

(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2005-290085

(P2005-290085A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.⁷
C09D 11/10F I
C09D 11/10テーマコード (参考)
4 J O 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-103953 (P2004-103953)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)	(72) 発明者	柳沼 昌希 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	松下 達也 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	山崎 裕 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	杉浦 伸弥 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】 表刷り用グラビア印刷インキ組成物および印刷物

(57) 【要約】

【目的】

インキの長期保存が可能であり、印刷品質に優れ、光沢があり、長期高温・多湿下での保存においてフィルム中に含まれる酸化防止剤の変色の低減、テーブルクロスなどに用いられている軟質塩化ビニルシートと印刷物が接着しないための耐塩ビブロッキング性が良好で、食用油に対する耐油性および食品製造並びに包装機器に離型、防錆、滑走、付着防止の目的で使用する無菌食用及び機器用油に対する耐油性、さらに環境衛生にも優れた表刷り用グラビア印刷インキ組成物を提供する。

【構成】

分子中に少なくとも1個のケトン基がヒドロキシ基に水素添加された数平均分子量500～1500であるケトン-アルデヒド樹脂(A)と数平均分子量500～4000であるポリオール(B)と有機ジイソシアネート(C)と鎖伸長剤(D)を反応させて得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする表刷り用グラビア印刷インキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子中に少なくとも 1 個のケトン基がヒドロキシ基に水素添加された数平均分子量 500 ~ 1500 であるケトン - アルデヒド樹脂 (A) と数平均分子量 500 ~ 4000 であるポリオール (B) と有機ジイソシアネート (C) と鎖伸長剤 (D) を反応させて得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする表刷り用グラビア印刷インキ組成物。

【請求項 2】

上記 (A) / (B) 成分の重量比が 5 ~ 40 / 95 ~ 60 であることを特徴とする請求項 1 の表刷り用グラビア印刷インキ組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の印刷インキ組成物をプラスチックフィルムに印刷してなる印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表刷り用グラビア印刷インキ組成物に関し、より詳しくは、インキの長期保存が可能であり、印刷品質に優れ、光沢があり、長期高温・多湿下での保存においてフィルム中に含まれる酸化防止剤の変色の低減、テーブルクロスなどに用いられている軟質塩化ビニルシートと印刷物が接着しないための耐塩ビブロッキング性が良好で、食用油に対する耐油性および食品製造並びに包装機器に離型、防錆、滑走、付着防止の目的で使用する無菌食用及び機器用油に対する耐油性、さらに環境衛生にも優れた表刷り用グラビア印刷インキ組成物および印刷物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、商品の包装物には装飾や表面保護のために印刷が施されているのが一般的である。また、印刷物の意匠性、美粧性、高級感などの印刷品質のでき如何によって、消費者の購入意欲をも左右している。

【0003】

一方、食品メーカーやコンバーターなどからは包装物の多様化、包装技術の高度化に伴い、印刷インキに対して高度の品質、性能が要求されるようになってきている。

【0004】

さらに、プラスチックフィルムへの表刷り印刷の分野において、包装物の外面に印刷される表刷り印刷インキの性能としては、印刷の品質はもちろんのこと、フィルム基材に対する接着性、印刷して巻き取られた時にインキがフィルム基材の裏面に接着しないための耐ブロッキング性、印刷物同士が接着しないための耐ブロッキング性、テーブルクロスなどに用いられている軟質塩化ビニルシートと印刷物が接着しないための耐塩ビブロッキング性、印刷面が傷つかないための耐摩擦性、油脂に対する耐油性、製袋時の耐熱性などといった各種耐性が要求されている。

【0005】

さらに、最近では、環境問題に取り組むメーカーが多くなり、環境衛生に優れた材料を用いて製品を構成する動きがある。例えば、印刷インキでは使用する有機溶剤において、トルエンを選択しないような研究がなされている。

【0006】

そこで、これらの要求性能を満足するように研究を重ねてきた結果、特開平 9 - 296143 号公報などで開示されているトルエンを含有しないポリアミド樹脂とセルロース誘導体をバインダーとするインキが用いられてきたが、ポリアミド樹脂を主なバインダーするインキは高速での印刷には適さず、印刷機の反転ロールにインキが転移し、印刷物の外観を損ねてしまう問題があった。

【0007】

一方、トルエンを含有せずに高速での印刷に適したインキとして、ポリウレタン樹脂と

10

20

30

40

50

ニトロセルロースをバインダーとするインキが用いられてきた。例えば、特開 2 0 0 2 - 2 9 4 1 2 8 などが開示されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、ポリウレタン樹脂とニトロセルロースをバインダーとするインキは、フェノール系酸化防止剤を含有するフィルムを用いた際、火薬学会誌・Vol. 6 3 , No. 3 , 2002で報告されているように長期間高温・多湿の状況に置かれるとニトロセルロースの分解が促進されNOxが発生する。発生したNOxはフェノール系酸化防止剤と反応し、フェノール系酸化防止剤がキノン構造をとりフィルムの変色を引き起こすという問題はよく知られている。

【 0 0 0 9 】

そこで、現在の表刷りグラビアインキには、インキの長期保存が可能であり、印刷品質に優れ、光沢があり、さらに長期高温・多湿下での保存においてフィルム中に含まれる酸化防止剤の変色を低減させ、テーブルクロスなどに用いられている軟質塩化ビニルシートと印刷物が接着しないための耐塩ビブロッキング性、食用油に対する耐油性、食品製造並びに包装機器に離型、防錆、滑走、付着防止の目的で使用する無菌食用及び機器用油（例えば日本フイリン株式会社製ニューハynes W）に対する耐油性をすべて満たす表刷りグラビアインキがなく、開発が急がれている。

【特許文献 1】特開平 9 - 2 9 6 1 4 3 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 1 - 3 7 8 5 1 号公報

【特許文献 3】特願平 7 - 1 8 3 0 3 9 号

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 9 4 1 2 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明は、芳香族炭化水素系溶剤を含有しない溶剤組成であり、インキの長期保存が可能であり、印刷品質に優れ、光沢があり、さらに長期高温・多湿下での保存においてフィルム中に含まれる酸化防止剤の変色を低減させ、テーブルクロスなどに用いられている軟質塩化ビニルシートと印刷物が接着しないための耐塩ビブロッキング性、食用油に対する耐油性、食品製造並びに包装機器に離型、防錆、滑走、付着防止の目的で使用する無菌食用及び機器用油に対する耐油性が良好な表刷り用グラビア印刷インキ組成物および印刷物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、分子中に少なくとも 1 個のケトン基がヒドロキシ基に水素添加された数平均分子量 5 0 0 ~ 1 5 0 0 であるケトン - アルデヒド樹脂 (A) と数平均分子量 5 0 0 ~ 4 0 0 0 であるポリオール (B) と有機ジイソシアネート (C) と鎖伸長剤 (D) を反応させて得られるポリウレタン樹脂からなることを特徴とする表刷り用グラビア印刷インキ組成物に関する。

また、本発明は上記 (A) / (B) 成分の重量比が 5 ~ 4 0 / 9 5 ~ 6 0 であることを特徴とする表刷り用グラビア印刷インキ組成物に関する。

加えて、本発明は、印刷インキ組成物をプラスチックフィルムに印刷してなる印刷物に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明の印刷インキ組成物は、長期高温・多湿下での保存においてフィルム中に含まれる酸化防止剤の変色の低減とテーブルクロスなどに用いられている軟質塩化ビニルシートと印刷物が接着しないための耐塩ビブロッキング性が良好で、さらに環境衛生にも優れた表刷り用グラビア印刷インキ組成物および印刷物を提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

本発明では、まずバインダー樹脂として、水素添加されたケトン - アルデヒド樹脂とポリオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂を含有する事の特徴とする。

【 0 0 1 4 】

まず本発明で、水素添加されたケトン - アルデヒド樹脂とポリオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤を反応させてポリウレタン樹脂を合成する方法は、従来からの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、水素添加されたケトン - アルデヒド樹脂とポリオール化合物の混合物と、有機ジイソシアネート化合物をイソシアネート基が過剰となる割合で反応させ、ポリオールの末端にイソシアネート基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あげられる。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。

10

【 0 0 1 5 】

本発明において、利用可能なケトン - アルデヒド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。ケトン - アルデヒド樹脂の成分であるケトン類は芳香族および脂肪族および脂環式ケトンから選ばれる。例えばアセトフェノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。またケトン - アルデヒド樹脂の成分であるアルデヒド類は芳香族および脂肪族アルデヒドから選ばれる。例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ドデカナルおよびベンズアルデヒドなどが挙げられる。ケトン - アルデヒド樹脂はケトン類とアルデヒド類を縮合反応させることにより得られる。例えばアセトフェノンとホルムアルデヒドを縮合反応させてえられるアセトフェノン - ホルムアルデヒド樹脂が得られる。縮合反応は水酸化ナトリウムなどのアルカリ触媒の存在下で、通常 60 ~ 90 で 10 分 ~ 3 時間行われる。またケトン - アルデヒド樹脂は市販されており、例えば、DEGUS SA 社の SYNTHETIC RESIN AP が挙げられる。

20

【 0 0 1 6 】

水素添加されたケトン - アルデヒド樹脂はケトン基がヒドロキシル基に変換された構造を有する樹脂である。ケトン - アルデヒド樹脂を水素添加する方法は特に制限されるものではない。ケトン - アルデヒド樹脂の炭素 - 酸素不飽和結合への水素添加方法は、水素化アルミニウムリチウム還元、メーヤワイン - ポンドルフ還元、接触還元など一般的な方法が挙げられる。また水素添加されたケトン - アルデヒド樹脂は市販されており、例えば、DEGUS SA 社の SYNTHETIC RESIN SK が挙げられる。

30

【 0 0 1 7 】

ここで、水素添加されたケトン - アルデヒド樹脂の数平均分子量は得られるウレタン化合物の溶解性、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 ~ 1500 が好ましく、さらには 700 ~ 900 が好ましい。分子量が 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 1500 を超えると乾燥性および耐ブロッキング性が低下する。

【 0 0 1 8 】

本発明において、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類；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、ペンタジオール、メチルペンタジオール、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

40

50

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が挙げることができる。これらのポリオールは、単独で用いても、2種以上併用しても良い。

【0019】

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。

10

【0020】

ここで、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500～4000が好ましい。分子量が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、また分子量が4000を超えると乾燥性および耐ブロッキング性が低下する。

【0021】

本発明において、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-テトラメチルキシリレンジイソシアネート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。

20

30

【0022】

次に、水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂とポリオールと有機ジイソシアネートを反応させてポリウレタン樹脂を合成する製造方法は特に限定されるものではない。たとえば、水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂とポリオール化合物の混合物の水酸基の等量合計と、有機ジイソシアネート化合物のイソシアネート基の等量数が、イソシアネート基/水酸基=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。

40

【0023】

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

50

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。

【0024】

本発明において、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。

10

【0025】

次に、利用可能な反応停止剤としては、 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、オクタン酸アミド、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。

20

【0026】

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。

【0027】

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、印刷物に臭気が残しやすい。

30

【0028】

上記水素添加されたケトン・アルデヒド樹脂とポリオールと有機ジイソシアネートと鎖伸長剤を反応させてポリウレタン樹脂を合成する製造法において使用される溶剤としては、ノントルエン系グラビア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、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、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；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の単独または2種以上の混合物を用いることができる。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。

40

【0029】

なお、分子中に少なくとも1個のケトン基がヒドロキシ基に水素添加された数平均分子量500~1500であるケトン・アルデヒド樹脂(A)、数平均分子量500~400

50

0であるポリオール(B)、有機ジイソシアネート(C)、鎖伸長剤(D)の混合比は、水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(A)とポリオール(B)の重量比が重要であり、(A)/(B)成分の重量比が5~40/95~60であることが好ましい。更に好ましくは10~30/90~70の範囲である。水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(A)の重量比率が5%未満であると特に耐油性が不十分となり、40%より多いと特に塩ビブロッキング性が不十分となる。さらに、インキ組成物中における樹脂の含有量は、5~30重量%が好適である。

【0030】

このようにして得られるポリウレタン樹脂の数平均分子量は10,000~130,000の範囲内とする事が好ましい。ポリウレタン樹脂の数平均分子量が10,000未満の場合だと特に耐塩ビブロッキング性、耐油性が低くなり、130,000を超えるとインキ組成物の粘度が高くなり、印刷皮膜の光沢が低くなる傾向がある。

10

【0031】

詳しいメカニズムは不明であるが、水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂を有機ジイソシアネートでウレタン化した樹脂とポリウレタン樹脂を単に混合したものに比べ、本発明のウレタン樹脂からなるインキ組成物は、インキの長期保存安定性が向上する。これは混合したインキと比較して低温での相溶性が良好となる事からインキの長期保存が可能となるものと推察される。

【0032】

次に本発明の着色剤としては、一般のインキ、塗料、および記録剤などに使用されている有機、無機顔料や染料を挙げることができる。有機顔料としてはアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、ジクトピロロピロール系、イソインドリン系などの顔料が挙げられる。藍インキには銅フタロシアニン、透明黄インキにはコスト・耐光性の点からC.I. Pigment NO yellow83を用いることが好ましい。

20

無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、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、ベンガラ、アルミニウム、カオリンクレー、タルク、マイカ(雲母)などが挙げられる。また、ガラスフレークまたは塊状フレークを母材とした上に金属、もしくは金属酸化物をコートした光輝性顔料(メタシャイン:日本板硝子株式会社)を使用できる。白インキには酸化チタン、墨インキにはカーボンブラック、金、銀インキにはアルミニウム、パールインキにはマイカ(雲母)を使用することがコストや着色力の点から好ましい。

30

アルミニウムは粉末またはペースト状であるが、取り扱い性および安全性の面からペースト状で使用するのが好ましくリーフィングまたはノンリーフィングを使用するかは輝度感および濃度の点から適宜選択される。

着色剤はインキの濃度・着色力を確保するのに十分な量、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、着色剤は単独で、または2種類以上を併用して用いることが出来る。

【0033】

さらに本発明では、インキとして必要とされる機能を有する目的のためや、印刷品質や各種耐性を向上させるために、必要に応じて各種併用樹脂、有機溶剤、架橋剤、ワックス、顔料分散剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、可塑剤を添加することができる。

40

【0034】

ここで、有機溶剤としては、主に、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、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有機溶剤、および、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有機溶

50

剤が挙げられる。これらの有機溶剤は乾燥性などを考慮し適宜混合して使用され、含有量としては、インキ組成物中に20重量%以上が適量である。

【0035】

次に、併用樹脂としては、アクリル系樹脂、ロジン系樹脂、ダイマー酸系樹脂、マレイン酸系樹脂、石油系樹脂、テルペン系樹脂、ケトン系樹脂、ダンマー系樹脂、コーパル系樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの併用樹脂は相溶性を考慮して適宜使用すると、印刷品質や各種耐性の向上が期待できる。

【0036】

また、架橋剤としてはアルキルチタネート系、イソシアネート系が挙げられる。これらはインキ組成物の安定性を考慮して適宜使用すると、特に耐熱性、耐油性や耐摩擦性の向上が期待できる。

【0037】

本発明のインキ組成物は、樹脂、着色剤などを有機溶剤中に溶解および/または分散する事により製造することができる。具体的には顔料を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。顔料分散体における顔料の粒度分布は、分散機の粉碎メディアのサイズ、粉碎メディアの充填率、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、ビーズミル、アトライター、サンドミルなどを用いることができる。

【0038】

以上の材料と製造方法から得られたインキ組成物は、各種希釈溶剤で希釈しグラビア印刷方式で、各種プラスチックフィルム等の被着体に印刷することができる。具体的に、利用可能な希釈溶剤はアルコール系、ケトン系、エステル系、脂肪族炭化水素系、脂環族炭化水素系有機溶剤が挙げられ、これらを混合溶剤として使用する。また、印刷可能なプラスチックフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの延伸および無延伸ポリオレフィン、ポリエステル、ナイロン、セロファン、ビニロンなどを挙げることができる。また、各種物性の向上を目的として、インキ組成物を希釈した後、硬化剤を添加し2液型として使用することもできる。

【0039】

さらに、グラビア印刷機によって印刷され得られた印刷物は、スリットおよび製袋されて、食品など商品の包装に使用される。

【0040】

[実施例]

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら各例に限定されるものではない。なお、各例中の「部」および「%」は「重量部」および「重量%」を表す。

【0041】

<ウレタン樹脂の合成>

(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四ツ口フラスコに水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(DEGUS社製SYNTHETIC RESIN SK 数平均分子量800水酸基価325mg KOH/g)18.3部、平均分子量1000のポリプロピレングリコール206.8部、イソホロンジイソシアネート93.8部および酢酸エチル237.2部を仕込み、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を得た。次いでイソホロンジアミン25.1部、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン1.6部、ジ-n-ブチルアミン4.4部、酢酸エチル242.8部、イソプロピルアルコール170部

を混合した物に、得られた末端イソシアネートプレポリマー全量を室温で徐々に添加し、

10

20

30

40

50

次に50 で1時間反応させ固形分35%、25 における粘度500 mPaS、数平均分子量80,000のポリウレタン樹脂1)ワニスを得た。

(合成例2)

水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(DEGUS SA社製SYNTHETHI CRESIEN SK)41.2部、平均分子量1000のポリプロピレングリコール172.6部、イソホロンジイソシアネート102.3部および酢酸エチル237.2部を反応させ、末端イソシアネートプレポリマーを得た。次いでイソホロンジアミン27.4部、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン1.8部、ジ-n-ブチルアミン4.8部、酢酸エチル242.8部、イソプロピルアルコール170.0部の混合溶液と反応させ固形分35%、25 における粘度500 mPaS、数平均分子量90,000のポリウレタン樹脂2)ワニスを得た。なお合成方法は合成例1と同様に行った。

10

(合成例3)

水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(DEGUS SA社製SYNTHETHI CRESIEN SK)26.4部、平均分子量2000のポリプロピレングリコール232.9部、イソホロンジイソシアネート68.1部および酢酸エチル237.2部を反応させ、末端イソシアネートプレポリマーを得た。次いでイソホロンジアミン18.2部、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン1.1部、ジ-n-ブチルアミン3.2部、酢酸エチル242.8部、イソプロピルアルコール170.0部の混合溶液と反応させ固形分35%、25 における粘度500 mPaS、数平均分子量80,000のポリウレタン樹脂3)ワニスを得た。なお合成方法は合成例1と同様に行った。

20

(比較合成例1)

水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(DEGUS SA社製SYNTHETHI CRESIEN SK)33.8部、平均分子量6000のポリプロピレングリコール253.5部、イソホロンジイソシアネート47.1部および酢酸エチル237.2部を反応させ、末端イソシアネートプレポリマーを得た。次いでイソホロンジアミン12.6部、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン0.8部、ジ-n-ブチルアミン2.2部、酢酸エチル242.8部、イソプロピルアルコール170.0部の混合溶液と反応させ固形分35%、25 における粘度500 mPaS、数平均分子量70,000のポリウレタン樹脂4)ワニスを得た。なお合成方法は合成例1と同様に行った。

(比較合成例2)

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四ツ口フラスコに、水素添加されたケトン-アルデヒド樹脂(DEGUS SA社製SYNTHETHI CRESIEN SK)351.5部、イソホロンジアミン48.5部および酢酸エチル600部を仕込み、窒素気流下に90 で6時間反応させ、固形分40%、25 における粘度400 mPa・s、数平均分子量5,000のウレタン樹脂5)ワニスを得た。

30

(比較合成例3)

数平均分子量1000のポリプロピレングリコール234.2部とイソホロンジイソシアネート86.9部および酢酸エチル237.2部を反応させ末端イソシアネートプレポリマーを得た。次いでイソホロンジアミン23.3部、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン1.5部、ジ-n-ブチルアミン4.1部、酢酸エチル242.8部、イソプロピルアルコール170.0部の混合溶液と反応させ、固形分35%、25 における粘度500 mPaS、数平均分子量80,000のポリウレタン樹脂6)ワニスを得た。

40

【0042】

<併用樹脂の合成および調整>

(比較合成例5)アクリル樹脂の合成

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四ツ口フラスコに、メチルアクリレート16部、メチルメタクリレート58部、アクリル酸8部、スチレン18部およびメチルエチルケトン200部を仕込み、窒素気流下で、攪拌しながら90 まで昇温して、アゾビスイソブチロニトリル2部を加えて2時間重合反応を行い、分離・精製したものの42部を、酢酸エチル40部とイソプロピルアルコール18部を添加し、固形分42%

50

、酸価 160、重量平均分子量 13、000 のアクリル樹脂ワニスを得た。

< マレイン酸樹脂の調整 >

(調整例 1)

マレイン酸樹脂 (マルキード 31 荒川化学 (株) 製) 60 部をメタノール 30 部に混合溶解させて、試験用マレイン酸樹脂ワニスを得た。

< 塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体の調整 >

(調整例 2)

塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 (ソルバイン TA5R 日信化学 (株) 製) 25 部を、酢酸エチル 75 部に混合溶解させて、試験用塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体ワニスを得た。

< ニトロセルロースの調整 >

(調整例 3)

ニトロセルロース (1/8H、旭化成 (株) 製) 30 部を、酢酸エチル 30 部とイソプロピルアルコール 40 部に混合溶解させて、試験用ニトロセルロースワニスを得た。

【0043】

次に、表 1 に示す材料をサンドミルで混練し、試験用インキ組成物を調製した。なお、必要に応じて併用樹脂として、前述のアクリル樹脂、マレイン酸樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、ニトロセルロース、および顔料としてコメット 300 (HUNTSMAN TIOXIDE 社製)、架橋剤としてテトライソプロポキシチタン (日本曹達 (株) 製)、離型剤としてパルメチン酸アミド (花王 (株) 製)、混合溶剤としてメチルシクロヘキサン : n - プロピルアセテート : 酢酸エチル : イソプロピルアルコール = 40 : 20 : 20 (重量比) を用いた。

【0044】

また、試験用印刷インキ組成物を希釈溶剤で希釈した後、印刷した。なお希釈溶剤としては n - プロピルアセテート : 酢酸エチル : イソプロピルアルコール = 35 : 50 : 15 (重量比) を用いた。

【0045】

更に、コロナ放電処理したポリプロピレンフィルム (F0H、二村化学 (株) 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、下記の方法で光沢、接着性、耐塩ビブロッキング性、耐熱性、耐油性、変色、印刷品質、インキ安定性の評価を行った。それぞれの試験印刷インキ組成物の評価結果を表 1 に示した。

10

20

30

【表 1】

	A(ケトンアルデヒド樹脂)／ B(ポリオール分子量)の重量比	実施例						比較例					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
インキ	ウレタン①	8.1/91.9(PPG-1000)	37			33							32
	ウレタン②	19.3/80.7(PPG-1000)		37									
	ウレタン③	10.1/89.9(PPG-2000)			37		33	33					
	ウレタン④	11.7/88.3(PPG-6000)						37					
	ウレタン⑤	100/0(ー)								6.5	5	5	
	ウレタン⑥	0/100(PPG-1000)							37	29	28	28	
	アクリル樹脂ワニス				3							3	
	マレイン酸樹脂ワニス					21					7		
	塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体ワニス						5.5						
	ニトロセルロースワニス												6
評価	顔料	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	架橋剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	離型剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	混合溶剤	34.5	34.5	34.5	35.5	36.4	33	34.5	34.5	36	31.5	35.5	33.5
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	希釈溶剤	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	光沢	B	B	B	A	A	A	B	C	C	B	B	A
	接着性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐塩ビブロッキング性	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A	C	C
	耐熱性	A	A	A	A	B	A	A	B	B	A	C	B
評価	耐油性①バター／②ニューハynesW	A/B	A/A	A/A	A/B	A/B	A/B	A/C	C/C	A/B	A/B	A/B	B/C
	変色	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C
	印刷の品質	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	B	A
	インキ安定性①40℃7日／②-5℃7日	A/A	A/A	A/A	B/B	B/B	A/B	A/A	A/A	C/C	C/C	B/B	A/A
	PPG: ポリプロピレングリコール												

【0046】

光沢：印刷物の光沢を光沢計（60° - 60°）にて測定した。

A：光沢値 60 以上

B：光沢値 40 以上 60 未満

C：光沢値 40 未満

【0047】

接着性：印刷面にセロハンテープを貼り付け、すばやく剥がした。テープを貼り付けた面積と、インキがフィルムから剥離した面積との比較から、インキのフィルムに対する接着性を評価した。

A：インキが全く剥離しなかったもの。

B：インキがフィルムから剥離した面積がテープ接着面積の 20～50% のもの。

C：インキがフィルムから剥離した面積がテープ接着面積の 50% を超えるもの。

【0048】

耐塩ビブロッキング性：印刷物と同じ大きさに切った軟質塩化ビニルシートと印刷面とを重ね合わせて、0.5 kg/cm² の荷重をかけ、50～80% RH の雰囲気中で 24 時間放置後、印刷面と塩化ビニルシートを引き剥がし、インキの剥離の程度から耐塩ビブロッキング性を評価した。

A：インキが全く剥離しなかったもの。

B：インキがフィルムから剥離した面積が 10～40% のもの。

C：インキがフィルムから剥離した面積が 40% を超えるもの。

【0049】

耐熱性：印刷物と同じ大きさに切ったアルミ箔と印刷面とを重ね合わせ、ヒートシール試験機を用いて 2 kg/cm² の圧力で 1 秒間アルミ箔を押圧し、インキがアルミ箔に転移する最低温度からインキ組成物の耐熱性を評価した。

- A : 最低温度が 1 7 0 以上のもの。
B : 最低温度が 1 4 0 以上、1 7 0 未満のもの。
C : 最低温度が 1 4 0 未満のもの。

【 0 0 5 0 】

耐油性1) : 印刷面に溶解したバターを全面に塗布し、3 0 下で2 4 時間静置した後、学振型耐摩擦試験機で擦り、印刷面が全体の2 0 % 以上取られたときの回数で評価した。

- A : 5 0 回以上
B : 1 0 回以上5 0 回未満
C : 1 0 回未満

【 0 0 5 1 】

耐油性2) : 印刷面にニューハynes W (日本フイリン社製) を全面に塗布し、3 0 下で1 時間静置した後、学振型耐摩擦試験機で5 回擦り、印刷面の取られ度合いを評価した。

- A : インキの取られが1 0 % 未満のもの。
B : インキの取られが1 0 ~ 4 0 % のもの。
C : インキの取られが4 0 % を超えるもの。

【 0 0 5 2 】

変色 : 印刷物と印刷をしていないフィルムを6 0 ~ 8 0 % RHで1週間保存し、色彩色差計を用いて1 0 枚重ねた印刷物の未印刷部分と印刷していないフィルムのb 値を測定しそのb 値の差 Δb で変色を評価した。

- A : Δb が0 . 5 以下
B : Δb が0 . 5 以上3 未満
C : Δb が3 以上

【 0 0 5 3 】

印刷品質 : ヘリオ彫刻製版1 7 5 線 / インチ、網点パーセントが1 0 0 % から3 % のシリンドーによって印刷した印刷物の品質を評価した。

- A : ハイライト部 (3 %) まで諧調再現性がある。
B : ハイライト部 (3 %) が諧調再現性がない。
C : ハイライト部 (3 %) と中間部 (5 0 %) 間で諧調再現性がない。

【 0 0 5 4 】

インキの安定性1) : インキを4 0 下に1 週間放置し、分離および沈殿の発生を評価した。

- A : 分離及び / または沈殿が発生していない。
B : 分離及び / または沈殿が発生した。
C : 激しく分離及び / または沈殿が発生した。及び / またはゲル化した。

【 0 0 5 5 】

インキの安定性2) : インキを- 5 下に1 週間放置し、分離および沈殿の発生を評価した。

- A : 分離及び / または沈殿が発生していない。
B : 分離及び / または沈殿が発生した。
C : 激しく分離及び / または沈殿が発生した。及び / またはゲル化した。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 垣本 賢一

東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 東洋インキ製造株式会社内

F ターム(参考) 4J039 AB08 AD04 AD08 AD10 AD14 AD18 AE02 AE04 BA04 BA12
BA16 BA21 BA23 BA25 BA30 BA31 BA32 BA35 BA37 BC02
BC07 BC16 BC22 BC39 BC60 BD02 BE01 BE12 BE19 EA29
EA33 EA42 EA44 GA03