

(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2013-245308

(P2013-245308A)

(43) 公開日 平成25年12月9日(2013.12.9)

(51) Int.Cl.
C09D 11/10 (2006.01)

F I
C09D 11/10

テーマコード (参考)
4 J039

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-120786 (P2012-120786)
(22) 出願日 平成24年5月28日 (2012.5.28)

(71) 出願人 310000244
D I Cグラフィックス株式会社
東京都中央区日本橋三丁目7番20号
(74) 代理人 100124970
弁理士 河野 通洋
(72) 発明者 寺本 秀康
東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D
I C株式会社東京工場内
(72) 発明者 小代 康敬
東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D
I C株式会社東京工場内
(72) 発明者 由川 吉之
東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D
I C株式会社東京工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラビアインキ

(57) 【要約】

【課題】 揮発性成分として有機溶剤を主成分とし、乾燥性、印刷安定性が高いことはもとより、印刷中の排出揮発溶剤を低減することが可能な、環境保護に貢献できる低揮発溶剤型のグラビアインキを提供する。

【解決手段】 本発明は、顔料、揮発性溶剤成分、樹脂の配合成分とバランスを検討し、揮発性成分である溶剤の配合量を低減し、且つ印刷適性、印刷時のインキの基本的特性及び後加工物性を満足するグラビアインキであり、特定の体質顔料を配合すると、印刷適性、印刷時のインキの基本的特性及び後加工物性を満足しながら、乾燥性を向上して、且つ、揮発性溶剤の低減が可能であるグラビアインキ。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、結着樹脂及び溶剤を含有するグラビアインキであって、前記結着樹脂がポリウレタン樹脂及び/又はポリウレタンポリウレア樹脂であり、前記顔料成分中に沈降性硫酸バリウム、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び、シリカからなる群から選ばれる 1 種以上の体質顔料を含有することを特徴とするグラビアインキ。

【請求項 2】

グラビアインキの配合中に水を 10 重量%以下含有する請求項 1 に記載のグラビアインキ。

【請求項 3】

前記体質顔料の平均粒径が 0.01 ~ 5.00 μm の範囲内である請求項 1 または 2 に記載のグラビアインキ。

【請求項 4】

前記体質顔料が、インキ 100 重量%に対して 1 ~ 30 重量%含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のグラビアインキ。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 いずれかに記載のグラビアインキを印刷して得られる印刷物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はグラビア印刷に於いて、印刷中に排出される揮発性成分を低減することが可能なインキ組成とそのインキを用いた印刷物に関する。

【背景技術】

【0002】

主に軟包装材料の製造に使用されるグラビアインキは、揮発性成分による分類として有機溶剤型、水性型の 2 種類のタイプがある。その中で、プラスチックフィルムなどへ使用されるグラビアインキの 90%以上が有機溶剤型インキである。これは印刷及び後加工の乾燥性、印刷安定性、物性が高く、水性型に比較し優れた特徴があるからである。一方、昨今の環境保護へ向けた取り組みの中で、有機溶剤の排出削減が求められている。しかしながら、有機溶剤を使用しない水性型への切り替えでは、生産性の低下、品質の悪化が免れ

【0003】

このような状況から、印刷後、乾燥工程により揮発した有機溶剤を燃焼処理、若しくは回収処理する取り組みが検討されている。但し、燃焼処理は CO_2 を多量に発生させる為、地球温暖化防止の観点から好ましくない。従って、回収処理を用いた回収再生が試みられている。しかしながら、現行のグラビアインキは多種多様な有機溶剤を用いている為、回収された溶剤が多成分系でありその再使用、再利用が容易ではない。

【0004】

そこで、有機溶剤の種類を限定することで、回収、再利用の促進を図る工夫がなされている。例えば、有機溶剤を 1 種類もしくは 2 種類とし、エステル系溶剤もしくはアルコール系溶剤を主成分とし、回収が容易とするインキが開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら回収装置への莫大な設備投資が必要なため、現状ではその普及は限定的である。

【0005】

燃焼処理もしくは回収処理による排出溶剤の削減は、いずれも機械設備を導入する際に大幅な投資が必要である。又、設備を運営するエネルギーも必要である。昨今では現状の印刷設備で溶剤排出を低減させる現実的な仕組みが求められている。

【0006】

【特許文献 1】特開 2010 - 241924 号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、揮発性成分として有機溶剤を主成分とし、乾燥性、印刷安定性が高いことはもとより、印刷中の排出揮発溶剤を低減することが可能な、環境保護に貢献できる低揮発溶剤型のグラビアインキを提供することにある。また、該インキを用いた印刷物及びその後加工物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、顔料、揮発性溶剤成分、樹脂の配合成分とバランスを検討し、揮発性成分である溶剤の配合量を低減し且つ印刷適性、印刷時のインキの基本的特性及び後加工物性を満足する新規のグラビアインキを見出したものである。

本発明者は、前記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、グラビアインキ組成物に、特定の体質顔料を配合すると、印刷適性、印刷時のインキの基本的特性及び後加工物性を満足しながら、乾燥性を向上して、且つ、揮発性溶剤の低減が可能であることを見出し発明を完成させた。

【0009】

すなわち本発明は、第一に、結着樹脂成分及び揮発性成分を含有するグラビアインキであって、結着樹脂成分が、ポリウレタン樹脂及び/又はポリウレタンポリウレア樹脂であり、顔料成分として、着色顔料以外の無彩色顔料である、沈降性硫酸バリウム、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカのいずれかの体質顔料を含有することを特徴とするグラビアインキを提供する。

【0010】

本発明は第二に、前記した低揮発溶剤型グラビアインキの印刷によって得られる印刷物及びその後加工物を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、乾燥性、印刷適性、物性を維持しつつ、印刷中の排出揮発溶剤を低減することが可能なグラビアインキが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明は、顔料、結着樹脂成分及び揮発性成分を含有するグラビアインキであって、結着樹脂主成分がポリウレタン樹脂及び/又はポリウレタンポリウレア樹脂であり、顔料成分中に沈降性硫酸バリウム、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカのいずれかの体質顔料を含有することを特徴とするグラビアインキを提供する。

【0013】

本発明に用いる顔料は、着色顔料と前記体質顔料を含むものである。前記着色顔料は、特に限定されないが、例えば、ピグメントC・I・ナンバーとして、Black 7、Y 1 2、Y 1 3、Y 1 4、Y 1 7、Y 8 3、Y 7 4、Y - 1 5 4、Y 1 8 0、R 5 7 : 1、R 1 2 2、R 4 8 : 1、R 4 8 : 2、R 4 8 : 3、R 5 3 : 1、R 1 4 6、R - 1 5 0、R - 1 6 6、R 1 7 0、R 1 8 4、R 1 8 5、V 1 9、V 2 3、V 3 2、O 1 3、O 1 6、O 3 4、G 7、G 3 6、B 1 5 : 3、B 1 5 : 4、W 6 等が挙げられる。

【0014】

本発明のグラビアインキに用いる体質顔料は、沈降性硫酸バリウム、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム及びシリカからなる群からなる1種以上の顔料であることが必須である。

【0015】

前記沈降性硫酸バリウムとしては、平均粒径が0.01~0.10 μm で比表面積が3~80 m^2/g であるものが好ましい。前記クレーとしては、カオリンクレーであり白色度が80%以上であるものが好ましい。炭酸カルシウムとしては、合成炭酸カルシウムであり白色度が80%以上であるものが好ましい。

10

20

30

40

50

炭酸マグネシウムとしては、塩基性炭酸マグネシウムであるものが好ましい。
シリカとしては、疎水性または親水性シリカで粒径が2.00～5.00 μmであるものが好ましい。

【0016】

これらの中でも、クレーと炭酸カルシウムとが、インキ安定性の点から好ましい。

【0017】

前記体質顔料の含有量は、インキ100重量%に対して、1～30重量%であることが好ましく、5～20重量%であることが特に好ましい。

【0018】

これらの体質顔料は、後述する水分の添加により、インキの乾燥性や印刷特性を向上する効果も有している。

10

【0019】

本発明のグラビアインキには、揮発性成分として有機溶剤とともに、インキ組成中に10重量%未満の含有量で、水を含むことが出来る。更に、1～5重量%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。

この場合、前記の水は、有機溶剤に添加して、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。

【0020】

更に、インキ皮膜に耐熱性を求めるためには、前記の樹脂のように尿素結合を有する樹脂が有効である。その際、尿素結合同士の水素結合で結びつくことでインキの粘度が高くなり印刷適性が悪化する傾向がある。そのような現象を防止するため、尿素結合と水素結合で結びついた樹脂の粘度を低下させるべく、水をインキ組成中に10%以下の含有量で含有させることが好ましい。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。

20

更に、水の添加により、インキの乾燥性を制御する機能もあり、グラビア印刷の特徴であるインキ転移量のすく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。

【0021】

本発明のグラビアインキに用いる結着樹脂成分としては、ポリウレタン系樹脂、及び/又は、尿素結合を有するポリウレタンウレア系樹脂を用いることが必須である。これらの樹脂は、それぞれ単一種類であっても複数種類用いてもよい。

30

【0022】

本発明のグラビアインキにおける結着樹脂成分の含有量は、例えば、グラビアインキ中の5～25重量%であることが好ましい。

【0023】

(通常の方法)

本発明のグラビアインキの製造は、例えば、ポリウレタン樹脂に、着色用顔料、体質顔料、溶剤、及び、必要に応じて、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、可塑剤などの添加剤、インキ流動性および分散性を改良するための界面活性剤、あるいはポリウレタン樹脂と相溶性を有する樹脂を、経時で増粘とゲル化が生じない範囲にて併用し、ボールミル、アトライター、サンドミルなどの通常の印刷インキ製造装置を用いて混練することによってなされる。特に、帯電防止剤の添加は、エステル系溶剤、ケトン系溶剤を使用時に発生しやすいヒゲ、雷筋と呼ばれる印刷時の静電気トラブルの抑制に効果的である。

40

【0024】

前記結着樹脂と併用できる樹脂としては、硝化綿、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチレン/プロピレン等の塩素化ポリオレフィン、エチレン/酢酸ビニル共重合体またはその塩素化樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ロジン系樹脂及びその変性物、ケトン樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられる。

【0025】

本発明は、前記した低溶剤排出型グラビアインキの印刷によって得られる印刷物と後加工物を提供する。

50

【実施例】

【0026】

以下に、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中の「部」は、質量部を表す。

【0027】

(ポリウレタン樹脂Aの調製)

攪拌機、温度計、ジムロ-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水酸基価56.1(mg-KOH/g)、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、水酸基価56.1(mg-KOH/g)、分子量2,000のポリプロピレングリコール171部とを仕込み、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に達する迄90で反応し、両末端に脂肪族イソシアネート基を有する線状ウレタンプレポリマー(A1)を得た。

10

【0028】

続いて、攪拌機、温度計、ジムロ-ト型還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた、2リットルの四ツ口フラスコに酢酸エチル(B1)157部、イソプロピルアルコール(C1)893部、イソホロンジアミン(D1)30部、ジノルマルブチルアミン(E1)1.6部を加え、40迄昇温した。次に、線状ウレタンプレポリマー(A1)419部を加え、40で4時間反応して、ジアミン(D1)中のアミノ基(d1)およびモノアミン(E1)中のアミノ基(e1)と、線状ウレタンプレポリマー(A1)中の脂肪族イソシアネート基(a1)との当量比 $[(d1 + e1) / (A1)]$ が1.05であり、活性水素を有しない有機溶剤(B1)とアルコール系溶剤(C1)との重量比 $[(C1) / (B1)]$ が(85/15)であるポリウレタンポリウレア樹脂溶液Aを得た。

20

【0029】

実施例1~9、比較例1

(インキの調製法)

表1及び表2に記載の配合比率で混合した混合物をダイノ-ミル(ウィリー・エ・バッコ-フェン社製)を用いて混練し、実施例1~9、比較例1に記載のインキを調製した。

【0030】

上記で得られた実施例1~9インキ及び比較例1インキについて、以下の評価を実施した。

30

【0031】

(印刷適性試験：カスレ試験)

表1及び表2に記載のインキを、インキ作成に使用した同一比率の混合有機溶剤で希釈し、離合社製ザ-ンカップNo3で16秒になるように希釈した。それを、版深度3μmを有するグラビア版を取り付けたグラビア印刷機(DICエンジニアリング株式会社製)を用いて、片面にコロナ放電処理を施した二軸延伸ポリエステルフィルム(東洋紡績株式会社製E-5100厚さ12μm)の処理面に印刷を行った。印刷物の印刷部分へのインキの転移度(カスレ度)を評価した。カスレ試験は、グラビア版の円周600mmで300m/minの印刷速度での評価を行った。

40

(評価)

- 5：カスレなし
- 4：ごく僅かにカスレ発生
- 3：少しカスレ発生、実用範囲
- 2：カスレが顕著に確認できる
- 1：カスレが多発している

【0032】

(印刷適性試験：版かぶり試験)

上記カスレ試験の条件で印刷した時の印刷物の中で、非印刷部の汚れ具合(版かぶり度)を評価した。

50

(評価)

- 5 : 印刷汚れ 無し
- 4 : 印刷汚れ ごく僅かに確認できる
- 3 : 印刷汚れ 僅かに確認できる、実用範囲
- 2 : 印刷汚れ 顕著に発生している
- 1 : 印刷汚れ 甚だしい

【0033】

(乾燥性)

上記カスレ試験と同条件で、グラビア版の版深度が25 μmを有するグラビア版で印刷を行い、印刷物に残された溶剂量、水分量を、ガスクロマトグラフを用いて定量し、残量により評価を行った。

10

(評価)

- 1 : 残留溶剤、水分量が 0.5 mg / m² 未満
- 2 : 残留溶剤、水分量が 0.5 以上 2.0 mg / m² 未満
- 3 : 残留溶剤、水分量が 2.0 以上 5.0 mg / m² 未満
- 4 : 残留溶剤、水分量が 5.0 以上 8.0 mg / m² 未満
- 5 : 残留溶剤、水分量が 8.0 mg / m² 以上

【0034】

(安定性)

表記載のインキを各々ガラス瓶に採取し、50度で7日間保存を行った。その後、沈殿の有無、発生量により評価を行った。

20

(評価)

- 5 : 沈殿なし
- 4 : 沈殿がごく僅かに確認できる
- 3 : 沈殿が僅かに確認できるが実用範囲である。
- 2 : 沈殿量が多い
- 1 : 沈殿量が非常に多い

【0035】

(粘度)

表記載のインキのそれぞれを離合社製ザンカップNo. 4を用いて粘度を測定した。

30

【0036】

(濃度)

上記カスレ試験の条件で印刷した時の印刷物を用い、反射濃度計X-RITE 530にて各印刷物の反射濃度を比較した。

- : 反射濃度値が2.0 以上
- : 反射濃度値が1.5 以上 2.0 未満
- x : 反射濃度値が1.5 未満

【0037】

(透明性)

上記カスレ試験の条件で印刷した時の印刷物を用い、目視にて各印刷物の透明性を比較した。

40

- : 極めて透明
- : やや不透明
- x : 不透明で実用不可

【0038】

(ラミネート強度)

上記印刷物にウレタン系接着剤を使用し、ドライラミネート接着剤ディックドライLX-703VL/KR-90(DIC製)にてドライラミネート機(DICエンジニアリング製)によって無延伸ポリプロピレンフィルム(東レ合成フィルム製 ZK-75 50 μm)を積層し、40度で5日間エージング後に剥離強度を測定した。なお判定基準は次の

50

通りとした。

：ラミネート強度が500 (g / 15 mm) 以上であり強度充分。

：ラミネート強度が300以上～500 (g / 15 mm) 未満でありやや強度不足。

×：ラミネート強度が300 (g / 15 mm) 未満であり強度不充分。

【0039】

(耐レトルト性)

上記印刷物をドライラミネート加工後、ラミネート物を製袋し、内容物として、水ノサラダ油の混合物を入れ、密封後、120、30分間加熱した後、ラミ浮きの有無を外観により目視判定した。なお判定基準は次の通りとした。

：全くラミ浮きがない。

：ごく一部がデラミネーションしているか、またはプリスターがわずかに生じた。

×：全面デラミネーションが生じた。

【0040】

【表1】

		実施例				
		1	2	3	4	5
ASP-200 カオリンクレー		1.0	5.0	10.0	15.0	30.0
沈降性硫酸バリウムTH						
Fastogen Blue 5380		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
イソプロピルアルコール		13.7	13.7	12.5	11.3	8.3
酢酸エチル		56.3	56.3	52.5	48.7	36.7
水		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
マルキード#31		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ポリウレタンポリウレア 樹脂溶液A		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
計		96.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価 項目	インキ中の揮発性溶剂量	81%	69%	65%	59%	44%
	粘度 (ザーンカップNo.4)	18秒	20秒	21秒	23秒	26秒
	濃度	○	○	○	△	△
	安定性	4	4	4	3	2
	乾燥性	2	2	2	2	2
	透明性	○	○	○	△	△～×
	カスレ試験	4	4	3	3	3
	版かぶり試験	5	5	5	5	5
	ラミネート強度	○	○	○	○	○～△
耐レトルト性	○	○	○	○～△	○～△	

【0041】

【表 2】

	実施例				比較例	
	6	7	8	9	1	
ASP-200 カオリンクレー		5.0	5.0	5.0		
沈降性硫酸バリウムTH	10.0					
Fastogen Blue 5380	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
イソプロピルアルコール	12.5	16.7	16.7	11.7	19.5	
酢酸エチル	52.5	58.3	55.3	53.3	58.5	
水	5.0	0.0	3.0	10.0		
マルキード#31	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
ポリウレタンポリウレア 樹脂溶液A	9.0	9.0	9.0	9.0	11.0	
計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
評価 項目	インキ中の揮発性溶剂量	65%	74%	71%	64%	87%
	粘度 (ザーンカップNo.4)	21秒	21秒	20秒	21秒	18秒
	濃度	○	○	○	○	○
	安定性	4	4	4	3	4
	乾燥性	2	3	2	3	4
	透明性	○	○	○	△	○
	カスレ試験	4	3	5	4	4
	版かぶり試験	5	4	5	5	5
	ラミネート強度	○	○	○	○	○
	耐レトルト性	○	○	○	○	○

10

20

【0042】

尚、表中の原料は以下の通りである。

ASP-200 カオリンクレー (林化成(株)製) : 平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$ 、白色度 86 ~ 88%

沈降性硫酸バリウムTH (パライト工業(株)製) : 平均粒径 $0.4 \mu\text{m}$

Fastogen Blue 5380 (DIC(株)製) : C.I.Pig. No. = B-15 : 3

マルキード#31 (荒川化学工業(株)製) マレイン酸樹脂

30

【0043】

前記体質顔料の平均粒径は、マイクロトラックUPA (日機装株式会社製) を用いて測定した。

【0044】

以上の結果から、本発明のグラビアインキは、体質顔料をインキ成分中に配合し揮発溶剤成分を減らし、印刷適性、物性及びインキの安定性も高いことはもとより、印刷時の溶剤排出量を従来インキと比べ少なく出来ることが分かる。

【産業上の利用可能性】

40

【0045】

本発明のグラビアインキは、グラビア印刷中の溶剤排出量の削減に適するインキであり、一般のグラビアインキとして、既存の印刷設備、加工設備を何ら変更することなく広く展開され得る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 AE04 BA15 BA16 BA21 BA23 BA30 BD02 BE01 BE12 EA10
EA44 EA45 GA03