

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7132148号  
(P7132148)

(45)発行日 令和4年9月6日(2022.9.6)

(24)登録日 令和4年8月29日(2022.8.29)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 9 D 11/02 (2014.01)	C 0 9 D 11/02	
C 0 9 D 11/102 (2014.01)	C 0 9 D 11/102	
C 0 9 D 11/106 (2014.01)	C 0 9 D 11/106	
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20	A
B 4 1 M 1/30 (2006.01)	B 4 1 M 1/30	D
請求項の数 12 (全23頁)		

(21)出願番号	特願2019-21678(P2019-21678)	(73)特許権者	000105947 サカティンクス株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番3号
(22)出願日	平成31年2月8日(2019.2.8)	(74)代理人	100162396 弁理士 山田 泰之
(65)公開番号	特開2020-128487(P2020-128487 A)	(74)代理人	100122954 弁理士 長谷部 善太郎
(43)公開日	令和2年8月27日(2020.8.27)	(72)発明者	原田 淳一 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号 サカティンクス株式会社内
審査請求日	令和3年12月9日(2021.12.9)	(72)発明者	小林 恭平 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目2番3号 サカティンクス株式会社内
		審査官	本多 仁
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 フィルム用グラビア印刷インキ組成物、印刷方法、印刷物及びラミネート積層体

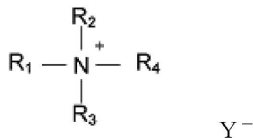
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料、バインダー樹脂、有機溶剤を含むフィルム用グラビア印刷インキ組成物であって、更にアルキルイミダゾリン及び/又は一般式(1)で表される化合物を、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に0.05~2.5質量%含有するフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

(1)

【化1】



10

(R<sub>1</sub>:炭素数1~10の炭化水素基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>:炭素数2~10の炭化水素基、Yは、Cl、Br、R<sub>5</sub>O S O<sub>3</sub>、但し、R<sub>5</sub>:炭素数1~4の炭化水素基)

【請求項2】

バインダー樹脂が、アミン価が1~15mg KOH/gであるポリウレタン樹脂を含有する請求項1に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

【請求項3】

ラミネート用である請求項1又は2に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

20

## 【請求項 4】

バインダー樹脂は、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

## 【請求項 5】

フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に、密着性向上剤とブロッキング防止剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

## 【請求項 6】

密着性向上剤とブロッキング防止剤を含有する請求項 5 に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。 10

## 【請求項 7】

密着性向上剤がロジン及びその誘導体、塩素化ポリプロピレン、ダンマル樹脂から選ばれる少なくとも 1 種であり、ブロッキング防止剤がシリカ粒子、ポリエチレンワックス、脂肪酸アミド、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、硝化綿の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 又は 6 に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

## 【請求項 8】

有機溶剤は、エステル系有機溶剤及びアルコール系有機溶剤の混合溶剤である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。 20

## 【請求項 9】

水を含有する請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

## 【請求項 10】

プラスチックフィルムに、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物を用いて、グラビア印刷機により印刷する印刷方法。

## 【請求項 11】

請求項 10 記載の印刷方法で得られた印刷物。

## 【請求項 12】

請求項 11 記載の印刷物と、基材とを、ラミネート接着剤を介して、ラミネートしてなる積層体。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、主に包装資材等用のフィルムに印刷するための印刷インキ組成物、印刷方法及びそれにより得られた印刷物、ラミネート積層体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

食品、菓子、生活雑貨、ペットフード等には意匠性、経済性、内容物保護性、輸送性等の観点から、各種プラスチックフィルムを使用した包装材料が使用されている。また、多くの包装材料には消費者へアピールする意匠、メッセージ等の付与を意図してグラビア印刷やフレキソ印刷が施されている。 40

そして包装材料を得るために、包装材料の基材フィルムの表面に印刷する表刷り印刷、あるいは包装材料の基材フィルムの裏面の印刷面に必要に応じて接着剤やアンカー剤を塗布し、フィルムにラミネート加工を施す裏刷り印刷が行われる。

裏刷り印刷では、各種汎用フィルム（ポリエステル、ナイロン）、アルミニウム箔、各種高機能フィルム（無機や有機のバリア材が塗布されたフィルム）等の各種フィルム上に色インキ、白インキを順次印刷後、該白インキの印刷層上に、接着剤を用いたドライラミネート加工や、アンカーコート剤を用いたエクストルージョンラミネート加工等によりヒートシールを目的にポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルム等が積層されている。

## 【0003】

近年、生産性向上のため印刷速度が速くなってきている。そのため、低湿度時、特に冬場（低温低湿度時）において、フィルム用グラビア印刷インキ組成物に静電気が帯電し、それにより、インキの転移時に鋭角な画像部の印刷面よりインキ飛びが発生するヒゲと、インキが霧状に飛散し印刷物を汚染するミスチングが発生し易いという問題が発生する。

静電気によるヒゲ、ミスチングは、印刷速度、インキ粘度、印刷版深、印刷現場の環境（温度、湿度）、印刷機の帯電程度等により影響を受け、従来は、この問題が発生した場合、印刷現場の環境改善（散水又は加湿器による加湿）、静電気除去テープ等による物理的な除電等によりヒゲ、ミスチングの防止を行っていたが、これらの手段は防止策として十分ではなかった。

それを解決するために、静電防止剤、例えば、硝酸ヤシアルキルピス（ヒドロキシエチル）メチルとヤシアルキルピス（ヒドロキシエチル）メチルクロライドを用いる方法（例えば特許文献1参照）、4級アンモニウム塩化合物（硫酸塩）を用いる方法（例えば特許文献2参照）、塩化モノアルキルトリメチルアンモニウム、塩化モノアルキルベンジルジメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩（硫酸塩）等を用いる方法（例えば特許文献3参照）がある。しかし、近年更なる印刷速度の高速化が求められており、効果が依然として不十分であり、経時安定性の低下等の問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2005-290082号公報

特開2000-169834号公報

特開2011-162663号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、経時安定性に優れ、静電気による印刷不良を防止できると共に、フィルム用グラビア印刷インキ組成物として他の性能にも優れるインキ組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

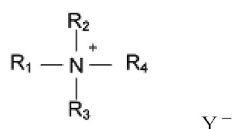
本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、アルキルイミダゾリン及びノ又は式(1)で表される化合物を、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に0.05~2.5質量%含有させることにより、インキの経時安定性を損なわず、静電気による印刷不良を防止できることを見出し、以下の本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

1. 顔料、バインダー樹脂、有機溶剤を含むフィルム用グラビア印刷インキ組成物であって、更にアルキルイミダゾリン及びノ又は一般式(1)で表される化合物を、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に0.05~2.5質量%含有するフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

(1)

【化1】



(R<sub>1</sub>:炭素数1~10の炭化水素基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>:炭素数2~10の炭化水素基、Yは、Cl、Br、R<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>、但し、R<sub>5</sub>:炭素数1~4の炭化水素基)

2. バインダー樹脂が、アミン価が1~15mg KOH/gであるポリウレタン樹脂を含

10

20

30

40

50

有する 1 に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

3 . ラミネート用である 1 又は 2 に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

4 . 更に、バインダー樹脂は、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及びノ又は塩化ビニル・アクリル系共重合体を含有する 1 ~ 3 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

5 . 更に、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に、密着性向上剤とブロッキング防止剤から選ばれる少なくとも 1 種を含有する 1 ~ 4 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

6 . 密着性向上剤とブロッキング防止剤を含有する 5 に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

10

7 . 密着性向上剤がロジン及びその誘導体、塩素化ポリプロピレン、ダンマル樹脂から選ばれる少なくとも 1 種であり、ブロッキング防止剤がシリカ粒子、ポリエチレンワックス、脂肪酸アミド、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、硝化綿の中から選ばれる少なくとも 1 種である 5 又は 6 に記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

8 . 有機溶剤は、エステル系有機溶剤及びアルコール系有機溶剤の混合溶剤である 1 ~ 7 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

9 . 水を含有する 1 ~ 8 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物。

10 . プラスチックフィルムに、1 ~ 9 のいずれかに記載のフィルム用グラビア印刷インキ組成物を用いて、グラビア印刷機により印刷する印刷方法。

20

11 . 10 記載の印刷方法で得られた印刷物。

12 . 11 記載の印刷物と、基材とを、ラミネート接着剤を介して、ラミネートしてなる積層体。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、経時安定性に優れ、静電気による印刷不良を防止できると共に、フィルム用グラビア印刷インキ組成物として他の性能にも優れるインキ組成物、印刷方法、印刷物及び積層体を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

30

本発明は、顔料、バインダー樹脂、有機溶剤を含むフィルム用グラビア印刷インキ組成物であって、更にアルキルイミダゾリン及びノ又は式(1)で表される化合物を、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に 0.05 ~ 2.5 質量%含有するフィルム用グラビア印刷インキ組成物である。

以下、本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物について、具体的に説明する。

【0009】

<帯電防止剤>

帯電防止剤としては、アルキルイミダゾリン及びノ又は一般式(1)で表される化合物であり、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に 0.05 ~ 2.5 質量%、好ましくは 0.05 ~ 1.0 質量%、より好ましくは、0.05 ~ 0.5 質量%含有させることが好ましい。含有量が、0.05 質量%未満であると、静電気による印刷不良を防止する効果が低下する傾向があり、一方、2.5 質量%を超えてもさらなる性能の向上がない。

40

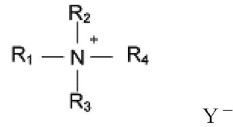
アルキルイミダゾリンとしては、イミダゾリン環の 2 位にアルキル基が結合した構造を有しており、そのアルキル基としては、C4 ~ 20 のものから 1 種以上を選択できる。具体的には、ホモゲノール L-95 (花王社製)が例示できる。

一般式(1)で表される化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物である。

(1)

50

## 【化 2】



(R<sub>1</sub>: 炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>: 炭素数 2 ~ 10 の炭化水素基、Y は、Cl、Br、R<sub>5</sub>OSO<sub>3</sub>、但し、R<sub>5</sub>: 炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基)

具体的には、トリエチルメチルアンモニウムクロリド、テトラ(デシル)アンモニウムブロミド、テトラ(ペンチル)アンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、N,N-ジブチル-N-エチル-1-ブタンアミニウム・硫酸エチル等が例示できる。

10

本発明のアルキルイミダゾリン及び/又は一般式(1)で表される化合物を使用することにより、従来技術よりも、静電気による印刷不良を防止することが可能となり、インキの経時安定性も良好となる。

また、アルキルイミダゾリン及び/又は一般式(1)で表される化合物をフィルム用グラビア印刷インキ組成物に含有させるには、フィルム用グラビア印刷インキ組成物を製造する時に配合する方法(内添)や、印刷時にフィルム用グラビア印刷インキ組成物に添加する方法(外添)等により含有させることができる。

また、静電気による印刷不良の防止効果が低下しない範囲で、帯電防止剤を併用することができる。

20

## 【0010】

## (顔料)

顔料としては、例えば、印刷インキで一般的に用いられている各種無機顔料、有機顔料あるいは体質顔料が使用できる。

上記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等の有色顔料、体質顔料としては、シリカ粒子、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、タルク等を挙げることができる。なかでも白色顔料として酸化チタンを使用することが好ましい。

30

上記有機顔料としては、例えば、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。

これら顔料のインキ組成物中での含有量は、通常 1 ~ 50 質量% 程度である。

## 【0011】

## (バインダー樹脂)

バインダー樹脂としては、ポリウレタン樹脂、好ましくは、インキの安定性、接着性及びラミネート適性の点からアミン価を有するポリウレタン樹脂、好ましくは、アミン価を有するポリウレタン樹脂と、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル/アクリル系共重合体を含む。

## 【0012】

## &lt;ポリウレタン樹脂&gt;

ポリウレタン樹脂は、印刷インキで一般的に用いられているポリウレタン樹脂が使用できる。

40

中でも、インキの経時安定性、接着性及びラミネート適性の点からみて、アミノ基を有する(アミン価を有する)ポリウレタン樹脂が好ましい。アミノ基を有するポリウレタン樹脂の中でも、分子の末端に第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基及び第 3 級アミノ基から選ばれる 1 種以上を有するポリウレタン樹脂がより好ましい。

更に好ましくは、水酸基を有し、及び分子の末端に第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基及び第 3 級アミノ基から選ばれる 1 種以上を有するポリウレタン樹脂である。

## 【0013】

50

このようなポリウレタン樹脂としては、有機ジイソシアネート化合物と高分子ジオール化合物との反応によりウレタンプレポリマーを合成し、これに必要に応じて鎖伸長剤、反応停止剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂を好適に使用できる。

上記有機ジイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物、及び、 $\alpha,\omega$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物が挙げられる。これらの有機ジイソシアネート化合物は、1種又は2種以上を混合して使用できる。中でも脂環族ジイソシアネート化合物、脂肪族ジイソシアネート化合物及び芳香脂肪族ジイソシアネート化合物がより好ましい。

10

#### 【0014】

上記高分子ジオール化合物としては、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等のポリアルキレングリコール類、ビスフェノールAのエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加物等のポリエーテルジオール化合物、アジピン酸、セバシン酸、無水フタル酸等の二塩基酸の1種又は2種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のグリコール類の1種又は2種以上を縮合反応させて得られるポリエステルジオール類、ポリカプロラクトンジオール類等のポリエステルジオール化合物等が挙げられる。これらの高分子ジオール化合物は、1種又は2種以上を混合して使用できる。

20

更に上記高分子ジオール化合物に加えて、1,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のアルカンジオールや、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール等の低分子ジオール化合物を1種又は2種以上混合して併用することもできる。

なお、ポリウレタン樹脂の合成時において、後述する有機溶剤として、エステル系溶剤とアルコール系溶剤との混合溶剤系（以下場合により「混合液」という。）を用いる場合には、高分子ジオール化合物としてポリエーテルジオール化合物、好ましくはポリプロピレングリコールを使用すると、得られるポリウレタン樹脂の溶解性が高くなる傾向があり、また、階調再現性、かぶり防止性等の印刷適性が良好となる傾向があり、必要とする性能に合わせて幅広くインキの設計が可能となる点で好ましい。

30

#### 【0015】

また、上記有機ジイソシアネート化合物と高分子ジオール化合物の使用比率は、イソシアネート基：水酸基の当量比（イソシアネートインデックス）が、1.2：1.0～3.0：1.0が好ましく、より好ましくは1.3：1.0～2.0：1.0である。上記のイソシアネートインデックスが1.2：1.0より小さくなると、柔軟なポリウレタン樹脂となる傾向があり、本発明のインキ組成物を印刷した時に耐ブロッキング性が低いことがあり、この場合、他の硬質の樹脂と併用することが必要となる場合がある。上記のイソシアネートインデックスが3.0：1.0より大きくなると、得られるポリウレタン樹脂が硬くなりすぎ、接着性、ラミネート適性が低下する場合がある。

40

#### 【0016】

上記鎖伸長剤としては、インキ用バインダーとしてのポリウレタン樹脂で利用される既知の鎖伸長剤を使用可能であり、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環式ジアミン類、トルイレンジアミン等の芳香族ジアミン類、キシレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミン類、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,N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のジオール化合物が挙げら

50

れる。

更に、ポリウレタン樹脂がゲル化しない範囲で、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等のポリアミン類を併用することができる。

【0017】

ポリウレタン樹脂の末端に第1級アミノ基、第2級アミノ基及び第3級アミノ基を導入する反応停止剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環式ジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラトリアミン等のポリアミン類、トルイレンジアミン等の芳香族ジアミン類、キシレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミン類、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等の水酸基を有するジアミン類等を例示できる。この中でも、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラトリアミン等の第1級アミノ基を有するポリアミンが好ましい。

10

ポリウレタン樹脂に水酸基を導入する反応停止剤としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、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等の水酸基を有するジアミン類が例示できる。また、既知の反応停止剤であるモノアミン化合物、モノアルコール化合物を使用可能であり、具体的には、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン等のモノアルキルアミン類、ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類、エタノール等のモノアルコール類を例示することができる。

20

【0018】

上記の好ましいポリウレタン樹脂は特定の官能基を有することで、本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物が、フィルムに対する優れた印刷適性及び接着性を有することになる。

特に裏刷り用フィルム用グラビア印刷インキ組成物であるときには、ポリウレタン樹脂は、分子の末端に第1級アミノ基、第2級アミノ基及び第3級アミノ基から選ばれる1種以上、特に分子の末端に第1級アミノ基及び第2級アミノ基から選ばれる1種以上を有することが望ましく、更に水酸基を有することが好ましい。

また、上記ポリウレタン樹脂のアミン価は、1.0~15.0mg KOH/gであることが好ましく、2.0~8.0mg KOH/gであることがより好ましい。上記アミン価が1.0mg KOH/g未満であると、本発明のフィルム用印刷インキ組成物のフィルムに対する接着性が低下し、更に、ラミネート適性が低下する可能性があり、上記アミン価が15.0mg KOH/gを超えると、耐ブロッキング性が低下する可能性がある。

30

なお、本発明において、上記アミン価は固形分1gあたりのアミン価を意味し、0.1Nの塩酸水溶液を用い、電位差滴定法(例えば、COMTITE(AUTO TITRATOR COM-900、BURET B-900、TITSTATIONK-900)、平沼産業社製)によって測定した後、水酸化カリウムの当量に換算した値をいう。

【0019】

また、ポリウレタン樹脂としては、環境面を考慮するとバイオマスポリウレタン樹脂を含有していてもよい。バイオマスポリウレタン樹脂について説明する。なお、バイオマスポリウレタン樹脂の説明のうち、上記したポリウレタン樹脂と共通する説明は適宜省略する。

40

バイオマスポリウレタン樹脂は、バイオマス由来(植物由来)の成分を含むポリウレタン樹脂である。バイオマスポリウレタン樹脂は、他の枯渇性資源を用いる場合と比較して地球温暖化防止や環境負荷低減の点で貢献できることから、バイオポリオール成分イソシアネート成分との反応によりウレタンプレポリマーを合成し、これに必要に応じて鎖伸長剤、反応停止剤を反応させて得られるバイオマスポリウレタン樹脂であることが好ましく、イソシアネート成分が植物由来のバイオイソシアネートであることがより好ましい。

【0020】

バイオポリオール成分は、炭素数が2~4の短鎖ジオール成分と、カルボン酸成分とを

50

反応させたバイオポリエステルポリオールであることが好ましい。バイオポリオール成分は、短鎖ジオール成分及びカルボン酸成分のうち、少なくともいずれか一方が植物由来であることがより好ましく、両方が植物由来であることが更に好ましい。

植物由来の炭素数が2～4の短鎖ジオール成分は特に限定されない。一例を挙げると、短鎖ジオール成分は、以下の方法により植物原料から得られる、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール等であってもよく、これらを併用してもよい。

1,3-プロパンジオールは、植物資源(たとえばトウモロコシ等)を分解してグルコースが得られる発酵法により、グリセロールから3-ヒドロキシプロピルアルデヒド(HPA)を経て、製造され得る。上記発酵法のようなバイオ法で製造された1,3-プロパンジオールは、EO製造法の1,3-プロパンジオールと比較して、乳酸など有用な副生成物が得られ、しかも製造コストも低く抑えることが可能である。

1,4-ブタンジオールは、植物資源からグリコールを製造し発酵することによって得られたコハク酸を水添することにより製造され得る。また、エチレングリコールは、常法によって得られるバイオエタノールからエチレンを経て製造され得る。

#### 【0021】

植物由来のカルボン酸成分は特に限定されない。一例を挙げると、カルボン酸成分は、セバシン酸、コハク酸、乳酸、グルタル酸、ダイマー酸等である。これらは併用されてもよい。これらの中でも、カルボン酸成分は、セバシン酸、コハク酸及びダイマー酸からなる群から選択される少なくともいずれか1種を含むことが好ましい。

バイオポリオール成分は、植物由来の短鎖ジオール成分と植物由来のカルボン酸成分とを、適宜縮合反応させることにより、100%植物由来のバイオポリエステルポリオールとして生成され得る。具体的には、植物由来のセバシン酸と、植物由来の1,3-プロパンジオールとを直接脱水縮合することにより、ポリトリメチレンセバケートポリオールが得られる。また、植物由来のコハク酸と、植物由来の1,4-ブタンジオールとを直接脱水縮合することにより、ポリブチレンサクシネートポリオールが得られ、これらは併用されてもよい。

#### 【0022】

環境面からは、バイオマスポリウレタン樹脂は、ポリウレタン樹脂中、固形分換算で、10質量%以上含まれることが好ましく、40質量%以上含まれることがより好ましく、100質量%であることが更に好ましい。

上記バイオマスポリウレタン樹脂の製造方法としては、上記材料を用いて、公知のポリウレタン樹脂の製造方法がそのまま使用できる。また、それぞれの成分の分子量や化学構造、また当量比が異なると、得られるポリウレタン樹脂の硬さも異なることから、これら成分を適宜組み合わせることによって、印刷適性やラミネート適性を調節することが可能である。

上記ポリウレタン樹脂の質量平均分子量としては、1万～7万であることが好ましく、更に2万～6万であることがより好ましい。

更に、適度な柔軟性とラミネート強度を高めるため、上記ポリウレタン樹脂として、ウレア結合を有しないポリウレタン樹脂を配合することもできる。

#### 【0023】

<塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体>

塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体としては、従来、グラビア印刷インキ組成物に使用されている塩化ビニルモノマーと酢酸ビニルモノマーを必須成分とし、必要に応じて、プロピオン酸ビニル、モノクロ酢酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等の脂肪酸ビニルモノマー、水酸基等の官能基を有するモノマーを共重合成分として、公知の方法で製造したものが使用できる。

このような水酸基を有する塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体は、酢酸エステル部分の一部をケン化すること、水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーを導入することにより得られる。

10

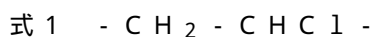
20

30

40

50

酢酸エステル部分の一部をケン化することにより得られた水酸基を有する塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体の場合では、分子中の塩化ビニルの反応部位に基づく構成単位（下記式1）、酢酸ビニルの反応部位に基づく構成単位（下記式2）、及び酢酸ビニルの反応部位のケン化に基づく構成単位（下記式3）の比率により樹脂の皮膜物性や溶解挙動が決定される。すなわち、塩化ビニルの反応部位に基づく構成単位は樹脂皮膜の強靱さや硬さを付与し、酢酸ビニルの反応部位に基づく構成単位は接着性や柔軟性を付与し、酢酸ビニルの反応部位のケン化に基づく構成単位は環境に配慮したインキの有機溶剤系への良好な溶解性を付与する。



#### 【0024】

なお、本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物で使用する、後記の有機溶剤に対する溶解性や印刷適性の点から、上記塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体は、分子内に各種官能基を有していても良い。

また、上記有機溶剤として環境に配慮した溶剤が使用されるときは、上記塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体は、50～200 mg KOH / g の水酸基を有していることが好ましい。このような塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体の市販品としては、例えば、ソルバインA、AL、TA5R、TA2、TA3、TAO、TAOL等を使用することが好ましい。

#### 【0025】

<塩化ビニル・アクリル系共重合体>

塩化ビニル・アクリル系共重合体は、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り、共重合体の形態は特に限定されない。例えば、アクリルモノマーはポリ塩化ビニルの主鎖にブロックないしランダムに組み込まれていても良いし、ポリ塩化ビニルの側鎖にグラフト共重合されていても良い。

#### 【0026】

アクリルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステル、水酸基を有するアクリルモノマー等を用いることができる。(メタ)アクリル酸エステルの例としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよいが、直鎖アルキル基であることが好ましい。

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などが挙げられる。

#### 【0027】

水酸基を有するアクリルモノマーの例としては、(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などの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルや、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-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレートなどのグリコールモノ(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などが挙げられる。

また、アクリルモノマーとして、水酸基以外の官能基を有するアクリルモノマーを用いることもできる。水酸基以外の官能基の例としてはカルボキシル基、アミド結合基、アミノ基、アルキレンオキシド基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

上記塩化ビニル・アクリル系共重合体は、質量平均分子量が1万～7万であることが好ましい。

また、上記有機溶剤として環境に配慮した溶剤への溶解性、基材に対する接着性の点から、上記塩化ビニル・アクリル系共重合体は、50～200mg KOH/gとなるように水酸基を有していることが好ましい。

#### 【0028】

本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物は、ポリウレタン樹脂と（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）とを、ポリウレタン樹脂/（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）=95/5～45/55（質量比）で含有することができ、好ましくは92/8～70/30である。

10

なお、ポリウレタン樹脂/（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体）では90/10～75/25の範囲としても良く、ポリウレタン樹脂/（塩化ビニル・アクリル系共重合体）では95/5～85/15の範囲としても良い。

そして、95/5～45/55の割合で、ポリウレタン樹脂と塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体とを含有することで、本発明のラミネート印刷インキ組成物は、フィルムに対する更に優れた印刷適性及び接着性を有することとなる。更に、ラミネート加工が行われる場合、より優れたラミネート適性を有することとなる。

上記ポリウレタン樹脂/（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）が95/5を超える場合、（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）の割合が少なくなる可能性があり、また、上記フィルムに対する接着性が不十分となる。

20

一方、上記ポリウレタン樹脂/（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）が45/55を下回る場合、（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）の割合が多くなり、本発明のインキ組成物を用いて形成する印刷物が硬くなり、やはり上記フィルムに対する接着性が不十分となる可能性がある。

#### 【0029】

そのため、本発明において、（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）を含有させる場合、上記ポリウレタン樹脂/（塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体）は、好ましくは95/5～45/55（質量比）である。

30

また、本発明のインキ組成物中の、上記ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体及び/又は塩化ビニル・アクリル系共重合体を合わせた含有量は、5～30質量%が好適である。

また、本発明には、本発明の目的とする性能を低下させない範囲で、密着性向上剤及びブロッキング防止剤から選ばれる1種、好ましくは、密着性向上剤とブロッキング防止剤を併用することが好ましい。

#### 【0030】

（密着性向上剤）

密着性向上剤としては、ロジン及びその誘導体、塩素化ポリプロピレン、ダンマル樹脂等が例示でき、ロジン及びその誘導体から選ばれる少なくとも1種以上、より好ましくは2種以上を含有させることが望ましい。

40

#### 【0031】

<ロジン及びその誘導体>

ロジンとしては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン等が挙げられる。一般的にロジンは松から得られる琥珀色、無定形の樹脂であり、天然から得られるため混合物であるが、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、イソピマール酸、サンダラコピマール酸、デヒドロアビエチン酸という構成成分ごとに単離して用いて

50

も良く、本発明ではこれらもロジンと定義する。

ロジン誘導体は、上記のロジンを変性してなる化合物であり、具体的に以下に列挙する。

(1) 水素化ロジン：共役二重結合に水素を付加（水素添加）させて、耐候性を向上させたロジンである。

(2) 不均化ロジン：不均化とは、二分子のロジンが反応し、共役二重結合を持った二分子のアビエチン酸が、一方は芳香族へ、もう一方は単独二重結合の分子となる変性である。一般に水添ロジンよりは耐候性が劣るが、未処理のものよりは耐候性が向上する。

(3) ロジン変性フェノール樹脂：オフセット印刷のインキには、メインバインダーとしてロジン変性フェノール樹脂が使われることが多い。ロジン変性フェノール樹脂は公知の製造法で得ることができる。

(4) ロジンエステル：ロジンから誘導されるエステル樹脂であり、古くから粘着・接着剤の粘着付与剤（タッキファイヤー）として用いられる。

(5) ロジン変性マレイン酸樹脂：ロジンに無水マレイン酸を付加反応させたもので、必要に応じてグリセリンなどの水酸基含有化合物を、無水酸基とエステル化させグラフトさせたものも含まれる。

(6) 重合ロジン：天然樹脂のロジンから誘導される二量化された樹脂酸を含む誘導体である。

その他、公知のロジン、ロジン誘導体も用いることが可能であり、これらは単独だけでなく併用することができる。

更に、ロジン及びそのロジン誘導体の酸価は120 mg KOH / g 以上であることが好ましい。酸価が120 mg KOH / g 以上であると、ラミネート強度が向上する。更に好ましくは酸価が160 mg KOH / g 以上である。また、ロジン及びその誘導体を配合する際の合計使用量は、フィルム用グラビア印刷インキ組成物の固形分質量%で、0.1 ~ 3.0 質量%が好ましい。

#### 【0032】

##### < 塩素化ポリプロピレン >

塩素化ポリプロピレンとしては、塩素化度が20 ~ 50 のものを使用できる。塩素化度が20未滿の塩素化ポリプロピレンは、有機溶剤との相溶性が低下する傾向がある。一方、塩素化度が50を超える場合、塩素化ポリプロピレンは、フィルムに対する接着性が低下する傾向がある。なお、本発明において、塩素化度は、塩素化ポリプロピレン樹脂中の塩素原子の質量%で定義される。また、塩素化ポリプロピレンは、質量平均分子量が5000 ~ 200000の変性された又は未変性の塩素化ポリプロピレンであることが好ましい。質量平均分子量が5000未滿の場合、塩素化ポリプロピレンは、接着性が低下する傾向がある。一方、質量平均分子量が200000を超える場合、塩素化ポリプロピレンは、有機溶剤への溶解性が低下する傾向がある。また、塩素化ポリプロピレンを配合する際の使用量は、フィルム用グラビア印刷インキ組成物の固形分質量%で、0.1 ~ 3.0 質量%が好ましい。

#### 【0033】

##### < ダンマル樹脂 >

ダンマル樹脂は、ダマール、ダンマーとも表記され、植物由来の天然樹脂の一種である。詳細には、マレーシア、インドネシアなど東南アジアに生育するフタバガキ科又はカンラン科植物から得られる天然樹脂の一種である。使用するには適当な有機溶剤に溶解させてワニスとする。ダンマル樹脂は塩素を含有しないため、印刷インキ組成物に塩素化ポリプロピレンを使用する場合に比べ、塩素を排除・低減することができる。また、ダンマル樹脂を配合する際の使用量は、フィルム用グラビア軟包装用ラミネート印刷インキ組成物の固形分質量%で、3.0 質量%以下が好ましい。

#### 【0034】

##### ( ブロッキング防止剤 )

ブロッキング防止剤としては、シリカ粒子、ポリエチレンワックス、脂肪酸アミド、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、硝化綿

10

20

30

40

50

等が例示でき、シリカ粒子、ポリエチレンワックス、脂肪酸アミドの1種以上、好ましくは2種以上を含有させることが好ましく、顔料の種類によって、セルロースアセートブチレート樹脂、セルロースアセートプロピオネート樹脂、綿化綿を更に含有させることが好ましい。

【0035】

<シリカ粒子>

シリカ粒子は天然産、合成品、あるいは結晶性、非結晶性、あるいは疎水性、親水性のものなどが挙げられる。シリカ粒子は、平均粒子径が1.0~5.0 $\mu\text{m}$ のものが好ましい(なお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)。シリカ粒子は、表面に親水性官能基を有する親水性シリカでも良いし、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良いが、親水性のものが好ましく、親水性シリカ粒子を含むインキは重ね印刷時のインキの濡れ・広がりを促し、重ね印刷効果(以下「トラッピング性」と記載する場合がある)を向上させる効果も有する。シリカ粒子使用量は、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に0.0~3.0質量%が好ましく、更に好ましくは0.1~1.0質量%である。

10

【0036】

<ポリエチレンワックス>

ポリエチレンワックスとしては平均粒子径が1.0~3.0 $\mu\text{m}$ の範囲のもの(なお、平均粒子径は、#1:Honeywell社製MicrotracUPAにて測定した粒径を意味する)を使用する。ポリエチレンワックスの粒子径が1.0 $\mu\text{m}$ より小さいと、すべり性、ブロッキング性が低下し、粒子径が3.0 $\mu\text{m}$ より大きいとトラッピング性が低下する。また、ポリエチレンワックスのフィルム用グラビア印刷インキ組成物中の含有量は、0.1~1.5質量%の範囲が好ましい。含有量が0.1質量%より少ないと目的とする効果が得られず、含有量が1.5質量%より多いと、光沢が低下する傾向にある。

20

【0037】

<硝化綿>

硝化綿としては、従来からグラビア印刷インキ組成物に使用されている硝化綿が使用できる。硝化綿としては、天然セルロースと硝酸を反応させて、天然セルロース中の無水グルコピラノース基の6員環中の3個の水酸基を、硝酸基に置換した硝酸エステルとして得られるものである。本発明に使用される硝化綿としては、窒素量10~13%、平均重合度35~90のものが好ましく用いられる。具体例としては、SS1/2、SS1/4、SS1/8、TR1/16、NCRS-2、(KOREA CNC LTD社製)等を挙げることができる。硝化綿の使用量は、顔料の種類により、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に、0.1~2.0質量%の範囲で使用することが好ましい。

30

【0038】

<セルロースアセートプロピオネート樹脂>

セルロースアセートプロピオネート樹脂としては、従来からグラビア印刷インキ組成物に使用されている樹脂が使用できる。

セルロースアセートプロピオネート樹脂は、セルロースを酢酸及びプロピオン酸でトリエステル化した後に加水分解して得られる。一般的にはアセチル化が0.6~2.5重量%、プロピオニル化が4.2~4.6重量%、水酸基が1.8~5重量%である樹脂が市販されている。セルロースアセートプロピオネート樹脂は、顔料の種類により、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に、0.1~3.0質量%の範囲で使用することが好ましい。

40

【0039】

<セルロースアセートブチレート樹脂>

セルロースアセートブチレート樹脂としては、従来からグラビア印刷インキ組成物に使用されている樹脂が使用できる。

セルロースアセートブチレート樹脂は、セルロースを酢酸及び酪酸でトリエステル化

50

した後、加水分解して得られる。一般的にはアセチル化の程度が2～30質量%、ブチリル化の程度が17～53質量%、水酸基の程度が1～5%質量の樹脂が市販されている。セルロースアセートブチレート樹脂の使用量は、顔料の種類により、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に、0.1～3.0質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0040】

<脂肪酸アミド>

脂肪酸アミドとしては、脂肪酸から酸基を除いた残基とアミド基を有するものであれば特に限定されない。脂肪酸アミドとしては、例えば、モノアミド、置換アミド、ビスアミド、メチロールアミド、及びエステルアミド等が挙げられ、耐ブロッキング性が向上するため、モノアミド、置換アミド、及びビスアミドからなる群より選ばれ、少なくとも一種であることが好ましい。脂肪酸アミドの使用量は、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に、0.01～1質量%の範囲であることが好ましい。

10

【0041】

・モノアミド：モノアミドは下記一般式(2)で表される。

一般式(2)  $R_1 - CONH_2$

(式中、 $R_1$ は脂肪酸からCOOHを除いた残基を表す。)

モノアミドの具体例としては、ラウリン酸アミド、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、ヒドロキシステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等が挙げられる。

【0042】

・置換アミド：置換アミドは下記一般式(2)で表される。

一般式(2)  $R_2 - CONH - R_3$

(式中、 $R_2$ 及び $R_3$ は脂肪酸からCOOHを除いた残基を表し、同一でも異なっても良い。)

置換アミドの具体例としては、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド等が挙げられる。

20

【0043】

・ビスアミド：ビスアミドは下記一般式(3)あるいは一般式(4)で表される。

一般式(3)  $R_4 - CONH - R_5 - HNCO - R_6$

一般式(4)  $R_7 - NHCO - R_8 - CONH - R_9$

(式中、 $R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、及び $R_9$ は脂肪酸からCOOHを除いた残基を表し、同一でも異なっても良く、 $R_5$ 及び $R_8$ は炭素数1～10のアルキレン基又はアリーレン基を表す。)

30

ビスアミドの具体例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド等が挙げられる。

40

【0044】

・メチロールアミド：メチロールアミドは下記一般式(5)で表される。

一般式(5)  $R_{10} - CONHCH_2OH$

(式中、 $R_{10}$ は脂肪酸からCOOHを除いた残基を表す。)

メチロールアミドの具体例としては、メチロールパルミチン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチロールヒドロキシステアリン酸アミド、メチロールオレイン酸アミド、メチロールエルカ酸アミド等が挙げられる。

【0045】

50

・エステルアミド：エステルアミドは、下記一般式（６）で表される。

一般式（６）  $R_{11} - CONH - R_{12} - OCO - R_{13}$

（式中、 $R_{11}$ 及び $R_{13}$ は脂肪酸から $COOH$ を除いた残基を表し、同一でも異なっても良く、 $R_{12}$ は炭素数１～１０のアルキレン基又はアリーレン基を表す。）

エステルアミドの具体例としては、ステアリルアミドエチルステアレート、オレイルアミドエチルステアレート等が挙げられる。

脂肪酸アミドの融点は、５０～１５０であることが好ましい。

また、脂肪酸アミドを構成する脂肪酸としては、炭素数１２～２２の飽和脂肪酸及び／又は炭素数１６～２５の不飽和脂肪酸が好ましく、炭素数１６～１８の飽和脂肪酸及び／又は炭素数１８～２２の不飽和脂肪酸がより好ましい。飽和脂肪酸として特に好ましくはラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸、不飽和脂肪酸として特に好ましくはオレイン酸、エルカ酸である。

【００４６】

（有機溶剤）

有機溶剤としては、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などのケトン系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸イソブチルなど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、ブタノールなどのアルコール系有機溶剤、トルエン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤が利用できる。

環境問題の面からは、エステル系有機溶剤、アルコール系有機溶剤及びケトン系有機溶剤の混合溶剤、又は、より環境問題への対応を進めたエステル系有機溶剤、及びアルコール系有機溶剤の混合溶剤を使用することが好ましい。

更に、本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物には、濡れ広がり性を向上させるために有機溶剤１００重量％中、グリコールエーテル系有機溶剤を０．１～２０重量％含有させることが好ましい。グリコールエーテル系有機溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジ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モノ $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、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メチルエーテル、プロピレングリコールモノ $n$ -プロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が例示できる。

【００４７】

（水）

本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物には、静電気による印刷不良の緩和、及び、版かぶりの防止やセル再現性の点より水を含有させることが好ましい。水の使用量は、フィルム用グラビア印刷インキ組成物中に１０質量％以下が好ましく、更に好ましくは、０．１～５．０質量％の範囲である。

【００４８】

<その他の材料>

本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物には、更に顔料分散剤、帯電防止剤、可塑剤等の各種添加剤を添加することができる。

以上の構成材料を用いてインキ組成物を製造する方法としては、公知の方法が使用できる。具体的には、例えば、顔料、バインダー樹脂、有機溶剤及び必要に応じて顔料分散剤等の混合物を、高速ミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター等を用いて練肉し、更にチオシアン酸塩、所定の添加剤等の材料の残りを添加、混合することにより得ることができる。

アルキルイミダゾリン及び／又は $N, N$ -ジブチル- $N$ -エチル-１-ブタンアミニウム・硫酸エチルを、上記の製造方法で添加しない場合は、印刷時に、添加することができ

10

20

30

40

50

る。

【0049】

(フィルム用グラビア印刷インキ組成物を用いた印刷方法、及びそれにより得た積層体)

次に、本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物を用いて印刷を行い、積層体を得る方法について説明する。

本発明の積層体は、例えば、樹脂フィルムに、まず、白色以外のフィルム用グラビア印刷インキ組成物によりグラビア印刷方式で1回以上印刷を行う。次いで、これらの印刷により形成した着色インキ層の表面側(最終ラミネート後において、表層からみてより下層側)に、任意にフィルム用グラビア印刷白色インキ組成物によりグラビア印刷方式で印刷を行い、ドライヤーにより乾燥する。

10

得られた印刷物の白色インキ組成物による層の側に、樹脂フィルム等を各種ラミネート加工法によってラミネート加工を施して、包装袋等用の積層体を得ることができる。

このラミネート加工法としては、印刷物の表面にアンカーコート剤を塗工した後、熔融ポリマーを積層させる押し出しラミネート法、印刷物の表面にラミネート接着剤を塗工した後、フィルム状ポリマーを貼合させるドライラミネート法が利用できる。上記押し出しラミネート法は、印刷物の表面に必要に応じて、チタン系、ウレタン系、イミン系、ポリブタジエン系等のアンカーコート剤を塗工した後、既知の押し出しラミネート機によって、熔融ポリマーを積層させる方法であり、更に熔融樹脂を中間層として、他の材料とサンドイッチ状に積層することもできる。

【0050】

20

上記押し出しラミネート法で使用する熔融ポリマーとしては、低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン等、従来使用されていた樹脂が利用できる。その中でも熔融の際に酸化によってカルボニル基が発生し易い低密度ポリエチレンとの構成において本発明の効果が高くなる。

また、上記ドライラミネート法は、白色インキ組成物による層の表面にウレタン系、イソシアネート系等のラミネート接着剤を塗工した後、既知のドライラミネート装置によってポリマーフィルムを貼合する方法である。ドライラミネート法で使用するフィルム用の樹脂としては、ポリエチレン、無延伸ポリプロピレン等が使用でき、特にレトルト用途で使用される包装材料では、基材と貼合される樹脂フィルムの間アルミ箔をはさんでラミネートすることもできる。このようなラミネート加工物は、製袋して内容物を詰めた後、

30

ボイル・レトルト用途に利用することもできる。そして、耐ボイル性、電気適性(ヒゲ、ミスチング)、セル再現性、版かぶり防止性にも優れる。

このとき使用される上記樹脂フィルムとしては、特に限定されず、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン等のポリエステルフィルム、ナイロン、ビニロンといった各種印刷用プラスチックフィルムや、それら各種印刷用プラスチックフィルムに金属蒸着、バリア性樹脂をコーティングしたバリア層を積層したフィルム等を使用することができる。

【実施例】

【0051】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

40

(ポリウレタン樹脂)

・ポリウレタン樹脂ワニス1

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに平均分子量2000の3-メチル-1,5-ペンチレンアジペートジオール100質量部、平均分子量2000のポリプロピレングリコール100質量部、及びイソホロンジイソシアネート44.4質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100~105℃で6時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル518質量部、イソプロピルアルコール91質量部を加えた後、イソホロンジアミン15.6質量部を加えて鎖伸長させ、更にモノエタノールアミン0.4

50

9 質量部とエチレンジアミン 0.48 質量部を加えて反応停止させ、ポリウレタン樹脂ワニス 1 ( 固形分 30 質量%、アミン価 3.4 mg KOH / g ) を得た。

【 0 0 5 2 】

・ポリウレタン樹脂ワニス 2

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに平均分子量 2000 の 3 - メチル - 1, 5 - ペンチレンアジペートジオール 100 質量部、平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール 100 質量部、及びイソホロンジイソシアネート 44.4 質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 100 ~ 105 で 6 時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル 51.8 質量部、イソプロピルアルコール 9.1 質量部を加えた後、イソホロンジアミン 15.6 質量部を加えて鎖伸長させ、更にモノエタノールアミン 0.24 質量部とエチレンジアミン 0.7 質量部を加えて反応停止させ、ポリウレタン樹脂ワニス 2 ( 固形分 30 質量%、アミン価 5.2 mg KOH / g ) を得た。

10

【 0 0 5 3 】

・ポリウレタン樹脂ワニス 3

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、平均分子量 2000 の 3 - メチル - 1, 5 - ペンチレンアジペートジオール 100 質量部、平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール 100 質量部、及びイソホロンジイソシアネート 35.2 質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 100 ~ 105 で 6 時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル 40.0 質量部、イソプロピルアルコール 17.1 質量部を加えた後、イソホロンジアミン 8.2 質量部を加えて鎖伸長させ、更にモノエタノールアミン 0.35 質量部を加え反応させ、その後、イソホロンジアミン 1.3 質量部、ジエチレントリアミン 0.6 質量部を加えて反応停止させてポリウレタン樹脂ワニス 3 ( 固形分 30 質量%、アミン価 6.4 mg KOH / g ) を得た。

20

【 0 0 5 4 】

・ポリウレタン樹脂ワニス 4

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、平均分子量 2000 の 3 - メチル - 1, 5 - ペンチレンアジペートジオール 100 質量部、平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール 100 質量部、及びイソホロンジイソシアネート 17.6 質量部、水添 MDI 21.0 質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 100 ~ 105 で 6 時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル 40.0 質量部、イソプロピルアルコール 17.1 質量部を加えた後、イソホロンジアミン 8.2 質量部を加えて鎖伸長させ、更にモノエタノールアミン 0.35 質量部を加え反応させ、その後、イソホロンジアミン 1.3 質量部、ジエチレントリアミン 0.6 質量部を加えて反応停止させてポリウレタン樹脂ワニス 4 ( 固形分 30 質量%、アミン価 6.4 ) を得た。

30

【 0 0 5 5 】

・ポリウレタン樹脂ワニス 5

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、セバシン酸 ( ひまし油由来 ) と 1, 3 - プロパンジオール ( 植物由来 ) から得られる平均分子量 2000 のポリエステルジオールの 200 質量部、イソホロンジイソシアネートの 17.6 質量部、水添 MDI の 21.0 質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 100 ~ 105 で 6 時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチルの 40.0 質量部、イソプロピルアルコールの 17.1 質量部を加えた後、イソホロンジアミン 8.2 質量部を加えて鎖伸長させ、更にモノエタノールアミン 0.35 質量部を加え反応させ、その後、イソホロンジアミン 1.3 質量部、ジエチレントリアミン 0.6 質量部を加えて反応停止させて植物由来の原料を使用した、バイオポリウレタン樹脂ワニス 5 ( 固形分 30 質量%、アミン価 6.4 ) を得た。

40

【 0 0 5 6 】

・ポリウレタン樹脂ワニス 6

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに平均分子量 2000 の 3 - メチル - 1, 5 - ペンチレンアジペートジオール 100 質量部、平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール 100 質量部、及びイソホロンジイソシアネート 44.4 質量

50

部を仕込み、窒素ガスを導入しながら 100 ~ 105 で 6 時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル 51.8 質量部、イソプロピルアルコール 9.1 質量部を加えた後、イソホロンジアミン 15.6 質量部を加えて鎖伸長させ、更にモノエタノールアミン 1.1 質量部を加えて反応停止させ、ポリウレタン樹脂ワニス 6 (固形分 30 質量%、アミン価 0 mg KOH / g) を得た。

## 【0057】

(帯電防止剤(静電気による印刷不良を防止する化合物))

アルキルイミダゾリン(ホモゲノール L - 95 (花王社製))

N, N - ジブチル - N - エチル - 1 - ブタンアミニウム・硫酸エチル

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー

塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウム

10

## 【0058】

(塩化ビニル・酢酸ビニル系樹脂)

塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体(ソルバイン TA - 3, 日信化学工業社製)

(塩化ビニル・アクリル系共重合体)

塩化ビニル・アクリル系共重合体(塩化ビニル/アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル = 84 / 16、重量平均分子量 45000) を酢酸プロピルに溶解させ、固形分 30 質量% のワニスとした。

## 【0059】

(顔料)

カーボンブラック

C . I . P Y 14 (ピグメントイエロー 14)

酸化チタン(R - 960、デュボン社製)

(密着性向上剤)

<ロジン及びその誘導体>

重合ロジン：酸価 160 mg KOH / g

<塩素化ポリプロピレン>

塩素化度 40%、数平均分子量 100000 の塩素化ポリプロピレン(固形分 50%) 40 質量部とメチルシクロヘキサン 60 質量部を混合攪拌し、固形分 20% の塩素化ポリプロピレンワニスを得た。

30

<ダンマル樹脂>

市販されている天然ダンマル樹脂(固形) 50 質量部をメチルシクロヘキサン 50 質量部に溶解させて、固形分 50% のダンマル樹脂溶液を得た。

(ブロッキング防止剤)

<シリカ粒子>

平均粒子径 4.5 μm

<ポリエチレンワックス>

平均粒子径：2.11 μm

<脂肪酸アミド>

エチレンビスステアリン酸アミド

40

<混合液 1、混合液 2>

質量比で、酢酸エチル/酢酸プロピル/IPA(イソプロピルアルコール) = 50 / 25 / 25

## 【0060】

<フィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物基材の製造例>

顔料(カーボンブラック)、ポリウレタン樹脂ワニス 1 ~ 6、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体又は塩化ビニル・アクリル系共重合体を、レッドデビル社製のペイントコンディショナーを用いて混練し、更に、静電気による印刷不良を防止する化合物、密着性向上剤、ブロッキング防止剤、混合液 1、水を加えて、表 1 に示した実施例 B 1 ~ B 15、比較例 B 1 ~ B 6 のフィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物基材を得た。

50

## 【 0 0 6 1 】

< 軟包装用ラミネート用黄色インキ組成物基材の製造例 >

顔料 ( C . I . P Y 1 4 )、ポリウレタン樹脂 2、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体を、レッドデビル社製のペイントコンディショナーを用いて混練し、更に、静電気による印刷不良を防止する化合物、密着性向上剤、ブロッキング防止剤、混合液 1、水を加えて、表 1 に示した実施例 Y 1 ~ Y 3、比較例 Y 1 ~ Y 4 の軟包装用ラミネート印刷黄色インキ組成物基材を得た。

## 【 0 0 6 2 】

< フィルム用グラビア白色インキ組成物基材の製造例 >

顔料 ( 酸化チタン R - 9 6 0、デュボン社製)、上記ポリウレタン樹脂ワニス 2、塩化ビニル・酢酸ビニル系共重合体を、レッドデビル社製のペイントコンディショナーを用いて混練し、更に静電気による印刷不良を防止する化合物、密着性向上剤、ブロッキング防止剤、混合液 1、水を加えて、表 1 に示した実施例 W 1 のフィルム用グラビア印刷用白色インキ組成物基材を得た。

## 【 0 0 6 3 】

( インキの保存安定性 )

上記で得られたフィルム用グラビア印刷インキ組成物基材をガラス瓶に採取し、60 の雰囲気温度で 1 4 日間保存した時の顔料の沈降の有無から、インキの保存安定性を評価した。

尚、実施例 B 1 4 については、フィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物基材に、アルキルイミダゾリンを外添した後に評価した。

A : 沈降が見られず、インキ組成物基材の保存安定性は良好である

B : 沈降が見られ、インキ組成物基材の保存安定性は不良である

## 【 0 0 6 4 】

< 静電気による印刷適性の評価時の印刷条件 >

フィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物基材 ( 実施例 B 1 4 を除く )、フィルム用グラビア印刷黄色インキ組成物基材、フィルム用グラビア印刷白色インキ組成物基材の各々 1 0 0 質量部に対し、表 1 の配合にしたがって混合液 2 で希釈し、実施例 B 1 4 については 1 0 0 質量部に対し、表 1 の配合にしたがってアルキルイミダゾリンを加え、混合液 2 で希釈し粘度を離合社製ザーンカップ 3 号で 1 5 秒に調整し、インキ組成物とした。PET フィルム ( 片面にコロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム、東洋紡社製、E - 5 1 0 1、厚さ 1 2 μ m ) の処理面にグラビア印刷機を利用してフィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物、フィルム用グラビア印刷黄色インキ組成物、フィルム用グラビア印刷白色インキ組成物を下記条件で印刷、乾燥して、静電気による印刷適性を評価した。

( 印刷方法・印刷条件 )

印刷時部屋の環境 : 温度 2 5 、湿度 5 0 %

塗工機 : グラビア印刷機

塗工速度 : 1 5 0 m / m i n

刷版 : ヘリオ 1 7 5 l i n e / i n c h

( 図柄 : 網点濃度 5 ~ 1 0 0 % の階調を有する階調版 )

乾燥温度 : 5 5

## 【 0 0 6 5 】

< 積層体 1 の製造 >

フィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物 ( 実施例 B 1 4 は除く )、フィルム用グラビア黄色インキ印刷組成物、フィルム用グラビア印刷白色インキ組成物の各々 1 0 0 質量部に対し、表 1 の配合にしたがって混合液で希釈し、実施例 B 1 4 については表 1 の配合にしたがってチオシアン酸ナトリウムを加え、混合液で希釈し粘度を離合社製ザーンカップ 3 号で 1 5 秒に調整した。各種フィルムの処理面にグラビア印刷機を利用してフィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物、フィルム用グラビア印刷黄色インキ組成物、又はフィル

10

20

30

40

50

ム用グラビア印刷白色インキ組成物を下記条件で印刷、乾燥して、ラミネート用印刷物を得た。印刷時に、ガイドロール取られの評価を行った。また、得られたラミネート印刷物を用いて、耐ブロッキング性、接着性、ボイル適性、レトルト適性の評価を行った。具体的な評価方法を以下に示す。

(印刷方法・印刷条件)

印刷時部屋の環境：温度25、湿度50%

塗工機：グラビア印刷機

塗工速度：150m/min

刷版：ヘリオ175line/inch

乾燥温度：55

10

【0066】

<積層体2の製造>

フィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物(実施例B14を除く)、フィルム用グラビア印刷黄色インキ組成物、フィルム用グラビア印刷白色インキ組成物の各々100質量部に対し、更に表1の配合にしたがって混合液で希釈し、実施例B14については表1の配合にしたがってチオシアン酸ナトリウムを加え、混合液で希釈し粘度を離合社製ザーンカップ3号で15秒に調整した。各種フィルムの処理面にグラビア印刷機を利用してフィルム用グラビア印刷墨色インキ組成物又はフィルム用グラビア印刷黄色インキ組成物を下記条件で印刷、乾燥させて、次いで、フィルム用グラビア印刷白色インキ組成物を下記条件で印刷、乾燥して、ラミネート用印刷物を得た後、重ね刷り適性を評価した。具体的な評価方法を以下に示す。

20

(印刷方法・印刷条件)

塗工機：グラビア印刷機

塗工速度：150m/min

刷版：墨色又は黄色を印刷する印刷版：ダイレクト175線ベタ版

白色を印刷する印刷版：ヘリオ175line/inch

(図柄：網点濃度5~100%の階調を有する階調版)

乾燥温度：55

【0067】

<フィルムについて>

PET(フィルム)：片面にコロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム、東洋紡社製、E-5101、厚さ12μm

OPP：コロナ放電処理した二軸延伸ポリプロピレンフィルム、東洋紡社製、P-2161、厚さ25μm

NY：ナイロンフィルム、東洋紡社製、N-1102、厚さ15μm

ファインバリア：片面にアルミナ蒸着処理を施したPETフィルム(商品名：ファインバリアーAT-R、麗光社製)

テックバリア：片面にシリカ蒸着処理を施したPETフィルム(商品名：テックバリアTXR、三菱ケミカル社製)

A-OP：片面にポリビニルアルコールを塗布した延伸ポリプロピレンフィルム(商品名：A-OPBH、三井化学東セロ社製)

40

エンブレム：片面にポリ塩化ビニリデンを塗布した延伸ナイロンフィルム(商品名：エンブレム-DC DCR、ユニチカ社製)

IB-PET(アルミ蒸着処理されたPETフィルム、商品名：IB-PET-PUB、大日本印刷社製)

ベセーラ：片面にアクリルポリマーを塗布したPETフィルム(商品名：ベセーラET140R、凸版印刷社製)

GL：片面にアルミナ蒸着処理を施したPETフィルム(商品名：GL-ARH、凸版印刷社製)

【0068】

50

(静電気による印刷適性：ヒゲ・ミスチング)

ヒゲ、ミスチングの発生状態を評価した。

- A：静電気障害の発生がまったくない
- B：静電気障害の発生が殆どない
- C：若干静電気障害の発生がある
- D：著しく静電気障害が発生する

【0069】

(接着性)

得られた各印刷物の印刷直後の印刷面を親指の腹部で2回こすった後にセロファンテープを貼り付けて、剥がしたときにインキ皮膜が被着体から剥がれる面積の比率から、接着性を評価した。

10

- A：全く剥がれない
- B：剥がれる面積が20%未満である
- C：剥がれる面積が20%以上である

【0070】

(耐ブロッキング性)

各試験インキを印刷後1日経過した各フィルム印刷物の印刷面と、各フィルム未処理面とを合わせ、 $15 \text{ kg/cm}^2$ の荷重をかけて40で12時間放置した後、各フィルムを剥がした時の様子から耐ブロッキング性を評価した。

- A：フィルムを剥がす際に全く抵抗が無く、また、印刷面からインキが剥離しないもの
- B：フィルムを剥がす際に抵抗はあるが、印刷面からインキが剥離しないもの
- C：フィルムを剥がす際に抵抗があり、印刷面からインキが剥離するもの

20

【0071】

(ガイドロール取られ)

滑り性については、ガイドロール取られにより評価した。

下記の方法から、印刷後、ガイドロールにインキが付着するかどうか(ガイドロール取られ)試験を行い、印刷適性を評価した。なお、一旦、ガイドロールに付着したインキが、印刷面に再転移して汚れが発生するため、「ガイドロール取られ」が発生する場合は、美粧印刷物を得るのに対して悪影響を及ぼす。

グラビア印刷機のガイドロールによる印刷物インキ塗膜の脱落の有無を目視により評価した。

30

- A：無いもの
- C：有るもの

【0072】

(耐レトルト性)

印刷後1日経過した各印刷物に、固形分で $2.0 \text{ g/m}^2$ となる量のウレタン系接着剤(タケラックA-616/タケネートA-65、三井化学社製)を塗布した後、ドライラミネート機で無延伸ポリプロピレンフィルム(RXC-3、厚さ $60 \mu\text{m}$ 、東セロ社製)を貼り合わせ、40で3日放置してドライラミネート物を得た。このドライラミネート物を製袋し、中に水90重量%、サラダ油10重量%の混合物を詰めて溶封後、PETフィルムの場合には135、PETフィルム以外のフィルムの場合には120の加圧熱水中に30分間浸漬した時のラミネートフィルムの浮きの有無から耐レトルト性を評価した。

40

- A：全くラミ浮きが見られないもの
- B：ピンホール状もしくは一部に細くて短いラミ浮きが見られるもの
- ：印刷に使用したフィルム自体にレトルト適性がないため、レトルト適性試験を行えず

【0073】

【表 1】

		実施例																	
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	
ポリウレタン樹脂 ワニス	1(アミン価3.4)	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	2(アミン価5.2)	-	30	30	30	30	30	-	-	6	-	30	30	30	30	30	30	30	
	3(アミン価6.4)	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	4(水添MDI、アミン価6.4)	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	5(ハイオマス、アミン価6.4)	-	-	-	-	-	-	-	-	24	-	-	-	-	-	-	-	-	
	6(アミン価0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	
顔料	カーボンブラック	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	PY14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	酸化チタン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体		3	3	3	3	3	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
塩化ビニル/アクリル系共重合体(固形分30%)		-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
静電気による 印刷不良を 防止する化合物	アルキルイミダゾリン (ホモゲノール-95(花王製))	0.1	0.06	0.3	0.5	1.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1	
	N,N-ジブチル-N-エチル -1-ブタンアミノウム・硫酸エチル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	
	トリエチルメチルアンモニウムクロリド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	
	テトラ(デシル)アンモニウムブロミド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	
	テトラ(ベンチル)アンモニウムクロリド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	
	ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	
	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレンブロックポリマー 塩化アルキルベンジル ジメチルアンモニウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
密着性向上剤	塩素化ポリプロピレン(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	重合ロジン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ダンマル樹脂(固形分50%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	
ブロッキング 防止剤	シリカ粒子	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ポリエチレンワックス	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	エチレンビスステアリン酸アミド	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
水	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
混合液1	50.9	50.9	50.70	50.50	49.5	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9	51	48.9		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
アルキルイミダゾリン (ホモゲノール-95(花王社))(外添)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	
インキの保存安定性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	A	
混合液2		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
<印刷評価>																			
ヒゲ・ミッシング	PETフィルム	A	A~B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	OPP	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	PET	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	NY	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	ファインバリア	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	テックバリア	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	A-OP	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	エンブレム	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	IB-PET	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	ベセーラ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	GL	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	
	耐ブロッキング性	OPP	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
NY		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
ファインバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
テックバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
A-OP		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
エンブレム		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
IB-PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
ベセーラ		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
GL		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
ガイドロール 取られ		各種フィルム	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		PET	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
耐レトリット性	NY	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	ファインバリア	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	テックバリア	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	A-OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	エンブレム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	IB-PET	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	ベセーラ	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	
	GL	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例		比較例						実施例			比較例				実施例
	B18	B19	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Y1	Y2	Y3	Y1	Y2	Y3	Y4	W1
ポリウレタン樹脂 ワニス	1(アミン価3.4)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2(アミン価5.2)		34	24	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	3(アミン価6.4)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4(水添MDI、アミン価6.4)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5(バイオマス、アミン価6.4)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6(アミン価0)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35
顔料	カーボンブラック		10	10	10	10	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-
	PY14		-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10	10	10
	酸化チタン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塩化ビニル/酢酸ビニル系共重合体		1.8	4.8	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
塩化ビニル/アクリル系共重合体(固形分30%)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
静電気による 印刷不良を 防止する化合物	アルキルイミダゾリン (ホモゲノールL-95(花王製))		0.1	0.1	0.03	3.0	-	-	-	-	0.1	0.06	0.3	-	-	0.1
	N,N-ジブチル-N-エチル -1-ブタンアミノウム・硫酸エチル		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	トリエチルメチルアンモニウムクロリド		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	テトラ(デシル)アンモニウムブロミド		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	テトラ(ベンチル)アンモニウムクロリド		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレンブロックポリマー		-	-	-	-	0.1	0.3	-	-	-	-	-	0.1	0.3	-
塩化アルキルベンジル ジメチルアンモニウム		-	-	-	-	-	-	0.1	0.3	-	-	-	-	-	0.1	
密着性向上剤	塩素化ポリプロピレン(固形分20%)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	重合ロジン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ダンマル樹脂(固形分50%)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ブロッキング 防止剤	シリカ粒子		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ポリエチレンワックス		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	エチレンビスステアリン酸アミド		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	水		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
混合液1		48.1	55.1	51	48	50.9	50.7	50.9	50.7	50.9	50.9	50.7	50.9	50.7	50.9	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
アルキルイミダゾリン (ホモゲノールL-95(花王社))(外添)																
インキの保存安定性		A	A	A	B	A	B	A	B	A	A	A	A	B	A	
混合液2		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
<印刷評価>																
ヒゲ・ミスチング		PETフィルム	A	A	C	A	C	B	C	B	A	A	A	C	B	C
接着性	OPP		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	NY		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ファインバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	テックバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A-OP		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	エンブレム		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	IB-PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ベセーラ		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	GL		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐ブロッキング性	OPP		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	NY		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ファインバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	テックバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A-OP		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	エンブレム		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	IB-PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ガイドロール 取られ	各種フィルム		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	NY		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	ファインバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	テックバリア		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	A-OP		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	エンブレム		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	IB-PET		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐レトルト性	ベセーラ		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	GL		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

10

20

30

40

【0074】

上記各実施例によれば、本発明のフィルム用グラビア印刷インキ組成物は、保存安定性、各種フィルムに対する接着性、耐ブロッキング性、及び耐レトルト性に優れ、同時にヒゲ・ミスチングの発生が低減され、ガイドロール取られがないという特性をバランス良く有する。

これに対して、アルキルイミダゾリン及び一般式(1)で表される化合物のいずれも含有しないか、極めて少量含有するに留まる比較例B1、B3~6、比較例Y1~4によれば、インキの保存安定性が悪化するか、PETフィルムに対するヒゲ・ミスチングが発生するかの少なくともいずれか一方の結果となる。

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平5 - 320554 (JP, A)  
特開2016 - 150944 (JP, A)  
中国特許出願公開第111303691 (CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09D 11/02 - 11/14  
B41M 1/30