(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3671356号
(P3671356)
(45)発行日　平成17年7月13日(2005.7.13)　(24)登録日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09D 11/00	C09D 11/00
C09D 175/04	C09D 175/04
// C08G 18/66	C08G 18/66

請求項の数 3　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-297446
(22)出願日　平成7年10月20日(1995.10.20)
(65)公開番号　特開平9-111169
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成14年10月4日(2002.10.4)

(73)特許権者　000168414
荒川化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区平野町１丁目３番７号
(72)発明者　山田　幸治
大阪市鶴見区鶴見１丁目１番９号荒川化学工業株式会社研究所内

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開平５－３４７７８２（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２６３０５９（ＪＰ，Ａ）
特開平６－８０７５４（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１５５９７２（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】印刷インキ用バインダー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
高分子ポリオール、ポリイソシアネート化合物および鎖伸長剤を主たる構成成分としてなるポリウレタンを含有してなる印刷インキ用バインダーであって、該高分子ポリオールが、（１）ロジン類のグリシジルエステルおよび多塩基酸を反応させて得られるロジン変性高分子ポリオール、または（２）ロジン類のグリシジルエステル、多塩基酸および多価アルコールを反応させて得られるロジン変性高分子ポリオールを含有してなることを特徴とする印刷インキ用バインダー。
【請求項２】
前記ロジン変性高分子ポリオールの数平均分子量が５００～１００００である請求項１記載の印刷インキ用バインダー。
【請求項３】
前記ポリウレタンの樹脂固形分中のロジン類の含有量が３～６０重量％である請求項１または２記載の印刷インキ用バインダー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、印刷インキ用バインダーに関する。詳しくは、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの各種プラスチック成型品に対し優れた密着性、耐油性、耐ボイル性、耐ブロキング性などを有し、かつ顔料分散性に優れる印刷インキ用バインダ

ーに関する。
【０００２】
【従来の技術】
近年、被包装物の多様化、包装技術の高度化に伴ない、包装材料として各種のプラスチック成型品が開発され、被包装物に適したものが適宜選択して使用されるようになってきている。また、各種プラスチック成型品を包装材料に使用するにあたっては、プラスチック成型品を装飾または表面保護するために印刷が施される。こうした印刷インキ用バインダーには、これら種々のプラスチック成型品に対する密着性が良好であるなどの高度な性能が要求される。
【０００３】
従来から、かかる印刷インキ用バインダーとしては、ポリエステルやナイロンに対して単独で優れた密着性を有することからポリウレタンが多く用いられているが、ポリウレタンをバインダーとする印刷インキは、汎用フィルムのポリエチレンやポリプロピレンに対する密着性が不十分である。そのため、ポリウレタンをバインダーとする印刷インキを用いてポリエチレンやポリプロピレンに印刷を施す場合には、ロジンエステル樹脂、ケトン樹脂、スチレンオリゴマー等の粘着付与剤を使用してポリウレタンの密着性を補っている。しかしながら、これら粘着付与剤は分子量が低いため印刷インキ用バインダーとしての物性、たとえば、耐油性、耐ボイル性等を低下させるという欠点を有する。また、被着体に対する密着性が優れていても表刷りなどの場合には、耐ブロッキング性が不十分であり、一方バインダー自身を硬くすると耐ブロッキング性は改善されるが、密着性が低下するという欠点がある。
【０００４】
また、ポリウレタンは一般に顔料分散性が不十分で、印刷適性、たとえば、印刷物や塗膜の光沢が劣るといった問題もある。通常、顔料分散性は、界面活性剤を添加して改良しているが、界面活性剤も印刷インキ用バインダーの耐油性、耐ボイル性等の物性の低下させるという欠点を有する。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの各種プラスチック成型品に対し優れた密着性、耐油性、耐ボイル性、耐ブロッキング性などを有し、かつ顔料分散性に優れる印刷インキ用バインダーを提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者は前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリウレタンを構成する高分子ポリオールとして、分子中にロジン類の骨格を有する特定の高分子ポリオールを使用して得られる特定ポリウレタンが、本発明の目的とする印刷インキ用バインダーに合致していることを見出した。本発明はかかる新たな知見により完成されたものである。
【０００７】
高分子ポリオール、ポリイソシアネート化合物および鎖伸長剤を主たる構成成分としてなるポリウレタンを含有してなる印刷インキ用バインダーであって、該高分子ポリオールが、（１）ロジン類のグリシジルエステルおよび多塩基酸を反応させて得られるロジン変性高分子ポリオール、または（２）ロジン類のグリシジルエステル、多塩基酸および多価アルコールを反応させて得られるロジン変性高分子ポリオールを含有してなることを特徴とする印刷インキ用バインダーに関する。
【０００８】
【発明の実施の形態】
本発明では、高分子ポリオール成分として、（１）ロジン類のグリシジルエステルおよび多塩基酸を反応させて得られるロジン変性高分子ポリオール、または（２）ロジン類のグリシジルエステル、多塩基酸および多価アルコールを反応させて得られるロジン変性高分子ポリオールを使用することを必須とする。

【０００９】
ロジン類のグリシジルエステルとは、ロジン類とエピハロヒドリン、β－メチルエピハロヒドリン等との反応物をいう。ロジン類としてはガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、不均化ロジン、水素添加ロジンおよびこれらの混合物等があげられる。なお、これらロジン類としては蒸留により不鹸化物や夾雑物が除かれた精製ロジンを使用するのが好ましい。
【００１０】
多塩基酸としてはアジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸；トリメリット酸等の三塩基酸；ピロメリット酸等の四塩基酸；およびこれらに対応する酸無水物；メチルエステル、エチルエステル等のエステル交換可能な一価の低級アルコールエステルやダイマー酸等があげられる。
【００１１】
多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，４－ブチンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡ等のジオール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類；ペンタエリスリトール、ジグリセリン等のテトラオール類；ジペンタエリスリトール等のヘキサオール類；および前記多価アルコールを出発物質としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を開環重合したポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレンエーテルグリコール等のポリオキシアルキレンポリオール類、前記多価アルコールを出発物質としてε－カプロラクトン、β－メチル－δ－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等があげられる。さらに、本発明では多価アルコールとしてｎ－ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、バーサティック酸グリシジルエステル等のモノカルボン酸グリシジルエステル類、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のエポキシ基含有化合物を使用することもできる。
【００１２】
本発明のロジン変性高分子ポリオールは、たとえば以下の方法により製造できる。具体的には、（１）ロジン類のグリシジルエステルおよび多塩基酸、または（２）ロジン類のグリシジルエステル、多塩基酸および多価アルコールの所定量を同時に仕込み、１００～２５０℃程度の温度条件下で、酸価８以下、好ましくは５以下となるまでエステル化を進める方法があげられる。
【００１３】
前記化合物の所定量とは、（１）ロジン類のグリシジルエステルおよび多塩基酸を反応させる場合には、ロジン類のグリシジルエステル１モル部に対し、通常、多塩基酸０．２５～１モル部未満をいい、（２）ロジン類のグリシジルエステル、多塩基酸および多価アルコールを反応させる場合には、ロジン類のグリシジルエステル１モル部に対し、通常、多塩基酸０．２５～５９モル部程度、多価アルコール５９モル部程度以下をいう。かかる多塩基酸と多価アルコールの使用量は、得られる本発明のロジン変性高分子ポリオールの数平均分子量、酸価、ロジン含有量等を考慮して適宜に決定される。（１）において、多塩基酸の使用割合が前記割合より多い場合にはロジン変性高分子ポリオールの末端が水酸基でないものを多く生じ、ウレタン原料として適さなくなる。（２）においても、多塩基酸の使用割合が前記割合より多い場合にはロジン変性高分子ポリオールの末端が水酸基でないものを多く生じ、またロジン含有量が少なくなる。また、多価アルコールの使用割合が前記割合より多い場合にもロジン含有量が少なくなり好ましくない。

【００１４】
なお、反応に際しては、必ずしも必要でないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピリジン、２－メチルイミダゾールなどのアミン系触媒、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライドなどの第４アンモニウム塩、ルイス酸、ホウ酸エステル、トリフェニルホスフィン等のトリアリールホスフィン、トリアルキルホスフィン、有機金属化合物、有機金属塩などを使用することもできる。
【００１５】
こうして本発明のロジン変性高分子ポリオールが得られる。さらに本発明では、ロジン変性高分子ポリオールとして、かかるロジン変性高分子ポリオールを開始剤として、これにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドまたはε－カプロラクトン等を開環重合させて得られる重合体を使用することもできる。
【００１６】
次に本発明における他の構成成分について説明する。本発明では、各種公知の高分子ポリオールを、前記ロジン変性高分子ポリオールと併用することができる。その併用比率は、生成ポリウレタンの樹脂固形分中のロジン類の含有量が３～６０重量％程度の範囲となるよう適宜決定すればよい。ポリウレタンの樹脂固形分中のロジン類の含有量が３重量％未満では、プラスチック成型品に対する密着性が十分でなく、６０重量％を越える場合にはポリウレタンが硬くなり過ぎ、柔軟性に乏しくなりいずれの場合も好ましくない。
【００１７】
各種公知の高分子ポリオールとしては、ロジン変性高分子ポリオールの項で説明した多価アルコールと多塩基酸の縮合反応により得られるポリエステルポリオール類；前記多価アルコールを出発物質としてエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を付加したポリオキシアルキレンポリオール類；ε－カプロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合して得られるポリエステル類；その他、ポリカーボネートポリオール類、ポリブタジエングリコール類、アクリルポリオール類等があげられる。
【００１８】
本発明で使用する前記ロジン変性高分子ポリオールおよび前記併用可能な高分子ポリオールの数平均分子量はいずれも通常５００～１００００程度のものがよい。数平均分子量が５００未満の場合には、溶解性の低下にともない印刷適性が劣る傾向があり、また得られるポリウレタンが硬く、密着性が十分でない。数平均分子量が１００００を越える場合には乾燥性、耐ブロッキング性が低下する傾向がある。
【００１９】
ポリイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族または脂環族の各種公知の化合物があげられる。たとえば、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、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレ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、リジンジイソシアネート、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、ｍ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート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その代表例としてあげられる。
【００２０】
鎖伸長剤としては、２個以上の活性水素原子を有する低分子化合物を使用できる。たとえば、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、トリエチレンテ

トラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジアミンなどのジアミン類；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－ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、２－ヒドロキシプ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等の分子内に水酸基を有するジアミン類；前記ロジン変性ポリエステルポリオールの項で説明した多価アルコール類やダイマー酸のカルボキシル基をアミノ基に転化したダイマージアミン等がその代表例としてあげられる。

【００２１】

また、本発明のポリウレタンを製造するあたっては、必要により鎖長停止剤を用いることもできる。鎖長停止剤としては、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一価アルコール類があげられる。

【００２２】

本発明のポリウレタン樹脂を製造する方法としては、まず高分子ポリオール成分とジイソシアネート化合物とを、イソシアネート基過剰の条件で反応させ、高分子ポリオールの両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製し、次いでこれを適当な溶媒中で鎖伸長剤及び必要に応じて鎖長停止剤と反応させる二段法ならびに高分子ポリオール成分、ジイソシアネート化合物、鎖伸長剤及び必要に応じて鎖長停止剤を、適当な溶媒中で一度に反応させる一段法のいずれの方法をも採用しうるが、均一なポリマー溶液を得るには前者方法が好ましい。

【００２３】

本発明に用いられるポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、高分子ポリオール成分とジイソシアネート化合物とを反応させる際の条件はイソシアネート過剰になるようにするほか限定はされないが、水酸基／イソシアネート基が当量比で１／１．２～１／３の範囲になるように反応させるのが好ましい。また、得られたプレポリマーと鎖伸長剤及び必要に応じて鎖長停止剤とを反応させる際の条件は、プレポリマーの末端に有する遊離のイソシアネート基を１当量とした場合に、鎖伸長剤中のイソシアネート基と反応しうる活性水素の合計当量が０．５～２．０当量の範囲内であるのが好ましい（特に、活性水素がアミノ基の場合には、０．５～１．３当量の範囲内であるのがよい）。前記活性水素が０．５当量未満の場合、乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度が十分でなく、前記活性水素が２．０当量より過剰になった場合には鎖伸長剤が未反応のまま残存し、印刷後臭気が残りやすくなる。

【００２４】

これらの製造法において、使用される溶剤としては通常、印刷インキ用の溶剤としてよく知られているベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールエーテル類、その他、シクロヘキサン、ジオキサン、、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド等があげられ、これらは単独で、または２種以上の混合物として使用される。

【００２５】

前記の様にしてえられるポリウレタン樹脂の数平均分子量は、５０００～１０００００の範囲内とするのが好適である。分子量が５０００に満たない場合には、これをバインダーとして用いた印刷インキの乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度、耐油性等が低下する傾向があり、一方、１０００００を越える場合にはポリウレタン樹脂溶液（バインダー）の粘度が上昇したり、印刷インキの光沢が低下する傾向がある。また、ポリウレタン樹脂溶液の樹脂固形分濃度は特に制限はされないが、作業性等を考慮して適宜決定すればよく、通常は１５～６０重量％、粘度は５０～１０００００ｃＰ／２５℃の範囲に調整するのが実用上好適である。

【００２６】

本発明のポリウレタン樹脂を用いて本発明の印刷インキ組成物を製造するには、ポリウレタン樹脂に着色剤、溶剤、必要に応じてインキ流動性改良及び表面皮膜の改良のための界面活性剤、ワックスを適宜配合し、ボールミル、アトライター、サンドミル等の通常のインキ製造装置を用いて混練りすればよい。また、ニトロセルロース、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル樹脂、塩素化ポリプロピレン等も本発明の性能を逸脱しない範囲内で配合してもよい。

【００２７】

【発明の効果】

本発明の印刷インキ用バインダーは、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの各種プラスチック成型品に対し優れた密着性、耐油性、耐ボイル性、耐ブロッキング性などを有し、かつ顔料分散性に優れる。

【００２８】

本発明のポリウレタンが上記効果を発現する理由は定かではないが、高分子ポリオールの構成成分として、ロジン変性高分子ポリオールを使用したことにより、ポリウレタンの側鎖に粘着付与効果が高くしかも疎水性の強いロジン骨格を均一に有する結果、密着性、耐油性、耐ボイル性、耐ブロッキング性が向上し、またポリウレタン分子中のロジン部位と顔料との親和性が大きい（顔料の多くがロジン類により表面処理されている）ことから、顔料分散性が向上するものと思料される。

【００２９】

【実施例】

以下に製造例、実施例、および比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下、部および％は特記しない限り重量基準である。

【００３０】

製造例１

撹拌機、温度計、冷却管および窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、未精製不均化ロジン（酸価１５８，軟化点７７．０℃，色調ガードナー７）３００部とトリメチルアミン塩酸塩０．６部をエピクロルヒドリン６００部に加え、８０℃に加熱し、３時間保温した。ハロヒドリンエステルが生成し、未反応の不均化ロジンがなくなったことをＨＬＣ測定法（カラム：ＯＤＳ（山村化学研究所製、商品名ＹＭＣ　Ｐａｃｋ　Ａ－３１２）、溶媒：メチルアルコール／０．０１重量％リン酸＝９／１（容量比）、流速１ｍｌ／分、検出器：示差屈折計（日本ウォーターズリミテッド社製））により確認したのち、反応系内を１２０℃に昇温し、水酸化ナトリウム４０部を１時間かけて５回に分けて添加した。この間、生成した水はエピクロルヒドリンと共沸させ除いた。ついで、エピクロルヒドリンを減圧下に留去し、さらに、３０ｍｍＨｇ、１２５℃の条件下に、３０分間保持した。残査にトルエン４００ｍｌを加え、塩化ナトリウムの沈澱を濾過した。減圧下に濾液よりトルエンを留去し、さらに、３０ｍｍＨｇ、１３５℃にて、５分間保持した後、ロジングリシジルエステル３３０部（収率：９２．８％、純度８３．１％）を得た。このものは褐色粘稠な液体であり、色調はガードナー８、エポキシ当量は４３１であった。

【００３１】

製造例２

製造例１と同様の丸底フラスコに製造例１で得られたロジングリシジルエステル３０１．７部、アジピン酸２７１．６部および１，６－ヘキサンジオール１５８．２部を仕込み、窒素気流下に昇温して最終的に２５０℃でエステル化を進めることにより水酸基価３１．５ＫＯＨｍｇ／ｇ、酸価２．９ＫＯＨｍｇ／ｇ、溶融粘度３４０ｐｓ／５０℃、数平均分子量３５６０、ロジン含有率３０．８％のロジン変性高分子ポリオール（Ａ）６５２．５部を得た。

【００３２】

製造例３

製造例１と同様の丸底フラスコに製造例１で得られたロジングリシジルエステル５５８．

７部およびアジピン酸１４６部を仕込み、製造例２と同様にして水酸基価５９．３ＫＯＨｍｇ／ｇ、酸価１．８ＫＯＨｍｇ／ｇ、軟化点７１．０℃、数平均分子量１８９０、ロジン含有率５６．１％のロジン変性高分子ポリオール（Ｂ）６６３．５部を得た。

【００３３】

製造例４

製造例１と同様の丸底フラスコに製造例１で得られたロジングリシジルエステル２１５．５部、ポリプロピレングリコール（水酸基価２６６，数平均分子量４００）２１０．９部およびアジピン酸１２８．２部を仕込み、製造例２と同様にして水酸基価２９．０ＫＯＨｍｇ／ｇ、酸価４．７ＫＯＨｍｇ／ｇ、溶融粘度９５．６ｐｓ／５０℃、数平均分子量３８７０、ロジン含有率２８．０％のロジン変性高分子ポリオール（Ｃ）５１１．９部を得た。

【００３４】

実施例１

製造例１と同様の丸底フラスコに、製造例２で得られたロジン変性高分子ポリオール（Ａ）５００部、分子量２０００のポリブチレンアジペートジオール５００部およびイソホロンジイソシアネート１５０．５部およびトルエン２８７．６部を仕込み、窒素気流下に１００℃で６時間反応させ遊離イソシアネート価１．５９％のプレポリマー溶液を製造した。次いで、トルエン６４９部およびメチルエチルケトン９３９．６部を加えて希釈後、イソホロンジアミン３７．６部、ジ－ｎ－ブチルアミン１６．１部およびイソプロピルアルコール９３６．６部からなる混合物を添加し、５０℃で３時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液Ａは、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が　８２０ｃＰ／２５℃であった。また、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は１８０００であった。該ポリウレタン樹脂固形分中のロジン含有量は１２．８％である。

【００３５】

実施例２

製造例１と同様の丸底フラスコに、製造例３で得られたロジン変性高分子ポリオール（Ｂ）５００部、分子量２０００のポリブチレンアジペートジオール５００部およびイソホロンジイソシアネート１８３．６部およびトルエン２９５．９部を仕込み、窒素気流下に１００℃で６時間反応させ遊離イソシアネート価１．７２％のプレポリマー溶液を製造した。次いで、トルエン６６９．２部およびメチルエチルケトン９６５．１部を加えて希釈後、イソホロンジアミン４３．０部、ジ－ｎ－ブチルアミン１４．３部およびイソプロピルアルコール９６５．１部からなる混合物を添加し、５０℃で３時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液Ｂは、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が６００ｃＰ／２５℃であった。また、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は１６０００であった。該ポリウレタン樹脂固形分中のロジン含有量は２２．６％である。

【００３６】

実施例３

製造例１と同様の丸底フラスコに、製造例４で得られたロジン変性高分子ポリオール（Ｃ）５００部、分子量２０００のポリ（３－メチル－１，５－ペンタンアジペート）ジオール５００部およびイソホロンジイソシアネート１４３．０部およびトルエン２８５．８部を仕込み、窒素気流下に１００℃で６時間反応させ遊離イソシアネート価１．５５％のプレポリマー溶液を製造した。次いでトルエン６４２．７部およびメチルエチルケトン９２８．５部を加えて希釈後、イソホロンジアミン３５．６部、ジ－ｎ－ブチルアミン１５．２部およびイソプロピルアルコール９２８．５部からなる混合物を添加し、５０℃で３時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液Ｃは、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が７６０ｃＰ／２５℃であった。また、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は１８８００であった。該ポリウレタン樹脂固形分中のロジン含有量は１１．７％である。

【００３７】

比較例１

製造例１と同様の丸底フラスコに、分子量２０００のポリブチレンアジペートジオール１

０００部およびイソホロンジイソシアネート２００部およびトルエン３００部を仕込み、窒素気流下に１００℃で6時間反応させ遊離イソシアネート価２．２４％のプレポリマー溶液を製造した。次いでトルエン６９０．１部およびメチルエチルケトン９９０．１部を加えて希釈後、イソホロンジアミン５８．２部、ジ－ｎ－ブチルアミン１４．８部およびイソプロピルアルコール９９０．１部からなる混合物を添加し、５０℃で３時間反応させた。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液Ｄは、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が１０００ｃＰ／２５℃であった。また、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は２２０００であった。

【００３８】

比較例２

比較例１で得たポリウレタン樹脂溶液Ｄ１０００部に更にロジンエステル（商品名：スーパーエステルＳ－１１５、不均化ロジンのペンタエリスリトールエステル、荒川化学工業（株）製）６０部およびトルエン１４０部を加え、１００℃で１時間撹拌混合を行い、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が８１０ｃＰ／２５℃のポリウレタン樹脂溶液Ｅを得た。該樹脂固形分中のロジン含有量は１５．０％である。

【００３９】

（性能評価）

実施例１～３及び比較例１～２で得られたポリウレタン樹脂溶液Ａ～Ｅを印刷インキ用バインダーとして用い、それぞれの樹脂性能の評価を行った。白色インキの組成は、チタン白（ルチル型）３０部、樹脂溶液Ａ～Ｅ５０部、トルエン１０部およびイソプロピルアルコール１０部からなる組成の混合物をそれぞれペイントシェイカーで練肉して白色印刷インキを調製した。これら５点の白色印刷インキの各々１００部に、トルエン３５部及びイソプロピルアルコール１５部を加えて粘度を調整した後、版深３０μｍのグラビアプレートを備えた簡易グラビア印刷機により、厚さ２０μｍのコロナ放電処理延伸ポリプロピレンフィルムの放電処理面（以下、ＯＰＰと略す）、厚さ１５μｍのコロナ放電処理ナイロンフィルム（ＮＹ）の放電処理面、及び厚さ１１μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）の片面に印刷して、４０～５０℃で乾燥し、印刷フィルムを得た。得られた印刷フィルムを以下の評価に供した。結果を表１に示す。

【００４０】

（密着性の評価）

一日放置した印刷フィルムの印刷面にセロハンテープを貼り付け、これを急速に剥したときの状態を以下の基準で評価した。

◎－－－印刷皮膜が全く剥れなかった。

○－－－８０％以上の印刷皮膜が残った。

△－－－５０～８０％の印刷皮膜が残った。

×－－－５０％以下の印刷皮膜しか残らなかった。

【００４１】

（ラミネートフィルムの調製および評価）

ＮＹ及びＰＥＴの印刷フィルムに対し、印刷面上に固形分２５％のポリウレタン系接着剤を３ｇ／m^2 の塗布量で塗布乾燥したのち、ラミネーターにより６０μｍのポリエチレンフィルムをドライラミネートしてラミネートフィルムを得た。こうして得られたラミネートフィルムのラミネート強度（接着力）及び８５℃でのボイル適性を下記のようにして評価した。

【００４２】

ラミネート強度（接着力）：ラミネートフィルムを８５℃で３０分間煮沸した後、１５ｍｍ巾に切断し、剥離試験機にて速度３００ｍｍ／分でＴ型剥離強度（単位ｇ／１５ｍｍ）を測定し、ボイル前の強度と比較した。

【００４３】

フィルムの外観変化による評価（ボイル適性）：ラミネートフィルムを８５℃で３０分間煮沸した後の外観変化を以下の基準で評価した。

○－－－フィルムに異常なし。
△－－－フィルムのごく一部がデラミネートしているか、またはブリスターがわずかであるが発生している。
×－－－フィルムの一部がデラミネートしているか、またはブリスターが発生している。
【００４４】
（耐ブロッキング性）
印刷されたＮＹフィルムの印刷面同士を重ね合わせ温度４０℃、湿度８０％、圧力１ｋｇ／ｃｍ^2 で３時間保った後に剥し、インキの剥れ具合を以下の基準で評価した。
◎－－－非常に良好。
○－－－良好。
△－－－やや不良。
×－－－不良。
【００４５】
（顔料分散性の評価）
フタロシアニンブルー１０部、樹脂溶液Ａ～Ｅ５０部、トルエン１０部およびイソプロピルアルコール１０部からなる組成の混合物をそれぞれペイントシェイカーで練肉して藍印刷インキを調製し、その流動性により顔料分散性を以下の基準で評価した。
○－－－－－流動性あり。
×－－－－－流動性なし。
【００４６】
【表１】

			実施例			比較例	
			1	2	3	1	2
接着性		ＯＰＰ	◎	◎	◎	×	◎
		ＰＥＴ	◎	○	◎	△	○
		ＮＹ	◎	◎	◎	○	○
ラミネート強度	ＰＥＴ	ボイル前	４５０	５７０	６００	２５０	４００
		ボイル後	４５０	５６０	５８０	２００	１５０
	ＮＹ	ボイル前	６００	６５０	６００	４５０	４８０
		ボイル後	５７０	６３０	６００	２００	４０
ボイル後の外観変化		ＰＥＴ	○	○	○	○	△
		ＮＹ	○	○	○	△～×	×
耐ブロッキング性			○	◎	○	×	△
顔料分散性			○	○	○	×	×

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C09D 11/00
C09D175/04
C08G 18/66