

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6585350号  
(P6585350)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl. F I  
**C09D 11/10 (2014.01)** C O 9 D 11/10  
**B65D 65/40 (2006.01)** B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-8055 (P2015-8055)	(73) 特許権者	000105947
(22) 出願日	平成27年1月19日 (2015.1.19)		サカタインクス株式会社
(65) 公開番号	特開2016-132723 (P2016-132723A)		大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号
(43) 公開日	平成28年7月25日 (2016.7.25)	(74) 代理人	110001896
審査請求日	平成30年1月12日 (2018.1.12)		特許業務法人朝日奈特許事務所
		(72) 発明者	赤尾 裕史
			大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内
		(72) 発明者	川田 哲郎
			大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内
		審査官	磯貝 香苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シュリンク包装用印刷インキ組成物およびシュリンク包装用印刷物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料、バインダー樹脂および有機溶剤を含み、

前記バインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂と、塩素化度20～50である塩素化ポリプロピレンとを含み、前記ポリウレタン樹脂と前記塩素化ポリプロピレンとの質量比率は、 $\text{ポリウレタン樹脂} / \text{塩素化ポリプロピレン} = 95 / 5 \sim 76.9 / 23.1$ であり、

シュリンク包装用印刷インキ組成物は、収縮性未処理ポリプロピレンフィルム用である、シュリンク包装用印刷インキ組成物。

【請求項2】

前記ポリウレタン樹脂は、低分子量ポリウレタン樹脂と、前記低分子量ポリウレタン樹脂よりも質量平均分子量の大きい高分子量ポリウレタン樹脂とを、質量比率で低分子量ポリウレタン樹脂 / 高分子量ポリウレタン樹脂 =  $10 / 90 \sim 50 / 50$ となるように含み、

10

前記低分子量ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が2000～30000のものが選択され、

前記高分子量化合物は、質量平均分子量が20000～200000のものが選択される、請求項1記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

【請求項3】

前記塩素化ポリプロピレンは、アクリル変性塩素化ポリプロピレンである、請求項1または2記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

20

**【請求項 4】**

前記有機溶剤は、メチルシクロヘキサン、エステル系溶剤およびアルコール系溶剤の混合溶剤であり、トルエンおよびメチルエチルケトンを含むしない、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

**【請求項 5】**

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物が、収縮性未処理ポリプロピレンフィルムに印刷された、シュリンク包装用印刷物。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、シュリンク包装用印刷インキ組成物およびシュリンク包装用印刷物に関する。さらに詳しくは、本発明は、収縮性プラスチックフィルムに印刷されたときに、印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れるシュリンク包装用印刷インキ組成物およびシュリンク包装用印刷物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

飲料、食料品、化粧品等の分野において、紙容器、アルミ缶、ガラス容器、プラスチック容器等が、それぞれの特性を活かしながら利用されている。これら各種容器のうち、シートあるいは巻紙の状態に必要な印刷が行われた後に成形されるものは、印刷効率が極めて低い。また、予め特別な形状に成型された容器は、通常の印刷方式を適用出来ない。そのため、これらの容器は、ラベル印刷物が貼り付けられたり、スクリーン方式、たこ印刷または缶用の特別な印刷方式を利用して、成形後に直接印刷されていた。これらの方式は、いずれも作業効率が極めて悪く、多品種少量生産にも適さなかった。

**【0003】**

そこで、被印刷材として熱収縮性フィルム等を使用し、これに印刷を行って筒状に印刷した印刷物を容器表面に熱収縮させて包装とする、いわゆるシュリンク包装が開発された。シュリンク包装は、飲料容器、カップ麺の容器、電池等に広く利用されている。

**【0004】**

熱収縮プラスチックフィルムとしては、収縮性ポリ塩化ビニル、収縮性ポリスチレン、収縮性ポリエチレンフタレート、収縮性ポリプロピレン等がある。これらのフィルムに対し、それぞれに適したバインダー樹脂を含むインキが利用されている。たとえば、収縮性ポリ塩化ビニル、収縮性ポリスチレン、収縮性ポリエチレンフタレートに対しては、バインダー樹脂としてアクリル樹脂とニトロセルロースとを併用したインキ（特許文献 1 参照）、バインダー樹脂としてアクリル樹脂とカルボン酸によりエステル化されたセルロース樹脂とポリウレタン/アクリル共重合体とを併用したインキ（特許文献 2 参照）、バインダー樹脂としてウレタン樹脂/アクリル樹脂を使用したインキ（特許文献 3 参照）等を使用されている。一方、収縮性ポリプロピレンに対しては、バインダー樹脂として塩素化ポリプロピレンを含むトルエンを含むインキが使用されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2009 - 286974 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 207129 号公報

【特許文献 3】特開 2014 - 094973 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、近年、環境問題から、溶剤として、トルエンおよびメチルエチルケトンを使用しないインキが要求されている。また、収縮性未処理ポリプロピレンに対しては、

10

20

30

40

50

印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れるインキがない。

【 0 0 0 7 】

本発明は、このような従来課題に鑑みてなされたものであり、たとえば収縮性プラスチックフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルムに印刷されたときに、印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れるシュリンク包装用印刷インキ組成物およびシュリンク包装用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】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、バインダー樹脂として、ポリウレタン樹脂と塩素化度 20 ~ 50 である塩素化ポリプロピレンとを所定の質量比率となるように使用したシュリンク包装用印刷インキ組成物が、たとえば収縮性プラスチックフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルムに対して、印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れることを見出し、本発明を完成させた。上記課題を解決する本発明のシュリンク包装用印刷インキ組成物およびシュリンク包装用印刷物には、以下の構成が主に含まれる。

【 0 0 0 9 】

( 1 ) 顔料、バインダー樹脂および有機溶剤を含み、前記バインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂と、塩素化度 20 ~ 50 である塩素化ポリプロピレンとを含み、前記ポリウレタン樹脂と前記塩素化ポリプロピレンとの質量比率は、ポリウレタン樹脂 / 塩素化ポリプロピレン = 95 / 5 ~ 70 / 30 である、シュリンク包装用印刷インキ組成物。

【 0 0 1 0 】

このような構成によれば、シュリンク包装用インキ組成物は、ポリウレタン樹脂と、塩素化度 20 ~ 50 である塩素化ポリプロピレンとを、所定の質量比率で含む。この場合、シュリンク包装用インキ組成物は、たとえば収縮性プラスチックフィルムに印刷されたときに、印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れる。

【 0 0 1 1 】

( 2 ) 前記ポリウレタン樹脂は、低分子量ポリウレタン樹脂と、前記低分子量ポリウレタン樹脂よりも質量平均分子量の大きい高分子量ポリウレタン樹脂とを、質量比率で低分子量ポリウレタン樹脂 / 高分子量ポリウレタン樹脂 = 10 / 90 ~ 50 / 50 となるように含み、前記低分子量ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が 2000 ~ 30000 のものが選択され、前記高分子量化合物は、質量平均分子量が 20000 ~ 200000 のものが選択される、( 1 ) 記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

【 0 0 1 2 】

このような構成によれば、シュリンク包装用インキ組成物は、収縮性ポリプロピレンフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルム等の収縮性プラスチックフィルムに印刷し、熱収縮させた際に、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性がより優れる。

【 0 0 1 3 】

( 3 ) 前記塩素化ポリプロピレンは、アクリル変性塩素化ポリプロピレンである、( 1 ) または ( 2 ) 記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

【 0 0 1 4 】

このような構成によれば、シュリンク包装用インキ組成物は、有機溶剤との相溶性、ポリウレタン樹脂との相溶性、収縮性処理ポリプロピレンフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルム等の収縮性プラスチックフィルムへの接着性がより優れる。

【 0 0 1 5 】

( 4 ) 前記有機溶剤は、メチルシクロヘキサン、エステル系溶剤およびアルコール系溶剤の混合溶剤であり、トルエンおよびメチルエチルケトン含有しない、( 1 ) ~ ( 3 )

10

20

30

40

50

のいずれかに記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

【0016】

このような構成によれば、シュリンク包装用インキ組成物は、環境への負荷が小さい。

【0017】

(5)前記シュリンク包装用印刷インキ組成物は、収縮性ポリプロピレンフィルム用である、(1)~(4)のいずれかに記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物。

【0018】

収縮性ポリプロピレンフィルムは、容器の形状を問わず、利用されやすい。そのため、このような構成によれば、シュリンク包装用インキ組成物は、種々の容器の包装に利用され得る。

10

【0019】

(6)(1)~(5)のいずれかに記載のシュリンク包装用印刷インキ組成物が、収縮性プラスチックフィルムに印刷された、シュリンク包装用印刷物。

【0020】

このような構成によれば、シュリンク包装用印刷物は、熱収縮させることにより、容易に種々の容器を包装することができる。また、上記したシュリンク包装用インキ組成物は、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れる。

【0021】

(7)前記収縮性プラスチックフィルムは、収縮性ポリプロピレンフィルムである、(6)記載のシュリンク包装用印刷物。

20

【0022】

このような構成によれば、シュリンク包装用印刷物は、熱収縮させることにより、容易に種々の容器を包装することができる。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、たとえば収縮性プラスチックフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルムに印刷されたときに、印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れるシュリンク包装用印刷インキ組成物およびシュリンク包装用印刷物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【0024】

[シュリンク包装用インキ組成物]

本発明の一実施形態のシュリンク包装用インキ組成物(以下、単にインキ組成物ともいう)について詳細に説明する。本実施形態のインキ組成物は、顔料、バインダー樹脂および有機溶剤を含む。また、バインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂と、塩素化度20~50である塩素化ポリプロピレンとを含む。以下、それぞれの構成について説明する。

【0025】

<顔料>

本実施形態のインキ組成物に使用し得る顔料は、一般に有機溶剤を含有する印刷インキ組成物で使用できる無機、有機あるいは体質顔料である。無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等が例示される。有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等が例示される。体質顔料としては、炭酸カルシウム、カオリンクレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等が例示される。

40

【0026】

これら顔料の含有量は、特に限定されない。顔料は、インキ組成物中に、好ましくは0.5~50質量%含有される。

【0027】

<バインダー樹脂>

50

バインダー樹脂は、インキ組成物をたとえば収縮性プラスチックフィルムに印刷した際に、フィルムにインキ塗膜を接着させるための成分である。本実施形態のバインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂と、塩素化度20～50である塩素化ポリプロピレンとを含む。

【0028】

ポリウレタン樹脂と塩素化ポリプロピレンとの質量比率は、ポリウレタン樹脂/塩素化ポリプロピレン = 95/5～70/30である。塩素化ポリプロピレンの質量比率が5未満の場合、接着性が低下する傾向がある。一方、塩素化ポリプロピレンの質量比率が30を超える場合、残留溶剤が多くなる傾向があり、印刷適性が低下しやすい。

【0029】

塩素化ポリプロピレンおよびポリウレタン樹脂の含有量は、インキ組成物中、2質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。また、塩素化ポリプロピレンおよびポリウレタン樹脂の含有量は、インキ組成物中、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましい。

【0030】

(ポリウレタン樹脂)

本実施形態で使用されるポリウレタン樹脂は、特に限定されない。ポリウレタン樹脂としては、有機溶剤を含有するグラビア印刷インキで使用されているジイソシアネート化合物、高分子ジオール化合物、および必要に応じて鎖伸長剤、反応停止剤等を反応させて得られるポリウレタン樹脂が例示される。

【0031】

ジイソシアネート化合物としては、ヘキサ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等の脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4,4-シクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、キシリレ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等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物、トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物等が例示される。

【0032】

高分子ジオール化合物は、数平均分子量が500以上であることが好ましい。また、高分子ジオール化合物は、数平均分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましい。また、高分子ジオール化合物は、複数が併用されてもよい。高分子ジオール化合物の数平均分子量が500未満の場合は、接着性が低下する傾向がある。

【0033】

このような高分子ジオール化合物の具体例としては、分子量が100以上のアルキレングリコール化合物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール化合物、低分子量アルキレングリコールやビスフェノールなどのジオール化合物に酸化エチレン、酸化プロピレン等のオキシアルキレンやテトラヒドロフラン等を重付加させて得られるポリエーテルジオール化合物等が例示される。また、高分子ジオール化合物は、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の直鎖状グリコール類、1,2-プロパンジオール、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、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、エチルブチルプロパンジオール等の分岐グリコール類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエーテル系ジオール類等の低分子ジオール化合物と、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸等の飽和および不飽和脂肪族ジカルボン酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸化合物を、重縮合させて得られるポリエステルジオール化合物、ラクトン等の環状エステル化合物を開環反応させて得られるポリエステルジオール化合物等が例示される。さらに、高分子ジオール化合物は、直鎖状あるいは側鎖を有するポリカーボネート化合物、およびポリブタジエングリコール化合物等が併用されてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

鎖伸長剤や反応停止剤を用いて得られたポリウレタン樹脂のうち、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、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環式ジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラトリアミン等のポリアミン類、トルイレンジアミン等の芳香族ジアミン類、キシレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミン類、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、N,N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のジオール化合物が例示される。

10

## 【 0 0 3 5 】

反応停止剤としては、メタノール、エタノール等のモノアルコール類、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等のアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環式ジアミン類、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラトリアミン等のポリアミン類、トルイレンジアミン等の芳香族ジアミン類、キシレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミン類、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、N,N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン等の水酸基を有するジアミン類等、エチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、イソホロンジアミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ジアミン類等が例示される。

20

## 【 0 0 3 6 】

以上の合成成分を用いて本実施形態のポリウレタン樹脂を得る方法としては、たとえば、(1)ジイソシアネート化合物のNCOとジオール化合物のOHのモル当量比(ジイソシアネート化合物のNCOのモル当量/ジオール化合物のOHのモル当量)=0.5以上3以下、好ましくは1.2以上1.5以下となるように反応させ、次いで、必要に応じて鎖伸長剤、反応停止剤を反応させることにより得る方法、(2)上記の材料を入れ、一度の反応により得る方法等が例示される。

30

## 【 0 0 3 7 】

本実施形態のポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が2000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、20000以上であることがさらに好ましい。また、ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が20000以下であることが好ましく、10000以下であることがより好ましく、8000以下であることがさらに好ましい。ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が2000未満の場合、ブロッキング性が低下する傾向がある。一方、ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が20000を超える場合、接着性が低下する傾向がある。なお、本明細書において、質量平均分子量は、たとえばゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定を行い、ポリスチレン換算により求めることができる。GPCによってポリスチレン換算による質量平均分子量を測定する際の装置としては、たとえば、Water 2690(ウォーターズ社製)、カラムとしてPLgel 5μL MIXED-D(Polymer Laboratories社製)等が挙げられる。

40

## 【 0 0 3 8 】

なかでも、ポリウレタン樹脂は、低分子量ポリウレタン樹脂と、低分子量ポリウレタン樹脂よりも質量平均分子量の大きい高分子量のポリウレタン樹脂(高分子量ポリウレタン樹脂)とを併用することが好ましい。なお、併用される場合において、低分子量ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が2000~30000のものが選択され、高分子量ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が30000~200000のものが選択されることが好ましい。特に、顔料として白色の顔料が使用される場合、これら低分子量ポリウレタン樹

50

脂と高分子量ポリウレタン樹脂とが併用されることが好ましい。一方、顔料として白色以外の有色の顔料が使用される場合、高分子量ポリウレタン樹脂のみが使用されてもよい。

【0039】

低分子量ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が10000以上30000以下であることが好ましい。

【0040】

高分子量ポリウレタン樹脂は、質量平均分子量が40000以上100000以下であることが好ましい。

【0041】

ただし、低分子量ポリウレタン樹脂と、高分子量ポリウレタン樹脂とが併用される場合において、低分子量ポリウレタン樹脂と高分子量ポリウレタン樹脂との配合割合は、質量比率で低分子量ポリウレタン樹脂/高分子量ポリウレタン樹脂 = 10/90 ~ 50/50であることが好ましい。低分子量ポリウレタン樹脂の割合が10未満の場合、接着性が低下する傾向がある。一方、低分子量ポリウレタン樹脂の割合が50を超える場合、ブロッキング性が低下する傾向がある。これら低分子量ポリウレタン樹脂および高分子量ポリウレタン樹脂を併用することにより、シュリンク包装用インキ組成物は、収縮性ポリプロピレンフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルム等の収縮性プラスチックフィルムに印刷し、熱収縮させた際に、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性がより優れる。

10

【0042】

(塩素化ポリプロピレン)

本実施形態で使用される塩素化ポリプロピレンは、塩素化度が20~50である。塩素化度が20未満の場合、塩素化ポリプロピレンは、有機溶剤との相溶性が低下する傾向がある。一方、塩素化度が50を超える場合、塩素化ポリプロピレンは、フィルムに対する接着性が低下する傾向がある。なお、本実施形態において、塩素化度は、塩素化ポリプロピレン樹脂中の塩素原子の質量%で定義される。また、本実施形態の塩素化ポリプロピレンは、質量平均分子量が5000~200000の変性されたまたは未変性の塩素化ポリプロピレンであることが好ましい。質量平均分子量が5000未満の場合、塩素化ポリプロピレンは、接着性が低下する傾向がある。一方、質量平均分子量が200000を超える場合、塩素化ポリプロピレンは、有機溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

20

30

【0043】

本実施形態の塩素化ポリプロピレンは、変性された塩素化ポリプロピレン、なかでもアクリル変性塩素化ポリプロピレンであることが好ましい。アクリル変性塩素化ポリプロピレンを使用することにより、インキ組成物は、有機溶剤との溶解性、ポリウレタン樹脂との相溶性、収縮性処理ポリプロピレンフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルム等の収縮性プラスチックフィルムへの接着性がより優れる。

【0044】

本実施形態の塩素化ポリプロピレンは、上記したポリウレタン樹脂との関係において、ポリウレタン樹脂と塩素化ポリプロピレンとの質量比率が、ポリウレタン樹脂/塩素化ポリプロピレン = 95/5 ~ 70/30となるよう使用される。このような質量比率で使用されることにより、インキ組成物は、収縮性処理ポリプロピレンフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルムへの接着性がより優れる。

40

【0045】

(有機溶剤)

有機溶剤としては、従来からグラビア印刷インキで使用されている有機溶剤が使用される。具体的には、有機溶剤は、エステル系溶剤(たとえば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチルなど)、アルコール系溶剤(たとえば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど)、炭化水素系溶剤(n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-デカン等の脂肪族系炭化水素溶剤、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロオクタ

50

ン、メチルシクロオクタン等の脂環族系炭化水素溶剤、トルエン等の芳香族系炭化水素溶剤)、ケトン系溶剤(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)が例示される。

【0046】

また、有機溶剤は、最近の環境問題に配慮して、芳香族炭化水素系有機溶剤を含有しない有機溶剤、より好ましくは、ケトン系有機溶剤および芳香族炭化水素系有機溶剤を含有しないことが好ましい。有機溶剤としては、メチルシクロヘキサン、エステル系溶剤およびアルコール系溶剤の混合溶剤であることが好ましい。

【0047】

バインダー樹脂である塩素化ポリプロピレンの溶解性、シュリンク包装用印刷インキ組成物の印刷適性及び印刷物の乾燥性の点から、芳香族炭化水素系有機溶剤を使用しない場合は、塩素化プロピレンを溶解させる有機溶剤として、メチルシクロヘキサンを使用することが好ましい。

10

【0048】

(任意成分)

本実施形態のインキ組成物は、必要に応じて任意成分が添加されてもよい。このような任意成分としては、顔料分散剤、粘着付与剤、架橋剤、滑剤、耐ブロッキング剤、帯電防止剤、界面活性剤等の各種添加剤が例示される。

【0049】

以上、本実施形態のインキ組成物は、収縮性プラスチックフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルムに印刷されたときに、印刷適性に優れ、得られる印刷物の残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れる。そのため、インキ組成物は、たとえば収縮性ポリプロピレンフィルム用として、当該フィルムに使用されることにより、種々の容器の包装に利用され得る。

20

【0050】

[シュリンク包装用印刷インキ組成物の製造方法]

次に、上記したインキ組成物の製造方法の一例について説明する。本実施形態のシュリンク包装用インキ組成物の製造方法(以下、単にインキ組成物の製造方法ともいう)は、顔料、バインダー樹脂、有機溶剤、および必要に応じて任意成分(顔料分散剤、界面活性剤等)を攪拌混合した後、各種練肉機、たとえば、ピーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、パールミル等を用いて練肉し、必要に応じて任意成分(粘着付与剤、架橋剤、滑剤、耐ブロッキング剤、帯電防止剤等および残りの材料)を添加混合する方法が例示される。

30

【0051】

[シュリンク包装用印刷物]

次に、本発明の一実施形態のシュリンク包装用印刷物(以下、単に印刷物ともいう)について説明する。本実施形態の印刷物は、上記したインキ組成物が、収縮性プラスチックフィルムに印刷された印刷物である。印刷物は、好ましくはグラビア印刷機もしくはフレキソ印刷機を用いることにより、インキ組成物を、被印刷体である収縮性プラスチックフィルム等に、印刷することによって得られる。印刷条件は、従来公知の条件が適宜採用される。印刷物は、印刷後にインキ中の有機溶剤を飛散させるために乾燥されてもよい。乾燥条件は、従来公知の条件が適宜採用される。

40

【0052】

収縮性プラスチックフィルムとしては、収縮性ポリプロピレンフィルム(特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルム)、収縮性ポリ塩化ビニルフィルム、収縮性ポリエチレンフタレートフィルムであることが好ましい。中でも、収縮性プラスチックフィルムは、溶断シール適性が優れるため、生産性が優れる点から収縮性ポリプロピレンフィルムであることが好ましい。

【0053】

得られる印刷物は、シュリンクラベルやラップ用フィルム印刷物等の各種シュリンク包

50



装用途に利用される。シュリンクラベルに利用される場合、印刷物は、溶断シールなどの手段によりチューピングされ、PET容器あるいはガラス容器などに装着された後、所定の収縮温度に加熱されることにより熱収縮され、容器に密着させられる。ラップ用フィルム印刷物に利用される場合、印刷物は、異形物の包装、商品の結束ならびに保証包装などに利用される。

【0054】

以上、本実施形態の印刷物は、上記したインキ組成物を使用する。そのため、収縮性ポリプロピレンフィルム、特に収縮性未処理ポリプロピレンフィルム等の収縮性プラスチックフィルムにインキ組成物が印刷された印刷物は、残留溶剤が少なく、接着性、耐スクラッチ性および耐揉み性等の耐性に優れる。

10

【実施例】

【0055】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は、これら実施例に何ら限定されない。なお、特に制限のない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は「質量部」を意味する。

【0056】

使用された原料およびその調製方法を以下に示す。

【0057】

<高分子量ポリウレタン樹脂ワニス1>

攪拌機、冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに平均分子量2000の3-メチル-1,5-ペンチレンアジペートジオール100質量部、平均分子量2000のポリプロピレングリコール100質量部、およびイソホロンジイソシアネート44.4質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100~105で6時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル517質量部、イソプロピルアルコール91質量部を加えた後、イソホロンジアミン16.3質量部を加えて鎖伸長させ、さらにモノエタノールアミン0.5質量部を加えて反応を停止し、数平均分子量66000、固形分30%の高分子量ポリウレタン樹脂ワニス1を得た。

20

【0058】

<低分子量ポリウレタン樹脂ワニス1>

攪拌機、冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、平均分子量2000の3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート103.5部、平均分子量2000のプロピレングリコール103.5部、イソホロンジイソシアネート39.1部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100にて10時間反応させた。室温近くまで冷却後、酢酸エチル493部およびイソプロピルアルコール87部を加えた後、イソホロンジアミン6.0部、およびアミノエチルエタノールアミン3.6部を加えて20分間反応させ、さらにモノエタノールアミン1.3部を添加して反応を停止し、数平均分子量25000、固形分30%の低分子量ポリウレタン樹脂ワニス1を得た。

30

【0059】

<低分子量ポリウレタン樹脂ワニス2>

攪拌機、冷却管および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに平均分子量2000の3-メチル-1,5-ペンチレンアジペートジオール100質量部、平均分子量2000のポリプロピレングリコール100質量部、およびイソホロンジイソシアネート44.4質量部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100~105で6時間反応させた。室温近くまで放冷し、酢酸エチル517質量部、イソプロピルアルコール91質量部を加えた後、イソホロンジアミン13.6質量部を加えて鎖伸長させ、さらにモノエタノールアミン2.44質量部を加えて反応を停止し、数平均分子量13000、固形分30%の低分子量ポリウレタン樹脂ワニス2を得た。

40

【0060】

<アクリル変性塩素化ポリプロピレンワニス1>

塩素化度30%、数平均分子量50000のアクリル変性塩素化ポリプロピレン(固形分

50

50%)の40質量部とメチルシクロヘキサン60質量部を混合攪拌し、固形分20%の塩素化ポリプロピレンワニス1を得た。

【0061】

<塩素化ポリプロピレンワニス2>

塩素化度40%、数平均分子量100000の塩素ポリプロピレン(固形分50%)の40質量部とメチルシクロヘキサン60質量部を混合攪拌し、固形分20%の塩素化ポリプロピレンワニス2を得た。

【0062】

<塩素化ポリプロピレンワニス3>

塩素化度26%、数平均分子量100000の塩素ポリプロピレン(固形分100%)の20質量部とメチルシクロヘキサン80質量部を混合攪拌し、固形分20%の塩素化ポリプロピレンワニス3を得た。

【0063】

<塩素化ポリプロピレンワニス4>

塩素化度20%、数平均分子量50000の無水マレイン酸変性塩素ポリプロピレン(固形分100%)の20質量部とメチルシクロヘキサン80質量部を混合攪拌し、固形分20%の塩素化ポリプロピレンワニス4を得た。

【0064】

(実施例1)シュリンク包装用印刷白色インキ組成物

顔料(酸化チタン)40質量部とポリウレタン樹脂ワニス20質量部(ポリウレタン樹脂と低分子ポリウレタン樹脂の配合は表1参照)、混合溶剤(イソプロピルアルコール:酢酸エチル:酢酸プロピル=2:4:4)の10質量部を、ペイントコンデショナーを用いて混練し、さらに表1の配合にしたがって塩素化ポリプロピレン、ポリエチレンワックス、残余の溶剤を添加混合し、シュリンク包装用印刷白色インキ組成物を調製した。

【0065】

(実施例2~13、比較例1~3)シュリンク包装用印刷白色インキ組成物

表1に示される配合組成となるように各成分の配合量を調整した以外は、実施例1と同様の方法によりシュリンク包装用印刷白色インキ組成物を作製した。

【0066】

(実施例14)シュリンク包装用印刷藍色インキ組成物

顔料(フタロシアニブル-C.I.15:4)20質量部とポリウレタン樹脂ワニス30質量部、混合溶剤(イソプロピルアルコール:酢酸エチル:酢酸プロピル=2:4:4)の50質量部を、ペイントコンデショナーを用いて混練した50質量部に、さらに表1の配合にしたがって低分子ポリウレタン樹脂ワニス1、アクリル変性塩素化ポリプロピレンワニス1、ポリエチレンワックス、残余の溶剤を添加混合し、シュリンク包装用印刷藍色インキ組成物を調製した。

【0067】

(実施例15)シュリンク包装用印刷藍色インキ組成物

顔料(フタロシアニブル-C.I.15:4)20質量部とポリウレタン樹脂ワニス30質量部、混合溶剤(イソプロピルアルコール:酢酸エチル:酢酸プロピル=2:4:4)の50質量部を、ペイントコンデショナーを用いて混練した50質量部に、さらに表1の配合にしたがってアクリル変性塩素化ポリプロピレンワニス1、ポリエチレンワックス、残余の溶剤を添加混合し、シュリンク包装用印刷藍色インキ組成物を調製した。

【0068】

実施例1~15および比較例1~3で得られたそれぞれのインキ組成物について、以下の評価方法により、印刷適性、残留溶剤の量、耐スクラッチ性、接着性および耐揉み性を評価した。結果を表1に示す。

【0069】

(印刷適性)

実施例1~15、比較例1~3のインキ組成物を、粘度が(株)離合社製ザーンカップ

10

20

30

40

50

# 3で15秒となるように混合溶剤（イソプロピルアルコール：酢酸エチル：酢酸プロピル＝2：4：4の混合溶剤）で希釈し、彫刻版（印刷刷版、ヘリオ175線/inch）を備えたグラビア印刷機（（株）東芝製作所製）にて、収縮性未処理ポリプロピレン（コージンポリセット、厚さ15 $\mu$ m、興人フィルム&ケミカルズ（株）製）の未処理面に印刷速度150m/分で印刷を行い、各印刷物を得た。得られた印刷物について、非画線部のカブリ（非印刷物の汚れ）の有無を以下の評価基準にしたがって評価した。

< 評価基準 >

- ：全く汚れがなかった。
- △：僅かに汚れが見られた。
- ×：汚れが見られた。

10

【0070】

（残留溶剤の量）

印刷適性の評価と同様の方法によりそれぞれの印刷物を得た。得られた印刷物について、残留溶剤の量を軟包装衛生協議会方式に準じ測定し、以下の評価基準にしたがって評価した。

< 評価基準 >

- ：残留溶剤の量が、5mg/m<sup>2</sup>未満であった。
- △：残留溶剤の量が、5～15mg/m<sup>2</sup>であった。
- ×：残留溶剤の量が、15mg/m<sup>2</sup>より多かった。

20

【0071】

（耐スクラッチ性）

実施例1～15および比較例1～3の各印刷物を爪の背で擦り、インキの脱落を見て評価した。評価結果は表1に記載する。

< 評価基準 >

- ：全く傷が入らなかった。
- △：一部が剥離した。
- ×：大部分が剥離したか、完全に剥離した。

【0072】

（接着性）

実施例1～15および比較例1～3のインキ組成物を、線径0.1mmメアバーにて展色後、熱風で乾燥し、各印刷物を得た。これら各印刷物の印刷面にセロハンテープを貼り付け、急速に剥がしたときの印刷皮膜がフィルムから剥離する度合いにより接着性を以下の評価基準にしたがって評価した。

30

< 評価基準 >

- ：全く剥離しなかった。
- △：わずかに一部が剥離したが、実用に耐え得る程度であった。
- ×：大部分が剥離したか、完全に剥離した。

【0073】

（耐揉み性）

印刷適性の評価と同様の方法によりそれぞれの印刷物を得た。各印刷物を10回手揉みした時の各印刷物の塗膜の割れの状態を、以下の評価基準にしたがって評価した。

40

< 評価基準 >

- ：全く割れなかった。
- △：部分的に割れた。
- ×：全体的に割れた。

【0074】

【表 1】

表 1

	実施例															比較例					
	白色															藍色			白色		
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3				
酸化チタン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40				
フタロシアニンブルー	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-					
高分子量ポリウレタン樹脂ワニス1 (分子量 66000)	14	14	14	14	14	14	16	12	14	14	20	18.7	26.7	14	14	14					
低分子量ポリウレタン樹脂ワニス1 (分子量 25000)	6	6	6	-	6	6	4	8	6	6	-	8	-	6	6	6					
低分子量ポリウレタン樹脂ワニス2 (分子量 13000)	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
塩素化ポリプロピレンワニス2 (分子量 100000) 塩素化度40%	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
塩素化ポリプロピレンワニス3 (分子量 100000) 塩素化度26%	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-					
塩素化ポリプロピレンワニス4 (分子量 50000) 塩素化度20%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-					
アクリル変性塩素化ポリプロピレンワニス1 (分子量 50000) 塩素化度30%	3	4.5	6	6	7.5	9	-	6	6	-	6	8	8	1.5	12	-					
イソプロピルアルコール	7.1	6.8	6.5	6.5	6.2	5.9	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	10.8	10.8	7.4	5.3	6.5					
酢酸プロピル	14.3	13.7	13.1	13.1	12.5	11.9	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	21.6	21.6	14.9	13.3	13.1					
酢酸エチル	14.3	13.7	13.1	13.1	12.5	11.9	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	21.6	21.6	14.9	13.3	13.1					
ステアリン酸アミド	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3					
ポリエチレンワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
ポリウレタン樹脂ワニス/アクリル変性 塩素化ポリプロピレンワニス1の比率	90.1 /9.1	87.0 /13.0	83.3 /16.7	83.3 /16.7	80 /20	76.9 /23.1	-	83.3 /16.7	83.3 /16.7	83.3 /16.7	83.3 /16.7	83.3 /16.7	83.3 /16.7	83.3 /16.7	95.2/ 4.8	71.4/ 28.6	100.0/ 0				
ポリウレタン樹脂ワニス/ 塩素化ポリプロピレンワニスの比率	-	-	-	-	-	-	83.3 /16.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
高分子量ポリウレタン樹脂ワニス1/ 低分子量ポリウレタン樹脂ワニス2の比率	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	80/20	60/40	70/30	100/0	70/30	100/0	70/30	70/30	70/30					
印刷適性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
残留溶剤	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
耐スクラッチ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
接着性	△	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
耐揉み性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				

【0075】

表1に示されるように、ポリウレタン樹脂と、塩素化度20～50である塩素化ポリプロピレンとを含み、ポリウレタン樹脂と塩素化ポリプロピレンとの質量比率がポリウレタン樹脂/塩素化ポリプロピレン=95/5～70/30である実施例1～15のインキ組成物は、いずれも印刷適性に優れていた。また、得られたそれぞれの印刷物は、残留溶剤

が少なく、耐スクラッチ性、接着性および耐揉み性が優れていた。

【 0 0 7 6 】

一方、使用したポリウレタン樹脂の質量比率が塩素化ポリプロピレンに対して95を超える比較例1および比較例3のインキ組成物は、得られる印刷物の接着性が不良であり、得られる印刷物の塗膜が部分的に割れた。また、使用したポリウレタン樹脂の質量比率が塩素化ポリプロピレンに対して75未満である比較例2のインキ組成物は、印刷適性が不良であり、得られる印刷物の残留溶剤の量が多かった。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-317137(JP,A)  
特開2006-008814(JP,A)  
特開2003-277669(JP,A)  
特開平10-251594(JP,A)  
特開2006-219670(JP,A)  
特開2002-091273(JP,A)  
特開2014-121821(JP,A)  
特開2011-046410(JP,A)  
特開2005-186953(JP,A)  
特開2004-059715(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00  
B65D 65/40