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール系とその誘導体といった各種有機溶剤を挙げることができ、通常は混合溶剤として利用される。

【0062】

インキの製造方法

以上の材料を用いて本発明のインキ組成物を製造する方法としては、バインダー樹脂、顔料、有機溶剤及び必要に応じて顔料分散剤などの混合物を、高速ミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライターなどを用いて練肉し、さらに所定の材料の残りを添加、混合する方法が一般的である。

【0063】

本発明のインキ組成物は主にグラビア印刷方式を利用して各種被着体に印刷することができる。

【0064】

ここで、インキ組成物の印刷される被着体としては、通常の延伸ポリプロピレン(OPP)フィルム、無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルム、変性ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムなどのポリエステルフィルム、ナイロン、ポリスチレン等の各種プラスチックフィルムの他に、それぞれアルミニウムなどの金属の蒸着された延伸ポリプロピレン(VM-OPP)フィルム、無延伸ポリプロピレン(VM-CPP)フィルム、ポリエチレンテレフタレート(VM-PET)フィルム等があげられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

本発明の印刷インキ組成物は通常のプラスチックフィルムのみならず、金属蒸着フィルムに対して、従来のインキ組成物にない優れた効果を発揮するものである。

【 0 0 6 6 】

[実施例]

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部および%は特に限定がない限り、重量部及び重量%を表す。

- CON < で表される原子団とカルボキシル基を有する化合物の重合例

攪拌装置、温度計、滴下装置、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた反応容器にイソプロピルアルコール 300部を仕込み 83 に昇温し、表 1 に示す組成のモノマー混合物を 2 時間で滴下した後、83 で 4 時間反応させた。反応容器を 40 まで冷却した後、イソプロピルアルコール 500部を投入し、B2 ~ B5 の化合物を得た。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

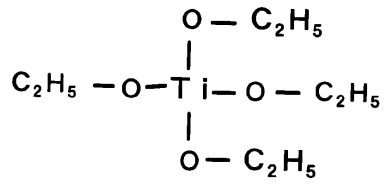
化合物	配合モノマー			アソビスイソブチロニトリル
	①	②	③	
B2	フタルアミド酸 20重量部	メタクリル酸プロピル 180重量部		6重量部
B3	N-フェニルマレイミド 20重量部	アクリル酸 20重量部	メタクリル酸エチル 160重量部	6重量部
B4	マレイン酸 10重量部	N-メチロールアクリルアミド 60重量部	アクリル酸ブチル 130重量部	2重量部
B5	マレイン酸 40重量部	3-メチル-2-ペンテン 160重量部		6重量部

【 0 0 6 8 】

下記製造例で使用した有機金属化合物 (1)、リン酸エステル (2) および化合物 (3) はつぎのとおりである。

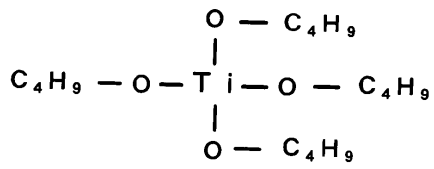
【 0 0 6 9 】

【化4】



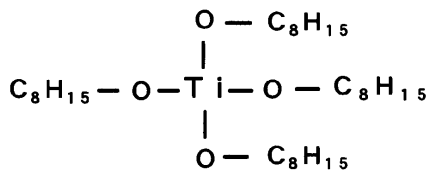
M1 (分子量228)

10



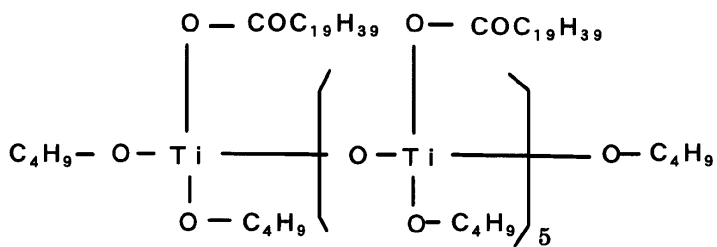
M2 (分子量340)

20



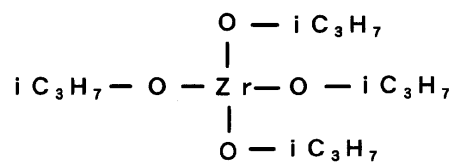
M3 (分子量556)

30



M4 (分子量2818)

40

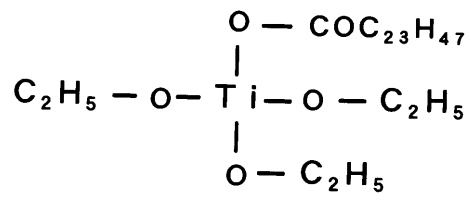


M5 (分子量327)

50

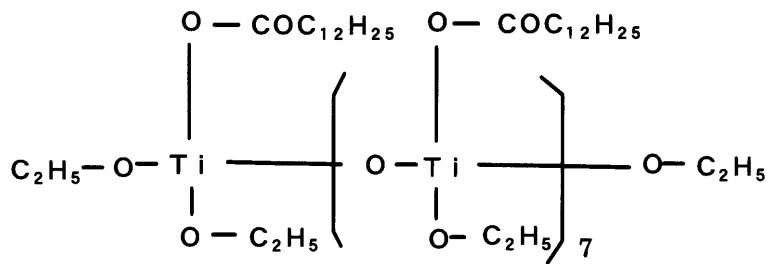
【 0 0 7 0 】

【 化 5 】



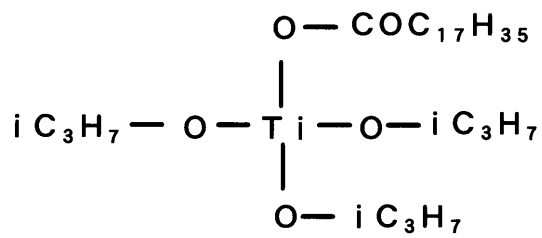
M6 (分子量550)

10



M7 (分子量2650)

20



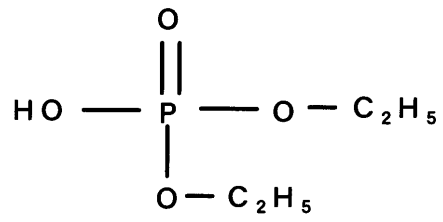
M8 (分子量508)

30

【 0 0 7 1 】

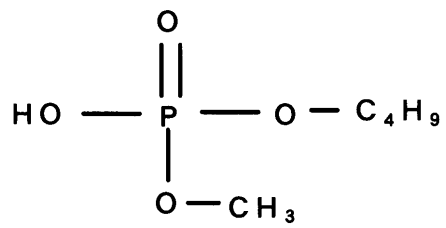
40

【化6】



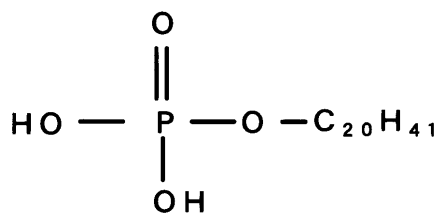
A1 (分子量154)

10



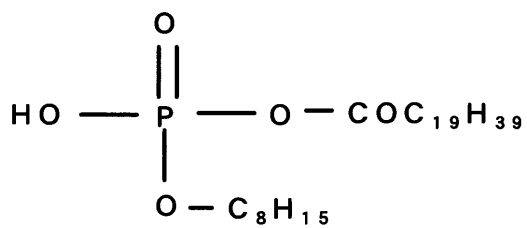
A2 (分子量168)

20



A3 (分子量378)

30



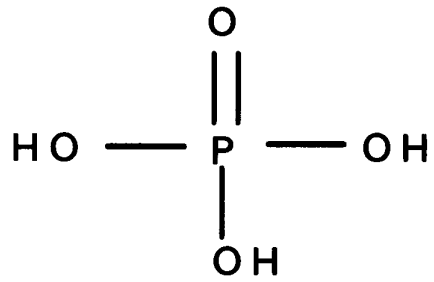
A4 (分子量502)

40

【0072】

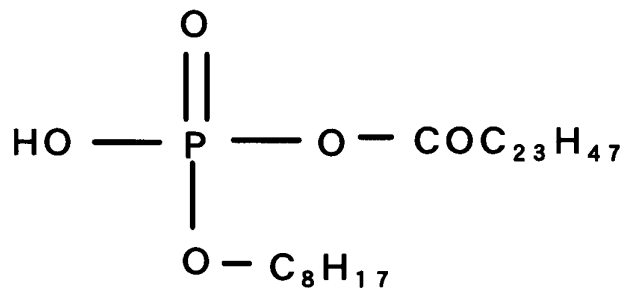
50

【化7】



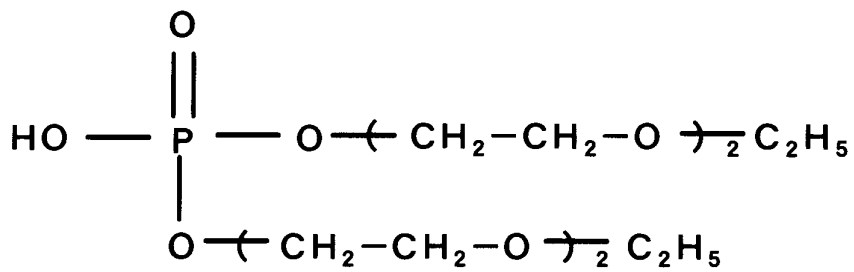
A5 (分子量98)

10



A6 (分子量544)

20



A7 (分子量330)

30

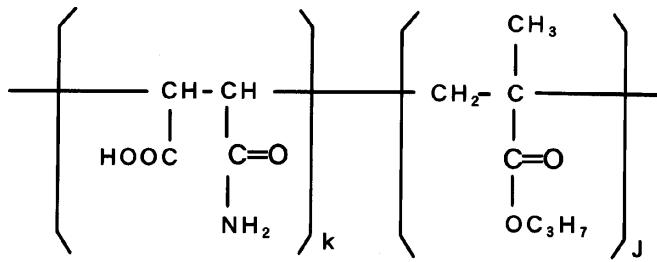
40

【0073】

【化8】



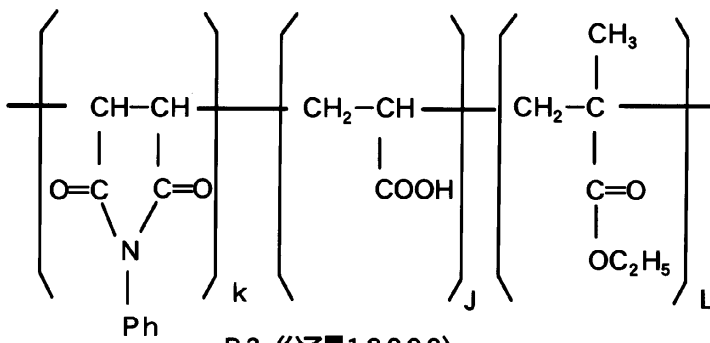
B1 (マレインアミド酸; 分子量115)



10

B2 (分子量15000)

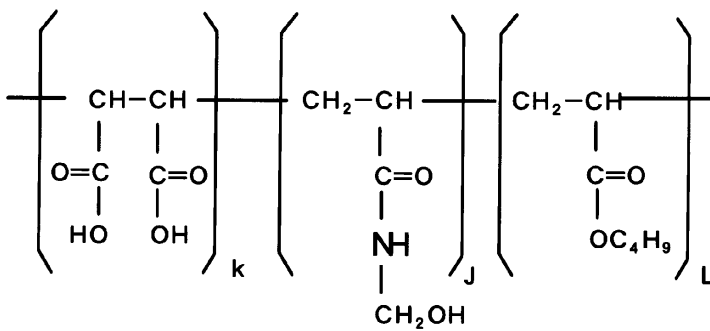
k : J = 10 : 90 (重量比)



20

B3 (分子量18000)

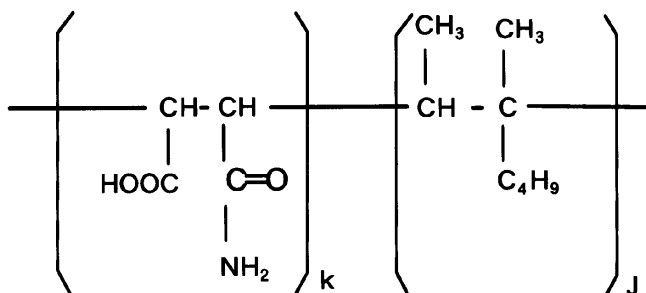
k : J : L = 10 : 10 : 80 (重量比)



30

B4 (分子量45000)

k : J : L = 5 : 30 : 65 (重量比)



40

B5 (分子量12000)

k : J = 20 : 80 (重量比)

製造例 1

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた反応器内に有機金属化合物 M 1 のイソピルアルコール 70 % 溶液 228 重量部を仕込み、反応器を冷却槽で冷却し内温を 5 ~ 10 に保ちながら、滴下ロートを通して化合物 B 1 の 20 % イソプロピルアルコール溶液 4 重量部を滴下、次いで化合物 A 1 の 70 % イソプロピルアルコール溶液 229 重量部を徐々に滴下、攪拌混合し反応させ、有機金属含有架橋剤 1 を得た。

製造例 2 ~ 20

製造例 1 と同様の操作により、表 2 の配合に従って有機金属含有架橋剤 2 ~ 20 を得た。

【 0 0 7 5 】

【 表 2 】

	有 機 金 属 化 合 物 (1)	リ ン 酸 エ ス テル (2)	化 合 物 (3)	モル比	重量部			
				(1):{(2)+(3)}	(1)	(2)	(3)	
有 機 金 属 含 有 架 橋 剤 70 % 溶 液	1	M1	A1	B1	1:1.5	228	229	4
	2	M1	A1	B2	1:1.5	228	229	525
	3	M1	A1	B3	1:1.5	228	229	630
	4	M1	A1	B4	1:1.5	228	229	1575
	5	M1	A1	B5	1:1.5	228	229	420
	6	M1	A2	B2	1:1.5	228	250	525
	7	M1	A3	B2	1:1.5	228	563	525
	8	M1	A4	B2	1:1.5	228	748	525
	9	M1	A1	B1	1:1	228	139	40
	10	M1	A1	B1	1:3	228	431	81
	11	M2	A1	B2	1:1.5	340	229	525
	12	M3	A1	B2	1:1.5	556	229	525
	13	M4	A1	B2	1:1.5	2818	2539	525
	14	M5	A1	B2	1:1.5	327	239	525
	15	M6	A5	B2	1:1.5	550	146	525
	16	M7	A6	B2	1:1.5	2650	3463	525
	17	M8	A7	無し	1:1.5	508	330	無し
	18	M1	A1	B1	1:0.5	228	76	4
	19	M1	A1	無し	1:1.5	228	231	無し
	20	M1	A1	B1	1:4	228	585	81

【 0 0 7 6 】

製造例

評価試験

以下の評価方法に従って、実施例 1 ~ 20 および比較例 1 ~ 16 のグラビア印刷インキ組成物の接着性、耐油性、耐熱性、貯蔵安定性、再溶解性を評価し、その結果を表 3、4 に示した。

【 0 0 7 7 】

試験用印刷インキをコロナ放電処理したポリプロピレンフィルム（パイレン P - 2161 # 20 東洋紡製）にグラビア校正機を利用して印刷し、1日経過させた後、下記の方法

で接着性、耐熱性、耐油性の評価を行った。

【0078】

接着性

評価方法：ニチバンセロテープ（登録商標）12mm幅の粘着面を印刷皮膜に貼りつけた後、強くテープを引き剥がす

A：まったく印刷皮膜が剥離しない。

B：引き剥がした時印刷皮膜面積の25%未満がフィルムから剥離する。

C：印刷皮膜の25%以上、50%未満がフィルムから剥離する。

D：印刷皮膜の50%以上、75%未満がフィルムから剥離する。

E：印刷皮膜の75%以上が剥離する。

10

【0079】

耐熱性

評価方法：センチネルヒートシーラーを用いて、厚さ30μの未処理アルミ箔を2×9.8N/cm²の圧力で、2秒間押圧した。80から100°Cに温度を上昇させ、印刷面のインキがアルミ箔に転移しない耐熱限界温度を評価した。

A：160℃以上

B：140℃以上、160℃未満

C：120℃以上、140℃未満

D：100℃以上、120℃未満

E：100℃未満

20

耐油性

評価方法：印刷皮膜にサラダ油を塗布し、常温で24時間放置後、学振型耐摩擦試験機を用いて、印刷皮膜を荷重200gで印刷皮膜50回摩擦し、印刷皮膜の傷つき度合いを評価した。尚、学振型耐摩擦試験機の摩擦面には、JISカナキン3号を当て布として用いた。

【0080】

A：印刷皮膜の傷つき、色落ちともなし。

B：印刷皮膜の25%未満が傷ついて色落ちする。

C：印刷皮膜の25%以上、50%未満が傷ついて色落ちする。

D：印刷皮膜の50%以上、75%未満が傷ついて色落ちする。

E：印刷皮膜の75%以上が傷ついて色落ちする。

30

【0081】

貯蔵安定性

評価方法；試験インキを40°Cで14日間経時前後の粘度変化（ザーンカップ#4に於ける粘度測定データ）から経時粘度安定性の評価を行った。

A：経時粘度が、仕上がり直後の粘度の1.2倍未満。

B：経時粘度が、仕上がり直後の粘度の1.2倍以上1.5倍未満。

C：経時粘度が、仕上がり直後の粘度の1.5倍以上、2倍未満。

D：経時粘度が、仕上がり直後の粘度の2倍以上、3倍未満。

E：経時粘度が、仕上がり直後の粘度の3倍以上。

40

【0082】

版詰まり性

評価方法；試験インキを対応する混合溶剤（例えば、セルロース誘導体/ポリアミド樹脂インキであればS-1）でザーンカップNo.3（離合社製）で15秒/25°Cに希釈し、70線/cmの線数で100%から2%までグラデーション彫刻したグラビア版シリンダーを使用し、版シリンダーを周速50m/分の条件で30分間空転した後に処理OPPフィルム（東洋紡パイレンP2161 #20）へ印刷し、画像の再現性の評価を行った。%の少ない方まで再現できているほど優れている。

【0083】

A：1%まで完全に画像が再現できている。

50

- B : 3 %より下 (1から2 %) は画像が再現できない。
- C : 5 %より下は画像が再現できない。
- D : 10 %より下は画像が再現できない。
- E : 20 %より下は画像が再現できない。

【 0 0 8 4 】

ここで、全ての評価項目に対してCランク以上であれば実用上許容範囲である。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
インキ組成	顔料	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	ホリアミト樹脂ワニス	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40				
	ホリウレタン樹脂ワニス															35	35	35
	セルロース誘導体ワニス	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	23	23	23
	混合溶剤(S-1)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17			
	混合溶剤(S-2)															15	15	15
	架橋剤1	2														2		
	架橋剤2		2															
	架橋剤3			2													2	
	架橋剤4				2													
	架橋剤5					2												2
	架橋剤6						2											
	架橋剤7							2										
	架橋剤8								2									
架橋剤9									2									
架橋剤10										2								
架橋剤11											2							
架橋剤12												2						
架橋剤13													2					
架橋剤14														2				
評価	接着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐油性	B	B	B	B	B	B	B	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A
	耐熱性	A	B	B	B	A	A	B	C	B	C	A	B	B	B	A	A	A
	版詰まり性	B	B	B	C	B	C	B	C	B	A	B	B	C	B	C	C	B
	貯蔵安定性	B	A	A	B	A	B	A	A	B	A	B	A	C	A	C	B	B

10

20

【 0 0 8 6 】

【表 4】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
インキ組成	顔料	25	25	25	25	25	25	25	25	
	ホリアミト樹脂ワニス	40	40	40	40	40	40			
	ホリウレタン樹脂ワニス							35	35	35
	セルロース誘導体ワニス	16	16	16	16	16	16	23	23	23
	混合溶剤(S-1)	17	17	17	17	17	17			
	混合溶剤(S-2)							15	15	15
	架橋剤15	2						2		
	架橋剤16		2							
	架橋剤17			2					2	
	架橋剤18				2					
架橋剤19					2				2	
架橋剤20						2				
評価	接着性	A	A	A	インキ化不能	A	B	B	A	A
	耐油性	E	B	C		A	D	D	B	A
	耐熱性	E	B	B		A	E	C	A	A
	版詰まり性	B	D	D		E	A	C	E	E
	貯蔵安定性	B	E	E		E	A	C	E	E

30

40

【 産業上の利用可能性 】

50

【 0 0 8 7 】

以上、実施例を挙げて示したように、本発明のグラビア印刷インキ組成物は、プラスチックフィルムの表刷り用途に適用するために、優れた接着性、耐油性、耐熱性が付与され、さらに版詰まり性良好で、経時での貯蔵安定性にも優れる溶剤型グラビア印刷インキ組成物である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2007-531804(JP,A)
特開2007-246822(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/02