

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年4月20日(20.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/063090 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01) *C09D 11/10* (2014.01)
C09D 11/037 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036337
- (22) 国際出願日: 2022年9月29日(29.09.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-168660 2021年10月14日(14.10.2021) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 帆南美(YAMAMOTO Honami);
〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 浅見 朋美(ASAMI Tomomi); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 青木 瑠璃(AOKI Ruri); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 白崎 義久(SHIRASAKI Yoshihisa); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 永川 健太郎(EGAWA Kentaro); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PRINTED MATTER AND LAMINATE LAYERED PRODUCT

(54) 発明の名称: 印刷物並びにラミネート積層体

(57) Abstract: The present invention pertains to a multilayer printed matter that is obtained by layering, on a film base, a white print layer having a white pigment, and a color print layer having at least one pigment other than the white pigment, and is characterized in that the at least one pigment other than the white pigment contains at least 200 ppm of the element iron with respect to 100 parts by mass of the pigment, and the white pigment contains less than 200 ppm of the element iron with respect to 100 parts by mass of the white pigment. According to the present invention, it is possible to provide a printed matter that has basic properties such as dispersibility, fluidity, and stability for ink, that has excellent adhesive properties, and in which the whiteness of the white color of the white print layer is maintained.

(57) 要約: 本発明は、フィルム基材上に、白色顔料を有する白色印刷層、及び少なくとも一つの白色顔料以外の顔料を有するカラー印刷層が積層された多層印刷物であって、少なくとも一つの白色顔料以外の顔料は、顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有し、白色顔料は、白色顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm未満含有することを特徴とする印刷物である。本発明により、分散性、流動性、安定性等のインキとしての基本的な特性と、優れた密着性を有し、且つ、白色印刷層の白色の白さが維持された印刷物を提供可能である。



添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：印刷物並びにラミネート積層体

技術分野

[0001] 本発明は、軟包装用ラミネートグラビアインキやフレキシインキとして使用可能なリキッドインキ組成物を用いた印刷物並びにラミネート積層体に関する。

背景技術

[0002] グラビアインキ、フレキシインキは、被印刷体に美粧性、機能性を付与させる目的で広く用いられている。グラビア、フレキシ印刷された被印刷体が、包装材料の中でも特に食品包材として用いられる場合、ラミネート加工が施されるのが一般的である。この場合、内容物の種類や使用目的に応じて様々な被印刷体やラミネート加工が利用される。

[0003] 従来、この様なラミネート加工物には、ポリウレタン樹脂及び塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂（以下、「PVC」という）をバインダーとした印刷インキが広く用いられてきた。これらの樹脂は、優れた分散性と高い皮膜物性を両立しうるバインダーの組み合わせであり、良好な印刷適性と、ラミネート用インキに求められる基材への接着性、ラミネート強度及びボイルレトルト性等の諸物性を達成するために必要不可欠なインキ原料である。

[0004] 近年では、印刷時の作業衛生性と包装材料の有害性の両面から、トルエン等の芳香族溶剤やメチルエチルケトン等のケトン系溶剤の使用が制限されつつある。例えば、特許文献1には、ポリプロピレングリコール含有ポリウレタン樹脂及び水酸基を有する塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を必須成分として含有する軟包装用ノトルラミネートインキ組成物が記載されている。

[0005] 更に、特に食品包材を取り巻く法規制は世界的に厳しくなっており、近年パッケージに使用される成分及びその食品へのマイグレーションの規制等の厳格化が進みつつある。また、近年脱プラスチックの動きも加速しており、パッケージのリサイクル性の需要が高まっている。パッケージ用等のイ

ンキ製品開発においては、今後、人体および環境への安全性が担保された材料を用いてインキ及びパッケージ構成材料を設計する必要がある。

[0006] このような動向の中、PVCが以下の課題を有することから、パッケージのリサイクルを阻害する物質として懸念されている。第一として、ケミカルリサイクルに係る課題である。一般廃棄物として排出されるプラスチックごみには様々なプラスチック類が含まれポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン等の塩素系樹脂も含まれる。これらの塩素系樹脂はリサイクルの熱分解工程で塩化水素が脱離し塩酸が発生することにより、機器や配管の腐食原因となる。第二として、サーマルリサイクルに係る課題である。廃棄物を焼却した際に生じるエネルギーを再利用する手法において、焼却する際に塩素系樹脂を含んでいるとダイオキシン等の環境ホルモンが排出されることが問題となる。そのため、PVCを始めとする塩素系材料を使用せずに、ラミネート用インキに求められる諸物性を有するインキの開発が望まれている。

[0007] しかし、近年の包装基材の多様化に伴い、装飾あるいは表面保護の為に用いられる印刷インキは、高度な性能と各種フィルムに対する適応性が要求されるようになってきている。例えば、包装材料の中でも特に食品向けや衛生用品向け軟包材として用いられる場合、ラミネート加工が加えられるのが一般的である。この場合、内容物の種類や使用目的に応じて様々な被印刷体やラミネート加工が利用される。また、軟包材に用いられる印刷物は一般に複数の印刷層を有しており、フィルム上に、背景としての白色顔料を含有する印刷層と、絵柄を形成する着色顔料による印刷層とが積層されて構成されており、フィルム及び各印刷層の相性も重要となる。従って、分散性、流動性、印刷適性等のインキとしての基本的な特性に加えて、各種基材への密着性、ラミネート強度、及びレトルト適性の向上を兼備しつつ、バインダーとして塩素系樹脂フリーを実現することによる環境対応力の向上を実現することは決して容易でない。

[0008] 一方、顔料の溶剤に対する濡れ性を速め、分散性を向上させるために、表面を鉄塩で処理した顔料を用いることが検討されている（特許文献2及び特

許文献3参照)。このような分散性に優れた顔料を用いた印刷インキは、バインダーの種類を問わず、分散性、流動性、印刷適性等のインキとしての基本的特性を維持ないし向上させることができるものとして期待されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2005-298618号公報
特許文献2：特開2019-173037号公報
特許文献3：特開2020-84026号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明者らは、特許文献2及び特許文献3に記載の技術を用いた各種の顔料について、複数の印刷層を有する印刷物やラミネート積層体への適用を種々検討した。その結果、特定の白色顔料を用いて白色印刷層を形成した場合、該白色印刷層が黄色味を帯びてしまい、白色において白さが失われるという課題を有することがわかった。
- [0011] そこで、本発明が解決しようとする課題は、分散性、流動性、安定性等のインキとしての基本的な特性を損なうことなく、白色印刷層の白色の白さが維持され、環境安全性に優れた印刷物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行い、複数の印刷層を有する印刷物においてカラー印刷層及び白色印刷層にそれぞれ特定の顔料を用いることが課題解決に有効であることを見出した。
- [0013] 即ち、本発明は、フィルム基材上に、白色顔料を有する白色印刷層、及び少なくとも一つの白色顔料以外の顔料を有するカラー印刷層が積層された多層印刷物であって、
- 少なくとも一つの白色顔料以外の顔料は、顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有し、

白色顔料は、白色顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm未満含有することを特徴とする印刷物に関する。

[0014] 更に、本発明は、該印刷物を有するラミネート積層体に関する。

発明の効果

[0015] 本発明により、分散性、流動性、安定性、密着性等のインキとしての基本的な特性を有しつつ、白色印刷層の白色の白さが維持された印刷物を得られる。また、本発明の印刷物は、印刷インキに使用される樹脂として塩素系樹脂を含有しなくても分散性、流動性、安定性等に優れたインキ特性を有することから、環境安全性に優れた印刷物を得られる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明について詳細に説明する。

[0017] (言葉の定義)

本発明においてリキッドインキ組成物とは、グラビアインキまたはフレキシソインキ等の、印刷版を使用する印刷方法に適用されるリキッド状の印刷用インキを指し、好ましくはグラビアインキまたはフレキシソインキである。また本発明のリキッドインキは活性エネルギー硬化性の成分を含んでおらず、即ち活性エネルギー線非反応性のリキッドインキである。

[0018] なお以下の説明で用いる「インキ」とは全て「印刷インキ」を示す。また「部」とは全て「質量部」を示し、「インキ全量」とは、有機溶剤等の揮発性成分をすべて含んだインキの全量を示し、「インキ固形分全量」とは、揮発性成分を含まない、不揮発性成分のみの全量を示す。

[0019] 本発明の印刷物は、白色顔料を有する白色印刷層、及び少なくとも一つの白色顔料以外の顔料を有するカラー印刷層が積層された多層印刷物である。白色印刷層は白色顔料を含有するリキッドインキ組成物から形成され、カラー印刷層は白色顔料以外の顔料を含有するリキッドインキ組成物から形成される。

[0020] <白色顔料以外の顔料(着色顔料)を含有するリキッドインキ組成物>
着色顔料を含有するリキッドインキ組成物は、着色顔料、バインダー樹脂

、有機溶剤、必用に応じて水及び各種添加剤等を含有する。

[0021] (着色顔料)

カラー印刷層を形成するリキッドインキ組成物は、顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有する白色顔料以外の顔料(着色顔料)を少なくとも含有する。本発明のカラー印刷層に使用される着色顔料は、顔料粒子表面に鉄元素を導入する処理を行うことにより、この顔料を用いたインキの分散安定性を向上させることができる。

[0022] 着色顔料は、後述する白色顔料以外のものであれば特に限定されず、一般のインキ、塗料、及び記録剤などに使用されている無機顔料、有機顔料を挙げることができる。有機顔料としては、例えば、ベンゼン環や複素環を持った環状構造の縮合多環系有機顔料、アゾ系顔料等があげられる。以下に有機顔料として好ましいものの具体的な例を挙げる。

[0023] アゾ顔料は、分子内にアゾ基(-N=N-)をもつ有機顔料であればよく、溶性アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料のいずれであってもよい。アゾ顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド10、C. I. ピグメントレッド11、C. I. ピグメントレッド112、C. I. ピグメントレッド114、C. I. ピグメントレッド119、C. I. ピグメントレッド12、C. I. ピグメントレッド136、C. I. ピグメントレッド14、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド146、C. I. ピグメントレッド147、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド150、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド164、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド17、C. I. ピグメントレッド170、C. I. ピグメントレッド171、C. I. ピグメントレッド175、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド18、C. I. ピグメントレッド183、C. I. ピグメントレッド184、C. I. ピグメントレッド185、C. I. ピグメントレッド187、C. I. ピグメントレッド188、C. I. ピグメントレッド193、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグ

メントレッド200、C. I. ピグメントレッド208、C. I. ピグメントレッド21、C. I. ピグメントレッド210、C. I. ピグメントレッド211、C. I. ピグメントレッド213、C. I. ピグメントレッド214、C. I. ピグメントレッド22、C. I. ピグメントレッド220、C. I. ピグメントレッド221、C. I. ピグメントレッド23、C. I. ピグメントレッド237、C. I. ピグメントレッド238、C. I. ピグメントレッド239、C. I. ピグメントレッド242、C. I. ピグメントレッド243、C. I. ピグメントレッド245、C. I. ピグメントレッド247、C. I. ピグメントレッド253、C. I. ピグメントレッド256、C. I. ピグメントレッド258、C. I. ピグメントレッド266、C. I. ピグメントレッド268、C. I. ピグメントレッド269、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド31、C. I. ピグメントレッド32、C. I. ピグメントレッド38、C. I. ピグメントレッド4、C. I. ピグメントレッド41、C. I. ピグメントレッド48、C. I. ピグメントレッド48 : 1、C. I. ピグメントレッド48 : 2、C. I. ピグメントレッド48 : 3、C. I. ピグメントレッド48 : 4、C. I. ピグメントレッド49、C. I. ピグメントレッド49 : 1、C. I. ピグメントレッド49 : 2、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド50 : 1、C. I. ピグメントレッド52 : 1、C. I. ピグメントレッド52 : 2、C. I. ピグメントレッド53 : 1、C. I. ピグメントレッド54、C. I. ピグメントレッド57 : 1、C. I. ピグメントレッド58、C. I. ピグメントレッド58 : 4、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド60、C. I. ピグメントレッド60 : 1、C. I. ピグメントレッド63、C. I. ピグメントレッド63 : 1、C. I. ピグメントレッド63 : 2、C. I. ピグメントレッド64 : 1、C. I. ピグメントレッド68、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド8、C. I. ピグメントレッド9、C. I. ピグメントレッド95、C. I. ピグメントイエロー1、C. I. ピグメントイエロ

ー10、C. I. ピグメントイエロー100、C. I. ピグメントイエロー104、C. I. ピグメントイエロー105、C. I. ピグメントイエロー106、C. I. ピグメントイエロー111、C. I. ピグメントイエロー113、C. I. ピグメントイエロー114、C. I. ピグメントイエロー116、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー120、C. I. ピグメントイエロー124、C. I. ピグメントイエロー126、C. I. ピグメントイエロー127、C. I. ピグメントイエロー128、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー130、C. I. ピグメントイエロー133、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー151、C. I. ピグメントイエロー152、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16、C. I. ピグメントイエロー165、C. I. ピグメントイエロー166、C. I. ピグメントイエロー167、C. I. ピグメントイエロー168、C. I. ピグメントイエロー169、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー170、C. I. ピグメントイエロー172、C. I. ピグメントイエロー174、C. I. ピグメントイエロー175、C. I. ピグメントイエロー176、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー181、C. I. ピグメントイエロー183、C. I. ピグメントイエロー191、C. I. ピグメントイエロー191:1、C. I. ピグメントイエロー194、C. I. ピグメントイエロー2、C. I. ピグメントイエロー205、C. I. ピグメントイエロー206、C. I. ピグメントイエロー209、C. I. ピグメントイエロー212、C. I. ピグメントイエロー214、C. I. ピグメントイエロー219、C. I. ピグメントイエロー3、C. I. ピグメントイエロー4、C. I. ピグメントイエロー49、C. I. ピグメントイエロー5、C. I. ピグメントイエロー55、C. I. ピグメントイエロー6、C. I. ピグメントイエロー60、C. I. ピグメントイエロー61、C. I. ピグメントイエロー6

2、C. I. ピグメントイエロー63、C. I. ピグメントイエロー65、C. I. ピグメントイエロー7、C. I. ピグメントイエロー73、C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントイエロー75、C. I. ピグメントイエロー77、C. I. ピグメントイエロー81、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー87、C. I. ピグメントイエロー9、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97、C. I. ピグメントイエロー98、C. I. ピグメントオレンジ1、C. I. ピグメントオレンジ13、C. I. ピグメントオレンジ15、C. I. ピグメントオレンジ16、C. I. ピグメントオレンジ17、C. I. ピグメントオレンジ17:1、C. I. ピグメントオレンジ19、C. I. ピグメントオレンジ2、C. I. ピグメントオレンジ22、C. I. ピグメントオレンジ24、C. I. ピグメントオレンジ3、C. I. ピグメントオレンジ34、C. I. ピグメントオレンジ36、C. I. ピグメントオレンジ38、C. I. ピグメントオレンジ4、C. I. ピグメントオレンジ46、C. I. ピグメントオレンジ5、C. I. ピグメントオレンジ60、C. I. ピグメントオレンジ62、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ72、C. I. ピグメントオレンジ74、C. I. ピグメントブラウン25、C. I. ピグメントブラウン32、C. I. ピグメントブラウン5、C. I. ピグメントブルー25、C. I. ピグメントブルー26、C. I. ピグメントバイオレット13、C. I. ピグメントバイオレット17、C. I. ピグメントバイオレット32、C. I. ピグメントバイオレット50が挙げられ、単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。

[0024] アゾ顔料としては、なかでもC. I. ピグメントレッド57:1 (PR57:1)、C. I. ピグメントレッド146 (PR146)、C. I. ピグメントイエロー13 (PY13)、C. I. ピグメントイエロー55 (PY55)、C. I. ピグメントイエロー83 (PY83)、C. I. ピグメントイエロー180 (PY180)、C. I. ピグメントレンジ13 (PO1

3) が好ましい。

[0025] 上記アゾ顔料の一次粒子径は、例えば0.01~1.0 μm 、好ましくは0.1~0.6 μm である。また、上記アゾ顔料の比表面積は、例えば10~150 m^2/g 、好ましくは20~100 m^2/g である。一次粒子径や比表面積が上記範囲であると、着色力や分散性に優れた顔料とすることができる。

[0026] また、着色顔料としては、縮合多環系有機顔料もあげられる。縮合多環系有機顔料は、有機顔料の中でもベンゼン環や複素環を持った環状構造の有機顔料を意味する。本発明に用いる縮合多環系有機顔料の例としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー15:4、C. I. ピグメントブルー15:5、C. I. ピグメントブルー15:6、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー17、C. I. ピグメントブルー75、C. I. ピグメントブルー79、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C. I. ピグメントグリーン58、C. I. ピグメントグリーン59、C. I. ピグメントグリーン62、C. I. ピグメントグリーン63などのフタロシアニン系顔料、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット42、C. I. ピグメントバイオレット55、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントレッド207、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントオレンジ48、C. I. ピグメントオレンジ49などのキナクリドン系顔料、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット34、C. I. ピグメントバイオレット35、C. I. ピグメントバイオレット37、C. I. ピグメントブルー80などのジオキサジン系顔料、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド179、C. I. ピグメントレッド190、C. I. ピグメ

ントレッド224、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントブラック31、C. I. ピグメントブラック32などのペリレン系顔料、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントレッド194などのペリノン系顔料、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173、C. I. ピグメントイエロー179、C. I. ピグメントオレンジ61、C. I. ピグメントブラウン38などのイソインドリノン系顔料、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントオレンジ66、C. I. ピグメントオレンジ69、C. I. ピグメントレッド260などのイソインドリン系顔料、C. I. ピグメントレッド88、C. I. ピグメントレッド181、C. I. ピグメントレッド279、C. I. ピグメントバイオレット36、C. I. ピグメントバイオレット38などのチオインジゴ系顔料、C. I. ピグメントレッド83、C. I. ピグメントレッド89、C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド182、C. I. ピグメントレッド216、C. I. ピグメントレッド226、C. I. ピグメントレッド251、C. I. ピグメントレッド263、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー99、C. I. ピグメントイエロー108、C. I. ピグメントイエロー123、C. I. ピグメントイエロー199、C. I. ピグメントバイオレット31、C. I. ピグメントオレンジ40、C. I. ピグメントオレンジ51、C. I. ピグメントバイオレット5:1、C. I. ピグメントブラック20などのアントラキノン系顔料、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー231などのキノフタロン系顔料、C. I. ピグメントオレンジ71、C. I. ピグメントオレンジ73、C. I. ピグメントオレンジ81、C. I. ピグメントレッド254、C. I. ピグメントレッド255、C. I. ピグメントレッド264、C. I. ピグメントレッド270、C. I. ピグメントレッド272などのジケトピロロピロール系顔料、C. I. ピグメント

イエロー117、C. I. ピグメントイエロー129、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー153、C. I. ピグメントオレンジ65、C. I. ピグメントオレンジ68、C. I. ピグメントレッド257、C. I. ピグメントレッド271、C. I. ピグメントグリーン8、C. I. ピグメントグリーン10などの金属錯体系顔料などが挙げられる。

[0027] 本発明に用いる縮合多環系有機顔料としては、市販品を用いても良いし、公知慣用の方法で製造して用いても良い。もちろん製造後に適宜公知の処理を加えて用いても良く、例えば、顔料誘導体処理、界面活性剤処理、ロジン処理、樹脂処理を加えて用いても良い。さらに、印刷インキ、塗料、着色成形品、文具、捺染、トナー、カラーフィルタ、インクジェット用インク、化粧品用に顔料粒子サイズや粒子の形態、粒子表面電荷の調整、制御を行っても良い。BET法による比表面積の高い縮合多環系有機顔料をインキに使用するとインキの粘度が高くなり、比表面積が低い場合はインキの着色力が低くなってしまうため、縮合多環系有機顔料のBET法による比表面積は、 $20 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、 $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲がより好ましい。

[0028] 白色以外の無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、アルミニウム粒子、マイカ（雲母）、ブロンズ粉、クロムバーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、群青、紺青、ジルコンが挙げられ、アルミニウムは粉末またはペースト状であるが、取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。

[0029] カーボンブラックは、市販のカーボンブラックを用いることができ、使用可能なカーボンブラックとしては特に限定なく、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等によって製造された、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどの市販されている各種のものでよい。カーボンブラックの粒子径は、例えば $5 \sim 20$

0 nm、好ましくは20～50 nmである。カーボンブラックの窒素吸着比表面積は、例えば20～500 m²/g、好ましくは30～150 m²/gである。カーボンブラックのDBP吸油量は、例えば20～150 cm³/100 g、好ましくは30～120 cm³/100 gである。カーボンブラックの揮発分は、例えば0.1～10.0%である。カーボンブラックのpH値は、例えば1～10、好ましくは2～である。

[0030] 上記の市販のカーボンブラックとしては、MA7、8、11、77、100、100R、100S、220、230、600」、「#650、#750、#40、#44B、#44、#45B、#47、#45、#33、#45L、#47、#50、#52、#2700、#2650、#2600、#200、#2350、#2300、#2200、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#900、#850、#32、#30、#25、#20、#10、#5、CF9、#95、#260（以上三菱化学株式会社製）、「Special Black6、5、4A、4、101、550、350、250、100」、「Printex U、150T、V、140V、140U」、「Printex P、L6、L、G、ES23、ES22、A、95、90、85、80、75、60、55、45、40、35、300、30、3、25、200」、「Color Black S170、S160、FW2V、FW200、FW2、FW18、FW1」（以上オリオンエンジニアドカーボンス社製）、「Black Pearls1000M、800、880、4630」、「Monarch 1300、700、880、4630」、「Regal 330R、660R、660、400R、415R、415」、「MOGUL E、L」（以上キャボット社製）、「Raven 7000、3500、5250、5750、5000 ULTRA II、1255、1250、1190、1000、1020、1035、1100 ULTRA、1170、1200」（以上コロネビアン・ケミカルズ社製）、「SUNBLACK SB200、210、220、230、240、250、260、270、280、300、305、320、400、

410、600、700、705、710、715、720、725、805、900、910、935、960」(以上旭カーボン株式会社製)、トーブラック#8500、#8500F、#7550SB、#7550F」(以上東海カーボン株式会社製)などを挙げることができる。

- [0031] 顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有する着色顔料は、上記の着色顔料を溶媒に添加、攪拌し顔料スラリーを得る顔料スラリー製造工程と、顔料スラリーに鉄化合物と酸化剤を添加、攪拌し顔料表面を処理する顔料表面処理工程と、反応液を濾過し、濾物を乾燥、粉砕させる工程を経て得られる。
- [0032] 溶媒としては、水および/または有機溶剤を使用することができ、有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノールなどを用いることができる。特に、経済性の点から水が好ましい。また、水としては、純水であっても工業用水であっても良く、さらに酢酸緩衝液、リン酸緩衝液、クエン酸緩衝液、クエン酸リン酸緩衝液、ホウ酸緩衝液、酒石酸緩衝液など緩衝液を使用しても良い。
- [0033] 溶媒100質量部に対し、原料となる着色顔料の添加量は1~30質量部が好ましく、添加量が少ないときは生産性が低く、添加量が多いときは顔料スラリーが高粘度となり攪拌に過大なエネルギーを要するので、2~20質量部がより好ましく、3~12質量部が特に好ましい。
- [0034] 鉄化合物としては、硫酸鉄、塩化鉄、フッ化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硝酸鉄、リン酸鉄、ホウ酸鉄、炭酸鉄、酢酸鉄などを用いることができる。経済性の点から、硫酸鉄、塩化鉄、硝酸鉄が好ましい。鉄としては二価もしくは三価の鉄を用いることができる。また、鉄化合物は無水物であっても、水和物であってもよい。
- [0035] 顔料スラリー製造工程における温度としては、0℃~100℃が好ましい。また、顔料表面処理工程における温度は、0℃~100℃が好ましく、低温では顔料表面処理反応の反応速度が遅く、高温では過酸化水素の分解が促進されることから、10℃~90℃がより好ましく、20℃~80℃が特に

好ましい。

- [0036] 顔料表面処理工程の反応時間としては、10分間～2時間が好ましい。
- [0037] 顔料表面処理工程における処理液のpHは、アルカリ性で鉄イオンが沈殿するため、pH1～7が好ましい。
- [0038] また、上記酸化剤としては過酸化水素、過マンガン酸塩、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、ペルオキシ二硫酸塩、クロム酸、ニクロム酸、オゾンなどが使用できる。酸化剤としては、中でも20～50質量%の濃度に水で希釈した過酸化水素が好ましい。酸化剤の使用量は、酸化反応に適した量であればよく濃度により異なるが、着色顔料100質量部に対して、例えば10～100質量部、好ましくは20～80質量部である。
- [0039] 鉄化合物は、原料の縮合多環系有機顔料に対し、1～30質量%添加することが好ましく、2～15質量%が好ましい。
- [0040] 鉄化合物と酸化剤は、顔料スラリーに同時に添加しても良いし、別々に添加しても良い。同時に添加する場合、予め鉄化合物と酸化剤を混合してから添加してもよい。別々に添加する場合、鉄化合物を先に添加しても良いし、酸化剤を先に添加しても良い。また、酸化剤を滴下して加えても良いし、一括で添加しても良い。
- [0041] 上記処理により得られた着色顔料は、顔料表面に鉄が導入され、顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有するものとなる。本発明の着色顔料粒子表面は鉄を含む化合物で覆われており、無処理の顔料と比較し粒子表面の親水性が増すことによって、溶剤への濡れ性が増して濡れが速く、分散性に優れると推察される。
- [0042] 表面処理された着色顔料は、着色顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有することが好ましく、230ppm以上含有することが好ましく、500ppm以上含有することがより好ましく、1000ppm以上含有することがより好ましい。着色顔料に含まれる鉄元素の上限は特に限定はないが、100質量部あたり鉄元素を20000ppm以下含有することが好ましく、18000ppm以下含有することがより好ましく、1500

0 ppm以下含有することが更に好ましい。より具体的には、アゾ顔料を用いた場合はアゾ顔料100質量部あたり鉄元素を200 ppm以上含有することが好ましく、500 ppm以上含有することが好ましく、1000 ppm以上含有することがより好ましく、3000 ppm以上含有することが更に好ましい。一方、アゾ顔料100質量部あたり鉄元素を20000 ppm以下含有することが好ましく、18000 ppm以下含有することがより好ましく、15000 ppm以下含有することが更に好ましい。また、カーボンブラックを用いた場合は、カーボンブラック100質量部あたり鉄元素を200 ppm以上含有することが好ましく、500 ppm以上含有することが好ましく、1000 ppm以上含有することがより好ましく、3000 ppm以上含有することが更に好ましく。一方、カーボンブラック100質量部あたり鉄元素20000 ppm以下含有することが好ましく、18000 ppm以下含有することがより好ましく、15000 ppm以下含有することが更に好ましい。

[0043] 鉄元素は、鉄単体 (Fe) に限らず、酸化鉄 (FeO、Fe₂O₃など) や水酸化鉄 (Fe(OH)₂、Fe(OH)₃など) 等の鉄化合物の形態であってもよい。上記の鉄元素の含有量は、このような鉄化合物であっても鉄元素の量として測定可能である。

[0044] なお、本発明において、着色顔料に含まれる鉄元素量の測定は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置PANAlytical Epsilon5 (スペクトリス株式会社製) を使用して測定することができる。

[0045] 本発明に使用する着色顔料は、顔料の表面積あたりの塩基吸着量が0.30 μmol/m²以上であることが、溶剤への分散性を高めるために好ましい。顔料の表面積あたりの塩基吸着量の値は、0.35 μmol/m²以上であることがより好ましく、0.40 μmol/m²以上であることがより好ましく、0.50 μmol/m²以上であることがより好ましく、0.60 μmol/m²以上であることがより好ましく、0.75 μmol/m²以上であることがより好ましく、1 μmol/m²以上であることが更に好ましい。一方

、塩基吸着量の上限は特に限定は無いが、 $2.00 \mu\text{m} \cdot \text{l} / \text{m}^2$ 以上であることが好ましい。

[0046] 顔料に含まれる塩基吸着量の測定は、例えば、一定量の塩基性溶液に顔料を加え、顔料に塩基を吸着させた後、遠心分離により顔料を沈降させて上澄み溶液を採取し、上澄み溶液中の塩基量を未吸着の塩基量として、当初加えた塩基量から差し引くことにより、顔料の重量当たりの塩基吸着量を算出できる。表面積あたりの塩基吸着量は、重量当たりの塩基吸着量を窒素吸着比表面積で除することにより算出できる。

[0047] 前記顔料は、リキッドインキ組成物の濃度・着色力を確保するのに十分な量、すなわちインキ総質量に対して1～60質量%、インキ中の固形分重量比では10～90質量%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種以上を併用して用いることができる。

[0048] (バインダー樹脂)

バインダー樹脂は、通常グラビアインキまたはフレキソインキ等の、印刷版を使用する印刷方法に適用されるリキッド状のインキに使用されるバインダー樹脂であれば特に限定されない。樹脂の例としては、例えば、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ロジン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ポリビニルブチラル樹脂、石油樹脂などを挙げることができる。これらの樹脂は、単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも、フィルム基材に対する接着性、耐ブロッキング性、ラミネート適性、及びハイライト転移性等に優れることから、ポリウレタン樹脂を主バインダー樹脂として使用することが好ましく、ウレタン樹脂を主バインダーとする場合は、インキ中の樹脂総量に対してウレタン樹脂の割合を50質量%以上とすることが好ましく、60質量%以上とすることが好ましい。

[0049] 一方で、本発明のカラー印刷層は、着色顔料100質量部あたり鉄元素を

200 ppm以上含有する着色顔料を使用することから、バインダー樹脂の種類を問わず安定したインキの分散性や流動性を得られる。そのため、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂等の塩素系樹脂を使用しないインキ組成とすることにより、環境や人体への安全性を向上させることができる。安全性と優れたインキの分散性や流動性を両立する観点から、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂から選ばれる少なくとも一種以上の樹脂を含有することが好ましい。また、バイオマスウレタン樹脂等のバイオマス由来の材料を用いることも好ましい。

[0050] (ポリウレタン樹脂)

ポリウレタン樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得たポリウレタン樹脂であれば特に限定されない。ポリオールとしては、ポリエステルポリオールを用いることが好ましく、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

[0051] ポリエステルポリオールは、低分子ポリオールと多価カルボン酸あるいはこれらの無水物とを脱水縮合または重合させて得られるポリエステルポリオールであることが好ましい。ポリエステルポリオールは、エステル基を導入して凝集エネルギーを高める事で、ラミネート強度をより一層高めることができる。

[0052] 低分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオールの製造に一般的に用いられる各種公知の水酸基を2個以上有する化合物を用いることができ、1種または2種以上を併用してもよい。具体的には、例えば、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のグリコール；2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール

、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-イソプロピル-1, 4-ブタンジオール、2, 4-ジメチル-1, 5-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-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、3, 5-ヘプタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の分岐構造を有するグリコール；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、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどを用いることができる。

[0053] 多価カルボン酸あるいはこれらの無水物としては、ポリエステルポリオールの製造に一般的に用いられる各種公知の多価カルボン酸を用いることができ、1種または2種以上を併用してもよい。具体的には、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸及びこれらの酸の無水物等の炭素数が6以下かつカルボキシル基を2つ以上有するポリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びこれらの酸の無水物等の芳香族ジカルボン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、トリメリット酸及びその無水物等のトリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸及びこれらの酸の無水物等を用いることができる。

[0054] また、ポリエステルポリオールは、環状エステル化合物、例えばポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ(β -メチル- γ -バレロラクトン)等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール類のような、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知のポリエステルポリオールを用いてもよく、1種または2種以上を併用してもよい。

[0055] 前記ポリエステルポリオールの数平均分子量としては、500~8,000の範囲であることが好ましく、800~7,000の範囲であることがより好ましく、900~6,000の範囲であることが更に好ましい。

- [0056] ポリエーテルポリオールとしては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知のポリエーテルポリオールを用いることができ、1種または2種以上を併用してもよい。例えば、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のポリエーテルポリオール類が挙げられる。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、ポリテトラメチレングリコールなど公知汎用のものでよい。ポリエーテルポリオールを含有することにより、特に高機能バリアフィルム上での密着性が大幅に向上し、結果として耐ブロッキング性、ラミネート強度が優れるようになる。
- [0057] ポリエーテルポリオールは、数平均分子量が100～3500ものであることが好ましい。前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量が100より小さいと、ポリウレタン樹脂(A)の皮膜が硬くなる傾向にありポリエステルフィルムへの接着性が低下する。数平均分子量が3500より大きい場合、ポリウレタン樹脂の皮膜が脆弱になる傾向にありインキ皮膜の耐ブロッキング性が低下する。
- [0058] ポリエーテルポリオールは、ポリウレタン樹脂に対して1～40質量%の範囲で含有することが好ましい。ポリウレタン樹脂100質量部に対してポリエーテルポリオールが1質量部未満であると、該ポリウレタン樹脂(A)のケトン、エステル、アルコール系溶剤への溶解性が低下し、高機能バリアフィルム上での密着性が低下する傾向となる。またインキ皮膜の該溶剤への再溶解性が低下し、印刷物の調子再現性が低下する傾向となる。また50質量部を超えると、インキ皮膜が過剰に柔らかくなり、耐ブロッキングが劣る傾向と成り易い。
- [0059] その他、ポリウレタン樹脂に必要な応じて使用される併用ポリオールとしては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知のポリオールを用いることができ、1種または2種以上を併用してもよい。例えば、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、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパン

ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、1, 4-ブチンジオール、1, 4-ブチレンジオール、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、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、ソルビトール、ペンタエスリトールなどの飽和または不飽和の低分子ポリオール類(1)；前記低分子ポリオール類などと、例えばジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等との反応によって得られるポリカーボネートポリオール類(2)；ポリブタジエングリコール類(3)；ビスフェノールAに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(4)；1分子中に1個以上のヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロプル、アクリルヒドロキシブチル等、或いはこれらの対応するメタクリル酸誘導体等と、例えばアクリル酸、メタクリル酸又はそのエステルとを共重合することによって得られるアクリルポリオール(4)などが挙げられる。

[0060] ポリウレタン樹脂に使用されるジイソシアネート化合物としては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。例えば、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、キシ

リレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ビス-クロロメチル-ジフェニルメタン-ジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネート-ベンジルクロライドやダイマー酸のカルボキシル基をイソシアネート基に転化したダイマー-ジイソシアネート等があげられる。これらのジイソシアネート化合物は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0061] ポリウレタン樹脂に使用される鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミンなどの他、2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピルジアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピルジアミン、2-ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミンなど分子内に水酸基を有するアミン類も用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0062] また、反応停止を目的とした末端封鎖剤として、一価の活性水素化合物を用いることもできる。かかる化合物としてはたとえば、ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類やエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類があげられる。更に、特にポリウレタン樹脂中にカルボキシル基を導入したいときには、グリシン、L-アラニン等のアミノ酸を反応停止剤として用いることができる。これらの末端封鎖剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0063] ポリウレタン樹脂は、例えば、ポリプロピレングリコールおよび併用ポリオールとジイソシアネート化合物とをイソシアネート基が過剰となる割合で反応させ、末端イソシアネート基のプレポリマーを得、得られるプレポリマーを、適当な溶剤中、すなわち、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、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノールなどのアルコール系溶剤；メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤；あるいはこれらの混合溶剤の中で、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤と反応させる二段法、あるいはポリプロピレングリコールおよび併用ポリオール、ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤を上記のうち適切な溶剤中で一度に反応させる一段法により製造される。これらの方法のなかでも、均一なポリウレタン樹脂を得るには、二段法によることが好ましい。また、ポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤のアミノ基の合計（当量比）が1 / 0.9 ~ 1.3の割合になるように反応させることが好ましい。イソシアネート基とアミノ基との当量比が1 / 1.3より小さいときは、鎖伸長剤および（または）末端封鎖剤が未反応のまま残存し、ポリウレタン樹脂が黄変したり、印刷後臭気が発生したりする場合がある。さらに近年、作業環境の観点から、トルエン、キシレンといった芳香族系溶剤やケトン系溶剤を用いないことがより好ましい。

[0064] このようにして得られるポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、15,000 ~ 100,000の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは15,000 ~ 80,000の範囲である。ポリウレタン樹脂の重量平均分子量が15,000未満の場合には、得られるインキの組成物の耐ブロッキング性、印刷被膜の強度や耐油性などが低くなる傾向があり、100,000を超える場合には、得られるインキ組成物の粘度が高くなり、印刷被膜の光沢が低くなる傾向がある。

[0065] 本発明のリキッドインキ組成物で使用するポリウレタン樹脂のインキにおける含有量（ポリウレタン樹脂の固形分含有量）は、インキの被印刷体への接着性を十分にする観点からインキの総質量に対して4質量%以上、5質量%以上、6質量%以上が好ましい。一方、適度なインキ粘度やインキ製造時・印刷時の作業効率の観点から25質量%以下が好ましく、20質量%以下が好ましく、15質量%以上が好ましい。

[0066] また、インキ中の固形分質量比では、下限値が5質量%であることが好ましく、10質量%であることがより好ましく、15質量%であることがより好ましく、20質量%であることがより好ましく、25質量%であることが更に好ましい。また、インキ中の固形分重量比の上限値は95質量%であることが好ましく、90質量%であることがより好ましく、80質量%であることがより好ましく、75質量%であることがより好ましく、70質量%であることが更に好ましい。

[0067] （繊維素系樹脂）

繊維素系樹脂としては、例えばセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートその他のセルロースエステル樹脂、ニトロセルロース（硝化綿ともいう）、ヒドロキシアルキルセルロース、およびカルボキシアルキルセルロース等が挙げられる。セルロースエステル樹脂はアルキル基を有することが好ましく、当該アルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、更にアルキル基が置換基を有していてもよい。

[0068] セルロース系樹脂としては、上記のうちセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、およびニトロセルロースが好ましい。分子量としては重量平均分子量で5,000~200,000のものが好ましく、10,000~50,000が更に好ましい。また、ガラス転移温度が120℃~180℃であるものが好ましい。本発明のポリウレタン樹脂（A）の併用では、耐ブロッキング性、耐擦傷性その他のインキ被膜物性

が向上することが期待できる。

[0069] ニトロセルロース（硝化綿）は、天然セルロースと硝酸とを反応させて、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が好ましい。

[0070] （ポリビニルブチラール樹脂）

バインダー樹脂として、ポリビニルブチラール樹脂を含有することにより、分散性を向上させることができる。ポリビニルブチラール樹脂（B）としては、特に限定なく公知のものを使用することができる。一般的には、ポリビニルアルコールにブチルアルデヒドを公知の反応によりアセタール化することにより得られた反応物を使用することができる。

[0071] ポリビニルブチラール樹脂の重量平均分子量は、5000～60000であることが好ましく、6000～50000であることがより好ましく、7000～40000であることが更に好ましい。ポリビニルブチラール樹脂（B）の重量平均分子量を上記範囲にすることにより、流動性と分散性のバランスに優れたインキを得ることができる。

[0072] ポリビニルブチラール樹脂のガラス転移温度（以下T_gと称する場合があります）は、50℃～120℃の範囲であることが好ましく、中でも55℃～115℃の範囲が好ましく、60～110℃の範囲がより好ましい。本発明においてガラス転移温度は、示差走査熱量計による測定により得られるものである。

[0073] ポリビニルブチラール樹脂の水酸基量は10～30質量%の範囲にあることが好ましく、15～25質量%であることがより好ましい。ポリビニルブチラール樹脂の水酸基量を上記範囲にすることにより、流動性と分散性のバランスに優れたインキを得ることができる。

[0074] ポリビニルブチラール樹脂含有量（ポリビニルブチラール樹脂の固形分含有量）は、インキ100質量%に対して0.1～5質量%含有することが好ましく、より好ましくは0.1～4.0質量%であり、最も好ましくは0.2～3.0質量%である。ポリビニルブチラール樹脂の総計を0.1質量%

以上添加する事でインキ皮膜の密着性、転移性を保持する傾向にあり、総計を5質量%以下とする事でインキのラミネート強度、ボイル・レトルト耐性を保持する事ができる。また、インキ中の固形分重量比では、下限値が0.1質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2質量%であり、最も好ましくは0.3質量%である。また、インキ中の固形分重量比の上限値は16質量%であることが好ましく、より好ましくは13質量%であり、最も好ましくは10質量%である。

[0075] 前記顔料を有機溶剤に安定に分散させるには、前記樹脂単独でも分散可能であるが、さらに顔料を安定に分散するため分散剤を併用することもできる。分散剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性などの界面活性剤を使用することができる。例えばポリエチレンイミンにポリエステル付加させた楕型構造高分子化合物、あるいは α -オレフィンマレイン酸重合物のアルキルアミン誘導体などが挙げられる。具体的にはソルスパーズシリーズ（ZENECA）、アジスパーシリーズ（味の素）、ホモゲノールシリーズ（花王）などを挙げる事ができる。またBYKシリーズ（ビツクケミー）、EFKAシリーズ（EFKA）なども適宜使用できる。分散剤は、インキの保存安定性の観点からインキの総質量に対して0.05質量%以上、ラミネート適性の観点から5質量%以下でインキ中に含まれることが好ましく、さらに好ましくは、0.1~2質量%の範囲である。

[0076] リキッドインキ組成物は、更に必要に応じて、併用樹脂、体質顔料、顔料分散剤、レベリング剤、消泡剤、ワックス、可塑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、芳香剤、難燃剤なども含むこともできる。

[0077] （有機溶剤）

リキッドインキ組成物で使用する有機溶剤としては、各種有機溶剤を使用することができ、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、n-プロパノール、イノプロパノ

ール、*n*-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶剤があげられ、これらを単独または2種以上の混合物で用いることができる。近年、作業環境の観点から、トルエン、キシレンといった芳香族系溶剤やケトン系溶剤を用いないことがより好ましい。

[0078] リキッドインキ組成物には、揮発性成分として前記有機溶剤と共に、水を含有させてもよい。水の含有量はインキ組成物全量の10質量%未満であることが好ましい。水の添加により、インキの乾燥性を制御する事ができ、特にグラビア印刷では、その特徴であるインキ転移量の少ないグラデーション部をきれいに再現することができる。更に、インキ組成物全量の1~5質量%の範囲であることが、印刷適性が良好となることから、特に好ましい。

[0079] また、このような水の添加により、使用有機溶剤成分を低減させることも可能である。水は有機溶剤に予め添加して含水の有機溶媒としてもよいし、別途特定量の水を添加してもよい。

[0080] リキッドインキ組成物は、イソシアネート硬化剤等の硬化剤を使用しない1液タイプ、硬化剤を使用する2液タイプのいずれにおいても、インキの分散性、流動性に優れるリキッドインキ組成物を得られる。

[0081] リキッドインキ組成物は、樹脂、顔料などを有機溶剤中に溶解及び／又は分散することにより製造することができる。具体的には、顔料をポリウレタン樹脂により有機溶剤に分散させた顔料分散体を製造し、得られた顔料分散体に、必要に応じて他の化合物などを配合することによりインキを製造することができる。

[0082] 顔料分散体における顔料の粒度分布は、分散機の粉砕メディアのサイズ、粉砕メディアの充填率、分散処理時間、顔料分散体の吐出速度、顔料分散体の粘度などを適宜調節することにより、調整することができる。分散機としては、一般に使用される、例えば、ローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミルなどを用いることができる。

[0083] インキ中に気泡や予期せずに粗大粒子などが含まれる場合は、印刷物品質を低下させるため、濾過などにより取り除くことが好ましい。濾過器は従来

公知のものを使用することができる。

[0084] 前記方法で製造されたインキ粘度は、顔料の沈降を防ぎ、適度に分散させる観点から10 mPa・s以上、インキ製造時や印刷時の作業性効率の観点から1000 mPa・s以下の範囲であることが好ましい。尚、上記粘度はトキメック社製B型粘度計で25℃において測定された粘度である。

[0085] インキの粘度は、使用される原材料の種類や量、例えばポリウレタン樹脂、着色剤、有機溶剤などを適宜選択することにより調整することができる。また、インキ中の顔料の粒度および粒度分布を調節することによりインキの粘度を調整することもできる。

[0086] カラー印刷層に用いられるリキッドインキ組成物の色相としては、使用する顔料の種類に応じて、プロセス基本色として黄、紅、藍、墨があり、プロセスガマット外色として赤（橙）、草（緑）、紫の3色がある。更に透明黄、牡丹、朱、茶、金、銀、パール、色濃度調整用のほぼ透明なメジウム（必要に応じて体質顔料を含む）などがベース色として準備される。ボイルレトルト用インキには顔料のマイグレーション性、耐熱性を考慮して適宜選定される。各色相のベースインキは、グラビア印刷、又はフレキソ印刷に適した粘度及び濃度にまで希釈溶剤で希釈され、単独でまたは混合されて各印刷ユニットに供給される。

[0087] <白色顔料を含有するリキッドインキ組成物>

白色顔料を含有するリキッドインキ組成物は、白色顔料、バインダー樹脂、有機溶剤、必用に応じて水及び各種添加剤等を含有する。

[0088] 白色顔料としては、例えば、酸化チタン、硫化亜鉛、鉛白、亜鉛華、リトボン、アンチモンホワイト、塩基性硫酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、シリカ、等があげられる。中でも、酸化チタンは、着色力、隠ぺい力、耐薬品性、耐候性の点から好ましく、印刷性能の観点から該酸化チタンはシリカおよび／またはアルミナ処理を施されていてもよい。

[0089] 本発明の白色印刷層に使用される白色顔料は、白色顔料100質量部あた

り鉄元素を200ppm未満含有するものである。当該範囲を超えると、白色印刷層が黄色味を帯びて白さが失われる傾向がある。黄色味の原因は定かではないが、鉄成分を含む化合物が有彩色であるためと推測される。そのため、鉄元素の量は少ないほど好ましく、白色顔料100質量部あたり鉄元素を150ppm未満であることが好ましく、100ppm未満であることがより好ましく、80ppm未満であることが好ましく、60ppm未満であることが好ましく、50ppm未満であることが好ましく、40ppm未満であることが好ましく、30ppm未満であることが更に好ましい。このような白色顔料として、市販等の通常得られる酸化チタンを用いることができ、上述した着色顔料の鉄化合物による表面処理を行わないものは該当する。

[0090] 白色顔料の含有量は、所望するインキ性能にもよるが、標準的な隠ぺい性と高い版かぶり性を必要とする白インキであれば通常インキ総質量に対し20～40質量%程度の含有量で設計し、一方、要求性能として非常に高い隠ぺい性を目的とする白インキであれば40～60質量%程度の含有量で設計してもよい。

[0091] 白色顔料を含有するリキッドインキ組成物において、バインダー樹脂、有機溶剤、その他添加剤等の白色顔料以外の含有成分は、上述した着色含有量を含有するリキッドインキ組成物と同様のものを用いることができる。

[0092] (印刷物)

本発明の印刷物は、フィルム基材上に、白色印刷層及びカラー印刷層が積層された多層印刷物である。白色印刷層及びカラー印刷層は、上述のリキッドインキ組成物をそれぞれ用いて各種フィルム基材への印刷により形成することができ、電子彫刻凹版、又は腐食タイプの凹版等によるグラビア印刷版を用いたグラビア印刷用、又は樹脂版等によるフレキソ印刷版を用いたフレキソ印刷用のインキとして有用である一方で、版を使用せずインクジェットノズルからインキを吐出するインクジェット方式向けのインキを除くものである。

[0093] 即ち、インクジェットインキの場合、ノズルから吐出したインク滴が、直

接基材に密着し印刷物を形成するのに対し、本発明のリキッド印刷インキは、印刷インキを一旦印刷版又は印刷パターンに密着・転写した後、インキのみを再度基材に密着させ、必要に応じて乾燥させ印刷物とするものである。

[0094] フィルム基材は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと称する場合がある）、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸、ポリ（エチレンサクシネート）、ポリ（ブチレンサクシネート）等の脂肪族ポリエステル系樹脂などの生分解性樹脂、ポリプロピレン（CPP：無延伸ポリプロピレンフィルム、OPP：二軸延伸ポリプロピレンフィルム）、ポリエチレン（LLDPE：低密度ポリエチレンフィルム、HDPE：高密度ポリエチレンフィルム）等のポリオレフィン、ポリイミド、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等又はこれらの混合物等の熱可塑性樹脂よりなるフィルムやこれらの積層体が挙げられる。中でも、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレンからなるフィルムが好適に使用できる。

[0095] また、フィルム基材として、バイオマス由来成分を含有する材料で形成させたフィルムを使用するのも好ましい。バイオマスフィルムは各社から販売されているほか、例えば、一般財団法人日本有機資源協会に記載のバイオマス認定商品一覧に挙げられるようなシートを使用することができる。

[0096] 具体的によく知られているフィルムは、バイオマス由来のエチレングリコールを原料としたものである。バイオマス由来のエチレングリコールは、バイオマスを原料として製造されたエタノール（バイオマスエタノール）を原料としたものである。例えば、バイオマスエタノールを、従来公知の方法により、エチレンオキサイドを経由してエチレングリコールを生成する方法等により、バイオマス由来のエチレングリコールを得ることができる。また、

市販のバイオマスエチレングリコールを使用してもよく、例えば、インディアグライコール社から市販されているバイオマスエチレングリコールを好適に使用することができる。

[0097] あるいは、ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度で区別されたバイオマス原料を使用したものも流通している。大気中では1012個に1個の割合で放射性炭素 ^{14}C が存在し、この割合は大気中の二酸化炭素でも変わらないので、この二酸化炭素を光合成で固定化した植物の中でも、この割合は変わらない。このため、植物由来樹脂の炭素には放射性炭素 ^{14}C が含まれる。これに対し、化石燃料由来樹脂の炭素には放射性炭素 ^{14}C がほとんど含まれない。そこで、加速器質量分析器で樹脂中の放射性炭素 ^{14}C の濃度を測定することにより、樹脂中の植物由来樹脂の含有割合、すなわちバイオマスプラスチック度を求めることができる。ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度が80%以上、好ましくは90%以上であるバイオマスプラスチックである植物由来の低密度ポリエチレンとしては、例えば、Braskem社製の商品名「SBC 818」「SPB 608」「SBF 0323HC」「STN 7006」「SEB 853」「SPB 681」等が挙げられ、これらを原料として使用したフィルムを好適に使用することができる。

[0098] 例えば、従来の石油系原料を使用したポリエチレンテレフタレートフィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールをジオール単位とし、化石燃料由来のジカルボン酸をジカルボン酸単位とするバイオマスポリエステル、バイオマスポリエチレンテレフタレート等を含むフィルムが知られている。

バイオマスポリエステルのジカルボン酸単位は、化石燃料由来のジカルボン酸を使用する。ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの誘導体を制限なく使用することができる。

[0099] また、上記のジオール成分とジカルボン酸成分に加えて、2官能のオキシカルボン酸や、架橋構造を形成するために3官能以上の多価アルコール、3

官能以上の多価カルボン酸及び／又はその無水物並びに3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能化合物等の第3成分として共重合成分を加えた共重合ポリエステルであっても良い。

[0100] また、例えば、従来の石油系原料を使用したポリオレフィン系フィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするポリエチレン系樹脂を含有するバイオマスポリエチレン系フィルム、バイオマスポリエチレン-ポリプロピレン系フィルム等のバイオマスポリオレフィン系フィルムも知られている。

[0101] ポリエチレン系樹脂は、原料の一部に前記バイオマス由来のエチレングリコールを使用する以外は特に限定されず、エチレンの単独重合体、エチレンを主成分とするエチレンと α -オレフィンとの共重合体（エチレン単位を90質量%以上含有するエチレン- α -オレフィン共重合体）などが挙げられ、これらを1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0102] なお、エチレンと α -オレフィンとの共重合体を構成する α -オレフィンは特に限定されず、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテンなどの炭素原子数4乃至8の α -オレフィンが挙げられる。低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂及び直鎖状低密度ポリエチレン樹脂などの公知のポリエチレン樹脂を用いることができる。

[0103] その中でも、フィルム同士が擦れても、穴開きや破けなどの損傷を一段と生じにくくする観点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（LLDPE）（エチレンと1-ヘキセンとの共重合体、又はエチレンと1-オクテンとの共重合体）が好ましく、密度が0.910乃至0.925 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン樹脂がより好ましい。

[0104] また、バイオマス原料であるデンプンや、ポリ乳酸を配合したフィルムやシートも知られている。これらは用途に応じて適宜選択し使用することができる。

[0105] バイオマスフィルムは、複数のバイオマスフィルムを積層させた積層体で

あってもよいし、従来の石油系フィルムとバイオマスフィルムとの積層体であってもよい。

[0106] これらの石油系フィルムやバイオマスフィルムは、アルミニウム等の金属、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したり、金属箔等を使用したり、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等のガスバリア層を含有するバリア性フィルムを併用したり、ポリビニルアルコールなどコート処理が施されていてもよい。このようなフィルムを用いることで、より、水蒸気、酸素、アルコール、不活性ガス、揮発性有機物（香り）等に対する高いバリア性を備えた積層体とすることができる。

[0107] また、これらのフィルムは未延伸フィルムであっても延伸処理を施されたものであってもよく、その製法も限定されるものではない。延伸処理方法としては、押出製膜法等で樹脂を熔融押出してシート状にした後、同時二軸延伸あるいは逐次二軸延伸を行うことが一般的である。また逐次二軸延伸の場合は、はじめに縦延伸処理を行い、次に横延伸を行うことが一般的である。具体的には、ロール間の速度差を利用した縦延伸とテンターを用いた横延伸を組み合わせる方法が多く用いられる。

[0108] また、基材フィルムの厚さも特に限定されるものではないが、通常は1～500 μm の範囲であればよい。フィルム表面には、膜切れやはじき等の欠陥のない接着層が形成されるように、必要に応じて火炎処理やコロナ放電処理等の各種表面処理を施してもよい。

[0109] 印刷方法としては、グラビア印刷、フレキソ印刷などの既知の印刷方式で印刷できるが、特にグラビア印刷方式で印刷することが好ましい。

[0110] 上記の印刷方式、すなわち、印刷インキを一旦印刷版又は印刷パターンに密着・転写した後、インキのみを再度基材に密着させ、必要に応じてオーブンによる乾燥あるいは硬化させて定着させることにより印刷物を得ることができる。本発明のリキッド印刷インキを用いてグラビア印刷方式やフレキソ印刷方式から形成される印刷インキの膜厚は、例えば10 μm 以下、好まし

くは5 μm 以下である。

[0111] 本発明の印刷物は、フィルム基材上に、上述したリキッドインキ組成物を表刷り用インキ、裏刷り用インキ、あるいはラミネート用インキとして好ましく使用することができる。表刷り用インキとして使用する場合は、別途オーバープリントワニス層を設けることもできる。一方裏刷り用インキとして使用する場合は、別途アンカーコートワニス層を設けることもできる。

[0112] 印刷物において、カラー印刷層と白色印刷層を設ける順序は特に限定されず、フィルム基材／カラー印刷層／白色印刷層の順に積層されていてもよいし、フィルム基材／白色印刷層／カラー印刷層の順に積層されていてもよい。例えばカラー印刷層は着色剤による絵柄を形成させる事ができ、白色顔料を含有するリキッド印刷インキにより形成された第二の白印刷層、及び第三の印刷層は、絵柄の背景として使用することができる。

[0113] 更に他の印刷層を有していてもよく、他の印刷層は例えば白色顔料を有していてもよいし、オーバープリントニスとする場合は、着色剤（白色顔料及び着色顔料）を含まなくてもよい。

[0114] （積層体）

本発明の積層体は、複数の基材を貼り合せて得られ、基材の少なくとも一つに本発明のリキッド印刷インキの印刷層を有する積層体である。基材は、接着剤により貼り合わせたり、押出しラミネーションにより積層することができる。

[0115] より具体的な積層体の構成としては、

- (1) 基材フィルム1／印刷層／接着層1／シーラントフィルム
- (2) 基材フィルム1／印刷層／接着層1／金属蒸着未延伸フィルム
- (3) 基材フィルム1／印刷層／接着層1／金属蒸着延伸フィルム
- (4) 透明蒸着延伸フィルム／印刷層／接着層1／シーラントフィルム
- (5) 基材フィルム1／印刷層／接着層1／基材フィルム2／接着層2／シーラントフィルム
- (6) 基材フィルム1／印刷層／接着層1／金属蒸着延伸フィルム／接着層

2 / シーラントフィルム

(7) 基材フィルム1 / 印刷層 / 接着層1 / 透明蒸着延伸フィルム / 接着層

2 / シーラントフィルム

(8) 基材フィルム1 / 印刷層 / 接着層1 / 金属層 / 接着層2 / シーラントフィルム

(9) 基材フィルム1 / 印刷層 / 接着層1 / 基材フィルム2 / 接着層2 / 金属層 / 接着層3 / シーラントフィルム

(10) 基材フィルム1 / 印刷層 / 接着層1 / 金属層 / 接着層2 / 基材フィルム2 / 接着層3 / シーラントフィルム

等が挙げられるがこれに限定されない。なお、上記の「基材フィルム1 / と印刷層」が、フィルム基材上に白色印刷層とカラー印刷層を有する上記の印刷物に該当する。また、上記構成(1) ~ (10)では基材フィルム1の接着層1側の面に印刷層を設ける構成を記載したが、基材フィルム1の接着層1と反対側の面(表面)に印刷層を設けてもよいし、基材フィルム2に印刷層を設ける構成としてもよい。

[0116] 構成(1)に用いられる基材フィルム1としては、OPPフィルム、PETフィルム、ナイロンフィルム(以後Nyフィルムともいう)等が挙げられる。また、基材フィルム1としてガスバリア性や、後述する印刷層を設ける際のインキ受容性の向上等を目的としたコーティングが施されたものを用いてもよい。コーティングが施された基材フィルム1の市販品としては、K-OPPフィルムやK-PETフィルム等が挙げられる。シーラントフィルムとしては、CPPフィルム、LLDPEフィルム等が挙げられる。

[0117] 構成(2)、(3)に用いられる基材フィルム1としては、OPPフィルムやPETフィルム等が挙げられる。金属蒸着未延伸フィルムとしては、CPPフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-CPPフィルムを、金属蒸着延伸フィルムとしては、OPPフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-OPPフィルムを用いることができる。

[0118] 構成(4)に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、OPPフィルム

、PETフィルム、ナイロンフィルム等にシリカやアルミナ蒸着を施したフィルムが挙げられる。シリカやアルミナの無機蒸着層の保護等を目的として、蒸着層上にコーティングが施されたフィルムを用いてもよい。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。

[0119] 構成（５）に用いられる基材フィルム１としては、PETフィルム等が挙げられる。基材フィルム２としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。

[0120] 構成（６）の基材フィルム１としては、構成（２）、（３）と同様のものが挙げられる。金属蒸着延伸フィルムとしては、OPPフィルムやPETフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-OPPフィルムやVM-PETフィルムが挙げられる。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。

[0121] 構成（７）の基材フィルム１としては、PETフィルム等が挙げられる。透明蒸着延伸フィルムとしては、構成（４）と同様のものが挙げられる。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。

[0122] 構成（８）の基材フィルム１としては、PETフィルム等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。

[0123] 構成（９）、（１０）の基材フィルム１としては、PETフィルム等が挙げられる。基材フィルム２としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。

（接着層）

接着層は、公知のフィルムラミネート用の接着剤を適宜使用することができる。また、押出しラミネーションにより積層する場合は、公知の押出しラミネーション用のアンカーコート剤を接着補助剤として適宜使用することができる。これらの接着剤やアンカーコート剤としてガスバリア性を有する材料を使用すると、特にバリア性に優れた積層体を得ることができる。

- [0124] ガスバリア性に優れる接着剤として特に好ましくは、 3 g/m^2 （固形分）で塗布した接着剤の硬化塗膜の酸素バリア性が $300\text{ cc/m}^2/\text{day/atm}$ 以下、または水蒸気バリア性が $120\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の、少なくとも一方の条件を満足するものをいう。市販品としてはDIC株式会社製のPASLIM VM001やPASLIM J350X等の「PASLIM」シリーズや、三菱ガス化学社製の「マクシーブ」が挙げられる。
- [0125] 接着剤層は特に限定なく公知の材料を用いることができるが、ポリオールとイソシアネート化合物との硬化物を含むことが好ましい。これらのポリオール及び又はイソシアネート化合物は、バイオマス由来成分を含むものを用いた場合には、バイオマス度の高い積層体とすることができ環境負荷を低減することができる。
- [0126] その他、接着促進剤、酸無水物、酸素捕捉機能を有する化合物、粘着付与剤、ガスバリア性接着剤が安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等）、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、結晶核剤等を含んでいてもよい。これらの各種添加剤は予めポリオール組成物（A）およびポリイソシアネート組成物（B）のいずれか一方、または両方に添加しておいてもよいし、ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）とを混合する際に添加してもよい。
- [0127] また使用するガスバリア性接着剤は、溶剤型、無溶剤型いずれの形態であってもよい。使用するガスバリア性接着剤が溶剤型である場合、第一の基材上に印刷された印刷層面上に本発明の接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オープン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後に、エージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～ 80°C 、エージング時間は12～240時間が好ましい。
- [0128] 使用するガスバリア性接着剤が無溶剤型である場合、第一の基材上に印刷された印刷層面上に予め 40°C ～ 100°C 程度に加熱しておいた本発明の接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布した後、直ちに他方の基材を

貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後に、エージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～70℃、エージング時間は6～240時間が好ましい。

[0129] 使用するガスバリア性接着剤を接着補助剤として用いる場合、第一の基材上に印刷された印刷層面上に本発明の接着補助剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オープン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、押し出し機により熔融させたポリマー材料をラミネートすることにより本発明の積層体を得る。熔融させるポリマー材料としては、低密度ポリエチレン樹脂や直線状低密度ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等のポリオレフィン系樹脂が好ましい。エージング温度は室温～70℃、エージング時間は6～240時間が好ましい。

[0130] 使用するガスバリア性接着剤の塗布量は、適宜調整する。溶剤型接着剤の場合、一例として固形分量が1g/m²以上10g/m²以下、好ましくは2g/m²以上5g/m²以下となるよう調整する。無溶剤型接着剤の場合、接着剤の塗布量が一例として1g/m²以上5g/m²以下、好ましくは1g/m²以上3g/m²以下である。

[0131] 接着剤を接着補助剤として用いる場合、塗布量は適宜調整されるが、一例として0.03g/m²以上2g/m²以下（固形分）である。

[0132] （積層体 他の層）

本発明の積層体は、は単独で用いてもよいし、更に他のフィルムや基材を含んでいてもよい。他の基材としては、上述した延伸フィルム、未延伸フィルム、透明蒸着フィルムに加え、紙、木材、皮革等の多孔質の基材を使用することもできる。他の基材を貼り合わせる際に用いる接着剤は、上述したようなガスバリア性の接着剤を用いてもよいし、そうでなくてもよい。

[0133] <包装材>

本発明の印刷物や積層体は、食品や医薬品などの保護を目的とする多層包装材料として使用することができる。多層包装材料として使用する場合には、内容物や使用環境、使用形態に応じてその層構成は変化し得る。

[0134] 本発明の包装材は、例えば、本発明の積層体を使用し、積層体のシーラントフィルムを面を対向して重ね合わせた後、その周辺端部をヒートシールして得られる。製袋方法としては、本発明の積層体を折り曲げるか、あるいは重ねあわせてその内層の面（シーラントフィルムの面）を対向させ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他のヒートシール型等の形態によりヒートシールする方法が挙げられる。本発明の包装材は内容物や使用環境、使用形態に応じて種々の形態をとり得る。自立性包装材（スタンディングパウチ）等も可能である。ヒートシールの方法としては、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

[0135] 本発明の包装材に、その開口部から内容物を充填した後、開口部をヒートシールして本発明の包装材を使用した製品が製造される。包装材の用途は特に限定されないが、食品包材、医薬品、サニタリー、コスメ、電子材料用、建築材料用、工業材料用等に好適に使用できる。充填される内容物としては、米菓、豆菓子、ナッツ類、ビスケット・クッキー、ウェハース菓子、マッシュマロ、パイ、半生ケーキ、キャンディ、スナック菓子などの菓子類、パン、スナックめん、即席めん、乾めん、パスタ、無菌包装米飯、ぞうすい、おかゆ、包装もち、シリアルフーズなどのステープル類、漬物、煮豆、納豆、味噌、凍豆腐、豆腐、なめ茸、こんにゃく、山菜加工品、ジャム類、ピーナツクリーム、サラダ類、冷凍野菜、ポテト加工品などの農産加工品、ハム類、ベーコン、ソーセージ類、チキン加工品、コンビーフ類などの畜産加工品、魚肉ハム・ソーセージ、水産練製品、かまぼこ、のり、佃煮、かつおぶし、塩辛、スモークサーモン、辛子明太子などの水産加工品、桃、みかん、パイナップル、りんご、洋ナシ、さくらんぼなどの果肉類、コーン、アスパラガス、マッシュルーム、玉ねぎ、人参、大根、じゃがいもなどの野菜類、ハンバーグ、ミートボール、水産フライ、ギョーザ、コロケなどを代表と

する冷凍惣菜、チルド惣菜などの調理済食品、バター、マーガリン、チーズ、クリーム、インスタントクリーミーパウダー、育児用調整粉乳などの乳製品、液体調味料、レトルトカレー、ペットフードなどの食品類が挙げられる。また、タバコ、使い捨てカイロ、薬、サプリメント、輸液パック、真空断熱材などの包装材料としても使用され得る。

実施例

[0136] 本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。以下、「部」及び「%」は、いずれも質量基準によるものとする。

なお、本発明におけるGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による重量平均分子量（ポリスチレン換算）の測定は東ソー(株)社製HLC 8220システムを用い以下の条件で行った。

分離カラム：東ソー（株）製TSK gel GMHHR-Nを4本使用。カラム温度：40℃。移動層：和光純薬工業（株）製テトラヒドロフラン。流速：1.0ml/分。試料濃度：1.0重量%。試料注入量：100マイクロリットル。検出器：示差屈折計。

粘度はトキメック社製B型粘度計で25℃において測定した。

[0137] 本実施例において、顔料に含まれる鉄元素量の測定は、エネルギー分散型蛍光X線分析装置PANalytical Epsilon5（スペクトリス株式会社製）を使用した。

[0138] 本実施例において、顔料の表面積当たりの塩基吸着量は、以下の方法で測定した。

顔料約100mgを吸着用塩基溶液15mLと共に50mLポリエチレン製広口瓶に秤量し、ペイントシェーカー（株式会社東洋精機製作所製）で混合攪拌した（750rpm、15分）。

続いて、冷却高速遠心機H-2000B（株式会社コクサン製）で遠心分離（3500G、20分）して顔料を沈降させた後、上澄み液10mLを分取した。

これを酢酸n-プロピル（関東化学株式会社製）15mLで希釈し、自動

滴定装置COM-A19（株式会社HIRANUMA製）により滴定用酸溶液により電位差滴定を行うことで、上澄み溶液中に存在する未吸着の塩基量を測定した。

求めた未吸着の塩基量を、加えた塩基量から差し引くことで、顔料の重量当たりの塩基吸着量を算出した。

そして、顔料の表面積当たりの塩基吸着量を、重量当たりの塩基吸着量を窒素吸着比表面積で除することで算出した。

なお、吸着用塩基溶液としては、ファクター値の分かっている0.1mol/L水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム溶液（N/10）（ベンゼン・メタノール溶液）（関東化学株式会社製）を、酢酸n-プロピル（関東化学20株式会社製）で正確に100分の1に希釈することで作製した。

また、滴定用酸溶液としては、p-トルエンスルホン酸一水和物（関東化学株式会社製）約95mgを500mLの酢酸n-プロピル（関東化学株式会社製）に溶解させ、前述の吸着用塩基溶液で濃度を滴定後に使用した。

[0139] （調整1：[銅フタロシアニン顔料（PB15：3-1）]）

C. 1. ピグメントブルー15：3（DIC株式会社製）ウェットケーキ373.1部（顔料分150部）とイオン交換水500部を2Lステンレス製カップに入れ、回転数500rpmのホモディスパー2.5型（プライミクス株式会社製）で15分間攪拌した。C. 1. ピグメントブルー15：3のスラリーを5Lステンレス製カップに移し、イオン交換水2127部を加え、回転数150rpmのステンレス製アンカー翼で攪拌しながら、硫酸鉄（II）七水和物（富士フィルム和光純薬株式会社製）3.8部を加え溶解させ、60℃に昇温した。続いて、35%過酸化水素水（富士フィルム和光純薬株式会社製）54部を加え、2時間攪拌した。次にスラリーをヌッチェ濾過し、70℃の温水12Lで洗浄した後、濾物を送風定温乾燥器WFO-500（東京理化器械株式会社製）で送風乾燥（98℃、18時間）した。得られた顔料塊を粉碎し、銅フタロシアニン顔料（PB15：3-1）150部を得た。顔料に含まれる鉄元素量は3530ppmだった。また、顔料

の表面積あたりの塩基吸着量は $0.57 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0140] (比較調整1: [銅フタロシアニン顔料 (PB15:3-2)])

C. 1. ピグメントブルー15:3 (DIC株式会社製) ウェットケーキ373.1部 (顔料分150部) とイオン交換水500部を2Lステンレス製カップに入れ、回転数500rpmのホモディスパー2.5型 (プライミクス株式会社製) で15分間攪拌した。C. 1. ピグメントブルー15:3のスラリーを5Lステンレス製カップに移し、イオン交換水2127部を加え、回転数150rpmのステンレス製アンカー翼で攪拌し、60℃に昇温して2時間攪拌した。次いで、C. 1. ピグメントブルー15:3のスラリーをヌッチェ濾過し、70℃の温水12Lで洗浄した後、濾物を送風定温乾燥器WFO-500 (東京理化器械株式会社製) で送風乾燥 (98℃、18時間) した。得られた顔料塊を粉碎し、銅フタロシアニン顔料 (PB15:3-2) 150部を得た。顔料に含まれる鉄元素量は155ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は $0.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0141] (調整2-1: [アゾ顔料 (PR57:1-1)])

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸38.5部を水500部に分散後、35%塩酸25.0部を加え、0℃に保ちながら40%亜硝酸ソーダ水溶液36.8部を滴下し、ジアゾ溶液を得た。次に、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸42.5部を50℃の温水200部に分散後、25%苛性ソーダ水溶液74部を加えてカップラー溶液を得た。カップラー溶液を10℃まで冷却後、攪拌しながら上記ジアゾ溶液を滴下した。10℃で60分間攪拌してカップリング反応を終了させ、染料懸濁液を得た。続いて、得られた染料懸濁液に、10%のガムロジンのNa塩溶液77部 (ガムロジンとして7.7部) を添加した。30分攪拌後、72%塩化カルシウム37.4部を水40部に溶解した液を加え、60分攪拌してレーキ化を終了させた。レーキ化反応終了後、25℃で90分間加熱しつつ攪拌し、カルシウムレーキアゾ顔料 (C. 1. ピグメントレッド57:1) の水中懸濁液を得た。この懸濁液を85℃まで加熱後、90分間攪拌した後、濾過、水洗し、C. 1. ピグメ

ントレッド57：1のウェットケーキを得た。このウェットケーキを水2500部に加え、1時間攪拌する。次いで、硫酸鉄(II)七水和物12.0部を加え、30分間攪拌し、35%過酸化水素37.5部を加え、さらに2時間攪拌する。反応液のpHを25%苛性ソーダ水溶液で8.0に調整し、35%塩化カルシウム水を120部加え、30分間攪拌した後、濾過、水洗、110℃で一昼夜乾燥、粉碎して、C. I. ピグメントレッド57：1からなるPR57：1-1を得た。PR57：1-1に含まれる鉄元素量は13780ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は0.80 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0142] (調整2-2：[アゾ顔料(PR57：1-2)])

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸38.5部を水500部に分散後、35%塩酸25.0部を加え、0℃に保ちながら40%亜硝酸ソーダ水溶液36.8部を滴下し、ジアゾ溶液を得た。次に、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸42.5部を50℃の温水200部に分散後、25%苛性ソーダ水溶液74部を加えてカップラー溶液を得た。カップラー溶液を10℃まで冷却後、攪拌しながら上記ジアゾ溶液を滴下した。10℃で60分間攪拌してカップリング反応を終了させ、染料懸濁液を得た。続いて、得られた染料懸濁液に、10%のガムロジンのNa塩溶液77部(ガムロジンとして7.7部)を添加した。30分攪拌後、72%塩化カルシウム37.4部を水40部に溶解した液と、硫酸鉄(II)七水和物6.0部を加え、60分攪拌してレーキ化を終了させた。レーキ化反応終了後、25℃で90分間加熱しつつ攪拌し、カルシウムレーキアゾ顔料(C. I. ピグメントレッド57：1)の水中懸濁液を得た。この懸濁液を85℃まで加熱後、35%過酸化水素37.5部を加え、90分間攪拌した後、濾過、水洗し、C. I. ピグメントレッド57：1のウェットケーキを得た。このウェットケーキを110℃で一昼夜乾燥させた後、粉碎して、C. I. ピグメントレッド57：1からなるPR57：1-2を得た。PR57：1-2に含まれる鉄元素量は630ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は1.14 μmol

o l / m²だった。

[0143] (比較調整2) [アゾ顔料PR57:1-3]

2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸38.5部を水500部に分散後、35%塩酸25.0部を加え、0℃に保ちながら40%亜硝酸ソーダ水溶液36.8部を滴下し、ジアゾ溶液を得た。次に、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸42.5部を50℃の温水200部に分散後、25%苛性ソーダ水溶液74部を加えてカップラー溶液を得た。カップラー溶液を10℃まで冷却後、攪拌しながら上記ジアゾ溶液を滴下した。10℃で60分間攪拌してカップリング反応を終了させ、染料懸濁液を得た。続いて、得られた染料懸濁液に、10%のガムロジンのNa塩溶液77部(ガムロジンとして7.7部)を添加した。30分攪拌後、72%塩化カルシウム37.4部を水40部に溶解した液を加え、60分攪拌してレーキ化を終了させた。レーキ化反応終了後、25℃で90分間加熱しつつ攪拌し、カルシウムレーキアゾ顔料(C. I. ピグメントレッド57:1)の水中懸濁液を得た。この懸濁液を85℃まで加熱後、90分間攪拌した後、濾過、水洗し、C. I. ピグメントレッド57:1のウェットケーキを得た。このウェットケーキを110℃で一昼夜乾燥させた後、粉碎して、C. I. ピグメントレッド57:1からなる比較PR57:1-3を得た。PR57:1-3に含まれる鉄元素量は18ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は1.17μmol/m²だった。

[0144] (調整3: [アゾ顔料(PR146-1)])

N-(4-クロロ-2,5ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアミド12.5部を50℃の温水200部に投入した後、ロート油0.6部、25%苛性ソーダ水液16部を加えてカップラー溶液を得た。次に、3-アミノ-4-メトキシベンズアニリド8.0部を水100部に分散後、35%塩酸10部を加え、0℃に保ちながら40%亜硝酸ソーダ水溶液6部を滴下し、ジアゾ溶液を得た。このジアゾ溶液にカップラー溶液を添加した後、85℃まで加熱し、60分間攪拌した後、濾過、水洗し、C. I. ピ

グメントレッド146のウェットケーキを得た。このウェットケーキを水500部に加え、1時間攪拌する。次いで、硫酸鉄(II)七水和物0.58部を加え、30分間攪拌し、35%過酸化水素18.0部を加え、さらに2時間攪拌した後、濾過、水洗、110℃で一昼夜乾燥、粉碎して、C. I. ピグメントレッド146からなるPR146-1を得た。PR146-1に含まれる鉄元素量は5900ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は0.79 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0145] (比較調整3: [アゾ顔料(PR146-2)])

N-(4-クロロ-2,5ジメトキシフェニル)-3-ヒドロキシ-2-ナフトアミド12.5部を50℃の温水200部に投入した後、ロート油0.6部、25%苛性ソーダ水液16部を加えてカップラー溶液を得た。次に、3-アミノ-4-メトキシベンズアニリド8.0部を水100部に分散後、35%塩酸10部を加え、0℃に保ちながら40%亜硝酸ソーダ水溶液6部を滴下し、ジアゾ溶液を得た。このジアゾ溶液にカップラー溶液を添加した後、85℃まで加熱し、60分間攪拌した後、濾過、水洗し、C. I. ピグメントレッド146のウェットケーキを得た。このウェットケーキを110℃で一昼夜乾燥させた後、粉碎して、C. I. ピグメントレッド146からなる比較PR146-2を得た。比較PR146-2に含まれる鉄元素量は61ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は0.10 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0146] (調整4: [ジオキサジン顔料(PV23-1)])

C. I. ピグメントバイオレット23(DIC株式会社製)のウェットケーキ143部(顔料分50部)とイオン交換水857部を2Lステンレス製カップに入れ、回転数500rpmのホモディスパー2.5型(プライミクス株式会社製)で30分間攪拌した。C. I. ピグメントバイオレット23のスラリーを5Lステンレス製カップに移し、回転数150rpmのステンレス製アンカー翼で攪拌しながら、硫酸鉄(II)七水和物(富士フィルム和光純薬株式会社製)0.57部を加え溶解させ、60℃に昇温した。続き

て、35%過酸化水素水（富士フィルム和光純薬株式会社製）12.5部を加え、1時間攪拌した後、硫酸鉄（II）七水和物0.57部を追加で加え、さらに1時間攪拌した。次にスラリーをヌッチェ濾過し、70℃の温水12Lで洗浄した後、濾物を送風定温乾燥器WFO-500（東京理化学器械株式会社製）で送風乾燥（98℃、18時間）した。得られた顔料塊を粉碎し、ジオキサジン顔料（PV23-1）50部を得た。

顔料に含まれる鉄元素量は240ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は $1.06\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0147] （調整5：[カーボンブラック（CB-1）]）

カーボンブラック-A（粒子径47nm、DBP吸油量 $47\text{cm}^3/100\text{g}$ 、窒素吸着比表面積 $48\text{m}^2/\text{g}$ 、pH3.1）150部を水500部に加え、1時間攪拌し、カーボンブラックを水に濡らす。次に、水2350部を加え、1時間攪拌した後、硫酸鉄（II）七水和物6.84部を加え、さらに30分間攪拌する。ここに、35%過酸化水素214.3部を添加し、1時間攪拌し、硫酸鉄（II）七水和物1.71部を加え、1時間攪拌した。続いて、カーボンブラックスラリーを濾過、水洗、98℃で一昼夜乾燥、粉碎して、カーボンブラック-1（CB-1）を得た。CB-1に含まれる鉄元素量は8590ppm（0.8590%）だった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は $0.69\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0148] （比較調整5：[カーボンブラック（CB-2）]）

カーボンブラック-A 150部を水500部に加え、1時間攪拌し、カーボンブラックを水に濡らす。次に、水2350部を加え、3時間攪拌した。続いて、カーボンブラックスラリーを濾過、水洗、98℃で一昼夜乾燥、粉碎して、カーボンブラック（CB-2）を得た。CB-2に含まれる鉄元素量は4ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は $0.38\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0149] （調整6：酸化チタン（W6-1））

酸化チタンJR-780（テイカ（株）社製）150部を水3000部

に加え、1時間攪拌し、酸化チタンを水に濡らす。次に、硫酸鉄(II)七水和物3.0部を加え、さらに30分間攪拌する。ここに、35%過酸化水素214.3部を添加し、1時間攪拌し、硫酸鉄(II)七水和物3.0部を加え、1時間攪拌した。続いて、酸化チタンスラリーを濾過、水洗、98℃で一昼夜乾燥、粉碎して、酸化チタン-1(W6-1)を得た。酸化チタンW6-1に含まれる鉄元素量は6240ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は0.41 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0150] (合成例1) ポリウレタン樹脂溶液P-1の製造方法

攪拌機、温度計、環流冷却器および窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、ネオペンチルグリコールアジペートジオール84.5部(水酸基価:56.6mgKOH/g)とポリエチレングリコール15.5部(水酸基価:278mgKOH/g)およびイソホロンジイソシアネート27.55部を仕込み、窒素気流下に90℃で10時間反応させ、イソシアネート基含有率2.84重量%のウレタンプレポリマーを製造した後、これに酢酸エチル68.7部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン7.83部、ジ-n-ブチルアミン0.11部、酢酸エチル136.8部およびイソプロピルアルコール110.7部からなる混合物に、前記ウレタンプレポリマー溶液を添加し、45℃で5時間攪拌反応させて、ポリウレタン樹脂溶液P-1を得た。

[0151] 得られたポリウレタン樹脂溶液P-1は、樹脂固形分濃度30.4重量%、樹脂固形分のMwは54,000であった。ポリウレタン樹脂(総計137.76部)中にポリエーテルポリオールとしてポリエチレングリコール(15.5部)を11.4質量%含有するものである。

[0152] (セルロースアセテートプロピオネート樹脂溶液Caの調整)

セルロースアセテートプロピオネートCAP482-0.5(Eastman Chemical社製)20部に、イソプロピルアルコール/酢酸エチル/酢酸ノルマルプロピル/メチルシクロヘキサン(重量比で25/25/13/10の比率)の混合液を80部加え、充分混合して樹脂固形分濃度

20質量%のセルロースエステル樹脂溶液Caを作製した。

[0153] (マレイン酸樹脂溶液Mの調整)

巴工業株式会社製の「SMA 3000P」を、IPA 25%、酢酸エチル 25%、SMA 3000P 50%の配合で固形分50%溶液として十分攪拌し、マレイン酸樹脂溶液Mを作成した。

(塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂溶液の調整)

水酸基を有する塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂（樹脂モノマー組成が重量%で塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコール=92/3/5、水酸基価 (mg KOH) = 64) を酢酸エチルで10%溶液とし、これを塩酢ビ樹脂溶液Vとした。

[0154] (実施例1) 白色顔料を含有するリキッドインキ組成物

ポリウレタン樹脂溶液P1 (固形分30%) を30部、マレイン酸樹脂溶液M (固形分50%) 1部、セルロースアセテートプロピオネート樹脂溶液Ca (固形分20%) 3部、酸化チタンJR-780 (テイカ(株)社製) 36部、酢酸エチル30部の計100部からなる混合物をダイノームル (ウィリー・エ・バッコーフエノン社製) を用いて混練し、リキッドインキを作製した。なお、実施例1で用いた酸化チタンは、顔料表面に鉄を導入する処理を行っておらず、鉄が未検出であった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は $0.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

[0155] (実施例2、3、及び比較例1、2)

実施例2、3、比較例1、2についても表1~に示す配合にて、実施例1と同様の手順にてリキッドインキを製造した。実施例2で用いた酸化チタンは、顔料表面に鉄を導入する処理を行っておらず、実施例2の酸化チタンに含まれる鉄元素量は25ppmだった。また、顔料の表面積あたりの塩基吸着量は $0.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ だった。

得られたリキッドインキについて、下記の試験方法にて評価を行った。

[0156] <顔料分散性>

(練肉後のミルベース流動性)

実施例及び比較例に記載のインキの粘度をB型粘度計にて6rpmと60rpmの回転数で測定した。6rpmで測定した粘度を60rpmで測定した粘度で割り、T₁値を求めた。T₁値が3.0未満であれば実用上使用可能である。

○：T₁値が1.5未満

△：T₁値が1.5以上～3.0未満

×：T₁値が3.0以上

(分散安定性)

実施例及び比較例に記載のインキを25℃で1週間静置したのち、分離と沈殿の具合を評価した。

[0157] <分離>外観評価

○：まったく分離がみられない。

△：やや上層に分離がみられる。目安としては分離層の厚さが5mm以下。

×：上層に明らかな分離がみられる。目安としては分離層の厚さが5mm以上。

<沈殿>スパチュラでインキを保存した容器の底をゆっくりと掻く。

○：まったく沈殿がみられない。

△：底に僅かに沈殿がみられる。(スパチュラの先端に沈殿物が僅かに確認される)

×：底に多くの沈殿がみられる。(スパチュラで沈殿物が多くかきとれる)

<黄色味の評価>

(目視による色相の観察)

実施例及び比較例に記載のインキをバーコーター#4(RDS社)を用いてOPPフィルムに塗工し、色相を目視判定した。なお、OPPフィルムは東洋紡(株)製のP2161(20μm)を用い、実施例1の色相に対して各実施例、比較例の色相を相対評価した。

○：実施例1と同等の色相を有する。

△：実施例1よりも黄色味が増して色相がやや劣る。

×：実施例1よりも黄色味が増して色相が大幅に劣る。

[0158] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
白色 リキッドインキ	ポリウレタン樹脂 P 1	30	30	25	30	25
	セルロース樹脂溶液 C a	3	3	3	3	3
	マレイン酸樹脂 50% 溶液 M	1	1	1	1	1
	酢酸ビ樹脂溶液 V			10		10
	酸化チタン (未処理) 鉄元素：未検出	36		36		
	酸化チタン (未処理) 鉄元素：25ppm		36			
	酸化チタン (調整6) 鉄元素：6240ppm				36	36
	酢酸エチル	30	30	25	30	25
	合計	100	100	100	100	100
評価	顔料分散性	流動性	〇	〇	〇	〇
	分散安定性	分離	〇	〇	〇	〇
		沈殿	〇	〇	〇	〇
	黄色味		〇	〇	〇	×

[0159] 表1より、顔料表面に鉄を導入する処理を行った調整6の酸化チタンを用いた比較例1及び比較例2は、黄色味を帯びてしまい、色彩に影響を及ぼすことがわかった。一方、未処理の酸化チタンを用いた実施例1～3は、黄色味の影響も無く、且つ、顔料分散性及び分散安定性も優れていた。

[0160] (実施例4) 着色顔料を含有するリキッドインキ組成物

ポリウレタン樹脂溶液 P 1 (固形分 30%) を 40 部、マレイン酸樹脂溶液 M (固形分 50%) 1 部、セルロースアセテートプロピオネート樹脂溶液 C a (固形分 20%) 3 部、調整 1 で得られた銅フタロシアニン顔料 (P B 15 : 3) 10 部、酢酸エチル 46 部の計 100 部からなる混合物をダイノーム (ウィリー・エ・バッコーフエノン社製) を用いて混練し、リキッドインキを作製した。

[0161] (実施例 5～9、及び比較例 3～6)

実施例 5～9、比較例 3～6 についても表 2～3 に示す配合にて、実施例 4 と同様の手順にてリキッドインキを製造した。

[0162] 得られたリキッドインキについて、顔料分散性 (練肉後のミルベース流動性及び保存安定性) は上記実施例 1 と同様の評価方法で行った。

[0163] 実施例 4～9、比較例 3～6 のリキッドインキの粘度を酢酸エチルでザーンカップ # 3 (離合社製) で 16 秒 (25℃) に調整し、版深 35 μm グラ

ビア版を備えたグラビア校正機により、被印刷体を実施例1のリキッドインキの印刷層を設けた印刷物（黄色味の評価で作製した印刷物）として、白色印刷層の上にカラー印刷層を形成し、印刷物を作製した。なお、印刷物は、白色印刷層の上にカラー印刷層を設けた部分と設けない部分（白色印刷層のみの部分）を有する構成とした。

[0164] （密着性）

実施例及び比較例に記載のインキの粘度を酢酸エチルでザーンカップ#3（離合社製）で16秒（25℃）に調整し、版深35μmグラビア版を備えたグラビア校正機により、OPP、PET、NY、透明蒸着フィルムの各種フィルムで作製した印刷物を1日放置後、印刷面にセロハンテープ（ニチバン製12mm幅）を貼り付け、これを急速に剥がしたときの印刷皮膜の外観の状態を次の3段階で目視判定した。

[0165] なお、OPPフィルムは東洋紡（株）製のP2161（20μm）であり、PETフィルムは東洋紡（株）製のE5100（12μm）であり、NYフィルムはユニチカ（株）製のON-RT（15μm）、透明蒸着フィルムは大日本印刷（株）製 アルミナ蒸着透明PETフィルム IB-PET-PUB（12μm）を用いた。

[0166] ○：印刷皮膜が全く剥がれなかった。

△：印刷皮膜の50～80%がフィルムに残った。

×：印刷皮膜の50%以下がフィルムに残った。

結果を以下の表に示す。

[0167]

[表2]

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
カテゴリー リットル	ポリアレン樹脂 P 1	40	40	40	40	40	40	
	セルロース樹脂溶液 C a	3	3	3	3	3	3	
	マレイン酸樹脂 5 0%溶液 M	1	1	1	1	1	1	
	塩酸樹脂溶液 V							
	PB15:3-1 (調整 1)	鉄元素 : 3530ppm	10					
	PR57:1-1 (調整 2-1)	鉄元素 : 13780ppm		10				
	PR57:1-1 (調整 2-2)	鉄元素 : 630ppm			10			
	PR146-1 (調整 3)	鉄元素 : 5900ppm				10		
	PV23-1(調整 4)	鉄元素 : 240ppm					10	
	CB-1 (調整 5)	鉄元素 : 8590ppm						10
	PB15:3-2 (比較調整 1)	鉄元素 : 155ppm						
	PR57:1-3 (比較調整 2)	鉄元素 : 18ppm						
	PR146-2 (比較調整 3)	鉄元素 : 61ppm						
	CB-2 (比較調整 5)	鉄元素 : 4ppm						
酢酸エチル		46	46	46	46	46	46	
合計		100	100	100	100	100	100	
評価	顔料分散性	流動性	○	○	○	○	○	○
		分離	○	○	○	○	○	○
	分散安定性	沈殿	○	○	○	○	○	○
		OPP	△	△	△	△	△	△
	密着性	PET	○	○	○	○	○	○
		Ny	○	○	○	○	○	○
		IB-PET-PUB	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	

[0168] [表3]

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
カテゴリー リットル	ポリアレン樹脂 P 1	40	40	40	40	
	セルロース樹脂溶液 C a	3	3	3	3	
	マレイン酸樹脂 5 0%溶液 M	1	1	1	1	
	塩酸樹脂溶液 V					
	PB15:3-1 (調整 1)	鉄元素 : 3530ppm				
	PR57:1-1 (調整 2-1)	鉄元素 : 13780ppm				
	PR57:1-1 (調整 2-2)	鉄元素 : 630ppm				
	PR146-1 (調整 3)	鉄元素 : 5900ppm				
	PV23-1(調整 4)	鉄元素 : 240ppm				
	CB-1 (調整 5)	鉄元素 : 8590ppm				
	PB15:3-2 (比較調整 1)	鉄元素 : 155ppm	10			
	PR57:1-3 (比較調整 2)	鉄元素 : 18ppm		10		
	PR146-2 (比較調整 3)	鉄元素 : 61ppm			10	
	CB-2 (比較調整 5)	鉄元素 : 4ppm				10
酢酸エチル		46	46	46	46	
合計		100	100	100	100	
評価	顔料分散性	流動性	×	○	×	×
		分離	×	△	×	×
	分散安定性	沈殿	×	△	×	×
		OPP	△	△	△	△
	密着性	PET	○	○	○	○
		Ny	○	○	○	○
		IB-PET-PUB	○	○	○	○
		○	○	○	○	

[0169] 表 2～3 より、実施例 4～9 は、流動性、保存安定性、密着性のいずれの

評価においても優れた結果が得られた。顔料表面に鉄元素の導入処理をした顔料を用いた実施例4～9は、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を含有しないインキ組成においても優れた流動性及び分散安定性を示した。

[0170] これに対して、比較例3～6より、顔料表面に鉄元素の導入処理をしない顔料を用いた場合は塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂を含有しないインキ組成にした場合、流動性及び分散安定性が劣る結果となり、環境や人体安全性のために塩素系樹脂を用いないインキ組成では性能が劣ることがわかった。比較例3～6の印刷物においても、白色印刷層（カラー印刷層を設けていない部分）の黄色味が影響し、印刷物の色味の変化が生じた。

請求の範囲

- [請求項1] フィルム基材上に、白色顔料を有する白色印刷層、及び少なくとも一つの白色顔料以外の顔料を有するカラー印刷層が積層された多層印刷物であって、
- 前記少なくとも一つの白色顔料以外の顔料は、顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm以上含有し、
- 前記白色顔料は、白色顔料100質量部あたり鉄元素を200ppm未満含有することを特徴とする印刷物。
- [請求項2] 前記白色顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項1に印刷物。
- [請求項3] 前記白色顔料以外の顔料は、顔料の表面積あたりの塩基吸着量が $0.30\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上である請求項1又は2に記載の印刷物。
- [請求項4] 前記カラー印刷層が、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂、繊維素系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラル樹脂から選ばれる少なくとも一種以上の樹脂を含有する請求項1又は2に記載の印刷物。
- [請求項5] 前記カラー印刷層が、塩素系樹脂を含有しない請求項1又は2に記載の印刷物。
- [請求項6] 前記白色印刷層が、塩素系樹脂を含有しない請求項1又は2に記載の印刷物。
- [請求項7] 請求項1又は2に記載の印刷物を有するラミネート積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/20</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/037</i> (2014.01)i; <i>C09D 11/10</i> (2014.01)i FI: C09D11/037; C09D11/10; B32B27/20 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B27/20; C09D11/037; C09D11/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-189416 A (SAKATA INKS) 26 November 2020 (2020-11-26) claims, paragraphs [0002], [0011], examples	1-7
Y	JP 2020-084026 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 04 June 2020 (2020-06-04) claims, paragraphs [0019], [0047]-[0048], examples	1-7
A	JP 2000-336315 A (PENTEL CORP) 05 December 2000 (2000-12-05) paragraph [0008]	1-7
A	JP 2019-099761 A (DIC GRAPHICS CORP) 24 June 2019 (2019-06-24) examples	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 December 2022		Date of mailing of the international search report 20 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/036337

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-189416 A	26 November 2020	WO 2020/235526 A1 claims, paragraphs [0002], [0009], examples	
JP 2020-084026 A	04 June 2020	(Family: none)	
JP 2000-336315 A	05 December 2000	(Family: none)	
JP 2019-099761 A	24 June 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/20(2006.01)i; C09D 11/037(2014.01)i; C09D 11/10(2014.01)i FI: C09D11/037; C09D11/10; B32B27/20 A</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B32B27/20; C09D11/037; C09D11/10</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
Y	JP 2020-189416 A (サカタインクス株式会社) 26.11.2020 (2020-11-26) 特許請求の範囲、段落 [0002]、[0011]、実施例	1-7								
Y	JP 2020-084026 A (DIC株式会社) 04.06.2020 (2020-06-04) 特許請求の範囲、段落 [0019]、[0047] - [0048]、実施例	1-7								
A	JP 2000-336315 A (ぺんてる株式会社) 05.12.2000 (2000-12-05) 段落 [0008]	1-7								
A	JP 2019-099761 A (DICグラフィックス株式会社) 24.06.2019 (2019-06-24) 実施例	1-7								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	02.12.2022	国際調査報告の発送日								
		20.12.2022								
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	松原 宜史 4Z 4162									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/036337

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-189416 A	26.11.2020	WO 2020/235526 A1 請求の範囲、実施例 [0002]、[0009]、実施例	
JP 2020-084026 A	04.06.2020	(ファミリーなし)	
JP 2000-336315 A	05.12.2000	(ファミリーなし)	
JP 2019-099761 A	24.06.2019	(ファミリーなし)	