

明 細 書

発明の名称：印刷インキバインダー用ポリウレタン樹脂組成物 技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂組成物および印刷インキ組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、印刷インキで使用される溶剤としては、トルエン及びキシレンなどの比較的溶解力の強い芳香族系の溶剤、及びメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンなどのケトン系の溶剤が挙げられる。しかし近年、地球規模での環境保全及び法規制面から、印刷インキ業界へも、環境課題への配慮が要求されている。そこで、これらの芳香族系溶剤及びケトン系溶剤を排除した、エステル／アルコール溶剤系を用いる印刷インキが望まれている。そのため、エステル／アルコール溶剤系の印刷インキの研究開発が行われている。しかし、エステル／アルコール溶剤系は、芳香族系及びケトン系の溶剤と比較し、溶解力が低いため印刷適性が悪かった。また、エステル／アルコール溶剤の溶解力を上げると、耐アルコールブリード性や耐ブロッキング性などの他物性が劣り、未だに課題が多かった。

[0003] 例えば、特開平9-316156公報には、ジフェニルメタンジイソシアネートを使用したポリウレタン樹脂組成物および印刷インキ組成物が、各種プラスチックフィルムに対し、優れた接着性を有することが開示されている。しかし、これらの組成物は、印刷適性の確保のため、排除が求められているメチルエチルケトンを含む。また、 $[NCO] / [OH]$ 比が低いため、耐ブロッキング性にも課題がある。

[0004] また、特開2003-221539公報には、インキにエステル／アルコール溶剤系を含有し、エステル／アルコール溶剤系への溶解性を上げる検討が開示されている。しかし、インキ中にヒドロキシカルボン酸が添加されているため、残留溶剤の問題が発生し、また、耐水性及び耐アルコールブリード性が劣る。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9－316156公報

特許文献2：特開2003－221539公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、トルエン及びキシレンなどの芳香族有機溶剤、及びメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤を排除した印刷インキ組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、エステル／アルコール溶剤系を含有し、優れた版かぶり性等の印刷適性を有し、かつ各種プラスチックフィルムに対し優れた接着性、耐ブロッキング性、耐アルコールブリード性およびラミネート物性等の印刷物性をも併せ持つ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

[0007] 本発明者らは、前記状況を鑑み鋭意検討を重ねた結果、トリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート、さらに反応停止剤にアルカノールアミンを使用し、かつ合成パラメータを制御したポリウレタン樹脂を用いることで、比較的溶解力の弱いエステル／アルコール溶剤系を用いても、優れた印刷適性と印刷物性の両立を達成する印刷インキ組成物の設計を可能とすることを発見し、本発明に至った。

[0008] 本発明の第一の実施形態は、トリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネートと高分子ポリオールとを反応させてなる、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、有機ジアミンおよびアルカノールアミンと反応させてなるポリウレタン樹脂、並びに混合溶剤を含むポリウレタン樹脂組成物であって、

下記の（A）～（F）であることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物に関するものである。

(A) ポリエソシアネートの全イソシアネート基と高分子ポリオールの水酸基との反応におけるモル比 $[NCO] / [OH]$ が、 $1.8 \sim 2.3$ である。

(B) トリレンジイソシアネートのイソシアネート基と高分子ポリオールの水酸基との反応におけるモル比 $[NCO] (TDI) / [OH]$ が、 $1.0 \sim 2.1$ である。

(C) ポリウレタン樹脂の水酸基価が $1.0 \sim 10.0 \text{ mg KOH/g}$ である。
 (D) 有機ジアミンのモル数 $d1$ とアルカノールアミンのモル数 $d2$ とのモル比 $d1 / d2$ が、 $3 \sim 25$ である。

(E) 混合溶剤が、エステル系溶剤とアルコール系溶剤とを含む。
 (F) 高分子ポリオールが、ポリエステルジオールとポリエーテルジオールとからなる。

[0009] 次に、第二の実施形態は、高分子ポリオール中に、前記ポリエステルジオールが $20 \sim 80$ 重量%、前記ポリエーテルジオール $80 \sim 20$ 重量%であることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物に関するものである。
 [0010] さらに、第三の実施形態は、第一または第二の実施形態のポリウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする印刷インキ組成物に関するものである。

発明の効果

[0011] 本実施形態によると、エステル／アルコール溶剤系を用いても、優れた印刷適性及び優れた印刷物性を保有する印刷インキ組成物を提供することを可能とする。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、印刷インキバインダー用ポリウレタン樹脂組成物について説明する。ポリウレタン樹脂は、トリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネートと高分子ポリオールとを反応させてなる、末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマーに、鎖延長剤として有機ジアミン、反応停止剤とし

てアルカノールアミンを反応させて得られる。

[0013] 印刷インキバインダーに用いるポリウレタン樹脂において、エステル／アルコール溶剤への溶解力と、種々のプラスチックフィルムに対する各種印刷物性の両立を考慮する場合、重要な因子となるのが、ウレタン結合、ウレア結合のハードセグメントを形成するポリイソシアネートである。

[0014] 本実施形態において、ポリウレタン樹脂で用いるポリイソシアネートは、トリレンジイソシアネートを含む（以下、TDIと表記されることもある）。トリレンジイソシアネートは、2，4-トリレンジイソシアネートまたは、2，6-トリレンジイソシアネートが好ましく、これらの混合物であってもよい。

[0015] トリレンジイソシアネートは分子内に芳香族環を一つ有するため、脂肪族イソシアネート及び脂環族イソシアネートと比較し、よりアルコールへの耐性が高い。一方で、芳香族環を二つ有する芳香族イソシアネートであるジフェニルメタンジイソシアネートと比較し、トリレンジイソシアネートは芳香族環が一つであるため、エステル／アルコール溶剤系への溶解力が高い。よって、トリレンジイソシアネートはエステル／アルコール溶剤系の印刷インキ組成物において、版かぶり性等の印刷適性と耐アルコールブリード性のバランスを取りやすい。

[0016] 本実施形態において、ウレタンプレポリマーを合成する際、全ポリイソシアネートの全イソシアネート基と高分子ポリオールの水酸基とのモル比率である $[\text{NCO (全)}] / [\text{OH}]$ が、1.8～2.3の範囲にある。 $[\text{NCO (全)}] / [\text{OH}]$ が1.8以上だと、ハードセグメント結合数が十分で、耐ブロッキング性、耐アルコールブリード性が優れる。2.3以下だと、版かぶり性が優れ、またハードセグメント結合数が適度であるため接着性、ELラミネート強度が優れる。

[0017] 本実施形態において、トリレンジイソシアネートのイソシアネート基と高分子ポリオールの水酸基との反応におけるモル比率である $[\text{NCO (TDI)}] / [\text{OH}]$ は、1.0～2.1の範囲にある。一般的に芳香族イソシア

ネートは、脂肪族イソシアネートや脂環族イソシアネートと比較し、水酸基やアミノ基との反応速度が速い。よって、 $[\text{NCO}(\text{TDI})] / [\text{OH}]$ が 2.1 以下だと、反応速度が適度であるため均一なポリウレタン樹脂が合成できる。さらには、分子内の芳香族環濃度が適度であるため版かぶり性が優れる。また、 $[\text{NCO}(\text{TDI})] / [\text{OH}]$ が 1.0 以上だと耐アルコールブリード性が優れる。

[0018] なお、上記の $[\text{NCO}(\text{全})] / [\text{OH}]$ および $[\text{NCO}(\text{TDI})] / [\text{OH}]$ を満たす範囲であれば、トリレンジイソシアネート以外に他のポリイソシアネートを併用してもよい。他のポリイソシアネートとしては、ポリウレタン樹脂の製造に一般的に用いられる各種公知の脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートが挙げられる。例えば、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、リジ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、イソホロンジイソシアネート、ジメリールジイソシアネート、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、ノルボルナンジイソシアネート、及び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あげられる。他のポリイソシアネートの中でも、イソシアネート基の反応速度および諸々の物性の観点からイソホロンジイソシアネートが好ましい。

[0019] さらに、全イソシアネート基のモル数中の 90~100% がトリレンジイソシアネート、及び 10~0% がイソホロンジイソシアネートである場合、耐アルコールブリード性に特に優れる。また、同様に全イソシアネート基のモル数中の 50~75% がトリレンジイソシアネート、及び 50~25% がイソホロンジイソシアネートである場合であって、印刷インキ組成物中の溶剤が、35%重量以上のアルコール系溶剤を含有する場合は、版かぶり性に特に優れる。なお、印刷インキ組成物に含まれる混合溶剤の詳細については

後述する。

[0020] さらに、エステル／アルコール溶剤系での版かぶり性等の印刷適性と、耐アルコールブリード性のバランスを取るために重要な因子として、ポリウレタン樹脂の水酸基価がある。本実施形態において、ポリウレタン樹脂の水酸基価は $1.0 \sim 10.0 \text{ mg KOH/g}$ である。水酸基価が 1.0 mg KOH/g 以上であると、接着性、ELラミネート強度が優れ、また溶解性も著しく良好であるため版かぶり性が優れる。水酸基価が 10.0 mg KOH/g 以下だと、耐アルコールブリード性が優れる。

[0021] 本実施形態における鎖延長剤としての有機ジアミンは、例えば、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、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ルジアミン、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-ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシピロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシピロピルエチレンジアミンなど分子内に水酸基を有するアミン類が挙げられる。これらの鎖伸長剤は単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも、特にイソホロンジアミンが好ましい。

[0022] 本実施形態において、ポリウレタン樹脂の有機ジアミンのモル数 d_1 と、アルカノールアミンのモル数 d_2 とのモル比 d_1/d_2 は、 $3 \sim 25$ である。 d_1/d_2 が3以上だと、耐アルコールブリード性が優れ、またポリウレタン樹脂の重量平均分子量が大きいため耐ブロッキング性も著しく良好である。 d_1/d_2 が25以下だと、接着性、ELラミネート強度が優れ、また溶解性も著しく良好であるため版かぶり性が優れる。

[0023] なお、反応停止剤であるアルカノールアミンの使用量が多くなると、得られるポリウレタン樹脂の重量平均分子量は低くなる。また、アルカノールアミンには水酸基が含まれているため、アルカノールアミンの使用量が多くな

ると、水酸基価は大きくなる。アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。これらは単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも、特にモノエタノールアミンが好ましい。

[0024] 高分子ポリオールとしては各種公知のポリエステルポリオール、及びポリエーテルポリオール等を用いる。それぞれ1種または2種以上を併用してもよい。ポリエステルポリオールとしては、例えば、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、2メチル-1, 3-プロパンジオール、2エチル-2ブチル-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、ヘキサジオール、オクタンジオール、1, 4-ブチンジオール、1, 4-ブチレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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、ペンタエスリトールなどの飽和または不飽和の低分子ポリオール類と、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、こはく酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸あるいはこれらの無水物とを脱水縮合または重合させ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、例えばポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ(β -メチル- γ -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などが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、例えば、酸化メチレン、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフランなどの重合体または共重合体が挙げられる。ポリエステルポリオールにおいても、ポリエーテルポリオールにおいても分岐構造を持つものが特に好ましい。

- [0025] 高分子ポリオールとして、ポリエステルジオールが20～80重量%、及びポリエーテルジオール80～20重量%の範囲にあるのが好ましい。ポリエステルジオールが80重量%以下だと版かぶり性が優れる。ポリエーテルジオールが80重量%以下だと、耐ブロッキング性が優れる。
- [0026] 本実施形態におけるポリウレタン樹脂のアミン価は2.0～7.0 mg KOH/g が好ましく、より好ましくは3.0～6.0 mg KOH/g である。アミン価が2.0 mg KOH/g より以上だと、版かぶり性、接着性およびELラミネート強度が優れ、7.0 mg KOH/g 以下だと耐ブロッキング性が優れる。
- [0027] 本実施形態におけるポリウレタン樹脂の重量平均分子量は10000～70000が好ましく、より好ましくは15000～60000である。重量平均分子量が10000以上だと耐ブロッキング性が優れ、また耐熱性が良好であるためELラミネート強度も優れる。重量平均分子量が70000以下だと、版かぶり性、接着性およびELラミネート強度が優れる。
- [0028] 本実施形態におけるポリウレタン樹脂の合成は、以下のプレポリマー法から製造することが出来る。
- 1) 高分子ポリオールとトリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネートとを、10～100℃の温度で反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを製造する。上記の反応の際に、必要に応じイソシアネート基に対して不活性な溶媒を用いてもよい。また、必要に応じて、ウレタン化触媒を用いてもよい。
 - 2) 次に、このプレポリマーに鎖延長剤として有機ジアミン、反応停止剤としてアルカノールアミンを10～80℃で反応させてポリウレタン樹脂を得る。
- [0029] 本実施形態のポリウレタン樹脂組成物に使用される溶剤は、エステル系溶剤とアルコール系溶剤の混合溶剤を含む。これらの溶剤としては、以下の様な、公知の溶剤を使用することが好ましい。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸

イソプロピル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

アルコール系溶剤としては、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、*n*-ブタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

[0030] ウレタン化反応には触媒を用いることもできる。使用できる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどの3級アミン系の触媒；スズ、亜鉛などの金属系の触媒などが挙げられる。これらの触媒は通常ポリオールに対して0.001～1モル%の範囲で使用される。

[0031] 反応停止剤であるアルカノールアミンと、鎖延長剤である有機ジアミンとは一緒に使用して鎖延長反応を行ってもよい。あるいは、鎖延長剤により、ある程度、鎖延長反応を行った後に、反応停止剤を単独に添加して反応を停止してもよい。

[0032] 本実施形態の印刷インキ組成物には、着色剤として無機系着色剤および有機系着色剤を使用できる。白色着色剤には、無機系着色剤である酸化チタンを使用でき、顔料表面が塩基性であるものがより好ましい。無機系着色剤として、白色着色剤以外には、カーボンブラック、アルミニウム、マイカ（雲母）などの顔料が挙げられる。アルミニウムは粉末またはペースト状であるが、取扱い性および安全性の面からペースト状で使用するのが好ましく、リーフィング（leafing）またはノンリーフィング（non-leafing）を使用するかは輝度感および濃度の点から適宜選択される。一方、有機系着色剤としては、一般のインキ、塗料、および記録剤などに使用されている有機顔料及び有機染料を挙げることができる。例えば、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、ジクトピロロピロール系、イソインドリン系などが挙げられる。

- [0033] 着色剤は、印刷インキの濃度・着色力を確保するのに充分な量、すなわち印刷インキの総重量に対して1～50重量%の割合で含まれることが好ましい。また、これらの着色剤は単独で、または2種以上を併用して用いることができる。
- [0034] 本実施形態の印刷インキ組成物は、樹脂及び着色剤などを、有機溶剤中に溶解および／または分散することにより製造することができる。具体的には、顔料とポリウレタン樹脂組成物と必要に応じて他の化合物とを有機溶剤に分散させた顔料分散体を製造し、得られた顔料分散体に、さらにポリウレタン樹脂組成物と有機溶剤と必要に応じて他の化合物とを配合することにより、インキを製造することができる。
- [0035] ポリウレタン樹脂により顔料を有機溶剤に安定的に分散させるが、さらに安定して分散させるには分散剤を併用することもできる。分散剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性などの界面活性剤を使用することができる。分散剤は、インキの保存安定性の観点から、インキの総重量に対して0.05重量%以上、かつ、ラミネート適性の観点から、5重量%以下でインキ中に含まれることが好ましい。さらに、0.1～2重量%の範囲で含まれることがより好ましい。
- [0036] 顔料分散体における顔料の粒度分布は、分散機の粉碎メディアのサイズ、粉碎メディアの充填率、分散処理時間、顔料分散体の吐出速度、顔料分散体の粘度などを適宜調節することにより、調整することができる。分散機としては一般に使用される、例えば、ローラーミル、ボールミル、ペブルミル、アトライター、サンドミルなどを用いることができる。
- [0037] 本実施形態の印刷インキ組成物に使用される溶剤は、エステル系溶剤とアルコール系溶剤の混合溶剤である。エステル系溶剤、およびアルコール系溶剤としては、公知の溶剤を使用することが好ましく、具体例は前述の通りである。
- [0038] インキ中に気泡や予期せずに粗大粒子などが含まれる場合は、印刷物の品質を低下させるため、濾過などにより取り除くことが好ましい。濾過器は従

来公知のものを使用することができる。

[0039] 前記方法で製造されたインキの粘度は、顔料の沈降を防ぎ、適度に分散させる観点から $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、インキ製造時や印刷時の作業性効率の観点から $1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲であることが好ましい。なお、上記粘度はトキメック社製B型粘度計で 25°C において測定された粘度である。

[0040] 印刷インキ組成物は、グラビア印刷、フレキソ印刷などの既知の印刷方式で用いることができる。例えば、グラビア印刷に用いる場合は、グラビア印刷に適した粘度および濃度にまで希釈溶剤で希釈され、単独でまたは混合されて各印刷ユニットに供給される。好ましくは、グラビア印刷である。

[0041] 印刷インキ組成物を適用できる基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ乳酸などのポリエステル、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン系樹脂、ナイロン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セロハン、紙、アルミなど、もしくはこれらの複合材料からなるフィルム状もしくはシート状のものが挙げられる。上記の印刷方式を用いて基材に印刷インキ組成物を塗布し、オーブンによる乾燥によって定着させることで、印刷物を得ることができる。基材は、金属酸化物などを表面に蒸着する蒸着コート処理および／またはポリビニルアルコールなどをコートするコート処理が施されていても良い。さらに基材にコロナ処理などの表面処理が施されていても良い。

[0042] 印刷物に、ラミネート加工を施しエージングすれば、ラミネート積層体が得られる。ラミネート加工法としては、

- 1) 得られた印刷物の印刷面に、必要に応じてアンカーコート剤を塗布後、溶融樹脂を積層する押し出しラミネート法、

- 2) 接着剤を塗布後、必要に応じて乾燥させ、プラスチックフィルムを積層するドライラミネート法等が挙げられる。

溶融樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が使用できる。接着剤としては、例えば、イミ

ン系、イソシアネート系、ポリブタジエン系、チタネート系等が挙げられる。

実施例

[0043] 以下、実施例を挙げて本発明の実施形態を詳細に説明するが、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、特に注釈の無い場合、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

[0044] なお、水酸基価は、樹脂中の水酸基を過剰のアセチル化試薬にてアセチル化し、残存する酸をアルカリで逆滴定して算出した樹脂 1 g 中の水酸基量を、水酸化カリウムの m g 数に換算した値で、J I S K 0 0 7 0 に従って行った値である。アミン価は、樹脂 1 g 中に含有するアミノ基を中和するのに必要とする塩酸の当量と同量の水酸化カリウムの m g 数である。酸価は、樹脂 1 g 中に含有する酸基を中和するのに必要とする水酸化カリウムの m g 数で、測定方法は既知の方法でよく、一般的には J I S K 0 0 7 0 (1996 年) に準じて行われる。分子量は G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 装置を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレン換算分子量として求めた。アミン価の測定方法は、下記の通りである。

[0045] [アミン価の測定方法]

試料を 0.5 ~ 2 g 精秤する。(試料量: S g) 精秤した試料に中性エタノール (B D G 中性) 30 mL を加え溶解させる。得られた溶液に指示薬としてブロモフェノールブルーを加え、0.2 mol/L エタノール性塩酸溶液 (力価: f) で滴定を行なう。溶液の色が、緑から黄の間の色に変化した点を終点とし、この時の滴定量 (A mL) を用い次の (式 1) によりアミン価を求めた。

[0046] 計算式 1

$$\text{アミン価} = (A \times f \times 0.2 \times 56.108) / S \quad [\text{mg KOH} / \text{g}]$$

[0047] [合成例 1]

攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、分子量 2000 の P P A 2000 (水酸基価 56.1 mg KOH/g

(111.99部、分子量1000のPG1000(水酸基価112.2 mg KOH/g) 111.99部、トリレンジイソシアネート52.65部、2-エチルヘキサノ酸スズ(II) 0.03部、酢酸エチル82.5部を仕込み、窒素気流下に90℃で3時間反応させ、末端イソシアネートポリマーの溶液359.16部を得た。次いでイソホロンジジアミン21.74部、モノエタノールアミン1.64部、イソプロピルアルコール290部、酢酸エチル327.47部を混合したものへ、得られた末端イソシアネートポリマーの溶剤溶液359.16部を室温で徐々に添加し、次に50℃で1時間反応させ、固形分30.0%、重量平均分子量30000、アミン価4.0 mg KOH/gのポリウレタン樹脂組成物(PU01)を得た。

[0048] [合成例2～26]

表1～3の仕込み比にて、合成例1と同様の操作で、ポリウレタン樹脂組成物(PU02～PU26)を得た。

[0049] [実施例1]

酸化チタン(TITONE R45M 堺化学製) 30.00部、ポリウレタン樹脂組成物(PU01) 10.00部、酢酸エチル/イソプロピルアルコール混合溶剤(重量比70/30) 10.00部を攪拌混合しサンドミルで練肉した。さらに、ポリウレタン樹脂組成物(PU01) 40.00部、酢酸エチル/イソプロピルアルコール混合溶剤(重量比70/30) 10.00部を加えて攪拌混合し、白色印刷インキ組成物(W01)を得た。さらに、この白色印刷インキ組成物100.00部に、重量比で酢酸エチル/イソプロピルアルコール=85/15の希釈溶剤1、または酢酸エチル/イソプロピルアルコール=50/50の希釈溶剤2を、それぞれ40.00部混合し、評価用の白色希釈印刷インキ1および白色希釈印刷インキ2とした。

[0050] [実施例2～18] [比較例1～8]

ポリウレタン樹脂組成物(PU01)をそれぞれポリウレタン樹脂組成物(PU02)～(PU26)に変更した以外は、実施例1と同様の操作で、白色印刷インキ組成物(W02～26)を得た。なお、各々の印刷インキ組

成物に用いるポリウレタン樹脂組成物は表4～6の通りである。また、実施例1と同様の操作で、得られた白色印刷インキ組成物100.00部に、重量比で酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝85／15の希釈溶剤1、または酢酸エチル／イソプロピルアルコール＝50／50の希釈溶剤2を、それぞれ40.00部混合し、評価用の白色希釈印刷インキ1および白色希釈印刷インキ2とした。

[0051] なお合成例及び実施例において下記の原料を用いた。

PFA2000：ポリ(1,2-プロピレンアジペート)ジオール(数平均分子量2000)
 NPG2000：ポリ(ネオペンチルアジペート)ジオール(数平均分子量2000)
 PMPA2000：ポリ(3-メチル-1,5-ペンタジペート)ジオール(数平均分子量2000)
 PPG1000：ポリ(1,2-プロピレングリコール)(数平均分子量1000)

TDI：トリレンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

IPDA：イソホロンジアミン

MEA：モノエタノールアミン

DEA：ジエタノールアミン

DBA：ジ-n-ブチルアミン

IPA：イソプロピルアルコール

HDA：ヘキサメチレンジアミン

AEA：2-エチロキシエチルエチレンジアミン

[0052] [版かぶり性]

NBR(ニトリルブタジエンゴム)製のゴム硬度80Hsの圧胴、刃先の厚みが60 μ m(母材の厚み40 μ m、片側セラミック層の厚み10 μ m)

のセラミックメッキドクターブレード、東洋プリプレス株式会社製のクロム硬度1050Hvの電子彫刻版（スタイラス角度120度、200線/inch）の富士機械工業株式会社製グラビア印刷機に、白色希釈印刷インキ1または白色希釈印刷インキ2をセットした。次に、ドクター圧2kg/cm²、100m/分の回転速度で空転を60分行った後、片面コロナ処理OPPフィルム「パイレンP-2161（東洋紡績株式会社製）」のコロナ処理面に、印刷速度100m/分、印圧2kg/cm²にて印刷し、60℃の熱風で乾燥して、印刷物を得た。この印刷物を黒色の紙の上に貼り、余白部分（非画線部）に付着したインキの量を以下の基準で目視評価した。

◎：非画像部にインキの転移が全く認められなかった。

○：非画像部にインキの転移が僅かに認められた。

○△：非画像部の小面積にインキの転移が認められた。これ以上実用レベルである。

△：非画像部の大面積にインキの転移が認められた。

△×：非画像部のほぼ全面にインキの転移が認められた。

（△と×の中間程度の転移量である）

×：非画像部全面にインキの転移が認められた。

[0053] [耐ブロッキング性]

白色希釈印刷インキ1を、版深35μmグラビア版を備えたグラビア校正機によるコロナ処理OPPフィルム（太閤FOR フタムラ #20）に印刷して40～50℃で乾燥し、印刷物を得た。この印刷物を4cm×4cmにサンプリングし、このサンプルの印刷面と同じ大きさの未印刷フィルムの非処理面とを合わせて、50℃12時間、10kgfの加圧を行い、サンプルを剥離した時の、インキ取られ（インキの転移）及び抵抗感を観察した。

◎：印刷物からインキの転移が全く認められず、剥離時の抵抗感もなかった。

○：印刷物からインキの転移が全く認められなかったが、剥離時の抵抗感があった。

○△：印刷物からインキの転移が認められたが、面積にして10%未満であった。

これ以上実用レベルである。

△：印刷物からインキの転移が、10%以上50%未満の面積で認められた。

×：印刷物からインキの転移が、50%以上の面積で認められた。

[0054] [接着性]

耐ブロッキング性試験で得た印刷物にセロハンテープ（ニチバン製、幅12mm）を貼り付け、親指で5回強く擦った後、セロハンテープを徐々に引き離し、途中から急激に引き離してインキ皮膜の剥離の程度を調べた。

◎：ゆっくり引き離しても、急激に引き離しても、全くインキの剥離が認められない。

○：ゆっくり引き離しても全くインキの剥離は認められないが、急激に引き離すとインキの剥離が20%未満の面積で認められた。これ以上実用レベルである。

△：ゆっくり引き離してもインキの剥離は認められないが、急激に引き離すとインキの剥離が20%以上の面積で認められた。

△×：ゆっくり引き離しても50%程度までの面積のインキの剥離が認められた。

×：ゆっくり引き離してもほとんどのインキの剥離が認められた。

[0055] [耐アルコールブリード性]

白色希釈印刷インキ1を、版深35μmグラビア版を備えたグラビア校正機により、コロナ処理OPPフィルム（太閤FOR フタムラ #20）に印刷して、40～50℃で乾燥し、次いでインラインにてイソプロピルアルコールを塗工、40～50℃で乾燥し、ブリード痕の跡など外観を観察した。

◎：印刷物に外観不良の発生はなかった。

○：印刷物に若干むらが認められた。これ以上実用レベルである。

△：印刷物に薄くブリード痕が認められた。

×：印刷物にはっきりブリード痕が認められた。

[0056] [ELラミネート強度]

版かぶり性試験の印刷条件で、白色希釈印刷インキ1を、基材のコロナ処理面に印刷し、印刷物を得た。ここで用いた基材は、片面コロナ処理で厚み $20\mu\text{m}$ のポリプロピレン（以下、OPPとする。）フィルム「パイレンP-2161（東洋紡績株式会社製）」、及び片面コロナ処理で厚み $12\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（以下、PETとする。）フィルム「東洋紡エステルフィルムE5100（東洋紡績株式会社製）」である。次に、印刷面上に、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤「オリバインEL-420」（東洋モートン株式会社製、商品名）を塗布した。さらに、塗布面上にシーラントとして低密度ポリエチレン「ノバテックLC600」（日本ポリケム株式会社製、商品名）の溶融温度を 315°C にて押し出し、ラミネート加工物を得た。つまり、（Extrusion laminate（EL））により、ラミネート加工物を得た。低密度ポリエチレンの溶融温度は、押し出しラミネート機のTダイ直下における温度を接触式温度計（安立計器株式会社製HL-100）にて測定した。該ラミネート加工物におけるインキ部を巾 15mm で裁断し、インキ面と溶融樹脂層の層間で剥離させた後、剥離強度をインテスコ製201万能引張り試験機にて剥離強度の測定を行った。なお、OPPを用いたラミネート加工物（OPP／イミン構成）では $1.0\text{N}/15\text{mm}$ 以上、PETを用いたラミネート加工物（PET／イミン構成）では $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 以上を実用レベルとする。

[0057] 評価結果を表4～6にまとめる。実施例1～18の印刷インキは、比較例1～8の印刷インキ組成物と比較し、エステル／アルコール溶剤系において優れた版かぶり性等の印刷適性を示し、かつ耐ブロッキング性、接着性、耐アルコールブリード性、さらにラミネート適性等の印刷物性を確保できる、印刷インキ組成物を提供することができる。

[0058]

[表1]

			合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
ポリウレタン樹脂組成物名			PU01	PU02	PU03	PU04	PU05	PU06	PU07	PU08
反応	プレポリマー 反応	PPA2000	111.99	107.74	106.90	106.07	105.02			101.43
		NPG2000						107.74		
		PMPA2000							107.74	
		PPG1000	111.99	107.74	106.90	106.07	105.02	107.74	107.74	101.43
		TDI	52.65	56.28	47.38	38.62	27.43	56.28	56.28	55.58
		IPDI			10.80	21.43	35.01			6.83
		MDI								
		2-エチルヘキサン酸スズ(Ⅱ)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		酢酸エチル	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
	鎖延長	IPDA	21.74	26.61	26.40	26.17	25.88	26.61	26.61	33.09
		MEA	1.64	1.64	1.63	1.63	1.64	1.64	1.64	1.63
		DEA								
		酢酸エチル	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47
		IPA	290	290	290	290	290	290	290	290
	合計		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ウレタン パラメーター	固形分		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	NCO(全)/OH		1.8	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.3
	NCO(TDI)/OH		1.8	2.0	1.7	1.4	1.0	2.0	2.0	2.1
	全NCO基中のTDIのNCO基のモル%		100	100	85	70	50	100	100	91
	高分子ポリオール中のポリエステルジオールの重量%		50	50	50	50	50	50	50	50
	ジアミン(d1)/モノアミン(d2)のモル比		4.8	5.8	5.8	5.8	5.7	5.8	5.8	7.3
	水酸基価		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	アミン価		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	重量平均分子量		30000	28000	28000	28000	28000	28000	28000	25000

[0059]

[表2]

			合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16
ポリウレタン樹脂組成物名			PU09	PU10	PU11	PU12	PU13	PU14	PU15	PU16
反応	プレポリマー 反応	PPA2000	99.24	107.56	107.92	20.90	41.43	182.73	210.08	107.41
		NPG2000								
		PMPA2000								
		PPG1000	99.24	107.56	107.92	179.58	162.60	45.68	23.06	107.41
		TDI	30.82	56.19	56.38	66.18	63.84	47.73	44.61	56.11
		IPDI	36.76							
		MDI								
		2-エチルヘキサン酸スズ(Ⅱ)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		酢酸エチル	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5	82.5
	鎖延長	IPDA	32.32	28.27	24.81	31.71	30.50	22.23	20.61	27.67
		MEA	1.63	0.41	2.97	1.62	1.63	1.63	1.64	
		DEA								1.41
		酢酸エチル	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47
		IPA	290	290	290	290	290	290	290	290
	合計		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ウレタン パラメーター	固形分		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	NCO(全)/OH		2.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	NCO(TDI)/OH		1.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	全NCO基中のTDIのNCO基のモル%		52	100	100	100	100	100	100	100
	高分子ポリオール中のポリエステルジオールの重量%		50	50	50	10	20	80	90	50
	ジアミン(d1)/モノアミン(d2)のモル比		7.1	24.5	3.0	7.0	6.7	4.9	4.5	12.2
	水酸基価		5.0	1.3	9.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	アミン価		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	重量平均分子量		26000	50000	15000	30000	30000	30000	30000	40000

[0060]

[表3]

ポリウレタン樹脂組成物名		合成例17	合成例18	合成例19	合成例20	合成例21	合成例22	合成例23	合成例24	合成例25	合成例26
		PU17	PU18	PU19	PU20	PU21	PU22	PU23	PU24	PU25	PU26
反応	プレポリマー 反応	PPA2000	116.58	98.40	101.94	98.29	107.50	107.08	108.01	108.12	108.76
		NPG2000									
		PMPA2000									
		PPG1000	99.59	116.58	98.40	101.94	98.29	107.50	108.01	108.12	108.76
		TDI		48.72	64.25	61.24	20.15	55.94	56.42	56.48	56.81
	鎖延長	IPDI				49.65					
		MDI	74.76								
		2-エチルヘキサン酸スズ(Ⅱ)	290	290	290	290	290	290	290	0.03	0.03
		酢酸エチル	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	82.5	82.5
		IPDA	24.42	16.47	37.32	33.25	28.83	26.45	24.00	23.94	17.92
ウレタン パラメーター	鎖延長	HDA									6.10
		AEA								1.69	
		MEA	1.64	1.64	1.62	1.64	0		3.56	1.64	1.65
		DBA						3.45			
		酢酸エチル	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47	327.47
	合計	IPA	290	290	290	290	290	290	290	290	290
		合計	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
		固形分	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
		NCO(全)/OH	2.0	1.6	2.5	2.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		NCO(TDI)/OH	0.0	1.6	2.5	2.3	0.8	2.0	2.0	2.0	2.0
ウレタン パラメーター	全NCO基中のTDIのNCO基のモル%	0	100	100	100	34	100	100	100	100	100
		高分子ポリオール中のポリエステルジオール重量%	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		ジアミン(d1)/モノアミン(d2)のモル比	5.3	3.6	8.3	7.3	7.1	5.8	2.4	5.8	5.8
		水酸基価	50	50	50	50	0	0	10.9	8.1	5.1
		アミン価	40	40	40	40	1.5	4.0	8.0	4.0	8.0
	重量平均分子量		30000	30000	24000	25000	26000	30000	9000	28000	28000

[0061]

[0062] [表5]

			実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
ポリウレタン樹脂組成物名			PU10	PU11	PU12	PU13	PU14	PU15	PU16	PU25	PU26
白色印刷インキ組成物名			W10	W11	W12	W13	W14	W15	W16	W25	W26
評価	版かぶり性	希釈印刷インキ1	○△	◎	○	○	○	○△	○△	○	○
		希釈印刷インキ2	○△	○	○△	○△	○△	○△	○△	○△	○△
	耐ブロッキング性		◎	○△	○△	○	◎	◎	○	○	○
	接着性		○	◎	○	◎	◎	○	○	○	○
	耐アルコールブリード性		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	ELラミネート強度(N)	OPP／イミン	1.0	2.0	1.5	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
		PET／イミン	1.5	3.0	1.5	2.0	2.0	1.5	2.0	2.0	2.0

請求の範囲

[請求項1]

トリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネートと高分子ポリオールとを反応させてなる末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを、有機ジアミンおよびアルカノールアミンと反応させてなるポリウレタン樹脂、並びに混合溶剤を含むポリウレタン樹脂組成物であって、

下記の (A) ～ (F) であることを特徴とするポリウレタン樹脂組成物。

(A) ポリイソシアネートの全イソシアネート基と高分子ポリオールの水酸基との反応におけるモル比 $[\text{NCO (全)}] / [\text{OH}]$ が、1.8 ～ 2.3 である。

(B) トリレンジイソシアネートのイソシアネート基と高分子ポリオールの水酸基との反応におけるモル比 $[\text{NCO (TDI)}] / [\text{OH}]$ が、1.0 ～ 2.1 である。

(C) ポリウレタン樹脂の水酸基価が $1.0 \sim 10.0 \text{ mg KOH/g}$ である。

(D) 有機ジアミンのモル数 d_1 とアルカノールアミンのモル数 d_2 とのモル比 d_1 / d_2 が、3 ～ 25 である。

(E) 混合溶剤が、エステル系溶剤とアルコール系溶剤を含む。

(F) 高分子ポリオールが、ポリエステルジオールとポリエーテルジオールとからなる。

[請求項2]

高分子ポリオール中、前記ポリエステルジオールが 20 ～ 80 重量%、前記ポリエーテルジオールが 80 ～ 20 重量%であることを特徴とする請求項 1 記載のポリウレタン樹脂組成物。

[請求項3]

請求項 1 または 2 記載のポリウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする印刷インキ組成物。