

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5912565号
(P5912565)

(45) 発行日 平成28年4月27日(2016.4.27)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

| | | |
|--------------|---------------|------------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| C09D | 11/037 | (2014.01) |
| C09D | 11/102 | (2014.01) |
| C09C | 1/40 | (2006.01) |
| C09C | 3/06 | (2006.01) |

請求項の数 4 (全 14 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-11137 (P2012-11137) | (73) 特許権者 | 000105947 |
| (22) 出願日 | 平成24年1月23日(2012.1.23) | | サカタインクス株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2013-147615 (P2013-147615A) | | 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号 |
| (43) 公開日 | 平成25年8月1日(2013.8.1) | (74) 代理人 | 110000914 |
| 審査請求日 | 平成27年1月13日(2015.1.13) | | 特許業務法人 安富国際特許事務所 |
| | | (72) 発明者 | 井上 隆彦 |
| | | | 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 | 原田 淳一 |
| | | | 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 | 垂水 誠 |
| | | | 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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート缶用印刷インキ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料、バインダー樹脂、及び、有機溶剤を含有するラミネート缶用印刷インキ組成物であって、

前記顔料は、表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカを含有し、

前記バインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂を含有することを特徴とするラミネート缶用印刷インキ組成物。

【請求項2】

バインダー樹脂は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を、ポリウレタン樹脂：塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 = 50 : 50 ~ 95 : 5 の質量比率となる量で含有することを特徴とする請求項1記載のラミネート缶用印刷インキ組成物。

【請求項3】

有機溶剤は、トルエンとエステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤とケトン系有機溶剤との混合溶剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載のラミネート缶用印刷インキ組成物。

【請求項4】

有機溶剤は、エステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤との混合溶剤であることを特徴とする請求項1又は2に記載のラミネート缶用印刷インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラミネート缶用印刷インキ組成物に関し、より詳しくは、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性（ラミネート適性）に優れるラミネート缶用印刷インキ組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

スチールやアルミニウム等からなる金属缶は高い酸素バリア性と遮光性を有し、強度にも優れることから、液体、固体を問わず様々な飲料や食品の容器として利用されてきた。金属缶には、上蓋、底蓋、胴部が3つの別々の部品で構成される3ピース缶と、底蓋および缶胴を一体成型した胴部、上蓋の2つの部品で構成される2ピース缶とがある。3ピース缶はスチール製がほとんどで、平らな板状の胴部を円筒に丸めて端部同士を溶接し、上蓋や底蓋を重ねて胴部の外側に二重に巻締めするため、製缶作業が煩雑となるが、頑丈で変形しにくいという利点がある。一方、2ピース缶は胴部の加工と底蓋の装着にかかる作業を省くことができるため、製缶が容易であるという利点がある。このような両者の利点を生かして、従来、中身がお茶やコーヒー等の、熱いまま充填されて冷めた時に缶内が負圧になるようなものの場合には、大気圧で変形しにくい3ピース缶が、炭酸飲料やビール等の内圧が高くなるもの場合には2ピース缶が主に利用されている。

10

【0003】

金属缶は高い酸素バリア性と遮光性を有するため、プラスチックボトル等と比較しても中身を変質させることは少ない。しかし、それとは裏腹に外側から缶の中が確認できないため、そのままでは中身が分からないという問題がある。従って、飲料等のメーカーが自社の商品を外観で差別化するためには、缶に外装を施すことが必要となる。通常、金属缶の外面には、内容物の表示だけでなく、いかに消費者に自社の商品をアピールし、選択してもらえるかに注力した結果として、中身がより魅力的に感じられるような装飾が施されている。この装飾の主体となるのが、多色のインキの印刷と表面を光沢やマット調とするための樹脂被覆である。金属缶の印刷には缶専用の印刷インキが利用され、樹脂被覆には缶外面用オーバーコート剤が利用される。印刷インキの印刷やオーバーコート剤の塗工は、金属缶の外面に直接行われるが、印刷インキを製缶後の曲面へ印刷すると作業効率が低下するため、特に3ピース缶では、印刷や塗工は、胴部が平らな板状の時に行われる。

20

30

【0004】

しかしながら、材質がスチールの板（鋼板）の場合、高速な巻取り方式では精緻な印刷をすることが困難である。それゆえ、通常、鋼板に印刷する場合は、鋼板を多面取りが可能な面積でシート状に裁断してから、ブランケット等の軟質材を用いて印刷するオフセット印刷方式で1色ごとに印刷インキを印刷し、最後に缶外面用オーバーコート剤を塗工する方法が用いられていた。しかしながら、この方法は、印刷や塗工の効率が非常に悪いという問題があった。

【0005】

また、印刷インキやオーバーコート剤には、印刷や塗工を施した缶が自動販売機への装填等で乱暴に取り扱われても、缶の外面に摩擦傷がつかないように、強靱な皮膜を形成する焼き付けタイプの樹脂が用いられる。そのため、このような焼き付けタイプの樹脂を用いる場合、印刷インキやオーバーコート剤の乾燥や硬化（焼き付け）に多大なエネルギーと時間を必要とするという問題があった。

40

【0006】

そこで、近年では、胴部となる鋼板の外面に、予め、グラビア方式等で印刷インキを印刷したポリエステル等のプラスチックフィルムを、接着剤を介して金属板の外面に貼り合わせたラミネート鋼板を利用する方法が実用化されている。この方法で得られる缶はラミネート缶とも呼ばれ、印刷インキをプラスチックフィルムへ印刷する方法として、高速な巻取り方式が利用できるため、コイル状で供給される鋼板と、印刷されたプラスチックフィルムとをラミネートする際に、鋼板をシート状に裁断せずに一連のまま作業が可能であり

50

、最終的にラミネート鋼板を得るまでの作業効率が良好になる。また、印刷インキを印刷した印刷面が鋼板と基材フィルムの間挟まれるようにラミネートされ、最も外側になる基材フィルムが印刷面の保護層として働くため、強靱な焼き付けタイプの樹脂皮膜を形成しなくてもよい。加えて、基材フィルムを通して見える印刷面は高い光沢感を呈するため、オーバーコート剤も不要になる。

【0007】

印刷インキ組成物に含有される着色剤としては、優れた装飾効果が得られるように、アルミニウムペースト、パール顔料、アルミ粉等の高輝度顔料と呼ばれる着色剤が使用されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。高輝度顔料を利用すると、印刷物の見え方が非常によくなり、中身をより魅力的に感じさせるための装飾が可能となる。

10

しかしながら、従来の高輝度顔料を着色剤として用いて得られたラミネート缶は、中身が充填された後、殺菌のために熱水によるレトルト処理を行った際、缶の金属表面、接着剤層、印刷インキの印刷層、及び、プラスチックフィルムの各層間における接着性が低下しやすくなるという問題があった。特に、マイカの表面に酸化チタンがコーティングされただけのパール顔料を使用した場合や、有機脂肪酸等の一般的な処理剤で表面処理したアルミニウム粒子を含有するアルミペーストを使用した場合に、レトルト処理後の接着性の低下が顕在化しやすいという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

20

【特許文献1】特開平08-198272号公報

【特許文献2】特開2003-342509号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性（ラミネート適性）に優れるラミネート缶用印刷インキ組成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】

【0010】

本発明は、顔料、バインダー樹脂、及び、有機溶剤を含有するラミネート缶用印刷インキ組成物であって、前記顔料は、表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカを含有し、前記バインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂を含有するラミネート缶用印刷インキ組成物である。

30

以下、本発明を詳述する。

【0011】

本発明者らは鋭意検討した結果、アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子を含有するアルミペースト、及び/又は、表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカを使用し、且つ、バインダー樹脂としてポリウレタン樹脂を使用することにより、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性に優れるラミネート缶用印刷インキ組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0012】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物は、顔料を含有する。

上記顔料は、アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子を含有するアルミペースト、及び/又は、表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカを含有する。

【0013】

上記アルミペーストとは、アルミニウム粉末をミネラルスプリット等の溶剤とともに練ったものである。

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物において、上記アルミニウム粉末を構成するアルミニウム粒子は、アクリル樹脂で表面処理されている。上記アルミニウム粒子をアクリ

50

ル樹脂で表面処理することにより、ポリウレタン樹脂を含有するバインダー樹脂への濡れ性を向上させることができる。そのため、アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子を含有するアルミペーストを顔料として用い、かつ、バインダー樹脂としてポリウレタン樹脂を用いて得られるラミネート缶用印刷インキ組成物は、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性に優れるものとなる。

【0014】

上記アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子を含有するアルミペーストとしては、例えば、東洋アルミニウム(株)、旭化成ケミカルズ(株)等から市販されているものが挙げられる。

【0015】

上記アルミニウム粒子の平均粒子径の好ましい下限は5 μ m、好ましい上限は50 μ mである。上記アルミニウム粒子の平均粒子径が5 μ m未満であると、印刷物の輝度が不十分となることがある。上記アルミニウム粒子の平均粒子径が50 μ mを超えると、得られるラミネート缶用印刷インキ組成物を、グラビア方式で印刷する場合に、版の目詰まりが発生することがある。上記アルミニウム粒子の平均粒子径のより好ましい上限は35 μ mである。

なお、本明細書において、上記平均粒子径は、電気抵抗変化を利用したコールターカウンター法、光散乱を利用したレーザー法等の方法によって測定することにより求めることができる。

【0016】

また、上記表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ(以下、パール顔料とも言う)を顔料として用い、かつ、バインダー樹脂としてポリウレタン樹脂を用いて得られるラミネート缶用印刷インキ組成物もまた、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性に優れるものとなる。上記パール顔料は、マイカの表面を酸化チタンでコーティングした後に、酸化スズ、酸化ジルコニウムがコーティングされたものであることが好ましい。

【0017】

上記パール顔料の平均粒子径の好ましい下限は5 μ m、好ましい上限は50 μ mである。上記パール顔料の平均粒子径が5 μ m未満であると、印刷物の輝度が不十分となることがある。上記パール顔料の平均粒子径が50 μ mを超えると、得られるラミネート缶用印刷インキ組成物を、グラビア方式で印刷する場合に、版の目詰まりが発生することがある。上記パール顔料の平均粒子径のより好ましい上限は35 μ mである。

【0018】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物における上記顔料の含有量(固形分)の好ましい下限は1質量%、好ましい上限は40質量%である。上記顔料の含有量が1質量%未満であると、印刷物の色濃度が低くなることがある。上記顔料の含有量が40質量%を超えると、ラミネート缶用印刷インキ組成物の粘度が高くなることがある。上記顔料の含有量のより好ましい下限は5質量%、より好ましい上限は20質量%である。

【0019】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物は、バインダー樹脂を含有する。上記バインダー樹脂は、ポリウレタン樹脂を含有する。

上記ポリウレタン樹脂としては、有機ジイソシアネート化合物と高分子ジオール化合物との反応によりウレタンプレポリマーを合成し、これを必要に応じて鎖伸長剤、反応停止剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂が好適に使用できる。

【0020】

上記有機ジイソシアネート化合物としては、例えば、トリレ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や、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロ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や、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や、',',','-テトラメチルキシ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等が挙げられる。なかでも、脂環

10

20

30

40

50

族ジイソシアネート化合物、脂肪族ジイソシアネート化合物、芳香脂肪族ジイソシアネート化合物が好ましい。これらの有機ジイソシアネート化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

【0021】

上記高分子ジオール化合物としては、例えば、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類や、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等のポリエーテルジオール類や、アジピン酸、セバシン酸、無水フタル酸等の二塩基酸の1種又は2種以上と、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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のグリコール類の1種又は2種以上とを縮合反応させて得られるポリエステルジオール類や、ポリカプロラクトンジオール等のポリエステルジオール化合物等が挙げられる。なかでも、得られるラミネート缶用印刷インキ組成物がレトルト処理後の接着性に特に優れるものとなるため、ポリエステルジオール化合物が好ましい。これらの高分子ジオール化合物は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよく、ラミネート缶用印刷インキ組成物に用いる有機溶剤が、エステル系有機溶剤、及び、アルコール系有機溶剤の混合溶剤である場合は、得られるポリウレタン樹脂の溶解性の点から、高分子ジオール化合物としてポリエーテルジオール化合物とポリエステルジオール化合物とを併用することが好ましい。

10

【0022】

更に、上記高分子ジオール化合物に加えて、1,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、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、1,3-ブタンジオール等の低分子ジオール化合物を単独又は2種以上混合して使用することができる。

20

【0023】

上記有機ジイソシアネート化合物と、上記高分子ジオール化合物又は上記高分子ジオール化合物と上記低分子ジオール化合物との混合物との使用比率として、水酸基1当量に対するイソシアネート基の当量比(以下、イソシアネートインデックスともいう)の好ましい下限は1.2、好ましい上限は3.0である。上記イソシアネートインデックスが1.2未満であると、得られるポリウレタン樹脂の硬さが不十分となって、他の硬質の樹脂との併用が必要となることがある。上記イソシアネートインデックスのより好ましい下限は1

30

【0024】

上記鎖伸長剤としては、ポリウレタン樹脂に利用される公知の鎖伸長剤が利用可能であり、具体的には例えば、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や、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や、トルイレンジアミン等の芳香族ジアミン類や、キシレンジアミン等の芳香脂肪族ジアミン類や、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や、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等が挙げられる。更に、ポリウレタン樹脂がゲル化しない範囲で、上記鎖伸長剤として、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン類を併用することができる。

40

【0025】

上記反応停止剤としては、ポリウレタン樹脂に利用される公知の反応停止剤が利用可能であり、具体的には例えば、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン等のモノアルキルアミン類や、ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類や、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や、エタノール等のモノアルコール類等が挙げられる。

【0026】

50

上記材料を用いて、公知のポリウレタン樹脂の製造方法によりポリウレタン樹脂を得ることができる。また、それぞれの材料を構成する成分の分子量や化学構造や当量比が異なると、得られるポリウレタン樹脂の硬さ等の物性も異なるものとなることから、これら成分を適宜組み合わせることによって、印刷適性やレトルト処理後の接着性を調節することが可能である。

【0027】

上記ポリウレタン樹脂の質量平均分子量の好ましい下限は1万、好ましい上限は10万である。上記ポリウレタン樹脂の質量平均分子量が1万未満であると、ラミネート缶用印刷インキ組成物の乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度が低下することがある。上記ポリウレタン樹脂の質量平均分子量が10万を超えると、ラミネート缶用印刷インキ組成物の粘度が高くなり、印刷皮膜の光沢が低下することがある。上記ポリウレタン樹脂の質量平均分子量のより好ましい下限は2万、より好ましい上限は8万である。

なお、本明細書において、上記質量平均分子量は、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られる値である。

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、例えば、Water 2690（ウォーターズ社製）、カラムとしてPLGel 5μ MIXED-D（Polymer Laboratories社製）等が挙げられる。

【0028】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物における上記ポリウレタン樹脂の含有量の好ましい下限は5質量%、好ましい上限は20質量%である。上記ポリウレタン樹脂の含有量が5質量%未満であると、得られるラミネート缶用印刷インキ組成物が接着性に劣るものとなることがある。上記ポリウレタン樹脂の含有量が20質量%を超えると、ラミネート缶用印刷インキ組成物の粘度が高くなることがある。

【0029】

上記バインダー樹脂は、ラミネート缶用印刷インキ組成物中での顔料の分散性、基材フィルムへの印刷後の耐ブロッキング性の点から、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を、ポリウレタン樹脂：塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体=50：50～95：5の質量比率となる量で含有することが好ましい。塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の質量比率がポリウレタン樹脂の質量比率を超えると、レトルト処理後のラミネート適性が低下することがある。

【0030】

上記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体は、塩化ビニルと酢酸ビニルとのモル比、重合度、分子量により、耐薬品性、強靱性、接着性、溶解性等が変化するため、ラミネート缶用印刷インキ組成物を構成する材料に応じて、適宜、インキ性能が最適になる塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体を選択することが好ましい。

上記塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂のうち、市販されているものとしては、例えば、SOLBIN C、SOLBIN CL、SOLBIN CH、SOLBIN CN、SOLBIN C5R、SOLBIN A、SOLBIN AL、SOLBIN TA2、SOLBIN TA3、SOLBIN TAO、SOLBIN TA5R、SOLBIN M、SOLBIN ME、SOLBIN MFK（いずれも、日信化学工業社製）、VINNOL E14/45、VINNOL H14/36、VINNOL H40/55、VINNOL E15/45M（いずれも、WACKER社製）等が挙げられる。なお、有機溶剤としてトルエンを使用しない場合は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の溶解性の点より、水酸基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を使用することが好ましい。

【0031】

有機溶剤としては、例えば、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有機溶剤や、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系有機溶剤や、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、ブタノール等のアルコール系有機溶剤や、トルエン、メチルシクロ

10

20

30

40

50

ヘキサノン等の炭化水素系有機溶剤等が挙げられる。なかでも近年の環境問題を考慮して、エステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤との混合溶剤、エステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤とケトン系有機溶剤との混合溶剤、トルエンとエステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤とケトン系有機溶剤との混合溶剤が好ましく、エステル系有機溶剤とアルコール系有機溶剤との混合溶剤がより好ましい。

【0032】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物は、更に、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を含有してもよい。

【0033】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物は、顔料、バインダー樹脂、有機溶剤、及び、必要に応じて添加する粘着付与剤等の添加剤を、公知の分散・混練装置を使用して分散・混練することにより製造することができる。

10

【0034】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物を印刷用基材に印刷する方法としては、本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物を、印刷時に適切な粘度となるように、具体的にはザーンカップ3号の流出係数が14～18秒程度、高速印刷では14～16秒程度となるまで有機溶剤で希釈し、印刷版を用いて一般的なグラビア印刷方式で印刷する方法が利用できる。

上記印刷版としては、通常のグラビア製版方式によって作製される凹版を用いることができ、上記印刷版の製版方式としては、例えば、彫刻グラビア等が挙げられる。

20

【0035】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物を印刷する印刷用基材としては、ポリエステルフィルム、ナイロンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィル等のプラスチックフィルムを用いることができるが、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性に優れることから、ポリエステルフィルム、ナイロンフィルムが好適に使用できる。

上記印刷用基材の厚さは通常5～50μm程度である。

【0036】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物が印刷された印刷用基材は、接着剤を介して金属板と貼り合わせることができる。

具体的には、上記の印刷方法により本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物を印刷したプラスチックフィルム等の印刷用基材の印刷表面に、スプレーコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング等の公知の塗装手段にて接着剤を塗布し、150～200の温度で乾燥させ、得られた印刷インキ層、接着剤層を有する印刷用基材を金属板と貼り合わせ、約100～250の温度で短時間加熱ラミネートすることによって、本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物が印刷された印刷用基材を金属板と貼り合わせることができる。

30

【0037】

上記接着剤としては、例えば、1液型又は2液型のポリエステル樹脂系接着剤、ポリウレタン樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤等が挙げられる。

【0038】

上記金属板としては、熱延鋼板、冷延鋼板、熔融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、鉄-亜鉛合金メッキ鋼板、亜鉛-アルミニウム合金メッキ鋼板、ニッケル-亜鉛合金メッキ鋼板、ニッケル-錫合金メッキ鋼板、ブリキ、クロムメッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、ターンメッキ鋼板、ニッケルメッキ鋼板等の各種メッキ鋼板、ステンレススチール、ティンフリースチール、アルミニウム板、鋼板、チタン板等の金属素材や、必要に応じて、これらの金属素材に、例えば、リン酸塩処理、クロメート処理、複合酸化膜処理等の化成処置を行ったもの等を用いることができる。

40

【0039】

本発明のラミネート缶用印刷インキ組成物が印刷された印刷用基材貼り合わせた金属板を用いることにより、レトルト処理後の印刷物の接着性に優れるラミネート缶を製造するこ

50

とができる。

【発明の効果】

【0040】

本発明によれば、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性（ラミネート適性）に優れるラミネート缶用印刷インキ組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味し、「部」は「質量部」を意味するものである。

10

【0042】

（ポリウレタン樹脂ワニスA）

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに質量平均分子量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、質量平均分子量2000のポリプロピレングリコール100質量部、及び、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、トルエン244質量部、酢酸エチル244質量部、n-プロピルアルコール121質量部を加えた後、イソホロンジアミン15.6質量部を加えて鎖伸長させ、更に、モノエタノールアミン1.1質量部を加えて反応停止させ、重量平均分子量3万のポリウレタン樹脂ワニスA（固形分30質量%）を得た。

20

（ポリウレタン樹脂ワニスB）

攪拌機、冷却管及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに質量平均分子量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、質量平均分子量2000のポリプロピレングリコール100質量部、及び、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518質量部、n-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15.6質量部を加えて鎖伸長させ、更に、モノエタノールアミン1.1質量部を加えて反応停止させ、重量平均分子量3万のポリウレタン樹脂ワニスB（固形分30質量%）を得た。

30

（塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）

水酸基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（塩酢ビ樹脂）

（アルミペースト）

アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（平均粒子径7μm、固形分50%）

表面処理が施されていないアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（平均粒子径10μm）

（パール顔料）

表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ（平均粒子径10μm）

表面に酸化チタンのみがコーティングされたマイカ（平均粒子径10μm）

40

（有機溶剤）

混合溶剤A（トルエン：酢酸エチル：n-プロピルアルコール=40：40：20）

混合溶剤B（酢酸エチル：n-プロピルアルコール=85：15）

【0043】

（参考例1）

アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（固形分50%）10質量部、ポリウレタン樹脂ワニスA33質量部、及び、混合溶剤A57質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、参考例1のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【0044】

50

(参考例 2)

アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（固形分 50%）10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 20 質量部、水酸基を有する塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 4 質量部、及び、混合溶剤 A 66 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、参考例 2 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【0045】

(参考例 3)

アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（固形分 50%）10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス B 33 質量部、及び、混合溶剤 B の 57 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、参考例 3 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

10

【0046】

(参考例 4)

アクリル樹脂で表面処理したアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（固形分 50%）10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス B 20 質量部、水酸基を有する塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 4 質量部、及び、混合溶剤 B 66 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、参考例 4 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【0047】

(比較例 1)

表面処理が施されていないアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（固形分 50%）10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 33 質量部、及び、混合溶剤 A 57 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、比較例 1 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

20

【0048】

(比較例 2)

表面処理が施されていないアルミニウム粒子と溶剤とを含有するアルミペースト（固形分 50%）10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 20 質量部、水酸基を有する塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 4 質量部、及び、混合溶剤 A 66 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、比較例 2 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【0049】

30

(実施例 5)

表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ 10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 33 質量部、及び、混合溶剤 A 57 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、実施例 5 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【0050】

(実施例 6)

表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ 10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 20 質量部、水酸基を有する塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 4 質量部、及び、混合溶剤 A 66 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、実施例 6 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

40

【0051】

(実施例 7)

表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ 10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス B 33 質量部、及び、混合溶剤 B 57 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、実施例 7 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【0052】

(実施例 8)

表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ 10 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス B 20 質量部、水酸基を有する塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 4 質量部、及び、混合溶剤 B 66 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪

50

拌し、実施例 8 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【 0 0 5 3 】

(比較例 3)

表面に酸化チタンのみがコーティングされたマイカ 1 0 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 3 3 質量部、及び、混合溶剤 A 5 7 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、比較例 3 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【 0 0 5 4 】

(比較例 4)

表面に酸化チタンのみがコーティングされたマイカ 1 0 質量部、ポリウレタン樹脂ワニス A 2 0 質量部、水酸基を有する塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体 4 質量部、及び、混合溶剤 A 6 6 質量部を混合して得られた混合物をディスパーで攪拌し、比較例 4 のラミネート缶用印刷インキ組成物を得た。

【 0 0 5 5 】

< 評価 >

(ラミネート缶用印刷インキ組成物の印刷)

粘度が離合社製ザンカップ # 3 で 1 5 秒となるように、参考例 1 ~ 4、比較例 1、2 のラミネート缶用印刷インキ組成物に対して混合溶剤 A を添加して希釈した。同様に、粘度が離合社製ザンカップ # 3 で 1 5 秒となるように、実施例 5 ~ 8、比較例 3、4 のラミネート缶用印刷インキ組成物に対して混合溶剤 B を添加して希釈した。次いで、希釈した各ラミネート缶用印刷インキ組成物を、彫刻版 (ヘリオ 1 7 5 線) を備えたグラビア印刷機 (東谷製作所社製) にて、片面にコロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績社製、「E - 5 1 0 1」、厚さ 1 2 μm 、以後 PET フィルムと記載する) の処理面に印刷し、印刷 PET フィルムを得た。

【 0 0 5 6 】

(PET フィルムを貼り合わせた金属板の製造)

各印刷 PET フィルムのラミネート缶用印刷インキ印刷部に、熱硬化性エポキシ樹脂系接着剤を、乾燥塗膜重量が 1 0 g/m^2 となるように塗布し、予備乾燥させた。次いで、缶用金属板として錫メッキ鋼板に、接着剤が塗布された印刷 PET フィルムを接着層が錫メッキ鋼板と接するように重ね合わせ、ラミネーターを用いてロール圧 4 kg/cm^2 、ロール温度 2 0 0 にて加熱ラミネートし、更に 2 1 0 で 2 分間加熱処理を施し印刷 PET フィルムを貼り合わせた金属板を得た。

【 0 0 5 7 】

(耐熱水試験前後の外観変化)

参考例 1 ~ 4、実施例 5 ~ 8、比較例 1 ~ 4 のラミネート缶用印刷インキ組成物を印刷した各印刷 PET フィルムを貼り合わせた金属板を 1 2 5、3 0 分間の水蒸気中でレトルト処理を行い、外観 (輝度、白化、気泡の発生、フィルムの皺等) を目視にて観察し、レトルト処理前と変わらず外観が良好であったものを「 \square 」、レトルト処理後に外観が不良となったものを「 \times 」として耐熱水試験前後の外観変化を評価した。結果を表 1、2 に示した。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

【 表 1 】

| | 参考例1 | 参考例2 | 参考例3 | 参考例4 | 比較例1 | 比較例2 | | |
|-------------|----------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 顔料 | アルミペースト | アルミニウム粒子の アクリル樹脂による表面処理有 | 10 | 10 | 10 | — | | |
| | | アルミニウム粒子の アクリル樹脂による表面処理無 | — | — | — | 10 | 10 | |
| 組成 (質量部) | バインダー 樹脂 | ポリウレタン樹脂ワニスA | 33 | 20 | — | 33 | 20 | |
| | | ポリウレタン樹脂ワニスB | — | — | 33 | — | — | |
| 溶剤 | | 水酸基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 | — | 4 | — | — | 4 | |
| | | 混合溶剤A | 57 | 66 | — | — | 57 | 66 |
| 評価 | ポリウレタン樹脂/塩酢ビ樹脂(質量比率) | 混合溶剤B | — | — | 57 | — | — | |
| | | 耐熱水試験前後の外観変化 | ○ | ○ | ○ | × | × | |
| | | | 100/0 | 60/40 | 100/0 | 100/0 | 60/40 | 60/40 |

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【 表 2 】

| | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 比較例3 | 比較例4 |
|------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 顔料 | パール顔料 | 10 | 10 | 10 | — | — |
| | 表面に酸化チタンと酸化スズと酸化ジルコニウムとがコーティングされたマイカ | — | — | — | 10 | 10 |
| バインダー樹脂 | 表面に酸化チタンのみがコーティングされたマイカ | — | — | — | — | — |
| | ポリウレタン樹脂ワニスA | 33 | 20 | — | 33 | 20 |
| 水酸基を有する塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 | ポリウレタン樹脂ワニスB | — | — | 33 | — | — |
| | 混合溶剤A | — | 4 | — | — | 4 |
| 溶剤 | 混合溶剤B | 57 | 66 | — | 57 | 66 |
| | ポリウレタン樹脂/塩酢ビ樹脂(質量比率) | — | — | 57 | — | — |
| 評価 | 100/0 | 60/40 | 100/0 | 60/40 | 100/0 | 60/40 |
| | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | 耐熱水試験前後の外観変化 | | | | | |

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

50

本発明によれば、レトルト処理後の印刷物の缶への接着性（ラミネート適性）に優れるラミネート缶用印刷インキ組成物を提供することができる。

フロントページの続き

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2010-053193(JP,A)
特開2007-314682(JP,A)
国際公開第2009/123124(WO,A1)
米国特許第04828623(US,A)
特開2006-124524(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 1/00 - 201/10
C09C 1/00 - 3/10