(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-136582
(P2012-136582A)
(43)公開日　平成24年7月19日(2012.7.19)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 11/02	(2006.01)	C09D	11/02		3E086
B32B 27/20	(2006.01)	B32B	27/20	A	4F100
B32B 27/40	(2006.01)	B32B	27/40		4J039
B65D 65/40	(2006.01)	B65D	65/40	E	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2010-288545 (P2010-288545)
(22)出願日　平成22年12月24日 (2010.12.24)

(71)出願人　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
(72)発明者　野村　雄史
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　竹中　信貴
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　高野　宏行
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　野田　倫弘
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インキ組成物および包装材料

(57)【要約】
【課題】耐光性包材用インキ組成物であって、ラミネート強度の低下などの塗膜劣化がなく、インキの経時安定性が良好なインキ組成物の提供
【解決手段】顔料、ポリウレタン樹脂および溶剤を含有する耐光性包材用インキ組成物において、顔料が特定の有機顔料、無機顔料から選択される１種以上であり、ポリウレタン樹脂が重量平均分子量１５，０００～１００，０００であり、かつポリエステルポリオール／ポリエーテルポリオール＝５０／５０～１００／０で合成させてなることを特徴とする耐光性包材用インキ組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
顔料、ポリウレタン樹脂および溶剤を含有する耐光性包材用インキ組成物において、
顔料が、
C.I.ピグメントイエロー８３、C.I.ピグメントイエロー１８０、C.I.ピグメントレッド１０１、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１６６、C.I.ピグメントレッド１８５、C.I.ピグメントレッド２２１、C.I.ピグメントレッド２３８、C.I.ピグメントレッド２４２、C.I.ピグメントバイオレット２３、C.I.ピグメントブルー１５：３、C.I.ピグメントグリーン７、C.I.ピグメントオレンジ１３、C.I.ピグメントオレンジ３７、C.I.ピグメントブラック６、C.I.ピグメントブラック７およびC.I.ピグメントホワイト６
から選択される１種以上であり、
ポリウレタン樹脂が、
ポリオールとジイソシアネート化合物と
から合成されてなり、かつ
重量平均分子量１５，０００～１００，０００
であり、さらに、
下記計算式（１）で示されるポリオールの重量比率Ｗ１／Ｗ２＝５０／５０～１００／０
で合成させてなることを特徴とする耐光性包材用インキ組成物。
計算式（１）
【数１】

$$W1/W2 = (\text{ポリエステルポリオールの重量}W1) / (\text{ポリエーテルポリオールの重量}W2)$$

【請求項２】
前記ポリウレタン樹脂が、
合成時に、カルボジイミド基を有する化合物
を含んで合成させてなり、
カルボジイミド基を１．０×１０$^{-6}$～５．０×１０$^{-4}$モル／ポリウレタン樹脂１ｇ
含むことを特徴とする請求項１記載の耐光性包材用インキ組成物。
【請求項３】
さらに、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体を、該インキ組成物全量に対して、１～５重量％含むことを特徴とする請求項１または２記載の耐光性包材用インキ組成物。
【請求項４】
請求項１～３いずれか記載の耐光性包材用インキ組成物をフィルムに印刷し、印刷面上に接着剤を塗布してシーラントフィルムと貼り合わせてなることを特徴とするドライラミネート積層物。
【請求項５】
請求項４記載の積層物を使用した包装物または包装材料。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
インキ組成物およびインキ組成物をフィルムに塗布した印刷物と、この印刷物をラミネート接着剤を介しラミネートを行なった積層体と、この積層体を使用して加工された耐光

性に優れた包装物および包装材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
上記の包装物および包装材料は、長期にわたり光照射下で保存されるケースもみられる。こうした条件下において発生するラジカルの影響で印刷インキ塗膜の凝集力低下、あるいは密着力低下が発生しラミネート強度の低下を招き、光照射下で長期保存された包装物および包装材料を開封する際に、積層の相間剥離が発生するという問題があった。
【０００３】
インキで耐光性を付与する方法としては、紫外線吸収剤や光安定化剤を一定量添加することで、光照射による塗膜の劣化を防ぐ方法が知られている。紫外線吸収剤は、その照射される紫外線を吸収することで塗膜の劣化を防ぎ、また光安定化剤は、紫外線などのエネルギー線が照射されることにより塗膜内で発生するラジカルを吸収することで、ラジカル発生が起因となる塗膜の劣化を防ぐものである(特開２００６－７０１９０号公報)。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００６－７０１９０号公報
【０００５】
しかしながら、特許文献１の方法では、使用する紫外線吸収剤や光安定化剤が高価なため、インキの製造コストが高くなってしまう。また、インキ中に紫外線吸収剤や光安定化剤を添加した場合、インキの経時安定性が低下して、場合によってはインキのゲル化を引き起こしてしまう。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
そこで本発明は、耐光性包材用インキ組成物であって、ラミネート強度の低下などの塗膜劣化がなく、インキの経時安定性が良好なインキ組成物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】
【０００７】
本発明者らは、前記した課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の顔料、ポリウレタン樹脂を用いることで、該樹脂を主たるバインダーとしたインキ組成物は、低コストで製造でき、耐ブロッキング性、経時安定性が良好であり、かつ紫外線によるラミネート強度の低下を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
本発明は、顔料、ポリウレタン樹脂および溶剤を含有する耐光性包材用インキ組成物において、
顔料が、
C.I.ピグメントイエロー８３、C.I.ピグメントイエロー１８０、C.I.ピグメントレッド１０１、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１６６、C.I.ピグメントレッド１８５、C.I.ピグメントレッド２２１、C.I.ピグメントレッド２３８、C.I.ピグメントレッド２４２、C.I.ピグメントバイオレット２３、C.I.ピグメントブルー１５：３、C.I.ピグメントグリーン７、C.I.ピグメントオレンジ１３、C.I.ピグメントオレンジ３７、C.I.ピグメントブラック６、C.I.ピグメントブラック７およびC.I.ピグメントホワイト６
から選択される１種以上であり、
ポリウレタン樹脂が、
ポリオールとジイソシアネート化合物と
から合成されてなり、かつ
重量平均分子量１５，０００～１００，０００

であり、さらに、
下記計算式（１）で示されるポリオールの重量比率Ｗ１／Ｗ２＝５０／５０～１００／０
で合成させてなることを特徴とする耐光性包材用インキ組成物に関するものである。
計算式（１）
【数１】
Ｗ１／Ｗ２
＝（ポリエステルポリオールの重量Ｗ１）／（ポリエーテルポリオールの重量Ｗ２）

【０００９】
また、本発明は、前記ポリウレタン樹脂が、
合成時に、カルボジイミド基を有する化合物
を含んで合成させてなり、
カルボジイミド基を１．０×１０$^{-6}$～５．０×１０$^{-4}$モル／ポリウレタン樹脂１ｇ
含むことを特徴とする上記の耐光性包材用インキ組成物
に関するものである。
【００１０】
さらに本発明は、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体を、該インキ組成物全量に対して、１～５重量％含むことを特徴とする上記の耐光性包材用インキ組成物に関するものである。
【００１１】
さらに本発明は、上記の耐光性包材用インキ組成物をフィルムに印刷し、印刷面上に接着剤を塗布してシーラントフィルムと貼り合わせてなることを特徴とするドライラミネート積層物に関するものである。
【００１２】
さらに本発明は、上記の積層物を使用した包装物もしくは包装材料に関するものである。
【発明の効果】
【００１３】
本発明により、優れた耐光性を有するインキ組成物、包装物、包装材料が得られた。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
本発明の耐光性を有するインキ組成物における各成分について以下に説明する。
【００１５】
本発明に用いる顔料は、有機顔料と無機顔料から選択される。具体的には、有機顔料としては、不溶性アゾ顔料のC.I.ピグメントイエロー８３、ベンズイミダゾロン系顔料のC.I.ピグメントイエロー１８０、C.I.ピグメントレッド１８５、酸化鉄のC.I.ピグメントレッド１０１、縮合系アゾ顔料のC.I.ピグメントレッド１４４、C.I.ピグメントレッド１６６、C.I.ピグメントレッド２２１、C.I.ピグメントレッド２４２、ナフトールAS系のC.I.ピグメントレッド１４６、C.I.ピグメントレッド２３８、ジオキサジン系顔料のC.I.ピグメントバイオレット２３、フタロシアニン顔料のC.I.ピグメントブルー１５：３、C.I.ピグメントグリーン７、ピラゾロンジスアゾ型顔料のC.I.ピグメントオレンジ１３、C.I.ピグメントオレンジ３７が使用できる。その中でもC.I.ピグメントイエロー８３、C.I.ピグメントイエロー１８０、C.I.ピグメントオレンジ１３、C.I.ピグメントオレンジ３７、C.I.ピグメントレッド１４４、C.I.ピグメントレッド２４２、C.I.ピグメントレッド２３８、C.I.ピグメントバイオレット２３、C.I.ピグメントグリーン７、C.I.ピグメントレッド１０１を用いることで、より耐光性に優れた包材が得られる。また、単独では用いることは出来ないが、その他C.I.ピグメントレッド５７：１、C.I.ピグメントレッド１８５、C.I.ピグメントレッド２２１を必要に応じて併用することもできる。

【００１６】
無機顔料としては、C.I.ピグメントブラック６、C.I.ピグメントブラック７およびC.I.ピグメントホワイト６を用いることができる。その他、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、アルミニウム、マイカ(雲母)を必要に応じて併用することもできる。
【００１７】
顔料はインキの濃度・着色力を確保するのに充分な量、すなわちインキの総重量に対して１～５０重量％の割合で含まれることが好ましい。また、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。
【００１８】
本発明におけるポリウレタン樹脂は、一般のインキ、塗料、および記録剤などに使用されているポリウレタン樹脂を用いることができる。
【００１９】
本発明に使用するポリウレタン樹脂は、従来公知の方法、例えば、特開昭６２－１５３３６６号公報、特開昭６２－１５３３６７号公報、特開平１－２３６２８９号公報、特開平２－６４１７３号公報、特開平２－６４１７４号公報、特開平２－６４１７５号公報などに開示されている方法により得ることができる。具体的には、ポリオールとジイソシアネート化合物とをイソシアネート基が過剰となる割合で反応させ、末端イソシアネート基のプレポリマーを得、得られるプレポリマーを、適当な溶剤中、すなわち、インキ用の溶剤として通常用いられる、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノールなどのアルコール系溶剤；トルエン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤；あるいはこれらの混合溶剤の中で、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤と反応させる二段法、あるいはポリオール、ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤を上記のうち適切な溶剤中で一度に反応させる一段法により製造される。これらの方法のなかでも、均一なポリウレタン樹脂を得るには、二段法によることが好ましい。また、ポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤のアミノ基の合計（当量比）が１／０．９～１．３の割合になるように反応させることが好ましい。イソシアネート基とアミノ基との当量比が１／１．３より小さいときは、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤が未反応のまま残存し、ポリウレタン樹脂が黄変したり、印刷後臭気が発生したりする場合がある。
【００２０】
本発明に使用するポリウレタン樹脂は、重量平均分子量１５，０００～１００，０００のものを使用する。重量平均分子量が１５，０００未満の場合には、得られるインキ組成物の耐光性、耐ブロッキング性、および印刷被膜の強度や耐油性などが低くなる傾向があり、１００，０００を超える場合には、得られるインキ組成物の粘度が高くなり、印刷被膜の光沢が低くなる傾向が有り、インキの経時安定性も低下してしまう。
【００２１】
また、本発明のポリウレタン樹脂は、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールを使用し、ポリエステルポリオールの重量Ｗ１とポリエーテルポリオールの重量Ｗ２の比率は、Ｗ１／Ｗ２＝５０／５０～１００／０が好ましく、更に好ましくはＷ１／Ｗ２＝７０／３０～１００／０である。ポリエステルポリオールの比率が５０％以下の場合には、耐光性が劣るほか、得られるポリウレタン樹脂の皮膜が脆弱になる傾向にあり、インキ皮膜の耐ブロッキング性が劣る。なお、Ｗ１、Ｗ２はポリウレタン樹脂合成時の重量を示す。なお、耐光性の他にインキ化適性、印刷適性、印刷効果、耐ブロッキング性、およびラミネート適性を最適化するためには、それぞれの顔料にあったポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの比率を適性化することが重要である。例えば藍、白顔料に関しては、ポリエステルポリオールの重量Ｗ１とポリエーテルポリオールの重量Ｗ２の比率は、Ｗ１／Ｗ２＝７０／３０～９０／１０が、それぞれの物性を満たすために最適な条件で

ある。

【００２２】

前記ポリエステルポリオールの具体例としては、例えば、ジカルボン酸とジオールの縮合反応により得られるポリエステルポリオールが挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、こはく酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸の如き脂肪族系ジカルボン酸、またはその無水物；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族系カルボン酸、またはその無水物等が挙げられる。また、ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブチレングリコール、イソブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，５－メチル－２，５－ヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、１，４－ブチンジオール、１，４－ブテンジオール、２，５－ジメチル－３－ヘキシン－２，５－ジオール；ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基を有するジオール等が挙げられる。

【００２３】

また、ポリエステルポリオールは、ε－カプロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン等のラクトン化合物と、ジオールモノマー、ポリエステルポリオール、ポリエーテル等のジオール化合物とを１５０～２５０℃で反応して得ることもできる。

【００２４】

前記ポリエーテルポリオールの具体例としては、例えば、酸化メチレン、酸化エチレン、テトラヒドロフランなどの重合体または共重合体等が挙げられる。

【００２５】

本発明に使用するポリウレタン樹脂に用いられるジイソシアネート化合物としては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知の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などが挙げられる。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、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、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があげられる。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。

【００２６】

ポリウレタン樹脂に使用される鎖伸長剤としては、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－ジアミンなどの他、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ルジアミン、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－ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシピ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など分子内に水酸基を有するアミン類も用いることが出来る。これらの鎖伸長剤は単独で、または２種以上を混合して用いることができる。

【００２７】

また、反応停止を目的とした末端封鎖剤として、一価の活性水素化合物を用いることもできる。かかる化合物としてはたとえば、ジ－ｎ－ブチルアミン等のジアルキルアミン類やエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類があげられる。更に、特にポリウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入したいときには、グリシン、Ｌ－アラニン等のアミノ酸を反応停止剤として用いることができる。これらの末端封鎖剤は単独で、または２種以上を混合して用いることができる。

【００２８】

本発明にはカルボジイミド基を分子内に含有するポリウレタン樹脂を使用することで更に耐光性を向上させることができ、その含有量は１．０×１０－６～５．０×１０$^{-4}$モル／樹脂１ｇの範囲が好ましい。カルボジイミド基の含有量が、１．０×１０$^{-6}$モル／樹脂１gより少ない場合は、耐光性の向上効果が得られ難く、５．０×１０$^{-4}$モル／樹脂１ｇより多い場合は、ポリウレタン樹脂の粘度安定性が低下し、それに伴うインキの経時安定性も低下し易い。

【００２９】

本発明に使用するカルボジイミド基を分子内に含有するポリウレタン樹脂は、一般に高分子ジオール、ジイソシアネート化合物からなるウレタンプレポリマーおよびジアミン等の鎖伸長剤などを反応させて得られるものである。また、カルボジイミド基の導入方法については何ら限定されるものではないが、例えば、カルボジイミド基をポリウレタンウレア樹脂に導入する方法として以下を挙げることができる。すなわち、カルボジイミド基およびイソシアネート基をそれぞれ１個以上有する化合物をジイソシアネート化合物成分の一部または全部として用いることにより、カルボジイミド基をポリウレタンウレア樹脂に導入することができるが、均一なポリウレタン 樹脂溶液が得られやすいという点では、下記一般式（１）で表されるイソシアネート基を２個有する化合物を用いることが好ましい。

【００３０】

一般式（１）

【化１】



（式中、Ｒは置換基を有してもよいアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、複素環式を、ｎは１以上の整数を表し、Ｒは同一または異なってもよい。）

【００３１】

カルボジイミド基およびイソシアネート基をそれぞれ１個以上有する化合物は、公知の方法、例えばジおよびまたはトリイソシアネート化合物を非反応性の有機溶剤中で適当な触媒、より具体的には３－メチル－1－フェニル－2－ホスホレート－1－オキシドの存在下で加熱し、脱二酸化炭素を伴う縮合反応によりイソシアネートをカルボジイミド化する方法により得られる。

【００３２】

カルボジイミド基およびイソシアネート基をそれぞれ１個以上有する化合物の原料であるジイソシアネート化合物は、前記のジイソシアネート化合物を使用することが出来る。

【００３３】

また、カルボジイミド化合物の市販品としては、日清紡社製カルボジライト（商品名）や、東洋化成工業社製のカルボジイミド化合物が販売されている。

【００３４】

本発明に使用するポリウレタン樹脂は、架橋可能な官能基、例えばアミノ基、水酸基を有していることが好ましい。アミノ基含有ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリウレタン樹脂合成時にアミン類の鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤の量を調整し、ポリウレタン樹脂の末端をアミノ基とすることにより得ることができる。水酸基含有ポリウレタン樹脂は、例えば、鎖伸長剤として上記の分子内に水酸基を有するアミン類を用いることにより得ることができる。ポリウレタン樹脂のアミン価は１～１０ｍｇＫＯＨ／樹脂１ｇ、水酸基価は０．０５～５．０ｍｇＫＯＨ／樹脂１ｇの範囲内とすることが好ましい。

【００３５】

本発明は、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体を該インキ組成物全量に対して、１～５重量％含むことが好ましい。含有量が１重量％より少ない場合には、耐光性の向上効果が得られ難く、５重量％より多い場合には、インキ皮膜が固くなり、溶剤成分が皮膜中から抜けにくくなるため、残留溶剤量が増えてしまう。

【００３６】

本発明に使用する塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体としては、塩化ビニルモノマーまたは塩化ビニルモノマーおよび酢酸ビニルモノマーとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの共重合によるものを使用することができ、該共重合体は、さらに、マレイン酸等の二塩基酸、グリシジルアルキル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、アクリルアマイド、ジメチルアミノエチルアルキル（メタ）アクリレート等の他の不飽和モノマーを含んでもよい。また、上記共重合モノマーを含んでもよい塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体を部分鹸化したものを使用することもできる。

【００３７】

本発明は、顔料、ポリウレタン樹脂、有機溶剤を必須成分として含むが、更にインキとして必要とされる機能を有するため、併用樹脂を含むことが出来る。その他、必要に応じて体質顔料、顔料分散剤、レベリング剤、消泡剤、ワックス、可塑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、芳香剤、難燃剤なども含むこともできる。

【００３８】

本発明のインキに必要に応じて併用される樹脂の例としては、本発明以外のポリウレタン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ニトロセルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、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、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ブチラール、石油樹脂などを挙げることができる。併用樹脂は、単独で、または２種以上を混合して用いることができる。併用樹脂の含有量は、インキの総重量に対して１～２５重量％が好ましく、更に好ましくは２～１５重量％である。

【００３９】

本発明のインキは、顔料、樹脂などを有機溶剤中に溶解および／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、顔料をポリウレタン樹脂により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、必要に応じて他の化合物などを配合することによりインキを製造することができる。

【００４０】

顔料分散体における顔料の粒度分布は、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、顔料分散体の粘度など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、一般に使用される、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、サンドミルなどを用いることができる。

【００４１】

インキ中に気泡や予期せずに粗大粒子などが含まれる場合は、印刷物品質を低下させる

ため、濾過など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。

【００４２】

前記方法で製造されたインキ粘度は、顔料の沈降を防ぎ、適度に分散させる観点から１０ｍＰａ・ｓ以上、インキ製造時や印刷時の作業性効率の観点から１０００ｍＰａ・ｓ以下の範囲であることが好ましい。尚、上記粘度はトキメック社製Ｂ型粘度計で２５℃において測定された粘度である。

【００４３】

インキの粘度は、使用される原材料の種類や量、例えばポリウレタン樹脂、顔料、有機溶剤など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。

【００４４】

本発明のインキの色相としては、使用する顔料の種類に応じて、プロセス基本色として黄、紅、藍、墨、白の５色があり、プロセスガマット外色として赤（橙）、草（緑）、紫の３色がある。更に透明黄、牡丹、朱、茶、金、銀、パール、色濃度調整用のほぼ透明なメジウム（必要に応じて体質顔料を含む）などがベース色として準備される。各色相のベースインキは、印刷に適した粘度および濃度にまで希釈溶剤で希釈され、単独でまたは混合されて各印刷ユニットに供給される。

【００４５】

本発明の印刷インキは、ポリオレフィン、ポリエステル、ナイロンフィルムに、用途に応じた印刷方法により印刷することが出来る。

【００４６】

本発明の印刷インキを塗布した印刷物は、一般的なラミネート用接着剤を介し、ドライラミネート(法)により、ポリオレフィン、ポリエステルなどのシーラントフィルム、あるいはアルミニウムなどを積層させラミネート積層物とすることが出来る。これらラミネート積層物は、食品、　　医薬品などを包装する包装物、包装材料として幅広く利用する事ができる。

【実施例】

【００４７】

本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。以下、「部」および「％」は、いずれも重量基準によるものとする。

【００４８】

なお、水酸基は、樹脂１ｇ中に含有する水酸基を中和するのに必要とする水酸化カリウムのｍｇ数で、ＪＩＳ　Ｋ００７０に従って行った値である。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に当量の水酸化カリウムのｍｇ数である。アミン価の測定方法については、後述のとおり行なった。分子量はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）装置を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレン換算分子量として求めた。粘度はトキメック社製Ｂ型粘度計で２５℃において測定した。

【００４９】

（合成例１）

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４つ口フラスコに、アジピン酸と３－メチル－1,５－ペンタジオールから得られる数平均分子量（以下Ｍｎという）２,０００のポリエステルジオール（ＰＭＰＡ２０００）１６．９部、Ｍｎ２０００のポリプロピレングリコール（ＰＰＧ２０００）５．７部、イソホロンジイソシアネート５．３１部および酢酸エチル４．５部を窒素気流下に９０℃で６時間反応させ、末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液３２．４１部を得た。次いでイソホロンジアミン１．９７部、2―ヒドロキシエチルエチレンジアミン０．１２部、ジ－ｎ－ブチルアミン０．００２部、酢酸エチル４４．５部およびイソプロピルアルコール２１．０部を混合したものに、得られた末端イソシアネートプレポリマーの溶剤溶液３２．４１部を室温で徐々に添加し、次に５０℃で３時間反応させ、固形分３０％、アミン価　１．５ｍｇＫＯＨ／樹脂１

ｇ、重量平均分子量９７，０００のポリウレタン樹脂溶液(A)を得た。
【００５０】
(合成例２～１８)
表１に示す原料を用い、合成例１と同様にして、ポリウレタン樹脂溶液B～Rを得た。使用したポリオールを下記に記す。
PMPA４０００：ポリエステルポリオール　分子量４，０００
PMPA１０００：ポリエステルポリオール　分子量１，０００
PPG１０００：ポリエーテルポリオール　分子量１，０００
なお、合成例６、７、１３、１４、１５においては両末端イソシアネートのカルボジイミド化合物をジイソシアネート化合物成分の一部として加え、カルボジイミド基含有ポリウレタン樹脂を得た。
【００５１】
[インキの調整]以下のインキ組成物について、サンドミルを用いて製造した。
[実施例１]
得られたポリウレタン樹脂溶液A　４５部、C.I.ピグメントイエロー８３　１０部、MEK４５部の混合物を錬肉し、黄のグラビアインキ（ベースインキ）を得た。また、同様にポリウレタン樹脂溶液A　４０部、C.I.ピグメントホワイト６　３０部、MEK３０部の混合物を錬肉し、白のグラビアインキ（ベースインキ）を得た。
【００５２】
黄、白インキそれぞれ１００部に対し、印刷時の粘度に調整するため、メチルエチルケトン４０％、イソプロピルアルコール３０％、酢酸プロピル２０％、酢酸エチル１０％からなる混合溶剤を用いて、２５℃においてザーンカップNo.３で測定した粘度が１６秒になるように調整し、版深３５μmグラビア版を備えたグラビア校正機によりコロナ処理ポリエチレンテレフタレートフィルム「Ｅ５１００」(東洋紡績(株)製、商品名)のコロナ処理面に黄インキ、白インキの順で印刷して、４０～５０℃で乾燥し、得られた印刷物について、耐ブロッキング性試験、残留溶剤量の評価を行った。
【００５３】
次に、エクストルージョンラミネート法によりポリエチレンを溶融樹脂として用いポリエチレンフィルムとラミネートを行い、ラミネート物を作成した。また、同様にドライラミネート法により、ウレタン系接着剤を使用し、ドライラミネート機によってＣＰＰ（無延伸ポリプロピレン）フィルムとラミネートを行い、ラミネート物を作成した。
次に、前記ラミネート物を用い、ラミネート強度測定、およびフェドメーターにより４０時間紫外線を照射したラミネート物のラミネート強度測定を行い、結果を表２に示した。なお、評価方法は、後述のとおり行った。
【００５４】
[実施例２～３８および比較例１～４]
表１に示す組成配合により合成したポリウレタン樹脂を用いて実施例１と同様にインキ（ベースインキ）を作成し、実施例１と同様の混合溶剤で希釈し、グラビアインキ（希釈インキ）を得た。該希釈インキを用いて実施例１と同様に印刷、ラミネートを行いラミネート積層物を得た。それぞれについて同様の評価を行なった。結果を表2に記す。
なお、実施例１～３８、比較例１～４においては色インキを印刷した後、白インキを重ね刷りした。
【００５５】
アミン価の測定方法は、下記の通りである。
［アミン価の測定方法］
試料を０．５～２ｇ精秤する。（試料量：Ｓｇ）精秤した試料に中性エタノール（ＢＤＧ中性）３０ｍＬを加え溶解させる。得られた溶液を０．２ｍｏｌ／Ｌエタノール性塩酸溶液（力価：ｆ）で滴定を行なう。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）を用い次の計算式（２）によりアミン価を求めた。
【００５６】

計算式（２）
【数２】

$$\text{アミン価}=\frac{A\times f\times 0.2\times 56.108}{S}$$

【００５７】
各性能評価の条件は下記の通りである。結果を表２に記す。
[経時安定性]
得られたインキ組成物を２００ｍＬのガラス製サンプル瓶に入れ、４０℃、1週間後の貯蔵安定性を評価した。評価結果の判定値は次の通りである。
（評価基準）
○・・・製造直後に比べて粘度上昇が１０％未満、ゲル化が認められない。
○△・・製造直後に比べて粘度上昇が１０％以上２０％未満、ゲル化が認められない。
△・・・製造直後に比べて粘度上昇が２０％以上３０％未満、ゲル化が認められない。
×・・・製造直後に比べてゲル化している。
実用レベルは、○△以上である。
【００５８】
[耐ブロッキング性試験]
上記印刷物の印刷面と非印刷面が接触するようにフィルムを重ね合わせ、１０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の加重をかけ、４０℃、８０％ＲＨの環境下に１２時間経時させ、取り出し後、非印刷面へのインキの転移の状態を、５段階評価した。
（評価基準）
◎ ・・・ 非印刷面へのインキの転移量０％
○・・・ 転移量１０％未満
○△・・ 転移量１０％以上２０未満％
△・・・ 転移量２０％以上３０％未満
× ・・・ 転移量３０％以上
実用レベルは、○△以上である。
【００５９】
[残留溶剤]
上記印刷物を巻き取った後に、１ｍ^{2}切り出して、短冊状に断裁し、三角フラスコに入れ密栓した状態で８０℃、３０分加熱した後、マイクロシリンジで一定量の溶剤蒸気を取り出し、ガスクロマトグラフィーで残留溶剤量を定量する。残留溶剤量の単位は、ｍｇ／ｍ^{2}で表示する。評価結果の判定値は次の通りである。
（評価基準）
○・・・２．０ｍｇ／ｍ^{2}未満
○△・・２．０ｍ／ｍ^{2}以上３．０ｍｇ／ｍ^{2}未満
△・・・３．０ｍｇ／ｍ^{2}以上４．０ｍｇ／ｍ^{2}未満
×・・・４．０ｍｇ／ｍ^{2}以上
実用レベルは、○△以上である。
【００６０】
［エクストルージョンラミネート］
作成した印刷物をエクストルージョンラミネーターにて下記の条件でラミネートを行なった。印刷面にアンカー剤としてＥＬ４５１（東洋モートン製ブタジエン系アンカー剤）、１０％溶液を塗布し、溶融樹脂にＬＣ５００（日本ポリケム製）、シーラントにＴＵＸ

－ＦＣＤ 膜厚４０μｍ（東セロ製）を使用した。溶融樹脂温度３１５℃、樹脂膜厚２０μｍとした。

【００６１】

[ドライラミネート]

作成した印刷物をドライラミネーターにて下記の条件でラミネートを行った。印刷面にアンカー剤としてＴＭ５５０(東洋モートン製ウレタン系アンカー剤)、３０％溶液を塗布し、シーラントにＺＫ－９３Ｋ膜厚７０μｍ(東レ合成)を使用した。

【００６２】

［ラミネート強度測定］

前記ラミネート物を、巾１５ｍｍで裁断し、インキ面と溶融樹脂層の層間で剥離させた後、剥離強度をインテスコ製２０１万能引張り試験機にて剥離強度の測定を行った。評価結果の判定値は以下の通りである。

（評価基準）

◎・・・２．０Ｎ／１５ｍｍ以上

○・・・１．０Ｎ／１５ｍｍ以上２．０Ｎ／１５ｍｍ未満

△・・・０．５Ｎ／１５ｍｍ以上１．０Ｎ／１５ｍｍ未満

×・・・０．５Ｎ／１５ｍｍ未満

実用レベルは、○以上である。

【００６３】

［フェドメーターによる紫外線照射後のラミネート強度測定］

前記ラミネート物にフェドメーター（紫外線カーボンアーク灯式耐光性試験機）により紫外線を４０時間照射し照射後のラミネート強度を前記ラミネート強度測定と同様の方法で測定を行った。また、紫外線照射の条件は、ＪＩＳ Ｌ０８４２－７．２、ＪＩＳ Ｂ７７５１ に従った。

【００６４】

【表１】

表1

合成例		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16	合成例17	合成例18
ポリウレタン樹脂溶液		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
ポリエステルポリオール	PMPA4000								10										
	PMPA2000	16.9	16.9	16.9	22.6	11.3	16.9	14.8	6.9	8.0	8.0	12.6	7.0	16.9	16.7	15.2	9.0	16.9	16.9
	PMPA1000									8.9	8.9	10.0	4.3						
ポリエーテルポリオール	PPG2000	5.7	5.7	5.7		11.3	5.7	5.0	5.7	5.7	3.0		5.2	5.7	5.6	5.1	13.6	5.7	5.7
	PPG1000										2.7		6.1						
ジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	3.66	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.31	5.18	3.95	5.31	5.31	5.31
溶剤	酢酸エチル	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50
鎖延長剤反応停止剤	イソホロンジアミン	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.73	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.95	1.77	1.97	1.97	1.97
	2-ヒドロキシエチルエチレンジアミンン	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.110	0.120	0.120	0.120	0.120	0.120	0.12	0.12	0.11	0.120	0.120	0.120
	ジ-n-ブチルアミン	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
カルボジイミド	両末端イソシアネートのカルボジイミド化合物						7.1×10^{-3}	4.73						7.9×10^{-3}	0.393	3.900			
溶剤	酢酸エチル	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5	44.5
	イソプロピルアルコール	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0
	計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NCO/OH		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
ポリエステルポリオール/ポリエーテルポリオール		75/25	75/25	75/25	100/0	50/50	75/25	75/25	75/25	75/25	75/25	100/0	50/50	75/25	75/25	75/25	40/60	75/25	75/25
カルボジイミド化合物含有量（モル／樹脂1g）		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.0×10^{-7}	6.0×10^{-4}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.0×10^{-6}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-4}	0.00	0.00	0.00
重量平均分子量		97,000	50,000	18,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	110,000	12,000
アミン価(mgKOH/g)		1.5	4.0	10.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.0	12.0
固形分(%)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30

【００６５】

10 20 30 40 50

表2

実施例	インキ第1層 C.I.ピグメントNo.		樹脂	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(%)	評価						
					ラミネート強度 (N／15mm)				経時安定性	耐ﾌﾞﾛｯｷﾝｸﾞ性	残留溶剤 (mg/m^3)
					ドライラミネート		エクストルージョンラミネート				
					初期	経時 (40hフェドメーター)	初期	経時 (40hフェドメーター)			
実施例1	イエロー83	−	樹脂A	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例2	↑	−	樹脂B	−	◎	○～◎	○	○	○	○	○
実施例3	↑	−	樹脂C	−	◎	○～◎			○	○△	○
実施例4	↑	−	樹脂D	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例5	↑	−	樹脂E	−	◎	○～◎	○	○	○	○△	○
実施例6	イエロー180	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例7	レッド101	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例8	レッド144	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例9	レッド146	−	樹脂B	−	◎	○			○	○	○
実施例10	↑	イエロー83	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例11	レッド166	−	樹脂B	−	◎	○			○	○	○
実施例12	レッド185	−	樹脂B	−	◎	○			○	○	○
実施例13	レッド221	−	樹脂B	−	◎	○			○	○	○
実施例14	レッド238	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例15	レッド242	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例16	バイオレット23	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例17	ブルー15:3	−	樹脂B	−	◎	○			○	○	○
実施例18	↑	−	樹脂F	−	◎	○	○	○	○	○	○
実施例19	↑	−	樹脂G	−	◎	◎	○～◎	○～◎	○△	○	○
実施例20	↑	−	樹脂B	0.8	◎	○			○	○	○
実施例21	↑	−	樹脂B	5.2	◎	◎	○～◎	○～◎	○	◎	○△
実施例22	グリーン7	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例23	オレンジ13	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例24	オレンジ37	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例25	ブラック6	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例26	↑	−	樹脂H	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例27	↑	−	樹脂I	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例28	↑	−	樹脂J	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例29	↑	−	樹脂K	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例30	↑	−	樹脂L	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例31	ブラック7	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例32	ホワイト6	−	樹脂B	−	◎	○～◎			○	○	○
実施例33	イエロー83	−	樹脂M	−	◎	◎			○	○	○
実施例34	↑	−	樹脂N	−	◎	◎			○	○	○
実施例35	↑	−	樹脂O	−	◎	◎			○	○	○
実施例36	イエロー83	−	樹脂B	1.0	◎	◎			○	○	○
実施例37	↑	−	樹脂B	3.0	◎	◎			○	◎	○
実施例38	↑	−	樹脂B	5.0	◎	◎			○	◎	○
比較例1	イエロー14	−	樹脂B	−	◎	△	○	×	○	○	○
比較例2	イエロー83	−	樹脂P	−	◎	△	○	×	○	△	○
比較例3	↑	−	樹脂Q	−	◎	○	○	○	×	○	○
比較例4	↑	−	樹脂R	−	◎	△	○	×	○	×	○

フロントページの続き

(72)発明者　安田　秀樹
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内

Ｆターム(参考) 3E086 AA01 AB01 BA04 BA13 BA15 BB21 BB62 CA01 CA28
4F100 AK01D AK04 AK42 AK51B AT00A BA04 BA10A BA10D CA13B CB00C
GB15 HB31B JL12D
4J039 AD08 AE04 BE01 BE12 EA15 EA16 EA17 EA19 EA21 EA35
EA43 EA45 GA01 GA02 GA03 GA04