(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4134400号
(P4134400)

(45)発行日　平成20年8月20日(2008.8.20)　(24)登録日　平成20年6月13日(2008.6.13)

(51)Int.Cl.　　F I
C09D 11/10 (2006.01)　C09D 11/10
C09D 175/04 (2006.01)　C09D 175/04
C08G 18/64 (2006.01)　C08G 18/64

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平10-294985
(22)出願日　平成10年10月16日(1998.10.16)
(65)公開番号　特開2000-119364(P2000-119364A)
(43)公開日　平成12年4月25日(2000.4.25)
審査請求日　平成17年9月20日(2005.9.20)

(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　稲波　正也
大阪市城東区今福南３丁目４番３３号荒川化学工業株式会社研究所内
(72)発明者　小津　俊之
大阪市城東区今福南３丁目４番３３号荒川化学工業株式会社研究所内

審査官　守安　智

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリウレタン樹脂および印刷インキ用バインダー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（１）Ｃ９系石油樹脂又はジシクロペンタジエン系樹脂からなる炭化水素樹脂部とイソシアネート基と反応する水酸基を有する変性炭化水素樹脂、（２）高分子ポリオールおよび（３）ジイソシアネート化合物を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー。

【請求項２】

（１）Ｃ９系石油樹脂又はジシクロペンタジエン系樹脂からなる炭化水素樹脂部とイソシアネート基と反応する水酸基を有する変性炭化水素樹脂、（２）高分子ポリオール、（３）ジイソシアネート化合物ならびに（４）鎖伸長剤および／または（５）重合停止剤を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー。

【請求項３】

（１）変性炭化水素樹脂と（２）高分子ポリオールの使用割合（１）／（２）が重量比で、１／９９～７０／３０である請求項１または２記載のポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー。

【請求項４】

ポリウレタン樹脂の数平均分子量が５０００～１０００００である請求項１～３のいずれかに記載のポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー。

【請求項５】

請求項４の印刷インキ用バインダーを含有してなる印刷インキ組成物。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はポリウレタン樹脂に関する。本発明のポリウレタン樹脂は、ポリエチレン（以下ＰＥと略す）、ポリプロピレン（以下ＰＰと略す）、ポリエステル（以下ＰＥＴと略す）、ナイロン（以下ＮＹと略す）等の各種プラスチックに対して良好な接着性を示し、たとえば、印刷インキ、塗料、接着剤などの各種コーティング剤のバインダーに使用できる。特に、本発明のポリウレタン樹脂は、印刷インキ用バインダーとして有用である。
【０００２】
【従来の技術】
近年、包装材料としてのプラスチックフィルムは、包装内容物の複雑化、包装技術の高度化に伴い各種のものが開発され、その結果内容物に適合しうるフィルムを適宜選択して使用されるようになった。
【０００３】
従来より、かかるプラスチックフィルムの印刷インキ用バインダーとしては、ロジン変性マレイン酸樹脂、硝化綿、公知の各種ポリウレタン樹脂、塩素化ポリオレフィン、ポリアミド樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、ポリエステル樹脂などが使用されている。しかし、被印刷物としてのＰＰ、ＰＥＴ及びＮＹのいずれのフィルムに対しても優れた接着性を有するものはない。そのため必然的に、使用されるフィルムの特性に合致するインキが個々に設計されねばならず、これらインキの種類は多岐に亘っている。
【０００４】
たとえば、従来のポリウレタン樹脂をバインダーとする印刷インキはＰＥＴフィルムやＮＹフィルムに対して単独で優れた接着力を有するが、汎用フィルムであるＰＥフィルムやＰＰフィルム等のポリオレフィンフィルムに対しては充分な接着力がない。一方、塩素化ポリオレフィンはポリオレフィンフィルムに対しては良好な接着力を示すがＰＥＴフィルムやＮＹフィルムに対しては充分な接着力がない。
【０００５】
そこで、印刷インキ用バインダーとしては、ポリウレタン樹脂と塩素化ポリオレフィンを混合または反応させ、各種被印刷物への接着性を向上させたものが提案されている。しかし、塩素化ポリオレフィンは塩素を含有していることから、経時的に脱塩化水素反応による経時安定性の問題や、発生した塩化水素による充填容器の腐食や樹脂の着色等の問題がある。さらには、塩素化ポリオレフィンはリサイクル過程や燃焼時において、塩素ガスを発生するためダイオキシン生成の原因になるなどの環境に悪影響を及ぼす危険性があり、環境保護の立場からも塩素を含有しない環境にやさしい印刷インキ用バインダーが要求されている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、ＰＥＴ、ＮＹ、ＰＥ、ＰＰなどの各種プラスチックに対する優れた接着性を有し、しかも非塩素系樹脂からなるポリウレタン樹脂を提供することを目的とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは前記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記のようなポリウレタン樹脂が前記従来技術の課題をことごとく解決しうることを見出し本発明を完成するに至った。
【０００８】
すなわち本発明は、（１）Ｃ９系石油樹脂又はジシクロペンタジエン系樹脂からなる炭化水素樹脂部とイソシアネート基と反応する水酸基を有する変性炭化水素樹脂、（２）高分子ポリオールおよび（３）ジイソシアネート化合物を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー；（１）Ｃ９系石油樹脂又はジシクロペンタジエン系樹脂からなる炭化水素樹脂部とイソシアネート基と反応する水酸基を有する

変性炭化水素樹脂、（２）高分子ポリオール、（３）ジイソシアネート化合物ならびに（４）鎖伸長剤および／または（５）重合停止剤を主成分として反応させて得られるポリウレタン樹脂を用いた印刷インキ用バインダー；当該印刷インキ用バインダーを含有してなる印刷インキ組成物、に関する。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明の（１）変性炭化水素樹脂は、Ｃ９系石油樹脂又はジシクロペンタジエン系樹脂からなる炭化水素樹脂部を有し、かつイソシアネート基と反応する水酸基を有する各種の炭化水素樹脂を使用できる。かかる（１）変性炭化水素樹脂は、たとえば、ジシクロペンタジエンやＣ９留分を主成分とする重合性モノマーを重合して炭化水素樹脂を製造する際に、活性水素基含有化合物として水酸基を有する化合物により変性することにより得られる。

【００１０】

炭化水素樹脂の製造に用いる重合性モノマーとしては、石油留分中のＣ５留分に含まれるシクロペンタジエンまたはスチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、インデン類等のＣ９留分を使用できる。重合性モノマーの重合法は特に制限されず、通常のカチオン重合法または熱重合法等を採用できる。

【００１１】

前記炭化水素樹脂の具体例としては、たとえば、ジシクロペンタジエンを熱重合して得られるジシクロペンタジエン系石油樹脂、Ｃ９留分を主成分とするＣ９系石油樹脂、またこれら炭化水素樹脂の水素化物等の誘導体があげられる。本発明では、ポリウレタン樹脂との相溶性に優れ、良好なポリオレフィンへの接着性を示すことから、Ｃ９系石油樹脂またはジシクロペンタジエン系樹脂を使用する。

【００１２】

炭化水素樹脂の変性に用いる活性水素基含有化合物は、炭化水素樹脂に組み込むことができ、かつ活性水素基として水酸基を有する化合物が使用される。このような活性水素基含有化合物としては、たとえば、フェノール系化合物、アリルアルコール等があげられる。これらの化合物は、重合性モノマーを重合させる際に反応系内に存在させることにより、炭化水素樹脂が当該化合物により変性され、炭化水素樹脂に水酸基が導入される。

【００１３】

また、（１）変性炭化水素樹脂としては、前記のように変性炭化水素樹脂中に導入された水酸基を、より反応性の高い活性水素基に変更するために、さらに変性したものを使用することができる。たとえば、変性炭化水素樹脂中に導入した活性水素基がフェノール性水酸基の場合には、フェノール性水酸基にアルキレンオキサイドやエポキシ化合物を付加した付加物を使用することができる。

【００１４】

かかる（１）変性炭化水素樹脂誘導体の重量平均分子量は、通常４００～１００００程度のものを使用するのが好ましい。

【００１５】

（２）高分子ポリオールとしては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフラン等の重合体または共重合体等のポリエーテルポリオール類；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－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、オクタンジオール、１，４－ブチンジオール、ジプロピレングリコール等の飽和もしくは不飽和の各種公知の低分子グリコール類または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と、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、しゅう酸、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

二塩基酸またはこれらに対応する酸無水物やダイマー酸などとを脱水縮合せしめて得られるポリエステルポリオール類；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ポリオール類；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、ビスフェノールＡにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加して得られたグリコール類等の一般にポリウレタン樹脂の製造に用いられる各種公知の高分子ポリオールがあげられる。

【００１６】

なお、前記（２）高分子ポリオールのうちグリコール類と二塩基酸とから得られる高分子ポリオールの場合には、該グリコール類のうち５モル％までは以下の各種ポリオールに置換することができる。たとえばグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，４－ブタントリオール、ソルビトール、ペンタエリスリトール等があげられる。

【００１７】

前記（２）高分子ポリオールの数平均分子量は、得られるポリウレタン樹脂の溶解性、乾燥性、耐ブロッキング性等を考慮して適宜決定され、通常は７００～１００００程度、好ましくは１０００～６０００の範囲内とするのがよい。数平均分子量が７００未満になると溶解性の低下に伴ない印刷適性が低下する傾向があり、また１００００を越えると乾燥性及び耐ブロッキング性が低下する傾向がある。

【００１８】

（３）のジ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ジイソシアネート類を使用することができる。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、イソプロピレンジイソシアネート、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、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、水素化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。

【００１９】

本発明のポリウレタン樹脂は、前記（１）変性炭化水素樹脂、（２）高分子ポリオールおよび（３）ジイソシアネート化合物からなる。当該（１）と（２）との使用割合は、オレフィン、ＰＥＴ、ＮＹなどに対する接着性を考慮して決定され、通常、重量比で、（１）／（２）が１／９９～７０／３０程度、さらには５／９５～５０／５０の範囲内とするのが好ましい。（１）変性炭化水素樹脂の割合が１未満であるとオレフィンへの接着性が十分でなく、また７０を超えるとＰＥＴ、ＮＹなどに対する接着性が十分でなくなる。また、（３）ジイソシアネート化合物の使用量は、（１）変性炭化水素樹脂および（２）高分子ポリオールの活性水素基量を考慮して決定される。通常、（３）ジイソシアネート化合物のイソシアネート基／（１）変性炭化水素樹脂および（２）高分子ポリオールの活性水素基量の当量比が０．８～１．２／１の範囲とするのが好ましい。

【００２０】

また本発明のポリウレタン樹脂は各種公知の（４）鎖伸長剤を用いて高分子量化することもできる。各種公知の（４）鎖伸長剤として、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′－ジアミンなどがあげられる。そ

の他、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および前記したポリエステルジオールの項で説明した低分子グリコール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もその代表例としてあげられる。さらには本発明のポリウレタン樹脂は、（５）鎖長停止剤を使用することもできる。（５）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アルコール類があげられる。

【００２１】

なお、（４）鎖伸長剤および／または（５）鎖長停止剤を使用する場合にも、イソシアネート基／活性水素基量（（１）、（２）、（４）および／または（５））の当量比が０．８～１．２／１の範囲とするのが好ましい。

【００２２】

本発明のポリウレタン樹脂を製造する方法としては、（１）変性炭化水素樹脂、（２）高分子ポリオールならびに（３）ジイソシアネート化合物、必要により（４）鎖伸長剤および／または（５）重合停止剤を、適当な溶媒中で一度に反応させる一段法があげられる。また、（１）変性炭化水素樹脂および（２）高分子ポリオールと（３）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、（１）変性炭化水素樹脂および（２）高分子ポリオールの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（４）鎖伸長剤および必要に応じて（５）重合停止剤と反応させる二段法を採用しうる。均一なポリマー溶液をうる目的には二段法が好ましい。これら製造法において、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等のケトン系溶剤を単独または混合して使用できる。

【００２３】

ポリウレタン樹脂を二段法で製造する場合、プレポリマーと（４）鎖伸長剤および必要に応じて（５）重合停止剤とを反応させる際の条件については特に限定はされないが、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、（４）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当量の範囲内であるのがよく、特に活性水素含有基がアミノ基の場合には０．５～１．３当量の範囲であるのが好ましい。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、皮膜強度が充分でなく、前記活性水素が２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する可能性があり好ましくない。

【００２４】

本発明のポリウレタン樹脂は、各種用途に使用でき、たとえば、印刷インキ、塗料、接着剤などの各種コーティング剤のバインダーに使用できる。特に本発明のポリウレタン樹脂は、特に印刷インキ用バインダーとして有用である。

【００２５】

本発明のポリウレタン樹脂が、印刷インキ用バインダーとして使用される場合には、得られる印刷インキの乾燥性、耐ブロッキング性、皮膜強度、耐油性、粘度等を考慮して、数平均分子量が適宜に決定される。通常、ポリウレタン樹脂の数平均分子量は、５０００～１０００００の範囲とするのがよい。

【００２６】

また、前記用途において本発明のポリウレタン樹脂は、通常、樹脂溶液として用いられる。樹脂固形分濃度は特に制限はされず、印刷インキとして用いる場合、印刷時の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％程度、粘度は５０～１００００ｃＰ／２５℃程度の範囲に調整するのが実用上好適である。

【００２７】
かくして得られた本発明のポリウレタン樹脂を印刷インキ用バインダーとして用い、印刷インキを調製するには通常の手段を採用できる。すなわち、着色剤、溶剤、さらに必要に応じて流動性および表面皮膜を改良するための界面活性剤、ワックス、その他添加剤が適宜配合され、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することにより印刷インキが製造される。なお、印刷インキとして用いる場合、本発明のポリウレタン樹脂の配合量は、その樹脂固形分が３～２０重量％になるように配合するのが好ましい。また、本発明の印刷インキには、その性能を逸脱しない限り、本発明以外のポリウレタン樹脂、硝化綿、エチレン／酢酸ビニル共重合体等の樹脂を併用することもできる。

【００２８】
【発明の効果】
本発明のポリウレタン樹脂は被塗布体としてのＰＥＴ、ＮＹ、ＰＥ、ＰＰなどの各種プラスチックのいずれに対しても優れた接着性を有し、印刷インキ、塗料、接着剤などの各種コーティング剤のバインダーとして使用できる。特に、本発明のポリウレタン樹脂は、各種プラスチックフィルムへの優れた接着性を有することから、印刷インキ用バインダーとして有用であり、印刷適性、ラミネート加工適性に優れており、ＰＰダイレクト・ラミネート加工、ボイル加工、レトルト加工、ドライラミネート加工、エクストルージョンラミネート加工などへ適用できる。さらには、本発明のポリウレタン樹脂を印刷インキ用バインダーとする印刷インキは、塩素系樹脂を使用していないので、安定性がよく、容器等の腐食の問題もない。

【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より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。尚、部および％は重量基準である。

【００３０】
実施例１（ポリウレタン樹脂の製造）
攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性Ｃ９系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名「ネオレジンＥ１３０」）のエチレンオキサイド付加体２００部、分子量２０００のポリ（３－メチル－１，５－ペンチレンアジペート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールＰ２０１０」）８００部とイソホロンジイソシアネート９３．４部を仕込み、窒素気流下に１００℃で６時間反応させた。これにメチルエチルケトン２５５０部を加えて樹脂溶液とした。こうして得られたポリウレタン樹脂溶液は、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が１００ｃＰ／２５℃、ＧＰＣによる数平均分子量は１８０００であった。

【００３１】
実施例２
攪拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性Ｃ９系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名「ネオレジンＥ１３０」）のエチレンオキサイド付加体２００部、分子量２０００のポリ（３－メチル－１，５－ペンチレンアジペート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールＰ２０１０」）８００部とイソホロンジイソシアネート２０５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３．２２％のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン５１７部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン７５．９部、ジ－ｎ－ブチルアミン４．０部、メチルエチルケトン１４８３部及びイソプロピルアルコール１０００部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液１７６１部を添加し、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は、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が４００ｃＰ／２５℃、ＧＰＣによる数平均分子量は１９０００であった。

【００３２】

実施例３
撹拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性Ｃ９系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名ネオレジンＥ１３０）のエチレンオキサイド付加体６００部、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレンアジペート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールＰ２０１０」）４００部とイソホロンジイソシアネート１９８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３．２７％のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン５１４部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン７７．０部、ジ－ｎ－ブチルアミン４．１部、メチルエチルケトン１４７５部及びイソプロピルアルコール９９５部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液１７１１部を添加し、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は、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が２００ｃＰ／２５℃、ＧＰＣによる数平均分子量は１８０００であった。
【００３３】
実施例４撹拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、ジシクロペンタジエン樹脂誘導体（日本ゼオン(株)製，商品名クイントン１７００，水酸基価２２０）２００部、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレンアジペート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールＰ２０１０」）８００部とイソホロンジイソシアネート２９９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３．５９％のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン５５７部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン８５．７部、ジ－ｎ－ブチルアミン１８．１部、メチルエチルケトン１６２５部及びイソプロピルアルコール１０９１部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液１８５６部を添加し、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は、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が２５０ｃＰ／２５℃、ＧＰＣによる数平均分子量は２００００であった。
【００３４】
実施例５
撹拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、フェノール変性Ｃ９系石油樹脂（日本石油化学（株）製、商品名ネオレジンＥ１３０）のエチレンオキサイド付加体１００部、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレンアジペート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールＰ２０１０」）９００部とイソホロンジイソシアネート２１４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３．３３％のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン５２０部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン８０．９部、ジ－ｎ－ブチルアミン１．７部、メチルエチルケトン１５００部及びイソプロピルアルコール１０１１部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液１７６１部を添加し、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は、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が５００ｃＰ／２５℃、ＧＰＣによる数平均分子量は３８０００であった。
【００３５】
比較例１
撹拌機、温度計及び窒素ガス導入管を備えた丸底フラスコに、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレンアジペート）グリコール（（株）クラレ製、商品名「クラポールＰ２０１０」）１０００部とイソホロンジイソシアネート２２２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３．４４％のプレポリマーとなし、これにメチルエチルケトン５２３部を加えてウレタンプレポリマーの均一溶液とした。次いで、イソホロンジアミン７３．８部、ジ－ｎ－ブチルアミン１６．９部、メチルエチルケトン１５１８部及びイソプロピルアルコール１０２０部からなる混合物の存在下に上記ウレタンプレポリマー溶液１７４５部を添加し、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は、樹脂固形分濃度が３０％、粘度が６００ｃＰ／２５℃、ＧＰＣによる数平均分子量は２１０００であった。
【００３６】

（印刷インキの調製例１）
チタン白（ルチル型）３０部、トルエン１０部、メチルエチルケトン１０部、イソプロピルアルコール１０部、実施例１～５および比較例１で得られたポリウレタン樹脂溶液を４０部、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。
【００３７】
（印刷インキの調製例２）
調製例１において、ポリウレタン樹脂溶液として比較例１で得られたポリウレタン樹脂溶液３２部を用い、さらに塩素化ポリプロピレン（商品名「スーパークロン８１３Ａ」，日本製紙（株）製，３０％トルエン溶液）を８部 使用した他は調製例１と同様にして白色印刷インキを調製した。
【００３８】
上記実施例および比較例で得られた白色印刷インキを、版深３０μｍのグラビア版を備えた簡易グラビア印刷機により厚さ１５μｍのコロナ放電処理ＯＰＰの放電処理面、厚さ１１μｍのＰＥＴの片面、および厚さ１５μｍのコロナ放電処理ＮＹの放電処理面に印刷して、４０～５０℃で乾燥し、印刷フィルムを得た。
【００３９】
接着性：上記印刷物を１日放置後、印刷面にセロファンテープを貼り付け、これを急速に剥したときの印刷皮膜の外観を以下の基準で観察評価した。評価結果を表１に示す。
◎：全く剥れなかった。
○：印刷皮膜の８０％以上がフィルムに残った。
△：印刷皮膜の５０～８０％以上がフィルムに残った。
×：印刷皮膜の５０％以下がフィルムに残った。
【００４０】
保存容器の腐食：上記白色印刷インキを、石油缶に室温にて保存し、３ヶ月間後、容器内部の腐食状態の有無を確認した。評価結果を表１に示す。
【００４１】
【表１】

| | | 調製例１ | | | | | | 調製例２ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ポリウレタン樹脂溶液 | | 実施例 | | | | | 比較例１ | 比較例１ |
| | | １ | ２ | ３ | ４ | ５ | | |
| 接着性 | ＯＰＰ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ |
| | ＮＹ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | ＰＥＴ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 保存容器の腐食 | | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０１－３０８４７０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０７７４３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３０２０６４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１９６２２７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０５９６６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－０７６３８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G18/00,71/00
C08L75/00