

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7645194号
(P7645194)

(45)発行日 令和7年3月13日(2025.3.13)

(24)登録日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 11/105 (2014.01) C 0 9 D 11/105
B 4 1 M 1/30 (2006.01) B 4 1 M 1/30 D

請求項の数 8 (全26頁)

(21)出願番号	特願2021-565459(P2021-565459)	(73)特許権者	312016056 ハリマ化成株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
(86)(22)出願日	令和2年12月3日(2020.12.3)	(74)代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/045037	(74)代理人	100149607 弁理士 宇田 新一
(87)国際公開番号	WO2021/124908	(72)発明者	ジリ, ダリオ ベルギー王国 ハーヴェン1520・ケ テニスラーン1シー・ビー9130・カ ロ ローターインク内
(87)国際公開日	令和3年6月24日(2021.6.24)	(72)発明者	松島 広典 ベルギー王国 ハーヴェン1520・ケ テニスラーン1シー・ビー9130・カ 最終頁に続く
審査請求日	令和5年9月15日(2023.9.15)		
(31)優先権主張番号	特願2019-230662(P2019-230662)		
(32)優先日	令和1年12月20日(2019.12.20)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 水性インキ用樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤とを含有し、
前記ベース樹脂は、ロジン変性アルキド樹脂を含有し、
前記乳化剤は、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤とを含有し、
前記アニオン性乳化剤は、オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤を含有し、
前記オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンがオキシエチレンであり、1分子の前記オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、2以上50以下であり、
前記ノニオン性乳化剤は、オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤を含有し、
前記ノニオン性乳化剤のHLB値が、16.0以上20.0以下であることを特徴とする、水性インキ用樹脂組成物。

10

【請求項2】

1分子の前記オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、5以上であることを特徴とする、請求項1に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【請求項3】

1分子の前記オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、10以上18以下であることを特徴とする、請求項1に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【請求項4】

20

1分子の前記オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、30以上である

ことを特徴とする、請求項1に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【請求項5】

前記ノニオン性乳化剤が、

エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体を含有する

ことを特徴とする、請求項1に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【請求項6】

前記ロジン変性アルキド樹脂は、ロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多塩基酸と、多価アルコールとを含有する樹脂原料の反応生成物である

ことを特徴とする、請求項1に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【請求項7】

前記多塩基酸は、芳香族ジカルボン酸を含有する

ことを特徴とする、請求項6に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【請求項8】

前記樹脂原料の総量に対し、前記芳香族ジカルボン酸の含有割合が、11質量%以上23質量%以下である

ことを特徴とする、請求項7に記載の水性インキ用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インキ用樹脂組成物に関し、詳しくは、ベース樹脂を含む水性インキ用樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、包装材料などに用いられる水性インキ用樹脂組成物は、アクリル樹脂などの石油系樹脂を含んでいる。

【0003】

近年、環境破壊を抑制する観点から、石油系樹脂の原料の全部または一部を、バイオマス由来の原料に代替し、カーボンニュートラルに対応することが検討されている。

【0004】

カーボンニュートラルに対応する樹脂としては、例えば、脂肪酸と、ロジンおよび/またはその誘導体を含むポリエステル樹脂が、提案されている。また、そのようなポリエステル樹脂と、アニオン性界面活性剤および/またはノニオン性界面活性剤を含む水性分散液が、提案されている(例えば、特許文献1参照。)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】米国特許出願公開第2013/0197152号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記の水性分散液は、インキに使用すると、インキの保存安定性が十分ではない場合があり、またそのインキの塗膜の耐水性が十分ではないという不具合がある。

【0007】

本発明は、カーボンニュートラルに寄与でき、さらに、優れた保存安定性および耐水性を得られる水性インキ用樹脂組成物である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明[1]は、ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤とを含有し、前記ベース樹脂は

10

20

30

40

50

、ロジン変性アルキド樹脂を含有し、前記乳化剤は、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤とを含有し、前記アニオン性乳化剤は、オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤を含有し、前記ノニオン性乳化剤のHLB値が、16.0以上20.0以下である、水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

【0009】

本発明[2]は、1分子の前記オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、5以上であることを特徴とする、上記[1]に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

【0010】

本発明[3]は、1分子の前記オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、10以上18以下である、上記[1]または[2]に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

10

【0011】

本発明[4]は、前記ノニオン性乳化剤は、オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤を含有し、1分子の前記オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数が、30以上である、上記[1]～[3]のいずれか一項に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

【0012】

本発明[5]は、前記ノニオン性乳化剤が、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体を含有する、上記[1]～[4]のいずれか一項に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

20

【0013】

本発明[6]は、前記ロジン変性アルキド樹脂は、ロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多塩基酸と、多価アルコールとを含有する樹脂原料の反応生成物である、上記[1]～[5]のいずれか一項に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

【0014】

本発明[7]は、前記多塩基酸は、芳香族ジカルボン酸を含有する、上記[6]に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

【0015】

本発明[8]は、前記樹脂原料の総量に対し、前記芳香族ジカルボン酸の含有割合が、11質量%以上23質量%部以下である、上記[7]に記載の水性インキ用樹脂組成物を含んでいる。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明の水性インキ用樹脂組成物では、ベース樹脂が、ロジン変性アルキド樹脂を含有する。ロジン変性アルキド樹脂は、植物由来の原料を含むため、水性インキ用樹脂組成物は、カーボンニュートラルに寄与できる。

【0017】

また、本発明の水性インキ用樹脂組成物では、乳化剤が、分子中にオキシアルキレン基を含有するアニオン性乳化剤を含む。そのため、水性インキ用樹脂組成物中で、ロジン変性アルキド樹脂の粒子が、良好に形成される。

40

【0018】

また、本発明の水性インキ用樹脂組成物では、乳化剤が、所定範囲のHLB値を有するノニオン性乳化剤を含む。そのため、インキ組成物に使用する場合において、ロジン変性アルキド樹脂の粒子の安定性を向上できる。その結果、本発明の水性インキ用樹脂組成物は、保存安定性に優れており、さらに、造膜性に優れるため、塗膜の耐水性にも優れる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の水性インキ用樹脂組成物は、ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤とを含有する。

50

【 0 0 2 0 】

ベース樹脂は、必須成分として、ロジン変性アルキド樹脂を含有する。

【 0 0 2 1 】

ロジン変性アルキド樹脂は、植物由来の化合物を含む樹脂原料（後述）の反応生成物であるため、カーボンニュートラルに寄与することができ、さらに、塗膜の光沢、造膜性、耐水性および強度の向上を図ることができる。

【 0 0 2 2 】

より具体的には、ロジン変性アルキド樹脂は、ロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多塩基酸と、多価アルコールとを含有する樹脂原料の反応により得られる反応生成物である。

【 0 0 2 3 】

ロジン類は、植物由来の化合物であり、より具体的には、松由来の化合物である。ロジン類としては、特に制限されないが、公知のロジンおよび/またはその誘導体が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

ロジン（未変性ロジン）としては、例えば、ガムロジン、トールロジン、ウッドロジンなどの原料ロジン、および、それらの精製物（精製ロジン）が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

また、ロジンの原料である松の種類は、特に制限されず、例えば、メルクシ松、スラッシュ松（湿地松）、馬尾松などが挙げられる。また、ロジンの産地は、特に制限されず、例えば、中国、ベトナム、インドネシア、ブラジルなどが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

これらロジンは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【 0 0 2 7 】

ロジン誘導体としては、例えば、上記ロジンに水添した水添ロジン、上記ロジンを不均化した不均化ロジン、上記ロジンを重合させた重合ロジン、上記ロジンを不飽和カルボン酸（例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸など）で変性した不飽和カルボン酸変性ロジンなどが挙げられる。

【 0 0 2 8 】

これらロジン誘導体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【 0 0 2 9 】

これらロジン類は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【 0 0 3 0 】

ロジン類として、保存安定性、造膜性および耐水性の観点から、好ましくは、ロジン（未変性ロジン）が挙げられ、より好ましくは、トールロジンが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

樹脂原料の総量に対するロジン類の含有割合は、後述する脂肪酸および/または油脂の含有割合にもよるが、ロジン変性アルキド樹脂の軟化点を調整し、造膜性の向上、および、塗膜の耐水性、光沢および触感（耐タック性）の向上を図る観点から、例えば、30質量%以上、好ましくは、40質量%以上、より好ましくは、44質量%以上、さらに好ましくは、53質量%以上であり、また、ロジン変性アルキド樹脂の脆化を抑制し、造膜性の向上、および、塗膜の耐水性、光沢および触感（耐タック性）の向上を図る観点から、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下、より好ましくは、64質量%以下、さらに好ましくは、58質量%以下である。

【 0 0 3 2 】

脂肪酸および/または油脂は、ロジン変性アルキド樹脂の柔軟性および乳化性の向上を図るために、樹脂原料に含有される。

【 0 0 3 3 】

脂肪酸としては、例えば、炭素数12以上の脂肪酸（長鎖脂肪酸）、炭素数8～11の脂肪酸（中鎖脂肪酸）、炭素数7以下の脂肪酸（短鎖脂肪酸）などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

炭素数 12 以上の脂肪酸（長鎖脂肪酸）としては、例えば、炭素数 12 以上の飽和脂肪酸、炭素数 12 以上の不飽和脂肪酸が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

炭素数 12 以上の飽和脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸（炭素数 12）、ミリスチン酸（炭素数 14）、パルミチン酸（炭素数 16）、ステアリン酸（炭素数 18）などが挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【 0 0 3 6 】

炭素数 12 以上の不飽和脂肪酸としては、例えば、 α -リノレン酸（炭素数 18）、リノール酸（炭素数 18）、オレイン酸（炭素数 18）などが挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

10

【 0 0 3 7 】

炭素数 8 ~ 11 の脂肪酸（中鎖脂肪酸）としては、例えば、カプリル酸（炭素数 8）、カプリン酸（炭素数 10）などが挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【 0 0 3 8 】

炭素数 7 以下の脂肪酸（短鎖脂肪酸）としては、例えば、酢酸（炭素数 2）、酪酸（炭素数 4）、カプロン酸（炭素数 6）などが挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【 0 0 3 9 】

さらに、脂肪酸としては、混合脂肪酸（未精製脂肪酸）も挙げられる。

20

【 0 0 4 0 】

混合脂肪酸としては、例えば、長鎖脂肪酸を含む混合脂肪酸（未精製脂肪酸）が挙げられ、より具体的には、例えば、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、魚油脂肪酸、および、それらの水添（硬化）脂肪酸などの動物性油脂由来の混合脂肪酸、例えば、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、桐油脂肪酸、やし油脂肪酸、ひまし油脂肪酸、および、それらの水添（硬化）脂肪酸などの植物性油脂由来の混合脂肪酸などが挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

【 0 0 4 1 】

これら脂肪酸は、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

30

【 0 0 4 2 】

脂肪酸は、好ましくは、炭素数 12 以上の脂肪酸（長鎖脂肪酸）を含有する。

【 0 0 4 3 】

脂肪酸として、より好ましくは、長鎖脂肪酸を含有する混合脂肪酸が挙げられ、さらに好ましくは、植物性油脂由来の混合脂肪酸が挙げられ、さらに好ましくは、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸が挙げられ、とりわけ好ましくは、大豆油脂肪酸が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

油脂は、3 分子の脂肪酸と 1 分子のグリセリンとのエステル化物である。

【 0 0 4 5 】

油脂において、グリセリンとエステル化する脂肪酸としては、例えば、上記の炭素数 12 以上の脂肪酸（長鎖脂肪酸）、上記の炭素数 8 ~ 11 の脂肪酸（中鎖脂肪酸）、上記の炭素数 7 以下の脂肪酸（短鎖脂肪酸）などが挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

40

【 0 0 4 6 】

グリセリンとエステル化する脂肪酸は、好ましくは、上記の炭素数 12 以上の脂肪酸（長鎖脂肪酸）を含有し、必要に応じて、上記の炭素数 8 ~ 11 の脂肪酸（中鎖脂肪酸）、上記の炭素数 7 以下の脂肪酸（短鎖脂肪酸）を適宜の割合で含有する。

【 0 0 4 7 】

油脂として、より具体的には、例えば、牛脂、豚脂、魚油などの動物性油脂、例えば、大豆油、アマニ油、桐油、やし油、ひまし油、パーム油、菜種油などの植物性油脂などが

50

挙げられ、さらには、それら油脂の使用後に回収および再生された再生油が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0048】

油脂として、好ましくは、植物性油脂が挙げられ、より好ましくは、大豆油が挙げられる。

【0049】

樹脂原料の総量に対する脂肪酸および/または油脂（併用される場合、それらの総量）の含有割合は、柔軟性および乳化性の観点から、例えば、1質量%以上、好ましくは、3質量%以上、より好ましくは、5質量%以上、さらに好ましくは、7質量%以上であり、例えば、40質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、20質量%以下、さらに好ましくは、15質量%以下である。

10

【0050】

多塩基酸としては、例えば、2価カルボン酸、3価カルボン酸、4価以上のカルボン酸などが挙げられる。

【0051】

2価カルボン酸としては、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0052】

芳香族ジカルボン酸としては、特に制限されないが、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、ジフェニルメタン-4,4'-ジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、および、これらの酸無水物などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

20

【0053】

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸などの鎖状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0054】

脂環族ジカルボン酸としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0055】

これら2価カルボン酸は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0056】

3価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ナフタレントリカルボン酸などの芳香族トリカルボン酸などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0057】

4価以上のカルボン酸としては、例えば、ピロメリット酸などの芳香族テトラカルボン酸、例えば、シクロヘキサントテトラカルボン酸、メチルシクロヘキサントテトラカルボン酸などの脂環族テトラカルボン酸などの4~8価カルボン酸などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

40

【0058】

これら多塩基酸は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0059】

多塩基酸として、反応速度を制御する観点から、好ましくは、2価カルボン酸、より好ましくは、芳香族ジカルボン酸、さらに好ましくは、テレフタル酸が挙げられる。

【0060】

芳香族ジカルボン酸の含有割合は、多塩基酸の総量に対して、例えば、50質量%以上、好ましくは、70質量%以上、より好ましくは、80質量%以上、さらに好ましくは、

50

90質量%以上、とりわけ好ましくは、100質量%である。

【0061】

すなわち、多塩基酸は、好ましくは、芳香族ジカルボン酸からなる。

【0062】

樹脂原料の総量に対する多塩基酸（好ましくは、芳香族ジカルボン酸）の含有割合は、ロジン変性アルキド樹脂の安定性、および、顔料に対する相溶性、さらには、塗膜の耐水性の観点から、例えば、5質量%以上、好ましくは、8質量%以上、より好ましくは、11質量%以上、さらに好ましくは、16質量%以上であり、また、反応速度を制御する観点から、例えば、40質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、23質量%以下、さらに好ましくは、20質量%以下である。

10

【0063】

多価アルコールとしては、例えば、2価アルコール、3価アルコール、4価以上のアルコールなどが挙げられる。

【0064】

2価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどの炭素数2~10の直鎖アルキルジオール、例えば、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオールなどの炭素数3~10の分岐鎖アルキルジオール、例えば、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などのエーテルジオール、例えば、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、イソソルビド、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,4-シクロヘキサジオール、トリシクロデカンジメチロール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS、水添カテコール、水添レゾルシン、水添ハイドロキノン、ジシクロペンタジエンジアリルアルコールコポリマーなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

20

【0065】

3価アルコールとしては、例えば、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、トリメチロールヘキサン、トリメチロールオクタンなどのトリメチロールアルカンなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0066】

4価以上のアルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ソルビタン、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、イノシトール、トリペンタエリスリトールなどの4~8価アルコールなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0067】

多価アルコールとして、塗膜の耐水性の観点から、好ましくは、3価アルコール、4価以上のアルコールが挙げられ、より好ましくは、3価アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールが挙げられ、とりわけ好ましくは、グリセリンが挙げられる。

40

【0068】

樹脂原料の総量に対する、多価アルコールの含有割合は、例えば、5質量%以上、好ましくは、8質量%以上、より好ましくは、12質量%以上、さらに好ましくは、13質量%以上であり、例えば、30質量%以下、好ましくは、25質量%以下、より好ましくは、20質量%以下、さらに好ましくは、17質量%以下である。

【0069】

また、樹脂原料中のカルボキシ基（ロジン類中のカルボキシ基と、脂肪酸および/または油脂中のカルボキシ基と、多塩基酸中のカルボキシ基との総量）に対する、樹脂原料中の水酸基（多価アルコール中の水酸基、および、油脂中のグリセリン由来の水酸基の総量）の当量比（水酸基/カルボキシ基）は、ロジン変性アルキド樹脂の酸価を調整する観点

50

から、例えば、1.00以上、好ましくは、1.10以上、より好ましくは、1.14以上であり、塗膜の耐水性の観点から、例えば、1.50以下、好ましくは、1.40以下、より好ましくは、1.36以下であり、とりわけ好ましくは、1.14である。

【0070】

そして、ロジン変性アルキド樹脂は、上記の樹脂原料を公知の方法で反応させることにより、反応生成物として得ることができる。

【0071】

反応方法は、特に制限されず、樹脂原料を一括反応または多段反応させることができる。好ましくは、上記の樹脂原料を、多段反応させる。

【0072】

より具体的には、この方法では、まず、樹脂原料中の多塩基酸を除く成分、すなわち、ロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多価アルコールとを、上記の割合で反応器に仕込み、窒素ガスなどの不活性ガスを流入させた状態で、加熱する。これにより、ロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多価アルコールとを縮重合反応（一次反応）させ、中間生成物（一次生成物）を生成させる。

【0073】

縮重合反応における反応条件は、特に制限されないが、反応温度が、例えば、150以上、好ましくは、170以上であり、例えば、300以下、好ましくは、280以下である。また、反応時間は、例えば、1時間以上、好ましくは、5時間以上であり、例えば、48時間以下、好ましくは、24時間以下である。

【0074】

また、この反応では、必要に応じて、縮重合反応（一次反応）により生じる縮合水を、公知の方法で留去する。

【0075】

また、上記の反応では、必要に応じて、反応触媒を、適宜の割合で添加することができる。反応触媒としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、スルホン酸類、テトラブチルジルコネート、モノブチル錫オキシド、ジルコニウムナフテート、テトラブチルチタネートなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0076】

なお、上記の反応は、得られる中間生成物（一次生成物）の酸価が所定値に到達するまで継続する。

【0077】

すなわち、中間生成物（一次生成物）の酸価は、ロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多価アルコールとの比率により決定される。

【0078】

そのため、これらロジン類と、脂肪酸および/または油脂と、多価アルコールとの比率から、中間生成物（一次生成物）の酸価を求め、その酸価に到達したときに、上記の反応の終了を判断する。

【0079】

中間生成物（一次生成物）の酸価は、例えば、1 mg KOH / g 以上、好ましくは、5 mg KOH / g 以上であり、例えば、30 mg KOH / g 以下、好ましくは、25 mg KOH / g 以下、より好ましくは、20 mg KOH / g 以下である。

【0080】

なお、酸価は、JIS K 5601 - 2 - 1 (1999年) に準拠して測定される（以下同様）。

【0081】

次いで、この方法では、上記で得られる中間生成物（一次生成物）に対して、多塩基酸を上記の割合で添加し、エステル化反応（二次反応）させる。これにより、樹脂原料の反応生成物（二次生成物）として、ロジン変性アルキド樹脂を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0082】

エステル化反応における反応条件は、特に制限されないが、反応温度が、例えば、150以上、好ましくは、170以上であり、例えば、300以下、好ましくは、280以下である。また、反応時間は、例えば、1時間以上、好ましくは、5時間以上であり、例えば、48時間以下、好ましくは、24時間以下である。

【0083】

また、この反応では、必要に応じて、エステル化反応により生じる水を、公知の方法で除去する。

【0084】

また、上記の反応では、必要に応じて、上記した反応触媒を、適宜の割合で添加することができる。

10

【0085】

そして、この方法では、得られるロジン変性アルキド樹脂（二次生成物）の酸価が所定値に到達したときに、上記の反応を停止させる。

【0086】

すなわち、ロジン変性アルキド樹脂（二次生成物）の酸価は、樹脂原料の各成分の比率により決定される。そのため、樹脂原料の各成分の比率から、反応終了時のロジン変性アルキド樹脂（二次生成物）の酸価を求め、その酸価に到達したときに、反応器を冷却して、反応を停止させる。

【0087】

ロジン変性アルキド樹脂の酸価は、例えば、1 mg KOH / g 以上、好ましくは、5 mg KOH / g 以上であり、例えば、30 mg KOH / g 以下、好ましくは、20 mg KOH / g 以下、より好ましくは、15 mg KOH / g 以下である。

20

【0088】

なお、ロジン変性アルキド樹脂を得る方法は、上記に限定されず、公知の方法により、樹脂原料の各成分を、酸価が上記範囲に至るまで、適宜の順序で多段反応させるか、または、一括反応させて、ロジン変性アルキド樹脂を得ることもできる。

【0089】

また、必要に応じて、公知の溶剤の存在下で樹脂原料を反応させ、ロジン変性アルキド樹脂を、溶液または分散液として調製することができる。

30

【0090】

ロジン変性アルキド樹脂の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は、例えば、1,000以上、好ましくは、3,000以上、より好ましくは、5,000以上であり、例えば、100,000以下、好ましくは、50,000以下、より好ましくは、10,000以下である。

【0091】

また、ロジン変性アルキド樹脂の軟化点（測定方法：メトラ法）は、造膜性の向上、および、塗膜の耐水性、光沢および触感（耐タック性）の向上を図る観点から、例えば、70以上、好ましくは、75以上、より好ましくは、80以上であり、例えば、120以下、好ましくは、105以下、より好ましくは、90以下である。

40

【0092】

また、ベース樹脂は、所望の物性を得るため、任意成分として、その他のインキ用樹脂（上記のロジン変性アルキド樹脂を除くインキ用樹脂）を含有することができる。

【0093】

その他のインキ用樹脂としては、公知のベース樹脂が挙げられ、例えば、アクリル樹脂、スチレン変性アクリル樹脂、シリコーンアクリル樹脂、変性シリコーンアクリル樹脂、ロジンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、セルロース樹脂などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

50

【0094】

その他のインキ用樹脂の含有割合は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲で、適宜設定される。

【0095】

水性分散媒は、例えば、水、水と混合可能な親水性溶剤などが挙げられる。

【0096】

親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、例えば、アセトンなどのケトン、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル、例えば、セロソルブ、カルピトールなどのエーテルアルコール、例えば、セロソルブアセテート、カルピトールアセテートなどのエーテルアルコールアセテート、例えば、アセトニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

10

【0097】

水性分散媒として、好ましくは、水が挙げられる。

【0098】

乳化剤は、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤とを含有する。乳化剤がアニオン性乳化剤を含有することによって、水性分散媒中にベース樹脂の粒子を良好に形成することができる。また、乳化剤がノニオン性乳化剤を含有することによって、ベース樹脂の粒子の安定性の向上を図ることができる。

【0099】

アニオン性乳化剤は、必須成分として、オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤を含有する。

20

【0100】

オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤は、分子中にオキシアルキレン基を含有するアニオン性乳化剤である。

【0101】

オキシアルキレンとしては、例えば、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシトリメチレン、オキシブチレンなどが挙げられる。

【0102】

これらオキシアルキレンは、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0103】

また、2種類以上のオキシアルキレンが併用される場合、それらオキシアルキレンは、ブロック共重合されていてもよく、また、ランダム共重合されていてもよい。

【0104】

オキシアルキレンとして、好ましくは、オキシエチレン、オキシプロピレンが挙げられ、より好ましくは、オキシエチレンが挙げられる。

【0105】

オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤として、より具体的には、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシアルキレンアリールエーテル硫酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル硫酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテルリン酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩類などが挙げられる。

40

【0106】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩類としては、例えば、ポリオキシエチレンオクチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0107】

ポリオキシアルキレンアリールエーテル硫酸塩類としては、例えば、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

50

【0108】

ポリオキシアルキレンアルキルアリアルエーテル硫酸塩類としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0109】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩類としては、例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンステアシルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテルリン酸塩などが挙げられる。

【0110】

ポリオキシアルキレンアリアルエーテルリン酸塩類としては、例えば、ポリオキシエチレンフェニルエーテルリン酸塩などが挙げられる。

【0111】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテルカルボン酸塩類としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0112】

これらオキシアルキレン含有アニオン性乳化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0113】

オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤として、好ましくは、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸塩類が挙げられる。

【0114】

1分子のオキシアルキレン含有アニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数は、粒子の安定化の観点から、例えば、2以上、好ましくは、4以上、より好ましくは、8以上、さらに好ましくは10以上、とりわけ好ましくは、15以上であり、耐水性の観点から、例えば、80以下、好ましくは、60以下、より好ましくは、30以下、さらに好ましくは、18以下である。

【0115】

また、アニオン性乳化剤は、任意成分として、分子中にオキシアルキレンを含有しないアニオン性乳化剤（以下、オキシアルキレン不含有アニオン性乳化剤）を、含有できる。

【0116】

オキシアルキレン不含有アニオン性乳化剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキルアリアルスルホン酸塩類などが挙げられる。これらオキシアルキレン不含有アニオン性乳化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0117】

オキシアルキレン不含有アニオン性乳化剤の含有割合は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、適宜設定される。

【0118】

好ましくは、アニオン性乳化剤は、オキシアルキレン不含有アニオン性乳化剤を含有せず、オキシアルキレン含有アニオン性乳化剤からなる。

【0119】

ノニオン性乳化剤は、HLB値が後述の範囲に調整されるように、選択される。

【0120】

ノニオン性乳化剤としては、例えば、オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤が挙げられる。

【0121】

オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤は、分子中にオキシアルキレンを含有するノニオン性乳化剤である。

【0122】

10

20

30

40

50

オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤において、オキシアルキレンとしては、例えば、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシトリメチレン、オキシブチレンなどが挙げられる。

【0123】

これらオキシアルキレンは、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0124】

また、2種類以上のオキシアルキレンが併用される場合、それらオキシアルキレンは、ブロック共重合されていてもよく、また、ランダム共重合されていてもよい。

【0125】

オキシアルキレンは、好ましくは、オキシエチレン、オキシプロピレンが挙げられる。

10

【0126】

オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤として、より具体的には、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンアリールエーテル類、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル類およびそのエーテル付加生成物などが挙げられる。

【0127】

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセト(ceto)オレイルエーテルなどが挙げられる。

【0128】

ポリオキシアルキレンアリールエーテル類としては、例えば、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテルなどが挙げられる。

20

【0129】

ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル類としては、例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0130】

ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル類としては、例えば、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノオレート、ポリオキシエチレンセト(ceto)モノオレートなどが挙げられる。

【0131】

また、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル類のエーテル付加生成物としては、例えば、上記ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル類と、上記多価アルコールとの反応生成物などが挙げられる。

30

【0132】

オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤としては、さらに、例えば、多価アルコールや油脂などにポリオキシアルキレンを付加したエーテル付加生成物なども含まれる。

【0133】

さらに、オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤としては、エチレンオキサイドと他のアルキレンオキサイドとの共重合体(以下、EOAO共重合体)が挙げられる。

【0134】

他のアルキレンオキサイドとしては、例えば、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。他のアルキレンオキサイドとして、好ましくは、プロピレンオキサイドが挙げられる。

40

【0135】

EOAO共重合体として、より具体的には、例えば、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体(以下、EOP共重合体)、エチレンオキサイドとブチレンオキサイドとの共重合体(以下、EOBO共重合体)、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドおよびブチレンオキサイドとの共重合体(以下、EOPOBO共重合体)などが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

50

【0136】

また、EOAO共重合体において、各重合単位は、ブロック共重合されていてもよく、また、ランダム共重合されていてもよい。

【0137】

EOAO共重合体として、好ましくは、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体（EOP共重合体）が挙げられ、より好ましくは、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体（EOPブロック共重合体）が挙げられる。

【0138】

また、ブロック共重合体において、エチレンオキシドの重合ブロックは、単数であってもよく、複数であってもよい。また、他のアルキレンオキシドの重合ブロックも、単数であってもよく、複数であってもよい。

10

【0139】

より具体的には、例えば、EOPブロック共重合体は、繰り返し単位数 x のエチレンオキシドの重合ブロック（ポリオキシエチレンユニット： $(EO)_x$ ）と、繰り返し単位数 y のプロピレンオキシドの重合ブロック（ポリオキシプロピレンユニット： $(PO)_y$ ）とを、それぞれ1つ有するEOPブロック共重合体（ $H - (EO)_x - (PO)_y - OH$ ）であってもよい。

【0140】

また、EOPブロック共重合体は、例えば、繰り返し単位数 x のエチレンオキシドの重合ブロック（第1ポリオキシエチレンユニット： $(EO)_x$ ）、および、繰り返し単位数 z のエチレンオキシドの重合ブロック（第2ポリオキシエチレンユニット： $(EO)_z$ ）と、それらエチレンオキシドの重合ブロックの間に含有される、繰り返し単位数 y のプロピレンオキシドの重合ブロック（ポリオキシプロピレンユニット： $(PO)_y$ ）とを有するEOPブロック共重合体（ $H - (EO)_x - (PO)_y - (EO)_z - OH$ ）であってもよい。

20

【0141】

EOAOブロック共重合体において、エチレンオキシドの繰り返し単位数および重量平均分子量と、他のアルキレンオキシドの繰り返し単位数および重量平均分子量とは、それぞれ、HLB値が後述する範囲となるように、適宜設定される。

【0142】

これらオキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0143】

オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤として、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、エチレンオキシドと他のアルキレンオキシドとの共重合体が挙げられ、より好ましくは、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体が挙げられ、さらに好ましくは、これらの併用が挙げられる。

【0144】

オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤において、オキシアルキレンの繰り返し単位数（総量）は、HLB値が後述する範囲となるように、適宜設定される。

40

【0145】

より具体的には、1分子のオキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤に含まれるオキシアルキレンの単位数は、粒子の安定化の観点から、例えば、20以上、好ましくは、30以上、より好ましくは、50以上、さらに好ましくは、80以上であり、耐水性の観点から、例えば、500以下、好ましくは、400以下、さらに好ましくは、300以下、特に好ましくは150以下である。

【0146】

また、ノニオン性乳化剤としては、例えば、分子中にオキシアルキレンを含有しないノニオン性乳化剤（以下、オキシアルキレン不含有ノニオン性乳化剤）も挙げられる。

50

【0147】

オキシアルキレン不含有ノニオン性乳化剤としては、特に制限されないが、例えば、高級脂肪酸とポリグリセリンとのエステル化反応生成物、高級脂肪酸とスクロースとのエステル化反応生成物、高級脂肪酸と多糖類とのエステル化反応生成物などが挙げられる。

【0148】

これらオキシアルキレン不含有ノニオン性乳化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0149】

これらノニオン性乳化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

【0150】

ノニオン性乳化剤は、好ましくは、オキシアルキレン不含有ノニオン性乳化剤を含有せず、オキシアルキレン含有ノニオン性乳化剤からなる。

【0151】

ノニオン性乳化剤のHLB値は、貯蔵安定性の観点から、16.0以上、好ましくは、16.5以上、より好ましくは、17.0以上、さらに好ましくは、17.5以上、とりわけ好ましくは、18.0以上であり、また、耐水性の観点から、20.0以下、好ましくは、19.5以下、より好ましくは、19.0以下である。

【0152】

なお、ノニオン性乳化剤のHLB値は、グリフィン法により算出される。

【0153】

また、2種類以上のノニオン性乳化剤が併用される場合、HLB値は、ノニオン性乳化剤の総量（混合物）のHLB値である。

【0154】

乳化剤において、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤との質量割合は、特に制限されないが、例えば、アニオン性乳化剤とノニオン性乳化剤との総量に対して、アニオン性乳化剤が、例えば、10質量%以上、好ましくは、30質量%以上、より好ましくは、50質量%以上、さらに好ましくは、55質量%以上であり、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下、より好ましくは、70質量%以下である。また、ノニオン性乳化剤が、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、30質量%以上であり、例えば、90質量%以下、好ましくは、70質量%以下、より好ましくは、50質量%以下、さらに好ましくは、45質量%以下である。

【0155】

そして、本発明の水性インキ用樹脂組成物は、ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤と（さらに、必要により中和剤および添加剤）を、公知の方法で混合することにより得られる。

【0156】

ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤との総量に対して、ベース樹脂の含有割合は、例えば、30質量%以上、好ましくは、40質量%以上であり、例えば、70質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

【0157】

また、ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤との総量に対して、水性分散媒の含有割合は、例えば、30質量%以上、好ましくは、40質量%以上であり、例えば、70質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

【0158】

また、ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤との総量に対して、アニオン性乳化剤が、例えば、1質量%以上、好ましくは、3質量%以上であり、例えば、10質量%以下、好ましくは、5質量%以下である。

【0159】

また、ベース樹脂と、水性分散媒と、乳化剤との総量に対して、ノニオン性乳化剤が、例えば、1質量%以上、好ましくは、2質量%以上であり、例えば、10質量%以下、好

10

20

30

40

50

ましくは、7質量%以下である。

【0160】

また、固形分基準では、ベース樹脂100質量部に対して、アニオン性乳化剤が、例えば、2質量部以上、好ましくは、6質量部以上であり、例えば、20質量部以下、好ましくは、10質量部以下である。

【0161】

また、ベース樹脂100質量部に対して、ノニオン性乳化剤が、例えば、2質量部以上、好ましくは、4質量部以上であり、例えば、20質量部以下、好ましくは、14質量部以下である。

【0162】

なお、ベース樹脂、水性分散媒および乳化剤の混合は、水性分散媒中にベース樹脂の粒子を形成および分散できれば、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

【0163】

例えば、まず、ベース樹脂を加熱溶解させ、次いで、溶解樹脂に乳化剤を添加し、攪拌する。その後、溶解樹脂および乳化物の混合物に、水性分散媒を添加する。これにより、水性分散媒中に、ベース樹脂の粒子を分散させることができる。

【0164】

また、上記の方法では、例えば、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤を同時に添加してもよい。また、例えば、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤の一部（好ましくは、アニオン性乳化剤）を添加し、水性分散媒を混合した後、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤の残部（好ましくは、ノニオン性乳化剤）を添加してもよい。

【0165】

また、上記の方法では、必要に応じて、アンモニアなどの中和剤を適宜添加し、アニオン性乳化剤のアニオン基を中和することもできる。

【0166】

水性インキ用樹脂組成物のpHは、例えば、5.0以上、好ましくは、6.0以上であり、例えば、9.0以下、好ましくは、8.0以下である。

【0167】

また、上記の方法では、必要に応じて、予め加熱した水性分散媒を使用することにより、混合効率の向上を図ることもできる。

【0168】

さらに、水性インキ用樹脂組成物は、必要により、添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、顔料分散剤、乾燥剤、垂れ防止剤、防錆剤、可塑剤、塗膜表面調整剤（ワックス）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などの公知の添加剤が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。添加剤の添加割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0169】

また、水性インキ用樹脂組成物においては、必要に応じて、上記の水性分散媒を添加または除去することによって、固形分濃度が調整され、粘度が調整される。

【0170】

水性インキ用樹脂組成物の固形分濃度は、例えば、20質量%以上、好ましくは、30質量%以上であり、例えば、80質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

【0171】

また、水性インキ用樹脂組成物の25における粘度は、例えば、10mPa・s以上、好ましくは、50mPa・s以上であり、例えば、2000mPa・s以下、好ましくは、1000mPa・s以下である。

【0172】

なお、粘度は、後述する実施例に準拠して測定される（以下同様。）。

【0173】

また、水性インキ用樹脂組成物において、ロジン変性アルキド樹脂の平均粒子径（測定

10

20

30

40

50

方法：レーザー回析法）は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0174】

そして、このような水性インキ用樹脂組成物では、ベース樹脂が、ロジン変性アルキド樹脂を含有する。このような樹脂は、植物由来の原料を含むため、カーボンニュートラルに寄与できる。

【0175】

また、上記の水性インキ用樹脂組成物では、ベース樹脂が、ロジン変性アルキド樹脂を含有する。ロジン変性アルキド樹脂は、植物由来の原料を含むため、水性インキ用樹脂組成物は、カーボンニュートラルに寄与できる。

10

【0176】

また、上記の水性インキ用樹脂組成物では、乳化剤が、分子中にオキシアルキレンを含有するアニオン性乳化剤を含む。そのため、水性インキ用樹脂組成物中で、ロジン変性アルキド樹脂の粒子が、良好に形成される。

【0177】

また、上記の水性インキ用樹脂組成物では、乳化剤が、所定範囲のHLB値を有するノニオン性乳化剤を含む。そのため、インキ組成物（後述）に使用する場合において、ロジン変性アルキド樹脂の粒子の安定性を向上できる。その結果、本発明の水性インキ用樹脂組成物は、保存安定性に優れており、さらに、造膜性に優れるため、塗膜の耐水性にも優れる。

20

【0178】

塗膜を形成する方法としては、特に制限されないが、まず、インキ組成物を調製する。

【0179】

インキ組成物としては、上記の水性インキ用樹脂組成物を含有していれば、特に制限されず、例えば、上記の水性インキ用樹脂組成物を、そのままインキ組成物（例えば、オーバープリントワニス）として用いることができる。

【0180】

また、インキ組成物は、必要に応じて、上記の水性インキ用樹脂組成物に加えて、顔料を含有することができる。

【0181】

顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化鉄、硫酸バリウム、シリカ、クレー、タルク、キナクリドン系顔料、アゾ系顔料、ニトロソ系顔料、フタロシアニン系顔料などの公知の顔料が挙げられる。これら顔料は、単独使用または2種類以上併用することができる。

30

【0182】

顔料の含有割合（固形分）は、水性インキ用樹脂組成物中のベース樹脂（固形分）100質量部に対して、例えば、20質量部以上、好ましくは、40質量部以上であり、例えば、150質量部以下、好ましくは、120質量部以下である。

【0183】

また、インキ組成物は、好ましくは、上記の水性インキ用樹脂組成物に加えて、その他のインキ用樹脂（上記のロジン変性アルキド樹脂を除くインキ用樹脂）を含有する。

40

【0184】

その他のインキ用樹脂としては、上記した公知のベース樹脂などが挙げられる。

【0185】

その他のインキ用樹脂の含有割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

【0186】

その他のインキ用樹脂として、好ましくは、高酸価水溶性樹脂が挙げられる。そのような樹脂として、より具体的には、スチレン変性アクリル樹脂が挙げられる。

【0187】

50

インキ組成物に、その他のインキ用樹脂として高酸価水溶性樹脂が配合されると、塗膜の光沢の向上を図ることができる。一方、通常、高酸価水溶性樹脂が配合されると、ロジン変性アルキド樹脂の粒子の安定性が低下し、インキ組成物の保存安定性が低下する。しかし、インキ組成物に、上記の水性インキ用樹脂組成物が含まれていれば、ロジン変性アルキド樹脂の粒子を向上でき、高酸価水溶性樹脂が配合される場合にも、優れた保存安定性を得ることができる。

【0188】

さらに、インキ組成物は、必要により、添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、顔料分散剤、乾燥剤、垂れ防止剤、防錆剤、可塑剤、塗膜表面調整剤（ワックス）、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などの公知の添加剤が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。添加剤の添加割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

10

【0189】

また、インキ組成物においては、必要に応じて、上記の水性分散媒を添加または除去することによって、固形分濃度が調整され、粘度が調整される。

【0190】

インキ組成物の固形分濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上であり、例えば、80質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

【0191】

また、インキ組成物の25における粘度は、例えば、10 mPa・s以上、好ましくは、50 mPa・s以上であり、例えば、2000 mPa・s以下、好ましくは、1000 mPa・s以下である。

20

【0192】

そして、塗膜を製造する方法は、特に制限されず、被塗物に対してインキ組成物を公知の方法で塗布し、乾燥させる。

【0193】

塗布方法としては、特に制限されず、例えば、ロールコーター、バーコーター、ドクターブレード、メイヤーバー、エアナイフなど、塗布の際に、一般的に使用される機器を用いた塗布や、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、はけ塗り、スプレー塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工といった公知の塗布方法が採用される。

30

【0194】

乾燥条件としては、乾燥温度が、例えば、10以上、好ましくは、20以上であり、例えば、90以下、好ましくは、80以下である。また、乾燥時間が、例えば、12時間以上、好ましくは、24時間以上である。

【0195】

これにより、インキ組成物を硬化させることができる。その結果、インキ組成物の硬化物として、塗膜が得られる。

【0196】

このような塗膜は、上記の水性インキ用樹脂組成物を含むインキ組成物を硬化して得られるため、耐水性に優れる。

40

【0197】

そのため、塗膜は、例えば、水系フレキソインキ、水系グラビアインキなどとして、食品包装材料の塗装などにおいて、好適に用いられる。

【実施例】**【0198】**

次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上

50

限值（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

【0199】

製造例1（ベース樹脂1）

熔融させたトールロジン55部に、グリセリン14部および大豆油12部を添加し、240～260 まで昇温して、縮重合（脱水反応）させた。

【0200】

次いで、酸価が10 mg KOH / g 以下に到達したときに、150 以下まで冷却し、その後、テレフタル酸19部を添加して、260～275 まで昇温して、エステル化反応させた。

10

【0201】

これにより、酸価18 mg KOH / g、軟化点（メトラー法）90 のベース樹脂1を得た。なお、ベース樹脂1の樹脂原料（固形分）に対して、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸）の割合は、19質量%であった。

【0202】

なお、上記の反応において、トールロジン、テレフタル酸、および、大豆油中の脂肪酸に由来するカルボキシ基（総量）に対する、グリセリン（大豆油由来のグリセリンを含む。）中の水酸基の当量比（水酸基 / カルボキシ基）は、1.14であった。

【0203】

製造例2（ベース樹脂2）

熔融させたトールロジン65部に、グリセリン14部および大豆油5部を添加し、240～260 まで昇温して、縮重合（脱水反応）させた。

20

【0204】

次いで、酸価が10 mg KOH / g 以下に到達したときに、150 以下まで冷却し、その後、テレフタル酸10部、および、アジピン酸6部を添加して、260～275 まで昇温して、エステル化反応させた。

【0205】

これにより、酸価12 mg KOH / g、軟化点（メトラー法）89 のベース樹脂2を得た。なお、ベース樹脂2の樹脂原料（固形分）に対して、芳香族ジカルボン酸（テレフタル酸）の割合は、10質量%であった。

30

【0206】

なお、上記の反応において、トールロジン、テレフタル酸、アジピン酸、および、大豆油中の脂肪酸に由来するカルボキシ基（総量）に対する、グリセリン（大豆油由来のグリセリンを含む。）中の水酸基の当量比（水酸基 / カルボキシ基）は、1.14であった。

【0207】

実施例1～13および比較例1～6

表1～表4の処方に従って、水性インキ用樹脂組成物を得た。

【0208】

より具体的には、例えば、実施例1では、まず、ベース樹脂1000部を耐圧反応容器に入れ、150～170 で熔融させた。

40

【0209】

次いで、熔融したベース樹脂を冷却し、135～150 にて、30部（固形分換算）のアニオン性乳化剤と、20部（固形分換算）のノニオン性乳化剤と、2部のアンモニア水（25%）とを添加した。そして、徐々に攪拌速度を上げながら、100 前後まで冷却した。

【0210】

次いで、水性分散媒としての熱した水（熱湯）を徐々に添加し、固形分を65～85質量%程度に調整した。

【0211】

次いで、さらに熱湯を追加しながら攪拌速度を上げて、粘度が200～400 mPa・

50

s になるように、固形分濃度を 48 ~ 55 質量%に調整した。

【0212】

その後、攪拌を 5 ~ 10 分程度継続し、室温まで冷却した。

【0213】

これにより、水性インキ用樹脂組成物を得た。

【0214】

なお、アニオン性乳化剤およびノニオン性乳化剤として、下記の乳化剤をそれぞれ使用した。

【0215】

<アニオン性乳化剤>

A - 1 : ポリオキシエチレン (EO15) イソトリデシル (C13) エーテル硫酸ナトリウム塩、EO単位数15、固形分濃度100%

A - 2 : ポリオキシエチレン (EO9) イソトリデシル (C13) エーテルリン酸塩、EO単位数9、固形分濃度100%

A - 3 : ポリオキシエチレン (EO7) オレイル (C18) エーテルリン酸塩、EO単位数7、固形分濃度100%

A - 4 : イソトリデシル (C13) アルコールエーテルリン酸塩、EO単位数0、固形分濃度100%

A - 5 : ドデシルベンゼンスルホン酸、EO単位数0、固形分濃度100%

A - 6 : ポリオキシエチレン (EO20) イソトリデシル (C13) エーテルリン酸塩、EO単位数20、固形分濃度100%

A - 7 : イソトリデシル (C13) アルコールエーテル硫酸塩、EO単位数2、固形分濃度100%

A - 8 : イソトリデシル (C13) アルコールエーテル硫酸塩、EO単位数4、固形分濃度100%

A - 9 : イソトリデシル (C13) アルコールエーテル硫酸塩、EO単位数50、固形分濃度100%

【0216】

<ノニオン性乳化剤>

N - 1 : ポリオキシエチレン (EO80) オレイル (C18) アルコール、EO単位数80、固形分濃度100%、HLB値18.5

N - 2 : エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体 (EOPO共重合体)、EO単位数300、PO重合ブロックの重量平均分子量3250、固形分濃度100%、HLB値16

N - 3 : ポリオキシエチレン (EO35) オレイル (C18) アルコール、EO単位数35、固形分濃度100%、HLB値17.2

N - 4 : ポリオキシエチレン (EO100) オレイル (C18) アルコール、EO単位数100、固形分濃度100%、HLB値19

N - 5 : ポリオキシエチレン (EO60) セトオレイル (C17) アルコール、EO単位数60、固形分濃度100%、HLB値18.1

N - 6 : ポリオキシエチレン (EO15) オレイル (C18) アルコール、EO単位数15、固形分濃度100%、HLB値15

【0217】

<評価>

(1) インキ組成物の調製

スチレン変性アクリル樹脂 (商品名ジョンクリル (JONCRYL) 61、BASF社製、35%アンモニア水溶液) 15部と、塗膜表面調整剤としてのワックス (商品名フレキシニック (Flexonix) W 378E、ローター (Lawter) 社製) 6部とを、200rpmで混合した。

【0218】

10

20

30

40

50

次いで、得られる混合物に、100～800rpmにて、水性インキ用樹脂組成物39部を添加し、さらに、顔料水分散体（フタロシアニンブルーPB-15：3、固形分40%）35部を添加した。

【0219】

その後、攪拌速度1000rpmにて、水5部を添加した。

【0220】

これにより、インキ組成物100部を得た。

【0221】

なお、インキ組成物の固形分は、約40質量%であった。

【0222】

(2) 貯蔵安定性

インキ組成物を密閉した容器で室温保管し、インキ組成物の製造直後の初期粘度と、2週間後の貯蔵後粘度とを測定し、粘度変化率（貯蔵後粘度/初期粘度）を算出した。

【0223】

なお、粘度は、以下の条件で測定した。

【0224】

装置：ブルックフィールド回転粘度計（ブルックフィールド製）

温度：25

ローター：スピンドル2

回転数：100rpm

そして、粘度変化率により、下記の基準で貯蔵安定性を評価した。

【0225】

A+：粘度変化率が10%未満。

A：粘度変化率が10%以上15%未満

A-：粘度変化率が15%以上20%未満。

B：粘度変化率が20%以上25%未満。

B-：粘度変化率が25%以上30%未満。

C：粘度変化率が30%以上。

D：試験不可（水分散不可）

【0226】

(3) 耐水性

バーコーター（6マイクロン）を用いて、インキ組成物を塗工紙（100g/m²）に塗布し、50で30秒間乾燥させた。

【0227】

その後、塗面の耐水性を試験（ISO535-1991に基づくCOBBテスト）した。

【0228】

より具体的には、100gの水を、100cm²の紙表面に、シリンダーを用いて滴下し、10分後に水を拭き取った。

【0229】

そして、拭き取った後の紙の重量と、試験前の紙の重量との差を測定した。

【0230】

このとき、重量の差が少ないほど、耐水性に優れた塗膜であると評価した。

【0231】

評価の基準を下記する。

【0232】

A：重量差が100g/m²未満。

B：重量差が100g/m²以上120g/m²未満。

C：重量差が120g/m²以上。

D：試験不可（水分散不可）

【0233】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	
配合処方 (質量部)	ベース樹脂	種類	1	1	1	1	1
		量	1000	1000	1000	1000	1000
	アニオン性 乳化剤	A-1	30	30	-	-	30
		A-2	-	-	45	-	-
		A-3	-	-	-	65	-
		A-4	-	-	-	-	-
		A-5	-	-	-	-	-
		A-6	-	-	-	-	-
		A-7	-	-	-	-	-
		A-8	-	-	-	-	-
		A-9	-	-	-	-	-
	ノニオン性 乳化剤	N-1	20	-	20	20	20
		N-2	-	20	-	-	20
		N-3	-	-	-	-	-
		N-4	-	-	-	-	-
		N-5	-	-	-	-	-
		N-6	-	-	-	-	-
	中和剤		2	2	2.5	2.5	2
	水性分散媒	水	1000	1000	1000	1000	1000
	固形分濃度 (%)		48-55	48-55	48-55	48-55	48-55
アニオン性乳化剤のAO数		15	15	9	7	15	
ノニオン性乳化剤のHLB		18.5	16	18.5	18.5	18.5, 16	
ノニオン性乳化剤のAO数		80	300	80	80	80, 300	
評価	貯蔵安定性	A	A	B	B-	A+	
	耐水性	A	A-	A	A	A	

10

20

【 0 2 3 4 】

30

40

50

【表 2】

表2

No.		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
配合処方 (質量部)	ベース樹脂	種類	1	2	1	1
		量	1000	1000	1000	1000
	アニオン性 乳化剤	A-1	30	30	30	30
		A-2	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-
		A-4	-	-	-	-
		A-5	-	-	-	-
		A-6	-	-	-	-
		A-7	-	-	-	-
		A-8	-	-	-	-
		A-9	-	-	-	-
	ノニオン性 乳化剤	N-1	-	20	-	-
		N-2	-	-	-	-
		N-3	20	-	-	-
		N-4	-	-	20	-
		N-5	-	-	-	20
		N-6	-	-	-	-
	中和剤		2	2	2	2
	水性分散媒	水	1000	1000	1000	1000
	固形分濃度(%)		48-55	48-55	48-55	48-55
アニオン性乳化剤のAO数		15	15	15	15	
ノニオン性乳化剤のHLB		17.2	18.5	19	18.1	
ノニオン性乳化剤のAO数		35	80	100	60	
評価	貯蔵安定性	B-	A	A+	A-	
	耐水性	A	B	A	A	

10

20

【 0 2 3 5 】

30

40

50

【表 3】

表3

No.		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	
配合処方 (質量部)	ベース樹脂	種類	1	1	1	1
		量	1000	1000	1000	1000
	アニオン性 乳化剤	A-1	-	-	-	-
		A-2	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-
		A-4	-	-	-	-
		A-5	-	-	-	-
		A-6	30	-	-	-
		A-7	-	30	-	-
		A-8	-	-	30	-
		A-9	-	-	-	30
	ノニオン性 乳化剤	N-1	20	20	20	20
		N-2	-	-	-	-
		N-3	-	-	-	-
		N-4	-	-	-	-
		N-5	-	-	-	-
		N-6	-	-	-	-
	中和剤		2	2	2	2
	水性分散媒	水	1000	1000	1000	1000
	固形分濃度(%)		48-55	48-55	48-55	48-55
アニオン性乳化剤のAO数		20	2	4	50	
ノニオン性乳化剤のHLB		18.5	18.5	18.5	18.5	
ノニオン性乳化剤のAO数		80	80	80	80	
評価	貯蔵安定性	A	B-	B-	B-	
	耐水性	A	A	A	B-	

10

20

【 0 2 3 6 】

30

40

50

【表 4】

表4

No.		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
配合処方 (質量部)	ベース樹脂	種類	1	1	1	1	1	
		量	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	アニオン性 乳化剤	A-1	30	-	-	-	30	-
		A-2	-	-	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-	-	-
		A-4	-	-	-	45	-	-
		A-5	-	-	-	-	-	30
		A-6	-	-	-	-	-	-
		A-7	-	-	-	-	-	-
		A-8	-	-	-	-	-	-
		A-9	-	-	-	-	-	-
	ノニオン性 乳化剤	N-1	-	20	-	20	-	-
		N-2	-	-	-	-	-	-
		N-3	-	-	-	-	-	-
		N-4	-	-	-	-	-	-
		N-5	-	-	-	-	-	-
		N-6	-	-	-	-	20	20
	中和剤		2.5	2.5	2	2.5	2.5	2.5
	水分分散媒	水	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	固形分濃度(%)		48-55	48-55	48-55	48-55	48-55	48-55
アニオン性乳化剤のAO数		15	-	-	-	15	-	
ノニオン性乳化剤のHLB		-	18.5	-	18.5	15	15	
ノニオン性乳化剤のAO数		-	80	-	80	15	15	
評価	貯蔵安定性	D	D	D	D	C	D	
	耐水性	D	D	D	D	C	D	

10

20

【0237】

なお、表中の略号の詳細を下記する。

【0238】

AO：アルキレンオキサイド

EO：エチレンオキサイド

PO：プロピレンオキサイド

A-1：ポリオキシエチレン（EO15）イソトリデシル（C13）エーテル硫酸ナトリウム塩、EO単位数15、アニオン性乳化剤

A-2：ポリオキシエチレン（EO9）イソトリデシル（C13）エーテルリン酸塩、EO単位数9、アニオン性乳化剤

A-3：ポリオキシエチレン（EO7）オレイル（C18）エーテルリン酸塩、EO単位数7、アニオン性乳化剤

A-4：イソトリデシル（C13）アルコールエーテルリン酸塩、EO単位数0、アニオン性乳化剤

A-5：ドデシルベンゼンスルホン酸、EO単位数0、アニオン性乳化剤

A-6：ポリオキシエチレン（EO20）イソトリデシル（C13）エーテルリン酸塩、EO単位数20、アニオン性乳化剤

A-7：イソトリデシル（C13）アルコールエーテル硫酸塩、EO単位数2、固形分濃度100%、アニオン性乳化剤

A-8：イソトリデシル（C13）アルコールエーテル硫酸塩、EO単位数4、固形分濃度100%、アニオン性乳化剤

30

40

50

A - 9 : イソトリデシル (C 1 3) アルコールエーテル硫酸塩、 E O 単位数 5 0 、 固形分濃度 1 0 0 % 、 アニオン性乳化剤

N - 1 : ポリオキシエチレン (E O 8 0) オレイル (C 1 8) アルコール、 E O 単位数 8 0 、 ノニオン性乳化剤、 H L B 値 1 8 . 5

N - 2 : エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとのブロック共重合体 (E O P O 共重合体) 、 E O 単位数 3 0 0 、 P O 重合ブロックの重量平均分子量 3 2 5 0 、 ノニオン性乳化剤、 H L B 値 1 6

N - 3 : ポリオキシエチレン (E O 3 5) オレイル (C 1 8) アルコール、 E O 単位数 3 5 、 ノニオン性乳化剤、 H L B 値 1 7 . 2

N - 4 : ポリオキシエチレン (E O 1 0 0) オレイル (C 1 8) アルコール、 E O 単位数 1 0 0 、 ノニオン性乳化剤、 H L B 値 1 9

N - 5 : ポリオキシエチレン (E O 6 0) セトオレイル (C 1 7) アルコール、 E O 単位数 6 0 、 ノニオン性乳化剤、 H L B 値 1 8 . 1

N - 6 : ポリオキシエチレン (E O 1 5) オレイル (C 1 8) アルコール、 E O 単位数 1 5 、 ノニオン性乳化剤、 H L B 値 1 5

H L B : グリフィン法により測定される H L B 値

【 0 2 3 9 】

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 2 4 0 】

本発明の水性インキ用樹脂組成物は、食品包装材料の塗装において、好適に用いられる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ローターインク内
(72)発明者 キル, デイブ
オランダ王国 マーストリヒト・6222 エヌエル・アンケルカーデ 81・ローターインク内
- (72)発明者 バッカー, ウィツェ
オランダ王国 マーストリヒト・6222 エヌエル・アンケルカーデ 81・ローターインク内
- (72)発明者 ベインブリッジ, デイビット
アメリカ合衆国 イリノイ 60124・エルジン・2531テクノロジードライブ・スイート309
ローターインク内
- 審査官 川嶋 宏毅
- (56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0197152(US, A1)
特開2000-017215(JP, A)
特表2019-501276(JP, A)
特開平08-085726(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D 1/00 - 201/10
C08G 63/00