

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7199635号

(P7199635)

(45)発行日 令和5年1月6日(2023.1.6)

(24)登録日 令和4年12月23日(2022.12.23)

(51)国際特許分類

F I

B 6 5 D 65/40 (2006.01)

B 6 5 D

65/40

D

B 3 2 B 27/20 (2006.01)

B 3 2 B

27/20

A

C 0 9 D 11/102 (2014.01)

C 0 9 D

11/102

C 0 9 D 175/04 (2006.01)

C 0 9 D

175/04

C 0 9 J 201/00 (2006.01)

C 0 9 J

201/00

請求項の数 9 (全23頁)

(21)出願番号 特願2021-148227(P2021-148227)

(22)出願日 令和3年9月13日(2021.9.13)

(62)分割の表示 特願2020-125193(P2020-125193

)の分割

原出願日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(65)公開番号 特開2022-22207(P2022-22207A)

(43)公開日 令和4年2月3日(2022.2.3)

審査請求日 令和4年9月2日(2022.9.2)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000222118

東洋インキ S C ホールディングス株式会
社

東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号

(73)特許権者 711004436

東洋インキ株式会社

東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号

(72)発明者 成廣 治憲

東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号 東洋
インキ株式会社内

(72)発明者 橋本 陽一

東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号 東洋
インキ株式会社内

審査官 杉田 剛謙

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光輝性印刷層を有する包装材、およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも基材、光輝性印刷層、接着剤層およびシーラントを順次有する包装材であって、前記光輝性印刷層は、光輝性顔料およびウレタン樹脂を含有し、かつ、イソシアネート系硬化剤で架橋されており、

前記イソシアネート系硬化剤の重量平均分子量が、800～8000であり、

前記光輝性顔料は、パール顔料を含み、前記パール顔料の平均粒子径は、2～200 μmである、包装材。

【請求項 2】

ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤との質量比は、99：1～60：40である、請求項 1 に記載の包装材。

【請求項 3】

イソシアネート系硬化剤の分子量分布 (Mw / Mn) が、1.5～5である、請求項 1 または 2 に記載の包装材。

【請求項 4】

ウレタン樹脂が、ポリエステル由来の構成単位を含有する、請求項 1～3 いずれかに記載の包装材。

【請求項 5】

ウレタン樹脂の分子量分布 (Mw / Mn) が、1.5～5である、請求項 1～4 いずれかに記載の包装材。

10

20

【請求項 6】

基材が、ポリエステル基材またはポリアミド基材である、請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の包装材。

【請求項 7】

光輝性顔料が、更に、鱗片アルミニウムを含む、請求項 1 ~ 6 いずれかに記載の包装材。

【請求項 8】

電子レンジ用またはボイル・レトルト用である、請求項 1 ~ 7 いずれかに記載の包装材。

【請求項 9】

少なくとも基材、光輝性印刷層、接着剤層およびシーラントを順次有する包装材の製造方法であって、

前記光輝性印刷層が、平均粒子径 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ のパール顔料を含む光輝性顔料、ウレタン樹脂および重量平均分子量 $800 \sim 8000$ であるイソシアネート系硬化剤を含む光輝性インキを、前記基材上にグラビア印刷またはフレキソ印刷により形成される工程を含む、包装材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、包装材に関する。特に電子レンジおよびレトルトに対応できる光輝顔料を含む光輝性印刷層を有する包装材に関する。

【背景技術】

【0002】

包装材は、被包装物の高級感や豪華さを演出して美観を生じさせるようにする観点から、金属調の装飾を施す場合がある。このような装飾手段としては、従来ではアルミニウムなどの金属を蒸着した基材を用いられる場合があったが、近年ではアルミニウムペーストその他の光輝性顔料を使用した印刷層により装飾を行うケースが増えてきた。

【0003】

また近年では包装材料の高機能化が進んでおり、耐レトルト性を有するものや、電子レンジ耐性を有するものが挙げられる。しかしながら、たとえ基材同士の間を上記光輝性顔料を使用した印刷層を有するラミネート包装材の場合であっても、ボイルやレトルトでのデラミネーション（浮き）や電子レンジにかけた際のスパークなどが起こることが指摘されていた。特に電子レンジ耐性においては、包装材の印刷層に金属を原料とした光輝性顔料の使用は困難であり、このような使用形態は避けられることが通常であった。

【0004】

そこで、上記のような問題点を回避すべく様々な取り組みが行われている。例えば、特許文献 1 にはアルミペーストを光輝性顔料とし、バインダー樹脂にウレタン樹脂を使用した光輝性印刷層用インキからなる印刷層を含む包装材が開示されており、電子レンジで火花等生じることがないとされている。更に、例えば引用文献 2 では、樹脂被覆アルミニウムペーストを用いて耐レトルト性、ラミネート強度を向上させる発明が記載されている。

【0005】

ただし、電子レンジまたは耐レトルト加熱を行うと、包装材を開封するときにうまく引裂けないなどの問題を生じる場合が少なくない。それは光輝印刷層の劣化等によるものと思われ、一方で、印刷層において光輝性顔料の含有量を少なくすれば易開封性を改良できると考えられるが、そうすると包装材の金属調の装飾性を満たすことが困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2020 - 33109 号公報
特開 2010 - 053193 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

意匠性および電子レンジおよびボイル・レトルトへの耐性を有し、加熱後であっても引裂きによる開封が容易である包装材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】

【 0 0 0 8 】

発明者らは鋭意検討を行った結果、本発明の包装材を用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、少なくとも基材、光輝性印刷層、接着剤層およびシーラントを順次有する包装材であって、

前記光輝性印刷層は、光輝性顔料およびウレタン樹脂を含有し、かつ、イソシアネート系硬化剤で架橋されており、前記イソシアネート系硬化剤の重量平均分子量が、800～8000であり、

前記光輝性顔料は、パール顔料を含み、前記パール顔料の平均粒子径は、2～200 μ mである、包装材に関する。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤との質量比は、99：1～60：40である、上記包装材に関する。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、イソシアネート系硬化剤の分子量分布（ M_w / M_n ）が、1.5～5である、上記包装材に関する。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、ウレタン樹脂が、ポリエステル由来の構成単位を含有する、上記包装材に関する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、ウレタン樹脂の分子量分布（ M_w / M_n ）が、1.5～5である、上記包装材に関する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、基材が、ポリエステル基材またはポリアミド基材である、上記包装材に関する。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、光輝性顔料が、更に、鱗片アルミニウムを含む、上記包装材に関する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、電子レンジ用またはボイル・レトルト用である、上記包装材に関する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、少なくとも基材、光輝性印刷層、接着剤層およびシーラントを順次有する包装材の製造方法であって、

前記光輝性印刷層が、平均粒子径2～200 μ mのパール顔料を含む光輝性顔料、ウレタン樹脂および重量平均分子量800～8000であるイソシアネート系硬化剤を含む光輝性インキを、前記基材上にグラビア印刷またはフレキソ印刷により形成される工程を含む、包装材の製造方法に関する。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、意匠性および電子レンジおよびボイル・レトルトへの耐性を有し、加熱後であっても引裂きによる開封が容易である包装材を提供することを可能とした。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に限定されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

以下、本発明の包装材について詳細に説明する。

本発明は、少なくとも基材、光輝性印刷層、接着剤層およびシーラントを順次有する包装材であって、前記印刷層は、光輝性顔料およびウレタン樹脂を含有し、かつ、イソシアネート硬化剤により架橋されており、前記イソシアネート系硬化剤の重量平均分子量が、800～8000である、包装材である。

光輝性印刷層は装飾的な美観を有していればよく、光輝性顔料およびウレタン樹脂を使用することで基材等への密着性が良好となり、重量平均分子量が800～8000であるイソシアネート系硬化剤により架橋されていることで包装材全体の耐性を持たせ、電子レンジ、ボイル/レトルトでの加熱後でも易引き裂き性を持たせるのである。

10

【 0 0 2 1 】

本明細書において、「光輝性印刷層」に対し、光輝性顔料を含まない印刷層を「インキ層」と称呼する。光輝性印刷層は、「光輝印刷層」「光輝層」と称呼する場合があるが同義である。

【 0 0 2 2 】

< 包装材 >

本発明の包装材は、少なくとも、基材、光輝性印刷層、接着剤層及びシーラントが、この順に外層側から積層されている構成を備えた包装材である。その積層構成は、具体的には、以下において外層側（左側）から順に以下のような積層構成を例示することができる。なお以下（１）から（４）の構成表示においては、「/」は各層の境界を意味する。

20

（１）基材／光輝性印刷層／接着剤層／シーラント

（２）基材／光輝性印刷層／接着剤層／中間基材層／接着剤層／シーラント

（３）基材／光輝性印刷層／インキ層／接着剤層／シーラント

（４）基材／光輝性印刷層／インキ層／接着剤層／中間基材層／接着剤層／シーラント

なお、光輝性印刷層を外側（基材側）から視認できるようにする層構成を任意に選択することができる。

【 0 0 2 3 】

< 光輝性印刷層 >

本発明の包装材は、基材とシーラントとの間に、光輝性印刷層を有する。光輝性印刷層は、基材の全面に有していてもよいし、基材の面積のうちの一部に有していてもよい。また、更にインキ層を有していてもよい。また、本発明の包装材の光輝性印刷層は、ウレタン樹脂及び光輝性顔料を含み、重量平均分子量が800～8000であるイソシアネート系硬化剤により架橋されている。

30

光輝性印刷層の厚みは、金属光沢性を十分に印象付けることができるようにする観点から、0.5～10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.8～7 μm 、さらに好ましくは1.0～5 μm である。

【 0 0 2 4 】

（光輝性インキ）

光輝性印刷層は、光輝性インキを印刷塗布することで形成することができる。光輝性インキは、上記した光輝性顔料のほかに、バインダー樹脂としてのウレタン樹脂およびイソシアネート系硬化剤を含有する。

40

【 0 0 2 5 】

（光輝性顔料）

光輝性顔料としては、パール顔料及び金属鱗片から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

【 0 0 2 6 】

（パール顔料）

パール顔料としては、例えば、白色パール顔料、干渉パール顔料、着色パール顔料等が好適に挙げられる。パール顔料は、包装材の電子レンジ耐性を良好にしやすい点で好適である。一般的に顔料による着色効果は顔料粒子による光の吸収および散乱の現象を利用し

50

たものである。これに対してパール顔料は、例えば顔料表面にある薄膜における光の多重反射や干渉現象を利用して天然真珠のような深みのある光沢、虹彩色または、メタリック感を付与する特殊な光学特性をもっている顔料である。

【0027】

白色パール顔料は、雲母、アルミニウム、ガラス等の鱗片状の母体を、二酸化チタン等の無色高屈折率材料からなる被覆層で覆ったものであり、かつ被覆層の厚みが $0.1 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 程度と比較的小さいものであり、光のほぼすべての波長を反射するため、白色、銀色あるいは玉虫色に見える。干渉パール顔料は、被覆層が二酸化チタン等の無色高屈折率材料であり、かつ被覆層の厚みが白色パール顔料よりも大きく、 $0.15 \mu\text{m}$ 超のものである。この厚みによって、反射光及び透過光が変化し、種々の干渉色を生じる。虹彩色パールと呼ばれる場合もある。

10

着色パール顔料は、有彩色であり、被覆層を酸化第二鉄等の有色高屈折率材料としたもの、白色パール顔料の周囲をさらに酸化第二鉄等の有色高屈折率材料もしくはその他の有色顔料で被覆したもの、又は、被覆層中に顔料やその他の着色剤を添加したもの等がある。

【0028】

パール顔料の平均粒子径は、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがなお好ましく、 $5 \sim 70 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。耐電子レンジ性および耐レトルト性を有しながら、光沢が良好となるためである。なお、当該平均粒子径は、レーザー光散乱法による測定値をいい、 $D50$ （累積質量 50% 粒子径）の値である。

【0029】

20

光輝性印刷層におけるパール顔料の含有量（すなわち、光輝性インキ固形分総量中のパール顔料の含有量）は、光輝性印刷層の総質量中（光輝性インキ固形分総量中）、 $15 \sim 55$ 質量％であることが好ましく、より好ましくは $20 \sim 50$ 質量％、さらに好ましくは $25 \sim 45$ 質量％である。

【0030】

（金属鱗片）

金属鱗片の材質としては、アルミニウム、金、銀、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロム、ステンレス等の金属や合金が好適に挙げられる。中でもアルミニウム鱗片であることが好ましい。

【0031】

30

金属鱗片はノンリーフィングタイプの金属鱗片が好ましい。ノンリーフィングタイプの金属鱗片は、光輝性印刷層の形成過程で金属鱗片が一様に分散するため、意匠性があり、包装材としてラミネート強度にも優れる。そのため電子レンジ、ボイル/レトルトにおいて加熱しても耐久性が向良好である。ノンリーフィングタイプの金属鱗片は、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸その他の不飽和脂肪酸が当該金属表面に吸着したものが好適である。

【0032】

金属鱗片は、金属鱗片の表面がアクリル樹脂コートされたものも好ましい。樹脂コートされた金属鱗片は、包装材としてラミネート強度に優れるため電子レンジ、ボイル/レトルトにおいて加熱しても耐久性が向良好である。樹脂コートされた金属鱗片は、例えば、特開 $2010-053193$ 号公報、特開 $2012-241039$ 号公報に記載の方法により製造できる。

40

【0033】

金属鱗片の平均粒子径は、平均粒子径が $3 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $4 \sim 25 \mu\text{m}$ であることがなお好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以上とすれば印刷物の外観品質が向上する。 $80 \mu\text{m}$ 以下とすればグラビアインキ塗膜の隠蔽力が向上し、電子レンジ、耐レトルトへの耐性も良好である。なお、金属粒子の平均粒子径は光散乱による粒度分布測定装置において測定される。本発明においては、光散乱法による粒子径を $D50$ 値（累積質量 50% 粒子径）の平均粒子径とした。

50

【 0 0 3 4 】

光輝性印刷層中の金属鱗片の含有量（すなわち、光輝性インキ固形分総量中の金属鱗片の含有量）は、光輝性印刷層の総質量中（光輝性インキ固形分総量中）、15～55質量％であることが好ましく、より好ましくは20～50質量％、さらに好ましくは25～45質量％である。

【 0 0 3 5 】

パール顔料及び金属鱗片等の光輝性顔料のアスペクト比（平均長さ／平均厚み）は20以上であることが好ましく、30以上であることがより好ましい。また、光輝性顔料のアスペクト比は400以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましく、100以下であることがさらに好ましい。電子レンジ加熱後およびレトルト後の易引き裂き性が良好となるためである。

10

【 0 0 3 6 】

（着色剤）

本発明の光輝性印刷層においては、着色剤を含有していてもよい。着色剤は染料、顔料その他の着色剤が挙げられる。中でも顔料を含むことが好ましく、当該顔料は、有機顔料、無機顔料のいずれでも使用は可能である。無機顔料としては、黄鉛、チタン黄、弁柄、カドミウム赤、群青、コバルトブルー等が挙げられ、有機顔料としては、溶性アゾ系、不溶性アゾ系、アゾ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラキノン系、アンサンスロン系、ジアンスラキノニル系、アンスラピリミジン系、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、フラバンスロン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリン系、インダンスロン系などの顔料が挙げられる。また、カラーインデックスにおけるC．I．ピグメントナンバーで示される顔料を任意に使用可能である。

20

【 0 0 3 7 】

光輝性印刷層が金色となるために、黄色有機顔料を同時に使用することが一般的である。前記黄色有機顔料としては、例えば、C．I．ピグメントイエロー1～219の黄色顔料のうち、有機化合物または有機金属錯体である黄色顔料が好ましく、例えば、C．I．ピグメントイエロー1、C．I．ピグメントイエロー3、C．I．ピグメントイエロー12、C．I．ピグメントイエロー13、C．I．ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー17、C．I．ピグメントイエロー24、C．I．ピグメントイエロー42、C．I．ピグメントイエロー55、C．I．ピグメントイエロー62、C．I．ピグメントイエロー65、C．I．ピグメントイエロー74、C．I．ピグメントイエロー83、C．I．ピグメントイエロー86、C．I．ピグメントイエロー93、C．I．ピグメントイエロー94、C．I．ピグメントイエロー95、C．I．ピグメントイエロー109、C．I．ピグメントイエロー110、C．I．ピグメントイエロー117、C．I．ピグメントイエロー120、ピグメントイエロー125、C．I．ピグメントイエロー128、C．I．ピグメントイエロー129、C．I．ピグメントイエロー137、C．I．ピグメント、イエロー138、C．I．ピグメントイエロー139、C．I．ピグメントイエロー147、C．I．ピグメントイエロー148、C．I．ピグメントイエロー150、C．I．ピグメントイエロー151、C．I．ピグメントイエロー153、C．I．ピグメントイエロー154、C．I．ピグメントイエロー155、C．I．ピグメントイエロー166、C．I．ピグメントイエロー168、C．I．ピグメントイエロー174、C．I．ピグメントイエロー180、C．I．ピグメントイエロー185およびC．I．ピグメントイエロー213等が好適に挙げられる。C．I．ピグメントイエロー83などの使用が好ましい。

30

40

【 0 0 3 8 】

着色剤の含有量は、光輝性顔料100質量部に対して、10～70質量部であることが好ましく、20～60質量部であることがより好ましく、30～50質量部であることがさらに好ましい。

【 0 0 3 9 】

50

(ウレタン樹脂)

本発明で用いられるウレタン樹脂は、以下に限定されないが、例えば、ポリイソシアネートと、ポリオールを反応させて得られたウレタンプレポリマーに、さらにポリアミン（鎖伸長剤）と必要に応じて反応停止剤を反応させて得られるウレタン樹脂などが挙げられる。当該ウレタン樹脂は、ウレタン結合を有する樹脂であればよく、ウレタン結合のほかにはウレア結合などを有していても上記ウレタン樹脂の概念に当たる。ウレタン樹脂としては、ポリエステル由来の構成単位を有することが好ましい。ポリエステル由来の構成単位を得るためには、例えば、上記ポリオールとしてポリエステルポリオールを使用した場合に達成される。

【0040】

(ポリイソシアネート)

ポリイソシアネートとしてはジイソシアネートを含むことが好ましい。当該ジイソシアネートとしては、例えば、テトラ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、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；

シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、水素添加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（イソシアナトメチル）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、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などの脂環族ジイソシアネート；

, , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネート、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、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチ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、m - キシリレンジイソシアネート、p - キシリレンジイソシアネート、o - キシリレンジイソシアネートおよび2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。これらの中でも、反応の制御が簡単で、得られるウレタン樹脂の性能のバランスが良好である観点から、脂環族または芳香脂環族ジイソシアネートが好ましく、特に、イソホロンジイソシアネート、, , ' , ' - テトラメチルキシリレンジイソシアネートが好ましい。ジイソシアネートは、少なくとも1種を用いればよく、2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0041】

(ポリオール)

ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールのほか、ポリオレフィンポリオールなども使用可能である。ウレタン樹脂はポリエステルポリオール由来の構成単位を有することが好ましい。この場合、ウレタン樹脂総質量中、50質量%以上（主成分）であることが好ましい。

【0042】

本発明で用いるポリオールとして数平均分子量は500～10,000であることが好ましい。ここでポリオールに用いる数平均分子量は水酸基価から算出されるものであり、水酸基価は、樹脂中の水酸基をエステル化またはアセチル化し、残存する酸をアルカリで逆滴定して算出した樹脂1g中の水酸基量を、水酸化カリウムのmg数に換算した値で、JIS K 0070に従って行った値である。ポリオールの数平均分子量が10,000以下であると、プラスチックフィルムに対する耐ブロッキング性に優れる。また、ポリオールの数平均分子量が500以上であると、ウレタン樹脂被膜の柔軟性に優れプラスチックフィルムへの密着性に優れる。以上の理由より、より好ましくは数平均分子量が1,000～5,000である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

ポリオールとしてはジオールであることが好ましい。なお、ジオールとは 1 分子中に水酸基を 2 個有する化合物をいう。上記ジオールとしては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネート、ポリブタジエングリコールなどのポリオールが挙げられる。ジオールは、少なくとも 1 種を用いればよく、2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 4 4 】

(ポリエステルポリオール)

ポリエステルポリオールとしては、ポリエステルジオールであることが好ましく、当該ポリエステルジオールとしては、ジオールとジカルボン酸の縮合物であるポリエステルジ

10

オールであることが好ましい。
当該ポリエステルジオールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタジオール、1, 9 - ノナンジオール、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、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3, 3, 5 - トリメチルペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール、1, 2 - アルカンジオール、1, 3 - アルカンジオール、1 - モノグリセライド、2 - モノグリセライド、1 - モノグリセリンエーテル、2 - モノグリセリンエーテル、ダイマージオール、水添ダイマージオール等が好適に挙げられる。ポリエステルポリオールは単独で、または 2 種以上を混合して用いることができる。分岐ジオールを含むジオールとジカルボン酸との縮合物であるポリエステルジオールであることが好ましい。また、環状エステル(ラクトンなど)を開環反応させて得られるポリエステルジオールであつてもよい。

20

当該ジカルボン酸としては、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、グルタル酸、1, 4 - シクロヘキシルジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等が好適に挙げられ、中でもアジピン酸、コハク酸、セバシン酸などが好ましい。

さらにポリエステルポリオールの原料としてヒドロキシル基を 3 個以上有するポリオール、カルボキシル基を 3 個以上有する多価カルボン酸を併用することもできる。

30

【 0 0 4 5 】

これらの中でも好ましい具体例として、アジピン酸、コハク酸、セバシン酸その他の二塩基酸と分岐構造を有するジオールからなるポリエステル由来の構造単位を含むものが好ましい。プラスチック基材との密着性やインキ組成物の溶解性を向上させることができるためである。なお、分岐構造を有するジオールとは、アルキレングリコールの少なくとも 1 の水素がアルキル基で置換された構造を有するジオールであることが好ましく、分岐構造を有するジオールとしては例えば、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルジオール、1, 4 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 5 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオールなどが好適に挙げられる。中でも好ましいのは 1, 2 - プロパンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオールから選ばれる少なくとも 1 種であり、1, 2 - プロパンジオールおよび / または 3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオールを含むポリエステルポリオールの使用がなお好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

(ポリエーテルポリオール)

50

ポリエーテルポリオールとしては酸化メチレン、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が好適に挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。より具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールおよびこれらのいずれかからなる共重合体を含むことが好ましく、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールを含むことがなお好ましい。

【0047】

(ポリアミン)

鎖伸長剤は、ポリアミンであることが好ましい。当該ポリアミンとしては、以下に限定されないが、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、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、さらに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などのジアミンが好適に挙げられる。これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

10

なお、鎖延長にはアミノ酸も使用することができる。アミノ酸とは、アミノ基と酸性官能基の両方を一分子中に有する化合物をいい、グルタミン、アスパラギン、リジン、ジアミノプロピオン酸、オルニチン、ジアミノ安息香酸、ジアミノベンゼンスルホン酸等が好適に挙げられる。なお、ウレタン樹脂の合成過程において当該酸性基はイソシアネート基と未反応である確率が高いためウレタン樹脂において当該酸価を保持させることができるものである。

【0048】

20

反応停止剤は、ウレタン化工程のみで生成できるウレタン樹脂の場合、モノアルコールまたはモノアミンの使用が好ましく、ウレタン化工程に加えてウレア化反応工程を行って生成するウレタン樹脂の場合はモノアミンを使用することが好ましい。

当該モノアルコールとしては置換もしくは未置換のアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、などが好適に挙げられる。当該モノアミンとしては置換もしくは未置換のモノアミンが好ましく、n-ブチルアミン、n-ジブチルアミン、オクチルアミン、ジエチルアミン、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などが好適に挙げられる。また、前記反応停止剤としては、前記鎖伸長剤として挙げた化合物も利用でき、少なくとも1種を用いればよく、2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0049】

ポリイソシアネートとポリオールを反応させて得られる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの製造において、ポリイソシアネートのNCOとポリオールのOHのモル当量比(ポリイソシアネートのNCOのモル当量/ポリオール化合物のOHのモル当量)は、1.3~3で反応させることが好ましく、1.5~2で反応させることがより好ましい。

【0050】

ウレタン樹脂は、水酸基価および/またはアミン価などの活性水素基を有することが好ましい。後述の硬化剤との反応サイトを得るためである。水酸基価は、0.5~30mg KOH/gであることが好ましく、1~20mg KOH/gであることがより好ましく、2~15mg KOH/gであることが更に好ましい。アミン価を有する場合は、0.1~15mg KOH/gであることが好ましく、1~12mg KOH/gであることがなお好ましい。一方で、ウレタン樹脂の酸価は5mg KOH/g以下であることが好ましく、3mg KOH/g以下であることがなお好ましい。酸価は以下に説明のイソシアネート系硬化剤とは難反応性であるためである。

40

【0051】

ウレタン樹脂の重量平均分子量は、5,000~100,000であることが好ましく、5,000~80,000であることがなお好ましく、10,000~60,000であることが更に好ましい。後述の硬化剤との架橋により光輝印刷層を強固な皮膜とし、電

50

子レンジ、レトルトでの加熱に耐えうるためである。

なお、本発明の重量平均分子量と、後述する分子量分布 (M_w / M_n) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によって測定することができる。一例として、GPC 装置として Water 2690 (ウォーターズ社製)、HLC-8220 (東ソー株式会社) カラムとして PL gel、 $5\mu m$ 、MIXED-D (Polymer Laboratories 社製) TSK gel Super AW シリーズ (東ソー株式会社) 等を使用することができる。展開溶媒としてテトラヒドロフラン、1, 2, 4-トリクロルベンゼン、N, N-ジメチルホルムアミド (0.01N-臭化リチウム添加) などを使用することができ、流速 0.5 ~ 1.5 ミリリットル/分であることが好ましい。検出は RI 検出器などが使用でき、試料注入濃度は 0.5 ~ 1.5 ミリグラム/ミリリットル、注入量は 0.1 ~ 1.0 マイクロリットル等の条件下で測定可能である。重量平均分子量は、ポリスチレン換算値として求めることができる。

10

【0052】

ウレタン樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) は、1.5 ~ 5 であることが好ましく、2 ~ 4 であることがなお好ましく、2.2 ~ 3.5 であることが更に好ましい。 M_w とは重量平均分子量を表し、 M_n は数平均分子量を表す。 M_w / M_n は上記範囲である場合、以下に説明するイソシアネート系硬化剤との架橋で凝集力・密着力が強化されて電子レンジ、ボイル・レトルトにおいて十分な耐性を示し、なおかつ易引き裂き性を発現すると考えられるのである。なお、 M_w 、 M_n および M_w / M_n は上記のようにゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により求めることができる。

20

【0053】

ウレタン樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) を上記範囲とするためには、ウレタン樹脂合成においてウレタン合成原料の選定や固形分質量比率、合成反応におけるポリイソシアネートなどの反応性原料の滴下速度、攪拌速度および攪拌羽の形状、反応温度を適切に設定することで分子量分布 (M_w / M_n) を範囲内とすることができる。なお、更に鎖延長反応を行う場合には特にポリアミンとウレタンプレポリマーを反応させる際の滴下速度や温度範囲制御をも一定幅とすることが分子量分布を所定範囲とすることに効果的である。反応温度制御は重要であり、ウレタンプレポリマーの合成においては 50 ~ 130 の間に制御することが好ましく、ポリアミンとウレタンプレポリマーを反応させる際には 10 ~ 50 の範囲に制御することが好ましい。

30

また、反応原料の仕込み比率を適切な比率に設定することも分子量分布を所定範囲とすることに効果的である。当該仕込み比率とは、例えばポリオールおよびヒドロキシ酸の水酸基、更にポリイソシアネートのイソシアネート基の比率である、 $NC O / OH$ 比率が挙げられ、ポリアミンのアミノ基と、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基との比率である、アミノ基/ $NC O$ 比率などが挙げられる。また、分子量分布を制御するためには過剰な重合反応を防止する目的で重合停止剤 (反応停止剤ともいう) を用いることが好ましい。重合停止剤としてはモノアルコールやモノアミンが好適に挙げられる。

【0054】

(イソシアネート系硬化剤)

本発明の包装材において、電子レンジ、レトルト耐性や、その後の引き裂き性を向上させるため、イソシアネート系硬化剤を使用する。ウレタン樹脂が有する水酸基やアミノ基その他の活性水素基を有する場合は当該活性水素基と架橋して、ウレタン樹脂が当該活性水素基を有しない場合はイソシアネート系硬化剤のみで自己架橋することで、ラミネート強度、易引き裂き性等が向上する。ウレタン樹脂は水酸基やアミノ基その他の活性水素基を有することが好ましい。

40

【0055】

従来包装材において用いられてきたイソシアネート系硬化剤の重量平均分子量は 600 未満の小さいものであり、低分子化合物である場合が殆どであった。しかしながらこの場合、単に包装材に使用するなら問題ないものの、パール顔料や金属鱗片などを顔料成分として含む場合には凝集力が不足して特性を満足するものではなかった。また、低分子化合

50

物では基材やインキ層、接着剤層にマイグレーションしてしまうなどの懸念点があった。

【 0 0 5 6 】

以下にイソシアネート系硬化剤の実施形態として好ましい態様を示す。当該イソシアネート系硬化剤の重量平均分子量は、800～8000であることが必要であり、900～6000であることが好ましく、1000～4000であることがなお好ましい。また、イソシアネート系硬化剤の分子量分布 (M_w / M_n) は、1.5～5であることが好ましく、2～5であることがなお好ましく、2～4であることが更に好ましい。重量平均分子量、更には、 M_w / M_n が上記範囲である場合、上記ウレタン樹脂との作用で凝集力・密着力が強化されて電子レンジ、ボイル・レトルトにおいて十分な耐性を示し、なおかつ易引き裂き性を発現すると考えられるのである。

10

【 0 0 5 7 】

当該イソシアネート系硬化剤としては、アダクト型ポリイソシアネート（アダクト体）、ビウレット型ポリイソシアネート（ビウレット体）、イソシアヌレート型ポリイソシアネート（イソシアヌレート体）等を含むポリイソシアネートが好適であり、アダクト体、ビウレット体およびイソシアヌレート体は例えば、トリメチロールプロパンその他のポリオールとジイソシアネートとの反応から得られるアダクト体、ジイソシアネートが二量化してビウレット結合で繋がれたビウレット体、ジイソシアネートの環状三量化反応から得られるイソシアヌレート体等が挙げられる。当該ジイソシアネートとしては上記したジイソシアネートを任意に選択して使用してもよく、中でも、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート（水添MDI）、ヘキサメレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水素添加キシリレンジイソシアネート（水添XDI）などが好適に挙げられる。アダクト型ポリイソシアネート、ビウレット型ポリイソシアネート、イソシアヌレート型ポリイソシアネートは併用してもよく、更にその他のポリイソシアネートと併用してもよい。

20

【 0 0 5 8 】

イソシアネート系硬化剤の重量平均分子量および分子量分布 (M_w / M_n) を上記範囲とするためには、イソシアネート系硬化剤合成においてジイソシアネート、ポリオールなどの選定や固形分質量比率、合成反応におけるポリイソシアネートなどの反応性原料の滴下速度、攪拌速度および攪拌羽の形状更に反応温度を適切に設定することで範囲内とすることができる。なお、ポリアミンとポリイソシアネートを反応させる際の滴下速度や温度範囲制御をも一定幅とすることが分子量分布を所定範囲とすることに効果的である。

30

また、反応原料の仕込み比率を適切な比率に設定することで分子量分布を所定範囲とすることに効果的である。当該仕込み比率とは、例えばポリオールとポリイソシアネートのイソシアネート基の比率である、NCO/OH比率が挙げられ、ポリアミンのアミノ基と、ポリイソシアネートのイソシアネート基との比率である、アミノ基/NCO比率などが挙げられる。反応温度制御は重要であり、ポリオールとポリイソシアネートを用いた合成においては50～130の間に制御することが好ましく、ポリアミンとポリイソシアネートを反応させる際には10～50の範囲に制御することが好ましい。また固形分も重要であり、反応中の固形分を40～80質量%とすることが好ましい。反応溶剤も重要であり、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピルその他のエステル系有機溶剤を使用することが好ましい。

40

【 0 0 5 9 】

また、ウレタン樹脂とイソシアネート系硬化剤との質量比（ウレタン樹脂：イソシアネート系硬化剤）は、99：1～60：40であることが好ましく、98：2～65：35であることが好ましく、95：5～70：30であることがなお好ましい。ウレタン樹脂のほかに以下に説明の併用樹脂を使用する場合は、ウレタン樹脂と併用樹脂の合計量と、イソシアネート系硬化剤と、の質量比は、99：1～60：40であることが好ましく、95：5～70：30であることがなお好ましい。当該範囲で架橋、基材密着の効果が良好となり、電子レンジ、ボイル・レトルトにおいて十分な耐性を示し、なおかつ易引き裂

50

き性を発現すると考えられるためである。

【 0 0 6 0 】

< 併用樹脂 >

光輝性印刷層を形成する光輝性インキはウレタン樹脂とともに併用樹脂を有していても好適である。以下に併用樹脂の好ましい態様を示す。

例えば、ポリエチレン系樹脂や塩素化ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化型ポリ(メタ)アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロースやエチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルオキシエチルセルロース等の繊維素系樹脂、塩化ゴムや環化ゴム等のゴム系樹脂、石油系樹脂、ロジン、カゼイン等の天然樹脂等が挙げられる。

中でも塩化ビニル共重合樹脂、セルロース系樹脂およびロジン系樹脂から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。塩化ビニル共重合樹脂であることがなお好ましい。

【 0 0 6 1 】

上記塩化ビニル共重合樹脂は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-アクリル共重合樹脂などが好ましい。塩化ビニル共重合樹脂の重量平均分子量は、5,000~100,000のものが好ましく5,000~50,000が更に好ましい。塩化ビニル共重合樹脂の固形分100質量%中の酢酸ビニルモノマー由来の構成単位の含有量は、70~95質量%であることが好ましい。また、ガラス転移温度は50~90であることが好ましい。また、塩化ビニル共重合樹脂は、水酸基を有することが好ましく、水酸基価として10~200mg KOH/gであることが好ましい。イソシアネート系硬化剤との反応性が向上するためであり、当該水酸基は、ビニルアルコール単位由来の水酸基あるいは水酸基を有するアクリルモノマーに由来することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

ウレタン樹脂と、塩化ビニル共重合樹脂その他の併用樹脂と、の質量比(ウレタン樹脂:併用樹脂)は95:5~30:70であることが好ましく、90:10~40:60であることがより好ましい。基材への密着性、被膜物性、ラミネート強度等が良好となるためである。

【 0 0 6 3 】

(有機溶剤)

上記光輝性インキは有機溶剤、水その他の媒体を含んでよい。限定されるものではないが有機溶剤であればトルエンその他の芳香族系有機溶剤、メチルエチルケトンその他のケトン系有機溶剤、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピルその他のエステル系有機溶剤、エタノール、イソプロパノール、ノルマルプロパノールその他のアルコール系有機溶剤などが好適に挙げられる。水を含んでもよく、有機溶剤を主たる媒体とする場合では10質量%以下で含むことが好ましい。

【 0 0 6 4 】

(添加剤)

光輝性インキには、さらに、必要に応じて、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤等の任意の添加剤を添加することができる。

【 0 0 6 5 】

(インキ層)

インキ層とは、上記光輝性顔料を有さない印刷インキから形成された印刷層をいい、従来あるスクリーンインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、インクジェットインキ、オフセットインキその他の印刷インキが好適に挙げられ、例えば、特開2005-2986

10

20

30

40

50

18号公報、特開2006-299136号公報、特開2009-249388号公報、特開2013-127038号公報、特開2017-19991号公報、特開2006-131844号公報、特開2013-40248号公報、特開2007-231148号公報、特開2006-257302号公報等に記載されている印刷インキを好適に使用することができる。ただしこれらに限定されない。中でも、グラビアインキ、フレキソインキ、インクジェットインキの使用が好ましく、グラビアインキおよび/またはフレキソインキの使用がなお好ましい。

【0066】

< 基材 >

基材はプラスチックフィルムが好ましく、包装材の外層側の基材として役割を担うものであり、光輝性印刷層を外観から視認できるように、光透過性を有する材料で構成される。

10

具体的には、ポリエチレン(PE)系やポリプロピレン(PP)系等のポリオレフィン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS)樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、エチレン-ビニルエステル共重合体ケン化物、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル系樹脂、各種ナイロン(Ny)等のポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂(PVDC)等が挙げられる。基材は、一軸延伸又は二軸延伸されたものであってもよい。また、上記のうちの2種以上の樹脂フィルムが積層された複合フィルムであってもよい。またシリカ、アルミナ等の金属酸化物が蒸着された形態であってもよい。

20

【0067】

基材は、電子レンジでの加熱やレトルト処理の観点から、耐熱性に優れるものが好ましい。耐熱性に優れる基材を構成する樹脂としては、ポリエステル系樹脂および/またはポリアミド系樹脂等が好適である。

耐熱性に優れる基材の具体例としては、ポリエステルフィルムの単体、ナイロン等のポリアミドフィルムの単体、ポリエステルフィルム及びポリアミドフィルムの一種以上を含む複合フィルムが挙げられる。前記複合フィルムの例としては、PET/Ny/PET、外層側からPET/Nyの構成からなる共押出し延伸フィルムが挙げられる。また、前記複合フィルムとしては、ポリエステルフィルム及びポリアミドフィルムの一種以上と、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム及びポリ塩化ビニリデンフィルムの一種以上とを組み合わせることも好ましい。

30

【0068】

基材の厚みは、特に限定されるものではなく、包装材の用途に応じて適宜設定することができるが、通常、5~50μm程度であることが好ましく、より好ましくは10~30μmである。

【0069】

基材は、JIS K 7361-1:1997の全光線透過率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。また、基材は、JIS K 7136:2000のヘイズが1.5%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましく、0.5%以下であることがさらに好ましい。

40

【0070】

< 光輝性印刷層、インキ層の形成 >

光輝性印刷層、インキ層の形成方法としては、上記光輝性インキ等を用いて、上記基材上に、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、ドライオフセット印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷などの印刷法により好適に形成することができる。中でもグラビア印刷またはフレキソ印刷であることがなお好ましい。

【0071】

50

< グラビア印刷 >

(グラビア版)

グラビア版は金属製の円筒状のものであり、彫刻または腐蝕・レーザーにて凹部が各色用に作製される。彫刻とレーザーは使用に制限は無く、柄に合わせて任意に設定が可能である。線数としては100線～300線のものが適宜使用され、線数の大きいものほど目の細かい印刷が可能である。印刷層の厚みとしては、0.1 μm～100 μmが好ましい。

(グラビア印刷機)

グラビア印刷機において一つの印刷ユニットには上記グラビア版およびドクターブレードを備えている。印刷ユニットは多数あり、有機溶剤系印刷インキおよび絵柄インキに対応する印刷ユニットを設定でき、各ユニットはオープン乾燥ユニットを有する。印刷は輪転により行われ、巻取印刷方式である。版の種類やドクターブレードの種類は適宜選択され、仕様に応じたものが選定できる。

10

【 0 0 7 2 】

< フレキソ印刷 >

(フレキソ版)

フレキソ印刷に使用される版としてはUV光源による紫外線硬化を利用する感光性樹脂版またはダイレクトレーザー彫刻方式を使用するエラストマー素材版が挙げられる。フレキソ版の画像部の形成方法に関わらず版のスクリーニング線数において75 l p i 以上のものが使用される。版を貼るスリーブやクッションテープについては任意のものを使用することができる。

20

(フレキソ印刷機)

フレキソ印刷機としてはC I 型多色フレキソ印刷機、ユニット型多色フレキソ印刷機等があり、インキ供給方式についてはチャンバー方式、2ロール方式が挙げることが出来、適宜の印刷機を使用することができる。

【 0 0 7 3 】

(ガスバリア層)

ガスバリア層は、基材とシーラントとの間の何れかに、必要に応じて設けることができる。ガスバリア層は、包装材による被包装物と包装材の外部環境との間で、酸素や水蒸気等の透過を遮断する役割を担うものである。また、可視光や紫外線等の透過を遮断する遮光性も付与するものであってもよい。ガスバリア層は、1層のみから構成されるものであっても、2層以上の複数層で構成されてもよい。

30

【 0 0 7 4 】

ガスバリア層の一例(蒸着膜)としては、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、カリウム(K)、スズ(Sn)、ナトリウム(Na)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)等の無機物又はこれらの酸化物により形成された蒸着膜が好適である。これらの中でも、包装材が電子レンジ用である場合には、ケイ素酸化物やアルミニウム酸化物、マグネシウム酸化物等の無機酸化物が好ましい。

蒸着膜の形成方法としては、例えば、真空蒸着やスパッタリング、イオンプレーティング等の物理蒸着(PVD)法、プラズマ化学気相成長や熱化学気相成長、光化学気相成長等の化学蒸着(CVD)法等が挙げられる。

40

【 0 0 7 5 】

蒸着膜の膜厚は、形成材料や要求されるガスバリア性能等によって異なるが、通常、5～200 nm程度であることが好ましく、より好ましくは5～150 nm、さらに好ましくは10～100 nmである。ケイ素酸化物やアルミニウム酸化物等の無機酸化物の場合は、5～100 nm程度であることが好ましく、より好ましくは5～50 nm、さらに好ましくは10～30 nmである。

【 0 0 7 6 】

< 中間基材層 >

本発明の包装材は、光輝性印刷層とシーラントの間に中間基材層を有していてもよい。

50

中間基材層は、包装材の強度の向上や加工適性の向上を目的として必要に応じて設けられる層である。中間基材層の構成材料としては、例えば、プラスチックフィルム状の基材などが挙げられる。当該基材としては上述した基材と同様のものを用いることができる。電子レンジでの加熱やレトルト処理を考慮して、包装材の耐熱性を高めるために、中間基材層は耐熱性に優れるものが好ましい。ポリエステル基材やポリアミド基材などが好適に使用される。

【0077】

< 接着剤層 >

包装材においては、各構成層は、各層間の接合強度の向上の観点から、接着剤層を介して積層される。接着剤層は、公知のドライラミネート用接着剤を用いた方法により形成することができる。

10

ドライラミネート用接着剤としては、例えば、ポリ酢酸ビニル系接着剤、ポリアクリル酸エステル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、エチレン共重合体系接着剤、セルロース系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤、尿素樹脂やメラミン樹脂等によるアミノ樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリウレタン系接着剤（例えば、ポリオールとイソシアネート化合物との硬化物）、反応型（メタ）アクリル酸系接着剤、クロロブレンゴムやニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等によるゴム系接着剤、シリコン系接着剤、アルカリ金属シリケートや低融点ガラス等による無機系接着剤等が挙げられる。

接着剤は印刷層、シーラントあるいは中間基材層に塗布して形成され、その後各層、基材またはシーラントと貼り合わせられる。塗布膜厚としては0.5～5 μmであることが好ましく1～4 μmであることがなお好ましい。

20

【0078】

< シーラント >

シーラントは、内層側の面が被包装物と直接接触し、被包装物を保護する役割を担う。包装材を袋状とするためにシーラントは最内層がヒートシール性を有していることが好ましい。シーラントを構成する材料としては、例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上の樹脂を用いることができる。シーラントは、単層で構成されても、2層以上の多層で構成されてもよい。なお、シーラントは、ヒートシールの際の収縮を抑制するために、上記した樹脂からなる無延伸のフィルムであることが好ましい。

30

【0079】

電子レンジやレトルトでの加熱の観点から、耐熱性を高めるために、シーラントは耐熱性に優れる樹脂から構成することが好ましく、具体的には、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等のプロピレン系樹脂及びHDPEが好ましい。

【0080】

シーラントの厚みは、特に限定されるものではなく、包装材の用途及び被包装物の種類や性質等に応じて適宜設定されるが、通常、10～200 μmであることが好ましい。また、パウチ（特にレトルトパウチ）の場合、シーラントの厚みは、20～150 μm、さらには30～100 μmであることが好ましい。

40

【0081】

（包装材の製造方法）

本発明の包装材は、少なくとも基材、光輝性印刷層、接着剤層およびシーラントを順次有する包装材の製造方法であって、当該光輝性印刷層が、光輝性顔料、ウレタン樹脂および重量平均分子量800～8000であるイソシアネート系硬化剤を含む光輝性インキを、前記基材上にグラビア印刷またはフレキソ印刷することで形成される工程を含む。更に必要に応じて光輝性印刷層上にインキ層を任意に形成して印刷層とし、意匠性を向上させてもよい。上記接着剤層は当該印刷層上に塗布して形成される場合もあれば、シーラント

50

に塗布されて形成される場合もある。

好適な態様としては、例えば、接着剤を上記印刷層上に塗布形成して、その後シーラントを貼り合わせる態様である。なお、包装材が、更に中間基材層を有する場合には、印刷層と当該中間基材層を一旦接着剤により貼り合わせておき、更に中間基材層とシーラントを貼り合わせる工程を含む態様が好ましい。なお、構成としては任意であり特段限定されない。

このようにして得られた包装材は、所定のサイズにカットされて、シーラント同士を互いに合わせた形で縁部分をヒートシールされて袋状にされる。ヒートシールの温度としては50～250 であることが好ましく、80～180 であることがなお好ましい。ヒートシール圧力としては1～5 kg/cm²等の条件であればよい。1枚の包装材を折り曲げて縁をヒートシールしてもよいし、2枚以上の包装材をヒートシールしてもよい。また、包装材からなる袋は、中身を包装した後、すべての開口部をヒートシールしたものであってもよい。

【0082】

(ボイル・レトルト)

通常、パウチなどの包装材は、消費期限を延ばすために、あらかじめ内容物を密封した後滅菌することを目的として高温加熱(加圧)処理を行い、これをレトルトという。細菌が死滅するために必要な加熱時間は、温度が高くなるにつれて対数的に減少する。一方、ボイル殺菌とは食品を包装後、湯の中に入れて殺菌する方法で、いわゆる湯煎である。カゴの中に入れて、決められた温度の熱水槽に食品を漬けて、一定の時間が経過したら取り出すという方法が一般的で、ボイル殺菌の特徴は・比較的簡単・低コスト・一度に大量に処理ができる ということである。レトルトは一般的に120～130 で行われ、ボイルは100 程度である。そのため、包装材においてはレトルトでの耐熱性があれば、ボイルにおいても耐性を有する。

【実施例】

【0083】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明における部および%は、特に注釈の無い場合、質量部および質量%を表わす。なお、実施例1～9は、参考例1～9である。

【0084】

(水酸基価)

JISK0070に従って求めた。

(酸価)

JISK0070に従って求めた。

(アミン価)

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の当量と同量の水酸化カリウムのmg数でJISK0070に準じて以下の方法に従って求めた。

試料を0.5～2g精秤した(試料固形分:Sg)。精秤した試料にメタノール/メチルエチルケトン=60/40(質量比)の混合溶液50mLを加え溶解させた。得られた溶液に指示薬としてプロモフェノールブルーを加え、得られた溶液を0.2mol/Lエタノール性塩酸溶液(力価:f)で滴定を行なった。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、下記(式2)によりアミン価を求めた。

(式2)アミン価=(A×f×0.2×56.108)/S[mgKOH/g]

【0085】

(重量平均分子量Mw、数平均分子量Mnおよび分子量分布Mw/Mn)

重量平均分子量Mw、数平均分子量Mnおよび分子量分布Mw/Mnは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)装置(東ソー株式会社製HLC-8220)を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレンを標準物質に用いた換算分子量として求めた。下記に測定条件を示す。

カラム:下記カラムを直列に連結して使用した。

東ソー株式会社製 TSK gel Super AW2500
東ソー株式会社製 TSK gel Super AW3000
東ソー株式会社製 TSK gel Super AW4000
東ソー株式会社製 TSK gel guard column Super AWH
検出器：RI（示差屈折計）
測定条件：カラム温度 40
溶離液：テトラヒドロフラン
流速：1.0 mL / 分

【0086】

[合成例 1]（ウレタン樹脂 1 の合成）

窒素ガス雰囲気下、攪拌羽つき反応容器において、数平均分子量 2000 の、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール（以下、「MPD」）とアジピン酸（以下、「AA」）の縮合物であるポリエステルポリオール（株式会社クラレ社製ポリオール P - 2010）90 部、数平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール（以下「PPG」）10 部、1, 3 - プロパンジオール（以下「1, 3 - PD」）を 1.5 部、イソホロンジイソシアネート（以下「IPDI」）31 部、および酢酸プロピル 33.1 部を窒素気流下に 80、攪拌速度 150 rpm で 5 時間反応させ、末端イソシアネートウレタンプレポリマーの溶剤溶液を得た。次いで、別の攪拌羽つき反応容器において、イソホロンジアミン（以下「IPDA」）11 部、イミノビスプロピルアミン（以下「IBPA」）1.5 部、2 - エタノールアミン（以下「2 Et Am」）0.8 部、酢酸プロピル / イソプロパノール（以下「IPA」）= 60 / 40 の混合溶剤 307.1 部を攪拌速度 180 rpm で急速攪拌しておき、40 で保持しておき、得られた末端イソシアネートプレポリマー溶液を 40 で 60 分かけて滴加し、次に 80 で 1 時間反応させた。反応終了後、酢酸プロピル / IPA 混合溶剤により固形分 30 質量 % に調整し、ウレタン樹脂 1 溶液を得た。

【0087】

（ウレタン樹脂 1）

アミン価：6.5 mg KOH / g
水酸基価：5.0 mg KOH / g
酸価：0.1 mg KOH / g
ガラス転移温度：- 40
重量平均分子量：50000
Mw / Mn：2.7

【0088】

[合成例 2]（ウレタン樹脂 2 の合成）

窒素ガス雰囲気下、攪拌羽つき反応容器において、MPD と AA の縮合物であるポリエステルポリオール（株式会社クラレ社製ポリオール P - 2010）90 部、PPG 10 部、1, 3 - PD を 1.5 部、IPDI 31 部、および酢酸プロピル 33.1 部を窒素気流下に 50、攪拌速度 50 rpm で 8 時間反応させ、末端イソシアネートウレタンプレポリマーの溶剤溶液を得た。次いで IPDA 11 部、IBPA 1.5 部、2 Et Am 0.8 部、酢酸プロピル / IPA = 60 / 40 の混合溶剤 307.1 部を攪拌速度 80 rpm で攪拌しておき、80 で保持しておき、得られた末端イソシアネートプレポリマー溶液を 80 で 60 分かけて滴加し、次に 80 で 1 時間反応させた。反応終了後、酢酸プロピル / IPA 混合溶剤により固形分 30 質量 % に調整し、ウレタン樹脂 2 溶液を得た。

【0089】

（ウレタン樹脂 2）

アミン価：6.0 mg KOH / g
水酸基価：5.0 mg KOH / g
酸価：0.1 mg KOH / g
ガラス転移温度：- 40
重量平均分子量：60000

10

20

30

40

50

Mw / Mn : 5 . 6

【 0 0 9 0 】

[合成例 3] (ウレタン樹脂 3 の合成)

窒素ガス雰囲気下、攪拌羽つき反応容器において、数平均分子量 2 0 0 0 のポリプロピレングリコール 1 0 0 部、1, 3 - P D 1 . 5 部、I P D I 3 1 部、および酢酸プロピル 3 3 . 1 部を窒素気流下に 8 0 °C、攪拌速度 1 5 0 r p m で 5 時間反応させ、末端イソシアネートウレタンプレポリマーの溶剤溶液を得た。次いで、別の攪拌羽つき反応容器において、I P D A 1 1 部、I B P A 1 . 5 部、2 E t A m 0 . 8 部、酢酸プロピル / I P A = 6 0 / 4 0 の混合溶剤 3 0 7 . 1 部を攪拌速度 1 8 0 r p m で急速攪拌しておき、4 0 °C で保持しておき、得られた末端イソシアネートプレポリマー溶液を 4 0 °C で 6 0 分かけて滴加し、次に 8 0 °C で 1 時間反応させた。反応終了後、酢酸プロピル / I P A 混合溶剤により固形分 3 0 質量 % に調整し、ウレタン樹脂 1 溶液を得た。

10

【 0 0 9 1 】

(ウレタン樹脂 3)

アミン価 : 6 . 0 m g K O H / g

水酸基価 : 5 . 0 m g K O H / g

酸価 : 0 . 1 m g K O H / g

ガラス転移温度 : - 7 0 °C

重量平均分子量 : 4 5 0 0 0

Mw / Mn : 2 . 6

20

【 0 0 9 2 】

[合成例 4] (硬化剤 1 の合成)

窒素ガス雰囲気下、攪拌羽つき反応容器において、トリメチロールプロパン 1 5 部とトルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート 6 0 . 3 部およびあらかじめ脱水処理しておいた酢酸エチル 3 2 . 3 部を 5 0 °C、1 5 0 r p m の攪拌速度で 3 時間反応させて固形分 7 0 質量 % の硬化剤 1 を得た。

(硬化剤 1 (アダクト型))

重量平均分子量 : 1 2 0 0

Mw / Mn : 2 . 5

【 0 0 9 3 】

30

[合成例 5] (硬化剤 2 の合成)

窒素ガス雰囲気下、攪拌羽つき反応容器において、トリメチロールプロパン 1 5 部とトルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート 2 9 . 8 部およびあらかじめ脱水処理しておいた酢酸エチル 9 9 . 3 部を 5 0 °C、1 5 0 r p m の攪拌速度で 3 時間反応させて固形分 7 0 質量 % の硬化剤 2 を得た。

(硬化剤 2 (アダクト型))

重量平均分子量 : 2 5 0 0

Mw / Mn : 3 . 3

【 0 0 9 4 】

[合成例 6] (硬化剤 3 の合成)

40

窒素ガス雰囲気下、攪拌羽つき反応容器において、ジトリメチロールプロパン 1 5 部とトルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート 3 9 . 7 部および酢酸エチル 2 3 . 4 部を 1 0 0 °C、1 0 0 r p m の攪拌速度で 3 時間反応させて固形分 7 0 質量 % の硬化剤 3 を得た。

(硬化剤 3 (アダクト型))

重量平均分子量 : 3 5 0 0

Mw / Mn : 5 . 5

【 0 0 9 5 】

[実施例 1] (包装材 1 の作製)

厚み 1 2 μ m のプラスチックフィルム (シリカ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム 三菱ケミカル社製 テックバリア V X) のガスバリア層の表面の全面に、下記の光輝性

50

インキ S 1 をグラビア印刷して乾燥し、乾燥膜厚 1 . 5 μm の光輝性印刷層を形成した。次いで、光輝性印刷層の上の全面に、白色インキ（東洋インキ社製 リオアルファ R 6 3 1 白）をグラビア印刷して乾燥し、乾燥膜厚 1 . 5 μm の白色印刷層を形成した。次いで、当該白色印刷層上にウレタン系接着剤（東洋モートン社製 T M - 2 5 0 H V / C A T - R T 8 6 L - 6 0 ）を塗布、乾燥して、厚み 2 . 5 μm の第一の接着剤層を形成し、当第一の該接着剤層と中間基材層（延伸ナイロン（N y ）、厚み 1 5 μm ）上に、をドライラミネートした。

次いで、シーラント（C P P、無延伸ポリプロピレン、厚み 7 0 μm ）上に、ウレタン系接着剤（東洋モートン社製 T M - 2 5 0 H V / C A T - R T 8 6 L - 6 0 ）を塗布・乾燥して、厚み 2 . 5 μm の接着剤層を形成した。次いで、上記中間基材層の表面に、第二の接着剤層を形成したシーラントをドライラミネートして、実施例 1 の包装材 1 を得た。

10

実施例 1 の包装材 1 は、外層側から、シリカ蒸着基材、印刷層（光輝性印刷層、白色印刷層）、第一の接着剤層、中間基材層、第二の接着剤層及びシーラントをこの順で有している。

【 0 0 9 6 】

< 光輝性インキ S 1 >

・金属鱗片及びミネラルスピリットを含む組成物 1 5 質量部（固形分 1 2 質量部）

（金属鱗片の含有割合は 8 0 質量％）

（金属鱗片：オレイン酸が表面吸着しているノンリーフイングタイプのアルミニウム鱗片、平均粒子径 1 0 μm 、平均厚み 0 . 0 7 μm ）

20

・黄色有機顔料 1 3 質量部

（C . I . P i g m e n t Y e l l o w 8 3 平均粒子径：1 5 0 n m ）

・無機微粒子 1 質量部

（シリカ粒子、平均一次粒子径：2 0 n m ）

・バインダー樹脂 5 0 質量部（固形分 1 5 質量部）

（上記ウレタン樹脂 1 ）

・有機溶剤 7 8 質量部

（プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸エチル、イソプロパノールの混合溶剤）

・イソシアネート系硬化剤 3 質量部（固形分 2 . 1 質量部）

30

（上記硬化剤 1 ）

【 0 0 9 7 】

[実施例 2 ~ 1 2] （包装材 2 ~ 1 2 の作製）

表 1 に記載の原材料および配合比率とした光輝性インキを使用した以外は実施例 1 と同様の方法にて実施例 2 ~ 1 2 の包装材 2 ~ 1 2 を得た。表 1 において略称は以下を表す。

・白色パール顔料：酸化チタンで被覆されたマイカ 平均粒子径 1 2 μm 固形分 1 0 0 質量％

・T L A - 1 0 0 ：旭化成社製 イソシアヌレート型のイソシアネート系硬化剤 重量平均分子量：1 3 0 0 M w / M n ：2 . 4 固形分 7 0 質量％

・E 4 0 2 - 8 0 B ：旭化成社製 イソシアネート系硬化剤 重量平均分子量：4 0 0 0 M w / M n ：3 . 4 固形分 7 0 質量％

40

・D - 1 7 8 N L ：三井化学社製 イソシアネート系硬化剤 重量平均分子量：6 0 0 固形分 7 0 質量％

【 0 0 9 8 】

[比較例 1 ~ 4] （包装材 1 5 ~ 1 8 の作製）

表 1 に記載の原材料および配合比率とした光輝性インキを使用した以外は実施例 1 と同様の方法にて比較例 1 ~ 4 の包装材 1 5 ~ 1 8 を得た。表 1 において略称は以下を表す。

・白色顔料：石原産業社製 酸化チタン C R - 9 0 固形分 1 0 0 質量％

【 0 0 9 9 】

50

【表 1】

表1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
光輝性インキ	金属鱗片1	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	SS1	SS2	SS3	SS4
	白色パール顔料	15	15	15	15	15	15	15	15	15				15	15		
	白色顔料										10	10	10			15	
	ウレタン樹脂溶液	50	50	50	50	50	50	40			50			60	60	60	60
ウレタン樹脂溶液	ウレタン樹脂1																
	ウレタン樹脂2																
	ウレタン樹脂3								50								
	黄色有機顔料1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機顔料	シリカ	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	無機微粒子	3				0.5	5	5	3	3	3						3
	硬化剤1		3														
	硬化剤2																
イソシアネート系硬化剤溶液	硬化剤3		3														
	TLA-100			3							3						
	E402-80B					3						3					
	D-178NL												3			3	
有機溶剤	混合溶剤	78	78	78	78	78	80.5	86	78	78	83	83	83	68	71	68	68
	合計量(固形分)	33.1	33.1	33.1	33.1	33.1	31.35	31.5	33.1	33.1	31.1	31.1	31.1	36.1	34	39.1	39.1
	合計量	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	ウレタン樹脂比率(固形分)	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	97.7	77.4	87.7	87.7	87.7	87.7	87.7	89.6	100.0	89.6	89.6
イソシアネート系硬化剤比率(固形分)	イソシアネート系硬化剤比率(固形分)	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	2.3	22.6	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	10.4	0.0	10.4	10.4
	イソシアネート系硬化剤比率(固形分)	36.3	36.3	36.3	36.3	36.3	38.3	38.1	36.3	36.3	32.2	32.2	32.2	33.2	35.3	38.4	0.0
	イソシアネート系硬化剤比率(固形分)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	15	16	17	18
	イソシアネート系硬化剤比率(固形分)	包装材1	包装材2	包装材3	包装材4	包装材5	包装材6	包装材7	包装材8	包装材9	包装材10	包装材11	包装材12	包装材15	包装材16	包装材17	包装材18
特性評価	意匠性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	電子レンジ耐性	A	A	B	A	A	B	A	A	C	A	A	A	B	D	B	A
	耐レトルト性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	B	B	A
	易引き裂き性	A	A	C	A	A	B	A	A	C	A	A	A	D	D	D	A

【0100】

(測定及び評価)

実施例及び比較例の包装材に関して、下記の測定及び評価を行った。結果を表1に示す。

【0101】

<意匠性>

三波長蛍光灯の照明下で、該蛍光灯の正反射方向からややずらした方向から、実施例及び比較例の包装材を観察し、光沢による美観を評価した。

高レベルの金属光沢を感じることができ、金属光沢に基づく美観が極めて優れたものを4点、どちらとも言えないものを2点、金属光沢を感じることができるが、高レベルの金

10

20

30

40

50

属光沢とはいえないものを１点として、２０人の被験者が評価を行い、平均点を算出した。

< 評価基準 >

A : 平均点が 3 . 5 以上

B : 平均点が 3 を超え 3 . 5 未満

C : 平均点が 2 . 5 を超え 3 未満

D : 平均点が 2 . 5 未満

【 0 1 0 2 】

< 電子レンジ耐性 >

上記実施例および比較例で得られた包装材について、内容物を 1 : 1 : 1 スープ（ケチャップ：酢：水＝質量比で 1 : 1 : 1）として電子レンジで 6 0 0 W - 3 分加熱して外観を評価した。

10

A : 外観に変化は見られなかった。（良好）

B : 外観に変化は見られなかったが、やや変形がみられた。（やや良好）

C : 外観にラミネート浮きが一か所のみ見られた。（実用可）

D : 外観にラミネート浮きが複数見られた。（不良）

なお実用可能である評価は A、B および C である。

上記いずれの包装材も、電子レンジの加熱過程において包装材は、水蒸気による膨張がみられたが、火花や穴あき現象は見られなかった。

【 0 1 0 3 】

< 耐レトルト性 >

20

上記実施例および比較例で得られた包装材について、内容物を 1 : 1 : 1 スープ（ケチャップ：酢：水＝質量比で 1 : 1 : 1）として 1 2 0 3 0 分のレトルト処理を行い、外観の変化を以下の基準で目視評価した。

A : 外観に変化は見られなかった。（良好）

B : 外観に変化は見られなかったが、やや変形がみられた。（やや良好）

C : 外観にラミネート浮きが一か所のみ見られた。（実用可）

D : 外観にラミネート浮きが複数見られた。（不良）

なお実用可能である評価は A、B および C である。

【 0 1 0 4 】

< 易引き裂き性 >

30

上記実施例および比較例で得られた包装材について、上記電子レンジ試験を行った後に、J I S K 7 1 2 8 - 1 : 1 9 9 8 に従ってサンプルを作成し、インテスコ社製 2 0 1 万能引張り試験機で引裂いた際の抵抗で評価した。

[評価基準]

A : 1 . 5 N 未満（良好）

B : 1 . 5 N 以上 2 . 0 N 未満（やや良好）

C : 2 . 0 N 以上 2 . 5 N 未満（実用可）

D : 2 . 5 N 以上（不良）

なお実用可能である評価は A、B および C である。

【 0 1 0 5 】

40

[実施例 1 3]（包装材 1 3 の作製）

厚み 1 2 μ m のプラスチックフィルム（シリカ蒸着ポリアミド（ナイロン）フィルム 三菱ケミカル社製 テックバリア N R）のガスバリア層の表面の全面に、上記光輝性インキ S 1 をグラビア印刷して乾燥し、乾燥膜厚 1 . 5 μ m の光輝性印刷層を形成した。次いで、光輝性印刷層の上の全面に、白色インキ（東洋インキ社製 リオアルファ R 6 3 1 白）をグラビア印刷して乾燥し、乾燥膜厚 1 . 5 μ m の白色印刷層を形成した。次いで、当該白色印刷層上に接着剤（東洋モートン社製 T M - 2 5 0 H V / C A T - R T 8 6 L - 6 0）を塗布、乾燥して、厚み 2 . 5 μ m のウレタン系接着剤層を形成し、当該接着剤層上にシーラント（C P P、無延伸ポリプロピレン、厚み 7 0 μ m）上に、をドライラミネートして実施例 1 3 の包装材 1 3 を得た。

50

包装材 1 3 は、外層側から、シリカ蒸着基材、印刷層（光輝性印刷層、白色印刷層）、接着剤層及びシーラントをこの順で有している。この包装材に対して上記実施例と同様の評価を行ったところ、意匠性：A、電子レンジ耐性：A、耐レトルト性：B、易引き裂き性：Aであった。

【0106】

[実施例 1 4]（包装材 1 4 の作製）

厚み 1 2 μm のプラスチックフィルム（シリカ蒸着ポリアミド（ナイロン）フィルム 三菱ケミカル社製 テックバリアNR）のガスバリア層の表面の全面に、上記光輝性インキ S 1 0 をグラビア印刷して乾燥し、乾燥膜厚 1 . 5 μm の光輝性印刷層を形成した。次いで、光輝性印刷層の上の全面に、白色インキ（東洋インキ社製 リオアルファ R 6 3 1 白）をグラビア印刷して乾燥し、乾燥膜厚 1 . 5 μm の白色印刷層を形成した。次いで、当該白色印刷層上に接着剤（東洋モートン社製 TM - 2 5 0 HV / CAT - RT 8 6 L - 6 0）を塗布、乾燥して、厚み 2 . 5 μm のウレタン系接着剤層を形成し、当該接着剤層上にシーラント（C P P、無延伸ポリプロピレン、厚み 7 0 μm ）上に、をドライラミネートして実施例 1 4 の包装材 1 4 を得た。

包装材 1 4 は、外層側から、シリカ蒸着基材、印刷層（光輝性印刷層、白色印刷層）、接着剤層及びシーラントをこの順で有している。この包装材に対して上記実施例と同様の評価を行ったところ、意匠性：A、電子レンジ耐性：A、耐レトルト性：B、易引き裂き性：Aであった。

【0107】

上記により、本発明の包装材は、電子レンジ耐性および耐レトルト性に優れ、かつ当該加熱後においても易引き裂き性を有する包装材であることが分かった。なお、イソシアネート系硬化剤として所定の重量平均分子量を有さない、もしくは硬化剤を有さない場合では易引き裂き性等で劣り、光輝性顔料を有さない場合では意匠性に欠ける結果であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 5 1 9 9 1 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 9 / 1 2 3 1 2 4 (W O , A 1)
 特開昭 6 1 - 1 4 3 4 7 0 (J P , A)
 特開平 4 - 1 6 8 1 7 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 3 1 2 9 8 (J P , A)
 欧州特許出願公開第 1 1 7 7 6 8 (E P , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- B 6 5 D 6 5 / 4 0
 C 0 9 D 1 1 / 1 0 2
 C 0 9 D 1 7 5 / 0 4
 C 0 9 J 2 0 1 / 0 0
 C 0 9 J 1 7 5 / 0 4
 B 3 2 B 2 7 / 2 0