

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月27日(27.02.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/039923 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/32 (2006.01) *C08G 59/40* (2006.01)
C08G 59/38 (2006.01) *C08G 59/42* (2006.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031044

(22) 国際出願日: 2019年8月7日(07.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-157102 2018年8月24日(24.08.2018) JP

(71) 出願人: ハリマ化成株式会社 (**HARIMA CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 Hyogo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 森田 章裕 (**MORITA Akihiro**); 〒3400003 埼玉県草加市稲荷6-18-1 ハリマ化成株式会社東京工場内 Saitama (JP).
久田 博之 (**HISADA Hiroyuki**); 〒3400003 埼玉県草加市稲荷6-18-1 ハリマ化成株式会社東京工場内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人パテントボックス (**PATENTBOX IP LAW FIRM**); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目19番9号 丸栄ビル 6F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** ESTER RESIN AND METHOD FOR PRODUCING ESTER RESIN

(54) 発明の名称: エステル樹脂及びエステル樹脂の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is an ester resin for an ink in which pigment dispersibility, glossiness, and abrasion resistance are achieved. The ester resin according to one embodiment of the present invention is a reaction product of: a reaction product of a rosin and an epoxy compound, the epoxy compound having three or more branched structures and having an epoxy group in each of the branched structures; a polycarboxylic acid; a polyfunctional epoxy compound; and an unsaturated carboxylic acid.

(57) 要約: 顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するインキ用エステル樹脂を提供する。本発明の一実施形態に係るエステル樹脂は、ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物と、の反応物と、多価カルボン酸と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸と、の反応物である。



WO 2020/039923 A1

明 細 書

発明の名称： エステル樹脂及びエステル樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エステル樹脂及びエステル樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 印刷インキは、通常、顔料を均質に分散させ、かつ、紙などの媒体上に顔料を接着させるためのインキ用樹脂を含んでいる。このインキ用樹脂中にロジン構造が存在すると、顔料分散性及び光沢性が向上することが知られている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-321636号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ロジン構造を含むインキ用樹脂を含む印刷インキは、従来のエポキシアクリレートをインキ用樹脂として含む印刷インキと比較して、耐摩耗性が劣るという問題点を有していた。

[0005] 本発明は、上記の点に鑑み提案されたものであり、その目的として、一つの側面では、顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するインキ用エステル樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様に係るエステル樹脂は、ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物と、の反応物と、多価カルボン酸と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸と、の反応物である。

発明の効果

[0007] 本発明の実施形態によれば、一つの側面では、顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するインキ用エステル樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] (エステル樹脂)

以下、本発明の一実施形態におけるエステル樹脂について説明する。本実施形態に係るエステル樹脂は、ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物と、の反応物と、多価カルボン酸と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸と、の反応物である。以下、各々の成分について説明する。

[0009] <ロジン類>

本実施形態で利用できるロジン類としては、特に限定されないが、例えば、天然ロジンに、各種公知の水素化処理、熱処理及び／又は精製処理等を施すことによって得られるロジンであってもよい。具体的には、天然ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン及び精製ロジン等が挙げられ、これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。また、上記ロジンと α 、 β 不飽和カルボン酸類とのディールスアルダー反応物（マレイン化ロジン、マレイン化ロジン水素化物、アクリル化ロジン、アクリル化ロジン水素化物等）を使用しても良い。なお、上記天然ロジンとしては、例えば、トール油ロジン、ガムロジン、ウッドロジン等が挙げられ、これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。

[0010] <3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物>

本実施形態で利用できるエポキシ化合物は、顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するインキを得るために、主鎖から3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物を使用する。3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物（以後、エポキシ化合物と呼ぶ）を使用することで、得られるインキ用エ

ステル樹脂を含むインキが硬化する際に、3次元的な架橋を組むことができるためネットワークは強固なものとなり、耐摩耗性を向上させることができる。

[0011] エポキシ化合物の具体例としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられ、具体的には、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトール系ポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0012] <多価カルボン酸>

本実施形態で利用できる多価カルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の飽和多塩基酸；無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の不飽和多塩基酸；ドデセニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。これらの中でも、炭素環を含む多価カルボン酸を使用することが、得られるエステル樹脂のガラス転移点や軟化点が上がり、当該エステル樹脂を含むインキ塗膜の引っかかり硬度（鉛筆硬度）及び耐摩耗性が増加するため、好ましい。ここで、炭素環とは、炭素のみから構成される環状部分のことをいう。なお、上記多価カルボン酸は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0013] 上記多価カルボン酸のうち、炭素環を含まない（環状部分が炭素のみから構成されていない）構造の無水マレイン酸と炭素環を含む構造のテトラヒドロ無水フタル酸を例にとって説明する。無水マレイン酸は、テトラヒドロ無水フタル酸に比べて構造安定性が劣るため、紫外線に対する反応性が高い。

したがって、多価カルボン酸として無水マレイン酸を使用してインキを調整し、紫外線を照射してインキ塗膜とした場合、炭素環を含む構造のテトラヒドロ無水フタル酸と同等の引っかかり硬度（鉛筆硬度）及び耐摩耗性を示す場合がある。

[0014] <多官能エポキシ化合物>

本実施形態で利用できる多官能エポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有していれば、特に限定されず、具体的には、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジβメチルグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、塩素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラックグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；p-オキシ安息香酸グリシジルエーテル・エステルなどのグリシジルエーテル・エステル型エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル型エポキシ樹脂；グリシジルアニリン、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルアミン型エポキシ樹脂；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油などの線状脂肪族エポキシ樹脂；3,4-エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-6メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシシクロヘキサン）カルボキシレートなどの脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中でも、2官能エポキシ化合物を使用することが、立体障害が少なくなり、未反応のエポキシ基が残ることを防止できるため、好ましい。

なお、上記多官能エポキシ化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0015] <不飽和カルボン酸>

本実施形態で利用できる不飽和カルボン酸は、特に限定されず、例えば、3～5個の炭素原子を有する鎖状 α ， β -不飽和モノカルボン酸及び／又はその無水物、3～5個の炭素原子を有する鎖状 α ， β -不飽和ジカルボン酸及び／又はその無水物、芳香族 α ， β -不飽和カルボン酸等が挙げられる。不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、ケイ皮酸等が挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0016] (エステル樹脂の製造方法)

本実施形態に係るエステル樹脂を製造する場合、先ず、第一反応工程として、ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物と、を反応させることで、エポキシ基の開環による開環付加反応を進行させる。その後、第二反応工程として、第一反応工程で得られた反応物と、多価カルボン酸とを反応させることで、エポキシ基の開環によって生じた水酸基と多価カルボン酸のカルボキシル基の縮合による開環付加反応を進行させる。さらに、第三反応工程として、第二反応工程で得られた反応物と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸とを反応させることで、エポキシ化合物のエポキシ基の開環による開環付加反応を進行させる。

[0017] 第一反応工程において、ロジン類とエポキシ化合物とを反応させる際の温度は、通常、50℃～200℃の範囲内である。なお、第一反応工程において、エポキシ基とカルボキシル基との開環付加反応を促進する公知の触媒、開環付加反応促進剤、安定剤等を使用しても良い。

[0018] 第一反応工程における、ロジン類とエポキシ化合物の使用量は、ロジン類のカルボキシル基とエポキシ基のモル比(COOH／エポキシ基)が0.3

～ 1.5 の範囲内であることが、得られるインキの顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するために好ましい。

[0019] 第二反応工程において、第一反応工程で得られた反応物と、多価カルボン酸とを反応させる際の温度は、通常、 50°C ～ 200°C の範囲内である。なお、第二反応工程において、エポキシ基の開環によって生じた水酸基と多価カルボン酸のカルボキシル基との開環付加反応を促進する公知の触媒、開環付加反応促進剤、安定剤等を使用しても良い。

[0020] 第二反応工程における、多価カルボン酸の使用量は、エポキシ基に由来する水酸基と多価カルボン酸のカルボキシル基のモル比 (OH/COOH) が 0.5～2.0 の範囲内であることが、得られるインキの顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するために好ましい。

[0021] 第三反応工程において、第二反応工程で得られた反応物と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸とを反応させる際の温度は、通常、 50°C ～ 200°C の範囲内である。なお、第三反応工程において、エポキシ基とカルボキシル基との開環付加反応を促進する公知の触媒、開環付加反応促進剤、安定剤等を使用しても良い。

[0022] 第三反応工程における、第二反応工程で得られた反応物と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸の使用量は、第二反応工程で得られた反応物及び不飽和カルボン酸由来のカルボキシル基と、多官能エポキシ化合物由来のエポキシ基と、のモル比 ($\text{COOH}/\text{エポキシ基}$) が 0.5～2.0 の範囲内であることが、得られるインキの顔料分散性、光沢性及び耐摩耗性を並立するために好ましい。

[0023] (インキの製造方法)

上記インキ用エステル樹脂は、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物を原料として用いており、不飽和カルボン酸由来の不飽和結合を有する。そのため、上記インキ用エステル樹脂と、顔料と、光重合開始剤とを用いてインキを製造することで、得られるインキは、耐摩耗性に優れたインキとなる。

[0024] 顔料としては、特に制限されないが、無機顔料及び有機顔料が挙げられる。無機顔料としては、例えば、黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉、ベンガラなどが挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。有機顔料としては、例えば、 β -ナフトール系顔料、 β -オキシナフトエ酸系顔料、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系顔料、アセト酢酸アニリド系顔料、ピラゾロン系顔料などの溶性アゾ顔料、 β -ナフトール系顔料、 β -オキシナフトエ酸系アニリド系顔料、アセト酢酸アニリド系モノアゾ顔料、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ顔料、ピラゾロン系顔料などの不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化（塩素又は臭素化）銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料（ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノ系、ペリノン系、ペリレン系顔料など）、イソインドリノン系顔料、金属錯体系顔料、キノフタロン系顔料などの多環式顔料及び複素環式顔料などが挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0025] 光重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-シクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベン

ゾイルージフェニルーフォスフィンオキサイド、4-メチルベンゾフェノン、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。これらは1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0026] 本実施形態に係るインキは更に、必要により、活性エネルギー線硬化型モノマーや公知の添加剤を含んでも良い。活性エネルギー線硬化型モノマーは、活性エネルギー線の照射により上記インキ用エステル樹脂と共重合可能な光重合性基を有するモノマーである。添加剤としては、例えば、硬化促進剤（ナフテン酸コバルトなど）、充填剤、増粘剤、発泡剤、酸化防止剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、難燃剤などが挙げられる。

[0027] （実施例）

次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明をより詳細に説明するが、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。例えば、本実施形態に係るインキ用エステル樹脂を合成する際は、モノマー中で反応を進行させることも可能である。なお、以下、「部」及び「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。

[0028] <実施例1>

攪拌機、水分離器付き還流冷却器及び温度計付き4つ口フラスコに、窒素ガスを吹き込みながら、ロジン類として不均化ロジン（ハリマ化成株式会社製：商品名G-100F）34.3部を溶解させ、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル14.3部と、トリエチルアミン0.3部とを混合し、160℃で反応させて、第一反応工程を終了した（酸価が7mg KOH/g以下）。

[0029] 第一反応工程で得られた反応生成物と、多価カルボン酸として無水マレイン酸9.6部とを混合し、160℃で反応させて、第二反応工程を終了した（酸価が110mg KOH/g以下）。

[0030] 第二反応工程で得られた反応生成物と、アクリル酸6.9部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三井化学株式会社製：商品名エポミックR140）34.5部及びヒドロキノン0.1部とを混合し、160℃で反応させて、第三反応工程を終了し、本実施形態に係るインキ用エステル樹脂（以下、樹脂1）を得た（酸価16.0mg KOH/g）。

[0031] 得られた樹脂1を60.0部と、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）を39.9部及びヒドロキノン0.1部とを混合し、約110℃で加熱溶解させ、本実施形態に係るインキ用組成物（以下、ワニス1）を得た。

[0032] 得られたワニス1を43.0部と、中性カーボンブラック（顔料、三菱化学株式会社製：商品名RCF#52）20.0部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）20.0部、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）12.0部、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（光重合開始剤、BASF社製：商品名イルガキュア907）5.0部とを配合し、3本ロールミル（井上製作所製、S-4 3/4×11）にて最大粒子径が5.0μm以下となるように分散させた。これにより、本実施形態のインキ（以下、インキ1）を得た。

[0033] なお、インキにおける各成分の配合割合は、インコメーター（株式会社東洋精機製作所社製：商品名D-2）にてロール温度30℃、400rpmの条件で、1分後のタック値が8.0～10.0となるように調整した。

[0034] <実施例2～7>

各々の成分を表1に示す配合比率に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法により、樹脂2～7を得た。また、得られた樹脂2～7を使用して、実施例1と同様の方法により、ワニス2～7及びインキ2～7を得た（表2及び表3参照）。なお、表1における、第一反応工程での3官能以上のエポキシ樹脂とは、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物を指す。また、グリセリン型エポキシ樹脂の主成分

は、1, 2, 3-プロパンポリグリシジルエーテル又はグリセロールポリグリシジルエーテルである。さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とは、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの重合で得られるプレポリマーを指す。また、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂とは、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを指す。

[0035] [表1]

					実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
第一反応工程	カルボン酸類	ロジン類	安息香酸、ロジン	不飽和ロジン	34.3	32.7	32.6	-	32.6	-	37.5	-	-	31.2	33.0	
			水素ロジン	芳香ロジン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
		その他	未反応な初期ロジン	ガムロジン	-	-	-	-	31.9	-	-	-	-	-	-	-
			パフセブチル安息香酸		-	-	-	-	-	-	20.5	-	-	-	-	-
	エポキシ樹脂	3官能以上	トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂		4.3	13.6	13.5	13.5	-	14.8	15.6	17.3	18.6	-	13.8	
			グリセリン型エポキシ樹脂		-	-	-	-	13.7	-	-	-	-	-	-	-
		2官能	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.1	-
			無機	トリエチルアミン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	第二反応工程	カルボン酸類	多価カルボン酸	無水マレイン酸		9.6	-	-	-	-	9.9	-	11.5	12.2	-	-
				無水フタル酸		-	13.8	-	-	-	-	10.4	-	-	-	13.9
ナトリウム無水フタル酸					-	-	14.1	14.1	14.0	-	-	-	-	3.5	-	
アクリル酸					8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	7.2	7.5	8.4	8.9	8.3	-	
第三反応工程	カルボン酸類	不飽和カルボン酸	酢酸		34.9	32.9	32.8	32.8	32.7	35.8	-	4.9	44.6	31.5	33.3	
			芳香カルボン酸		-	-	-	-	-	-	28.8	-	-	-	-	-
			2官能	ビスフェノールA型エポキシ樹脂		34.9	32.9	32.8	32.8	32.7	35.8	-	4.9	44.6	31.5	33.3
				ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂		-	-	-	-	-	-	28.8	-	-	-	-
重合禁止剤	エポキシ樹脂	重合禁止剤	ハイドロキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
			合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	

[0036] [表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合処方（質量部）	ワニス1	ワニス2	ワニス3	ワニス4	ワニス5	ワニス6	ワニス7	ワニス8	ワニス9	ワニス10	ワニス11	
	樹脂1	60.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂2	-	60.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂3	-	-	60.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂4	-	-	-	60.0	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂5	-	-	-	-	60.0	-	-	-	-	-	-
	樹脂6	-	-	-	-	-	60.0	-	-	-	-	-
	樹脂7	-	-	-	-	-	-	60.0	-	-	-	-
	樹脂8	-	-	-	-	-	-	-	60.0	-	-	-
	樹脂9	-	-	-	-	-	-	-	-	60.0	-	-
	樹脂10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60.0	-
	樹脂11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60.0
	TMPTA	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9	39.9
	ハイドロキノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

＜比較例1～4＞

各々の成分を表1に示す配合比率に変更した以外は、上記実施例1と同様の方法により、樹脂8～11を得た。また、得られた樹脂8～11を使用して、実施例1と同様の方法により、ワニス8～11及びインキ8～11を得た。

[0037] (インキ評価)

各実施例及び各比較例において得られたインキについて、下記の方法により評価を実施した。

[0038] ＜硬化性＞

0. 4 mLの各インキを、R I テスター全面ロールでアート紙に展色した。その後、紫外線照射装置（アイグラフィック株式会社製：商品名ESC-4011GX）を用いて、メタルハライドランプ80W/cm、コンベアスピード24m/minの条件で、紫外線を1パス照射した。

[0039] 得られたインキ塗膜について、指触乾燥状態を以下の基準で判定した。

[0040] ○：指触で、べた付きを全く感じない。良好レベル。

[0041] △：指触で、僅かにべた付きを感じる。実用性を有するレベル。

[0042] ×：指触で、べた付きを感じる。実用性がないレベル。

[0043] ＜光沢値＞

上記硬化性の評価時と同条件でインキに紫外線を照射し、硬化後の印刷物の光沢値を60°-60°光沢計（太佑機材株式会社製：商品名マイクロトリグロス）で測定した。

[0044] 得られたインキ塗膜について、上記試験で光沢値60以上であれば、高い光沢値を有していると判断した。

[0045] ＜鉛筆硬度＞

上記硬化性の評価時と同条件でインキに紫外線を照射し、硬化後の印刷物をJIS K5600（2007年）に準拠する方法により、印刷物皮膜が乖離しない最高硬度を評価した。

[0046] 得られたインキ塗膜については、F以上で使用可能レベルと判断することができる。

[0047] （硬い）2H > H > F > HB > B > 2B （柔らかい）

[0048] ＜耐摩耗性＞

上記硬化性の評価時と同条件でインキに紫外線を照射し、硬化後の印刷物をJIS K5701-1（2000）に準拠する方法により、S形摩擦試験機（株式会社安田精機製作所製）を使用して、1816gの加重で40回往復させ、印刷物表面のインキ皮膜の擦れ落ち度合いを5段階で評価した。

[0049] 得られたインキ塗膜については、下記基準の4以上で使用可能レベルと判

断することができる。

5 : 40回往復で擦れ落ちが20%未満であった。

4 : 40回往復で擦れ落ちが20%以上40%未満であった。

3 : 40回往復で擦れ落ちが40%以上60%未満であった。

2 : 40回往復で擦れ落ちが60%以上80%未満であった。

1 : 40回往復で擦れ落ちが80%以上であった。

[0050] <流動性>

各実施例及び各比較例において得られたインキをインキカップに1ピペット取り（1ピペット＝約1.5mL）、60°に傾斜させたガラス板にのせて10分間放置した時のインキが流れた距離で流動性を評価した。

[0051] インキが流れた距離については、80mm以上であれば、インキが高い流動性を有していると判断した。

○ : 80mmを超える。

△ : 40～80mm

× : 40mm以下

インキ評価の結果について、表3に示す。

[0052] [表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		インキ1	インキ2	インキ3	インキ4	インキ5	インキ6	インキ7	インキ8	インキ9	インキ10	インキ11
配合処方 (質量部)	中性カーボンブラック	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	ワニス1	43.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ワニス2	-	42.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ワニス3	-	-	42.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	ワニス4	-	-	-	42.0	-	-	-	-	-	-	-
	ワニス5	-	-	-	-	43.0	-	-	-	-	-	-
	ワニス6	-	-	-	-	-	43.0	-	-	-	-	-
	ワニス7	-	-	-	-	-	-	42.0	-	-	-	-
	ワニス8	-	-	-	-	-	-	-	44.0	-	-	-
	ワニス9	-	-	-	-	-	-	-	-	42.0	-	-
	ワニス10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41.0	-
	ワニス11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.0
評価	イルガキュア907	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	DPHA	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	TMPTA	12.0	13.0	13.0	13.0	12.0	12.0	13.0	11.0	13.0	14.0	13.0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	硬化性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	×
	光沢値	66	66	66	67	66	66	63	57	56	62	69
	鉛筆硬度	2H	2H	H	H	F	F	F	2H	2H	F	B
	耐摩耗性	4	5	4	4	4	4	4	5	5	3	2
	流動性	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	○

[0053] 表3に示す通り、実施例で得られたインキは、ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物と、

の反応物と、多価カルボン酸と、多官能エポキシ化合物と、不飽和カルボン酸と、の反応物である、エステル樹脂を使用して作成したインキであるため、硬化性、光沢値、鉛筆硬度、耐摩耗性及び流動性について、全ての特性について使用可能なレベルを保持していることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物（A）と、の反応物と、
 多価カルボン酸と、
 多官能エポキシ化合物（B）と、
 不飽和カルボン酸と、
 の反応物である、エステル樹脂。
- [請求項2] 前記エポキシ化合物（A）が、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂である、
 請求項1に記載のエステル樹脂。
- [請求項3] 前記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂が、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルである、
 請求項2に記載のエステル樹脂。
- [請求項4] 前記多価カルボン酸が、炭素環を含む、
 請求項1乃至3のいずれか1項に記載のエステル樹脂。
- [請求項5] 前記多官能エポキシ化合物（B）が、2官能エポキシ化合物である、
 請求項1乃至4のいずれか1項に記載のエステル樹脂。
- [請求項6] ロジン類と、3以上の分岐構造を有し、前記分岐構造の各々にエポキシ基を有するエポキシ化合物とを反応させる第一反応工程と、
 前記第一反応工程で得られた反応物と、多価カルボン酸とを反応させる第二反応工程と、
 前記第二反応工程で得られた反応物と、多官能エポキシ化合物と、
 不飽和カルボン酸とを反応させる第三反応工程とを含む、
 エステル樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/32 (2006.01) i, C08G59/38 (2006.01) i, C08G59/40 (2006.01) i, C08G59/42 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G59/32, C08G59/38, C08G59/40, C08G59/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-248704 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS INC.) 27 September 2007, claims, paragraphs [0019], [0022], [0023], [0035]-[0037] (Family: none)	1-6
A	JP 2013-64059 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 11 April 2013 (Family: none)	1-6
A	JP 2008-274150 A (ARAKAWA CHEM IND CO., LTD.) 13 November 2008 (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02.10.2019

Date of mailing of the international search report
15.10.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-503658 A (ALPHA METALS, INC.) 02 February 2017 & EP 3068576 A1 & KR 10-2016-0081924 A & CN 105813795 A	1-6
A	JP 2005-75862 A (ARAKAWA CHEM IND CO., LTD.) 24 March 2005 (Family: none)	1-6
A	JP 9-111169 A (ARAKAWA CHEM IND CO., LTD.) 28 April 1997 (Family: none)	1-6
A	JP 2013-87172 A (ASAHI CHEMICAL SYNTHETIC CO., LTD.) 13 May 2013 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/32(2006.01)i, C08G59/38(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/32, C08G59/38, C08G59/40, C08G59/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-248704 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007.09.27, 特許請求の範囲, [0019], [0022], [0023], [0035]-[0037] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-64059 A (富士ゼロックス株式会社) 2013.04.11, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-274150 A (荒川化学工業株式会社) 2008.11.13, (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.10.2019

国際調査報告の発送日

15.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 澄也

4 J

1201

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-503658 A (アルファ・メタルズ・インコーポレイテッド) 2017.02.02, & EP 3068576 A1 & KR 10-2016-0081924 A & CN 105813795 A	1-6
A	JP 2005-75862 A (荒川化学工業株式会社) 2005.03.24, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 9-111169 A (荒川化学工業株式会社) 1997.04.28, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-87172 A (旭化学合成株式会社) 2013.05.13, (ファミリーなし)	1-6