

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-189968
(P2004-189968A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/10	C09D 11/10	4 F 1 0 0
B32B 27/20	B32B 27/20	A 4 J 0 3 9
B32B 27/40	B32B 27/40	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-362167 (P2002-362167)	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成14年12月13日 (2002.12.13)	(74) 代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		(72) 発明者	河野 悠介 東京都渋谷区本町3-48-8
		(72) 発明者	玉岡 貴司 埼玉県戸田市新首南1-2-9
		(72) 発明者	茂呂居 直 東京都板橋区坂下3-30-16-209

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート用水性グラビアインキ及び積層体

(57) 【要約】

【課題】密着性、耐ボイル適性、耐レトルト適性に優れるラミネート用水性グラビアインキ及び該インキを用いた積層体を提供する。

【解決手段】第一の構成は、顔料、バインダー樹脂及び水性溶剤を含有するラミネート用水性グラビアインキであって、該バインダー樹脂が、重量平均分子量2~20万、pH6~10、酸価10~100mg KOH/gであり、ポリオール成分として、ポリテトラメチレングリコールを有するウレタン樹脂を含有することを特徴とするラミネート用水性グラビアインキであり、第二の構成は、基材フィルム層、前記インキを用いた印刷層、接着剤層及びシーラント層をこの順に有する積層体である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、バインダー樹脂及び水性溶剤を含有するラミネート用水性グラビアインキであって、該バインダー樹脂が、重量平均分子量 2 ~ 20 万、pH 6 ~ 10、酸価 10 ~ 100 mg KOH / g であり、ポリオール成分として、ポリテトラメチレングリコールを有するウレタン樹脂を含有することを特徴とするラミネート用水性グラビアインキ。

【請求項 2】

前記したウレタン樹脂中のポリテトラメチレングリコールの含有量が 5 ~ 50 質量%である請求項 1 に記載のラミネート用水性グラビアインキ。

【請求項 3】

前記したウレタン樹脂中のイソシアネート成分としてイソホロンジイソシアネートを有する請求項 1 又は 2 に記載のラミネート用水性グラビアインキ。

【請求項 4】

OPP、PET、Ny1、CPP、PE、PS、セロファン、透明蒸着フィルム、コートされたOPP、PET、Ny1 から選ばれる基材フィルム層、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のグラビアインキを用いた印刷層、接着剤層及びPE、CPP、VMCPP、PVDC、Al、セロハン、紙、PVA から選ばれるフィルム層をこの順に有することを特徴とする積層体。

【請求項 5】

前記した接着剤が無溶剤型接着剤である請求項 4 に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種プラスチックフィルムに対して用いられる新規なラミネート用水性グラビアインキに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、被包装物の保護及び後加工の多様化に伴い、包装材料として各種のフィルムが開発されている。フィルム表面には、被包装物の内容表示、包装材料の表面保護、装飾等の目的で印刷が施される。係る印刷に用いられる印刷インキには各種フィルムに対する密着性、更に、フィルム複合化のためのラミネート適性、食品等では、ボイル、レトルト適性等の各種後加工適性が求められてきた。従来から、ラミネート用に適するグラビアインキとして、基材フィルムとの密着性の観点から溶剤型インキが主に用いられてきたが、近年の作業現場での環境対応、又特に食品包装では残留溶剤の懸念等から、インキの水溶性が期待されている。ラミネート適性を有する水性インキとして、水溶性及び水分散性樹脂ビヒクル中に塩素化ポリプロピレンを含有するポリプロピレンフィルム用水性インキが知られている。印刷面にアンカーコート剤を用いずに直接溶解ポリプロピレンでラミネート加工を行い高いラミネート強度を得ている（例えば、特許文献 1）。しかしながら、ボイル、レトルト加工等の過酷な後加工に対して対応できる水性インキが求められている。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 8 - 269381 号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、OPP、PET、Ny1 フィルム、及びコートされたOPP、PET、Ny1 フィルム等の基材フィルムに密着性が良好で、ボイル、レトルト適性に優れるラミネート用水性グラビアインキを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、バインダー樹脂として特定のウレタン樹脂を用いた水性

10

20

30

40

50

グラビアインキが上記の課題を解決することを見出し、本発明に至った。

【0006】

すなわち、本発明は第一に、顔料、バインダー樹脂及び水性溶剤を含有するラミネート用水性グラビアインキであって、該バインダー樹脂が、重量平均分子量2～20万、pH6～10、酸価10～100mg KOH/gであり、ポリオール成分として、ポリテトラメチレングリコールを有するウレタン樹脂を含有することを特徴とするラミネート用水性グラビアインキを提供する。

【0007】

本発明は第二に、OPP（オリエンテッドポリプロピレン）、PET（ポリエチレンテレフタレート）、Ny1（ナイロン）、CPP（無延伸ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）、PS（ポリスチレン）、セロファン、透明蒸着フィルム、コートされたOPP、PET、Ny1から選ばれる基材フィルム層、前記したグラビアインキを用いた印刷層、接着剤層及びPE、CPP、VMCPP（アルミ蒸着無延伸ポリプロピレン）、PVD（ポリビニリデンジクロライド）、Al、セロハン、紙、PVA（ポリビニルアルコール）から選ばれるフィルム層をこの順に有することを特徴とする積層体を提供する。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明のラミネート用水性グラビアインキについて詳細に説明する。本発明のラミネート用水性グラビアインキに使用するバインダー樹脂は、重量平均分子量2～20万、pH6～10、酸価10～100mg KOH/gであり、ポリオール成分として、ポリテトラメチレングリコールを有するウレタン樹脂を含有する。

20

【0009】

本発明のラミネート用水性グラビアインキに使用するバインダー樹脂のより好ましい範囲は、重量平均分子量8～20万、PH7～9、酸価10～50mg KOH/gである。

【0010】

ウレタン樹脂を構成するポリオール成分としては、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、又はプロピレングリコールとテトラメチレングリコールの共重合物であり、ポリテトラメチレングリコールの好ましい量は樹脂中で5～60質量%、より好ましくは15～50質量%である。

【0011】

ウレタン樹脂を構成する、鎖伸長剤としては、脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミン、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられるが、その中でも、イソホロンジアミンを使用することが好ましい。

30

【0012】

ウレタン樹脂を構成する、有機ジイソシアネートとしては、脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート及びこれらの有機ジイソシアネートの変性物、2種以上の混合物が挙げられる。用いられる全ジイソシアネート中で、イソホロンジイソシアネートを10～50質量%含有することが好ましい。

【0013】

インキ中でのバインダー樹脂は前記したウレタン樹脂とともに、スチレン-マレイン酸、スチレン-(メタ)アクリル酸等の樹脂を併用しても良い。その場合の配合比率はウレタン樹脂100部に対して8部～16部程度が好ましい。

40

【0014】

本発明のラミネート用水性グラビアインキに用いる顔料成分としては、一般の無機顔料及び有機顔料を湿潤分散剤であるスチレンマレイン酸樹脂、水、IPAとで練肉した高濃度顔料ベースが好ましく用いられる。顔料ベース中の不揮発分に対する顔料の含有割合は40～80質量%である。好ましく用いられる顔料としては、溶性及び不溶性アゾ系、フタロシアン系、ナフトール系等の有機顔料、酸化チタン、カーボンブラック、弁柄、炭酸カリウム、硫酸バリウム等の無機顔料が挙げられる。

【0015】

50

本発明の水性グラビアインキに用いる溶剤は、水を基本として、他に水系の溶剤として、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールを併用しても良い。配合比は、水：アルコールで60：40～90：10であることが好ましい。特に好ましい比率は、水80に対しアルコール20である。

【0016】

顔料ベース成分、バインダー樹脂成分、水性溶剤成分の配合比は、顔料ベース成分25～50部、バインダー樹脂成分13～20部、水性溶剤成分37～55部程度が好ましい。

【0017】

本発明の水性グラビアインキには、他に、分散剤、消泡剤、レベリング剤、抗菌剤、防黴剤、ワックス等の添加剤を用いることができる。

10

【0018】

本水性グラビアインキは通常グラビア、フレキソ用印刷インキの製造時に使用されるアトライター、サンドミル、ビーズミル、ボールミル、高速攪拌機等で練肉され所定の粘度になるように調整することにより製造される。得られた水性グラビアインキは印刷時に適性粘度になるまで希釈して、プラスチックフィルムに印刷される。希釈液は水とメタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールを任意に配合したもの、又は1種類を用いることができる。

【0019】

本発明の水性グラビアインキは主としてOPP、PET、Ny1、CPP、PE、PS、セロファン、透明蒸着フィルム、コートされたOPP、PET、Ny1等の基材フィルムの印刷層を構成するために好ましく用いられる。更に、PE、CPP、VMCPP、PVDC、Al、PVA等のシーラントフィルムをラミネートして積層体を構成する。

20

【0020】

これらの中でも、レトルト用途には例えば、基材フィルムとしては、ナイロンフィルム、PETフィルムが好ましく用いられる。又、ボイル用途にはナイロンフィルムが好ましく用いられる。フィルムの厚さは15～25 μ m程度が好ましく、15～20 μ mがより好ましい。フィルムの表面は、樹脂コート処理が施されていることが好ましい。

【0021】

印刷層の厚みは、乾燥状態で、1～7 μ m程度になるように印刷又は塗工することが好ましい。より好ましくは、1～3 μ m程度である。

30

【0022】

印刷乃至は塗工方式としては、従来公知の、正転乃至はリバースグラビア印刷方式が適用できる。グラビアコーターとしては、ナチュラルリバーススクイズコーター、ナチュラルリバースロールコーター、ナチュラルロールコーター、リバースロールコーター等があり、正転ダイレクトグラビア方式を好ましく用いることができる。

【0023】

本発明の積層体は、OPP、PET、Ny1、セロファン、PS、透明蒸着フィルム、及びコートされたOPP、PET、Ny1フィルム層、前記の何れかのグラビアインキ印刷層、接着剤層及びPE、CPP、PVDC、Al、セロハン、VMCPP、PVAフィルム層をこの順に有することを特徴としている。例えば、基材フィルムとしてナイロンフィルムを用い、印刷面にポリプロピレン系フィルムを熱ラミネート方式で貼り合わせる方法、同フィルムの構成樹脂を押し出しラミネート方式で印刷面に積層する方法などが採られる。印刷層を介したフィルム相互の密着性の観点で、熱ラミネート方式での積層がより好ましい。

40

【0024】

ラミネート用のシーラントフィルムとしては、例えば、ポリプロピレン系樹脂が好ましく用いられる。特に、軟化点が100～180であるポリプロピレン樹脂が用いられる。ポリプロピレン樹脂中に数%のポリエチレン樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂を併用してもよい。

【0025】

50

熱ラミネートする場合の条件は、35～45、ニップ圧3～6kg、速度50～100m/分程度が好ましい。

【0026】

本発明の積層体は、食品包材用途等に用いられる。

【0027】

【実施例】

以下に、実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定するものではない。部及び%は特に断らない限り質量部、質量%を表すものとする。

【0028】

10

(バインダー樹脂合成例1)

攪拌機、温度計、ジムロート型還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた、1リットルの四ツ口フラスコに分子量2,000のネオペンチルグリコールとアジピン酸との縮合物171部と分子量2,000のポリテトラメチレングリコールとポリプロピレングリコールの混合物を151部、ジメチロールプロピオン酸20部仕込み、窒素ガスを流し、攪拌しながら70に昇温した。続いてイソホロンジイソシアネート77部を加え、イソシアネート基の残存率であるNCO%が3.4に達するまで90で反応し、両末端にイソシアネート基を有する線状ウレタンプレポリマーを得た。続いて攪拌機、温度計、ジムロート型還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた、4リットルの四ツ口フラスコに酢酸エチル157部、イソプロピルアルコール400部、アセトン496部、次にイソホロンジアミン30部、ジノルマルブチルアミン1.6部を加え、40迄昇温した。次に、線状プレポリマー419部を加え、40で4時間反応してポリウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。次に28%アンモニア水10部を含む脱イオン水を900部を加え、中和することにより水性化し、脱溶剤を行い固形分30%のポリウレタン樹脂水溶液(a)を得た。

20

【0029】

合成例1と同様にして合成し、ポリテトラメチレングリコール量を変えて表1に示すバインダー樹脂を得た。

【0030】

(インキ配合)

ステンレスタンクに水性墨顔料ベースを28部、バインダー樹脂として、前記ポリウレタン樹脂水溶液(a)を50部、水を3部、IPAを3部、エタノールを12.1部、ワックスを2部、消泡剤を0.2部加え高速分散攪拌機で30分攪拌(3500rpm/分)してインキを調製した。このインキ100部を希釈溶剤(水/エタノール/IPA=60/25/15)で希釈しインキ粘度をザーンカップ#3で16～18秒に調整した。用いたバインダー樹脂の種類については表1に示す。

30

【0031】

【表1】

	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
バインダー 樹脂中の PTMG成分	20 (%)	50 (%)	40 (%)	30 (%)	0 (%)	20 (%)	20 (%)
重量平均 分子量	15万	15万	5万	10万	15万	15万	15万
酸 価 (mgKOH/g)	20	15	22	80	26	150	20
PH	7.8	7.8	7.8	7.6	7.8	7.0	10.5

10

20

【0032】

(被印刷物：基材フィルム)

基材フィルムとして、以下のフィルムを用いた。

- (1) Mコート処理ナイロンフィルム(ONM)厚さ15 μ m：ユニチカ社製
- (2) コロナ処理OPPフィルム(PA30)厚さ30 μ m：サントックス社製
- (3) コロナ処理PETフィルム(E-5102)厚さ12 μ m：東洋紡績社製

30

【0033】

(印刷条件)

上記インキ組成物を被印刷物に200Lの版を用い、グラビア校正機で印刷した。

【0034】

(ラミネート条件)

接着剤として、以下の無溶剤型又は溶剤型の接着剤を用いた。

- (1) 無溶剤型接着剤

ディックドライ2K-SF900A(脂肪族ポリイソシアネート系：大日本インキ化学製)2部と2K-SF900B(ポリエステル系：大日本インキ化学製)1部を配合し、塗布量を3.0g/m²dryになるようにロール、温度を調整し、無溶剤型ラミネート機で熱ラミネートした。無溶剤型接着剤を使用した例を表3に示す。

40

【0035】

- (2) 溶剤型接着剤

ディックドライLX-703A(ポリエステル系：大日本インキ化学製)15部とKP90(脂肪族ポリイソシアネート系：大日本インキ化学製)2部を配合し、塗布量を3.5g/m²dryになるように酢酸エチルを調整し、ドライラミネート機でラミネートした。溶剤型接着剤を使用した例を表4に示す。

50

【0036】

(シーラントフィルム)

シーラントフィルムとしては以下のフィルムを用いた。

- (1) CPP (P1128) 厚さ30 μm : 東レ社製
- (2) VMCPP (2203) 厚さ25 μm : 東洋メタライジング社製
- (3) CPP (ZK93) 厚さ70 μm : 東レ社製
- (4) LLDPE (TUX-HC) 厚さ60 μm : 東セロ社製

【0037】

評価項目、評価方法、評価基準について以下に示す。

(密着性)

上記印刷物を1日放置後、印刷面にセロファン粘着テープを25mm幅に貼り付けこれを剥したときの印刷被膜の外観を観察評価した。評価結果は表2に示す。 : 全くインキが剥離しない

: 印刷被膜の20%未満がフィルムから剥離した。

: 印刷被膜の20%以上50%未満がフィルムから剥離した。

x : 印刷被膜の50%以上がフィルムから剥離した。

【0038】

(ラミネート強度)

上記印刷物を上記接着剤で貼り合わせ、このラミネート物を40℃、3日間保存する。その後、ラミネート物を15mm幅に調整し、T型剥離試験機を用いて、T型剥離を測定した。評価結果を、無溶剤型接着剤を使用した例を表3に、溶剤型接着剤を使用した例を表4に示す。

【0039】

(ボイル耐性)

上記方法で印刷したナイロンフィルムとLLDPEをラミネートして得られたラミネート物を縦15cm×横15cmに製袋加工を施し、ミートソース/酢/植物油=1/1/1を内容物として試験袋とした。これを、98℃1時間の条件下でボイル加工し、外観を評価した。評価結果を、無溶剤型接着剤を使用した例を表3に、溶剤型接着剤を使用した例を表4に示す。

: ボイル前と比べ、外観に変化なし

: ボイル前と比べ、米粒程度の外観不良が見られる

x : ボイル前と比べ、白化及びデラミが発生し外観不良が見られる

【0040】

(レトルト耐性)

上記方法で印刷したナイロンフィルム及びPETフィルムとCPPをラミネートして得られたラミネート物を縦15cm×横15cmに製袋加工を施し、ミートソース/酢/植物油=1/1/1を内容物として試験袋とすた。これを、120℃、30分の条件下でレトルト加工し、外観を評価した。評価結果を、無溶剤型接着剤を使用した例を表3に、溶剤型接着剤を使用した例を表4に示す。

: レトルト前と比べ外観に変化なし

: レトルト前と比べ米粒程度の外観不良が見られる

x : レトルト前と比べ、白化及びデラミが発生し外観不良が見られる

【0041】

【表2】

10

20

30

40

	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
密着性							
OPP	◎	○	△	○	○	◎	◎
PET	◎	◎	○	○	○	×	×
NYL	◎	○	○	△	○	×	○

10

【 0 0 4 2 】

【 表 3 】

	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
レトルト耐性							
NYL/CPP	◎	◎	○	○	×	×	○
PET/CPP	◎	◎	○	○	×	×	○
ボイル耐性							
NYL/LLDPE	◎	◎	○	○	×	×	○
ラミネート強度							
OPP/CPP	120	100	100	100	100	90	90
OPP/VMCPP	150	120	100	80	110	20	50

20

30

40

【 0 0 4 3 】

【 表 4 】

	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	1	2	3
レトルト耐性							
NYL/CPP	◎	◎	○	○	×	×	◎
PET/CPP	◎	◎	○	○	×	×	○
ボイル耐性							
NYL/LLDPE	◎	◎	○	○	×	×	○
ラミネート強度							
OPP/CPP	220	190	150	140	200	100	130
OPP/VMCPP	220	200	160	80	210	30	50

10

20

30

【0044】

上記の実験結果から、本発明のラミネート用水性グラビアインキはOPP、PET、NYLフィルムに対し優れた密着性を示し、ボイル、レトルト等の過酷な後加工にも優れた加工適性を有していることが示される。

【0045】

【発明の効果】

本発明により、溶剤型接着剤を用いた場合はもとより、無溶剤型接着剤を用いてもラミネート後、ボイル、レトルト等の加工性に優れるラミネート用水性グラビアインキ及びそれを用いた積層体を得ることが出来る。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AB10D AJ05B AJ05D AK04B AK04D AK07B AK07D AK12B AK16D AK21D
AK42B AK48B AK51A AK63 AS00A AT00B BA04 BA07 BA10B BA10D
CA13A CB00C CC00B DG10D EH46B EH66B EJ37B EJ55 GB15 HB31
HB31A JJ03 JK06 JL11 JN01B YY00A
4J039 AE04 BA04 BA12 BA13 BA16 BA18 BA29 BA30 BA35 BC07
BC08 BC39 BC60 BE01 BE12 BE30 CA06 EA37 EA43 EA48
FA01 FA02 GA03