

(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
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/024549 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/02 (2006.01) *C08G 63/54* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064937
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 29 日(29.05.2013)
- (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 2012-176858 2012 年 8 月 9 日(09.08.2012) 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 6 7 1 番地の 4 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 大川内 啓至郎(OKAWACHI, Keijiro); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 笹倉敬司(SASAKURA, Keiji); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 矢野 省一(YANO, Shoichi); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 久田博之(HISADA, Hiroyuki); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足 6 7 1 番地の 4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 深井 敏和(FUKAI, Toshikazu); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前 1 丁目 7 番 3 1 号 OMMビル 8 階 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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))

(54) Title: RESIN FOR OFFSET PRINTING INK

(54) 発明の名称: オフセット印刷インキ用樹脂

(57) Abstract: This resin for offset printing ink comprises a resin which is obtained by reacting a resin raw material which contains rosins, an α,β -unsaturated carboxylic acid or an anhydride thereof, a metal compound, a fatty acid or fat and oil, and a polyalcohol, wherein the fatty acid or fat and oil are contained in an amount of 10 to 50 mass% with respect to the total amount of the resin raw material, and the metal compound is contained in an amount of 0.5 to 5 mass% with respect to the total amount of the resin raw material in terms of the metal amount of the metal compound.

(57) 要約: 本発明のオフセット印刷インキ用樹脂は、ロジン類と、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物と、金属化合物と、脂肪酸または油脂と、多価アルコールとを含む樹脂原料を反応させて得られる樹脂を含有するオフセット印刷インキ用樹脂であって、前記脂肪酸または油脂を、前記樹脂原料の総量に対して 10～50 質量%含有し、かつ前記金属化合物を、該金属化合物の金属量換算で前記樹脂原料の総量に対して 0.5～5 質量%含有する。



WO 2014/024549 A1

明 細 書

発明の名称： オフセット印刷インキ用樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ワニス化の際に高い溶解性を有し、印刷物に良好な光沢を与え、乾燥性、および印刷時の耐ミスチング性に優れた、ロジン変性ポリエステル系のオフセット印刷インキ用樹脂に関する。

背景技術

[0002] オフセット印刷は、多色刷り、グラデーションの表現などに好適で鮮明な印刷が可能であり、また大量印刷にも適する。そのため、新聞、チラシ類、カタログ類、書籍などの印刷に多用されている。現在、オフセット印刷用のバインダ樹脂としては、ロジン変性フェノール樹脂が主に使用されている。その理由は、ロジン変性フェノール樹脂は、以下の（Ａ）～（Ｃ）の特徴を有するためである。

（Ａ）高い顔料分散性を有し、良好な光沢を付与することができる。

（Ｂ）インキの粘弾性を調整しやすい。

（Ｃ）印刷被膜の硬さと柔軟性とのバランスを調整しやすい。

[0003] ロジン変性フェノール樹脂は、一般に、フェノールホルムアルデヒド初期縮合物をロジンで変性し、必要に応じて多価アルコールなどでエステル化して得られる。このように、ロジン変性フェノール樹脂は、原料としてホルムアルデヒドを使用するため、環境面、作業衛生面などで問題を有している。さらに、アルキルフェノール成分が環境ホルモン作用を示すことが報告されている。

[0004] 一方、原料にアルデヒドおよびフェノール類を使用しない、ロジン変性ポリエステル系のオフセットインキ用バインダ樹脂が開発されている（特許文献１）。

ロジン変性ポリエステル系樹脂は、例えば、ロジンに多価アルコール、多塩基酸、脂肪酸などを反応させて得られる。しかし、ロジン変性ポリエステ

ル系樹脂は、インキの光沢、インキ溶剤への溶解性や乾燥性などの諸物性のバランス、印刷被膜の硬さと柔軟性とのバランスなどの設定が、ロジン変性フェノール樹脂ほど容易ではない。一般に、オフセット印刷では、印刷物に良好な光沢および塗膜の柔軟性を与えるとともに、ワニス化の際に非芳香族系のインキ溶剤（脂肪族炭化水素溶剤）や油脂類との相溶性も求められる。そのためには、原料中の脂肪酸、特に高級脂肪酸の量を多くすればよく、この処方を経済的にも有利である。

[0005] ところで、従来のロジン変性フェノール樹脂であれば、アルキルフェノール成分が、硬さおよび柔軟性、親水性および親油性などのバランスを実現している。しかし、脂肪酸の使用量を多くすると、インキの硬さ、乾燥性などが大きく損なわれ、印刷時の耐ミスチング性も低下してしまう。これは、高級脂肪酸由来の長鎖アルキル基が、親油性および可塑性に寄与する反面、インキ用樹脂に硬さおよび親水性に関係する部位が不足するためであると考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-159867号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、ワニス化の際に高い溶解性を有し、印刷物に良好な光沢を与えることができ、乾燥性、および印刷時の耐ミスチング性に優れたオフセット印刷インキ用樹脂、および該オフセット印刷インキ用樹脂を用いたオフセット印刷用インキを提供することである。

本発明のさらに他の課題は、このようなオフセット印刷インキ用樹脂を容易に製造する方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、以下の構

成からなる解決手段を見出し、本発明を完成するに至った。

(1) ロジン類と、 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物と、金属化合物と、脂肪酸または油脂と、多価アルコールとを含む樹脂原料を反応させて得られる樹脂を含有するオフセット印刷インキ用樹脂であって、前記脂肪酸または油脂を、前記樹脂原料の総量に対して10～50質量%含有し、かつ前記金属化合物を、該金属化合物の金属量換算で前記樹脂原料の総量に対して0.5～5質量%含有することを特徴とするオフセット印刷インキ用樹脂。

(2) 前記脂肪酸は、12個以上の炭素原子を有する脂肪酸を主成分とする、(1)に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

(3) 前記脂肪酸と、

前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種とが、

前記金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋された架橋体を含む、

(1) または (2) に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

(4) 前記架橋体は、前記脂肪酸に存在するカルボキシル基と、

前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種に存在するカルボキシル基とが、

前記金属化合物に由来する金属イオンを介して形成されている、(3)に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

(5) 前記油脂は、脂肪酸とグリセリンとのトリグリセライドであり、少なくとも1つの脂肪酸が12個以上の炭素原子を有している、(1)に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

(6) 前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物とか

らなる付加体からなる群より選択される少なくとも 1 種が、
前記金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋された架橋体を含む、（
1）または（5）に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

（7）前記架橋体は、前記ロジン類、前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも 1 種に存在するカルボキシル基が、

前記金属化合物に由来する金属イオンを介して形成されている、（6）に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

（8）前記樹脂原料が、芳香族カルボン酸をさらに含有する、（1）～（7）のいずれかに記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

（9）前記金属化合物が、2 価以上の金属化合物を含む、（1）～（8）のいずれかに記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

（10）脂肪酸と、ロジン類、 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも 1 種とを、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させた架橋体を形成させる第 1 工程；
ならびに

前記ロジン類、前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、前記付加体、前記架橋体、および前記脂肪酸からなる群より選択される少なくとも 1 種と、多価アルコールとをエステル化反応に供し、エステルを形成させる第 2 工程を含み、

前記ロジン類、前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、前記金属化合物、前記脂肪酸、および前記多価アルコールを含む樹脂原料の合計量に対して、前記脂肪酸の割合が 10～50 質量%であり、かつ前記金属化合物の割合が、該金属化合物の金属量換算で 0.5～5 質量%であることを特徴とする、オフセット印刷インキ用樹脂の製造方法。

（11）ロジン類、 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および

前記ロジン類と前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも１種が、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させた架橋体を形成させるＡ工程；

前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、前記付加体、および前記架橋体からなる群より選択される少なくとも１種と、多価アルコールとをエステル化反応に供し、エステルを形成させるＢ工程；ならびに

前記Ｂ工程で得られたエステルと油脂とをエステル交換反応に供し、前記油脂中のアルキル基を前記エステルに導入するＣ工程を含み、

前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、前記金属化合物、前記油脂、および前記多価アルコールを含む樹脂原料の合計量に対して、前記脂肪酸の割合が１０～５０質量％であり、かつ前記金属化合物の割合が、該金属化合物の金属量換算で０．５～５質量％であることを特徴とする、オフセット印刷インキ用樹脂の製造方法。

（１２）上記（１）～（９）のいずれかに記載のオフセット印刷インキ用樹脂、乾性油または半乾性油、溶剤、および顔料を含有する、オフセット印刷用インキ。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ワニス化の際に高い溶解性を有するオフセット印刷インキ用樹脂が得られる。また、当該樹脂を用いて得られるオフセット印刷用インキは、印刷物に良好な光沢を与えることができ、乾燥性、および印刷時の耐ミスチング性に優れる。本発明のオフセット印刷インキ用樹脂の製造方法によれば、このようなオフセット印刷インキ用樹脂を容易に得ることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂は、ロジン類、 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、金属化合物、脂肪酸または油脂、および多価アルコールを含む樹脂原料を反応させて得られる樹脂を含有する。以下、本

発明のオフセット印刷インキ用樹脂について詳細に説明する。

[0011] (ロジン類)

本発明において、樹脂原料（ロジン類、脂肪酸または油脂、 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、多価アルコール、および金属化合物からなり、必要に応じて芳香族カルボン酸を含む。以下、同じ。）として用いられるロジン類としては、ロジンおよびロジン誘導体が挙げられる。一般にロジンとは、マツ科植物から得られる樹脂油を原料とし、精油などの揮発性物質を留去した後の残留樹脂のことをいう。この樹脂は、アビエチン酸とその類縁体を主成分とする樹脂酸と少量の中性成分とを含有する混合物である。

[0012] ロジンとしては、例えば、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどが挙げられる。また、ロジンの誘導体としては、例えば、重合ロジン、アクリル化ロジン、水素添加ロジン、不均化ロジンなどが挙げられる。これらのロジン類は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0013] ロジン類は、樹脂原料の総量に対して、好ましくは20～60質量%、より好ましくは30～50質量%の割合で含有される。

[0014] (α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物)

本発明において、樹脂原料として用いられる α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物は、オフセット印刷インキ用樹脂を高分子量化するために用いられる。すなわち、 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物とロジン類とが付加反応（アルダーのエン反応またはディールス－アルダー反応）し、 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物とロジン類との付加体が生成される。この付加体は、分子内に少なくとも2個のカルボキシル基を有するため、後述の多価アルコールとエステル結合を形成して高分子量化する。このように、高分子量化することによって、所望の粘弾性を有する樹脂が得られる。

[0015] α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物としては、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またはその無水物、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またはその無

水物、芳香族 α 、 β -不飽和カルボン酸などが挙げられる。具体的には、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、ケイ皮酸などが挙げられる。これらの α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物は、樹脂原料の総量に対して、好ましくは1～15質量%、より好ましくは3～10質量%の割合で含有される。 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物がこのような範囲で含有されると、分子量の制御を行いやすく、インキに必要な所望の粘弾性を有する樹脂がより得られやすくなる。

[0017] (金属化合物)

本発明において、樹脂原料として用いられる金属化合物は、樹脂原料に含まれる化合物中に存在するカルボキシル基($-\text{COOH}$)を架橋させて、分子量を高めるなどの架橋剤として用いられる。例えば、樹脂原料として後述の脂肪酸を用いる場合、脂肪酸と、ロジン類、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、およびロジン類と α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種とが、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋された架橋体が形成される。

[0018] より具体的には、例えば、下記の(i)～(iv)に示す架橋体などが形成される。

(i) 脂肪酸と付加体とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(ii) 脂肪酸と未反応のロジン類とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(iii) 脂肪酸と未反応の α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(iv) 脂肪酸と後述の任意成分である芳香族カルボン酸とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

[0019] 一方、樹脂原料として後述の油脂を用いる場合、ロジン類、 α 、 β -不飽

和カルボン酸またはその無水物、およびロジン類と α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種とが、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋された架橋体が形成される。

[0020] より具体的には、例えば、下記の(i') ~ (x') に示す架橋体などが形成される。

(i') 付加体同士が金属イオンを介して架橋した架橋体。

(i i') 付加体と未反応のロジン類とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(i i i') 付加体と未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(i v') 付加体と後述の任意成分である芳香族カルボン酸とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(v') 未反応のロジン類同士が金属イオンを介して架橋した架橋体。

(v i') 未反応のロジン類と未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(v i i') 未反応のロジン類と後述の任意成分である芳香族カルボン酸とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(v i i i') 未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物同士が金属イオンを介して架橋した架橋体。

(i x') 未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物と後述の任意成分である芳香族カルボン酸とが金属イオンを介して架橋した架橋体。

(x') 後述の任意成分である芳香族カルボン酸同士が金属イオンを介して架橋した架橋体。

[0021] 上記のように、樹脂原料に存在するカルボキシル基同士を金属イオンを介して架橋させることによって形成される架橋体の分子量が大きくなり、その結果、インキの乾燥性や耐ミッシング性が向上する。また、金属化合物を含有することによって、インキを調製する際に顔料との親和性を高め分散性を

向上させることができる。

[0022] 金属化合物としては、例えば、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、コバルト、銅、鉛、マンガンなどの2価以上の金属の水酸化物、酸化物などが挙げられる。これらの中でも、樹脂原料に存在するカルボキシル基に対する反応性が高く、顔料との親和性が高い点で、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムなどのカルシウム化合物、亜鉛化合物またはマグネシウム化合物が好ましい。これらの金属化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] 金属化合物は、樹脂原料の総量に対して、金属化合物の金属量換算（金属部分に相当する質量の割合をいう。以下同じ。）で0.5～5質量%含有される。金属化合物をこのような割合で含有させることにより、親水性と親油性とのバランスに優れた樹脂が得られる。金属化合物の金属量換算での含有量が0.5質量%未満の場合、分子量が小さくなり、印刷時の耐ミスチング性およびインキの乾燥性が悪くなる。一方、5質量%を超える場合、金属塩の量が多くなるため、脂肪族炭化水素溶剤への溶解性が低くなり、顔料分散性および印刷物の光沢も悪くなる。また、水有りの印刷ではインキが乳化しやすくなるという問題が生じる。金属化合物の金属量換算での含有量は、好ましくは1～3質量%である。

特に、上記範囲内であっても、よりバランスに優れた樹脂を得るために、後述の脂肪酸または油脂を100質量部とした場合、金属化合物の含有量を2～15質量部程度の割合とすることが好ましく、3～10質量部程度とすることがより好ましい。

[0024] なお、グラビア印刷においては、インキ用樹脂として、ロジン類の金属塩が一般に使用されている。しかし、グラビア印刷は、オフセット印刷と版式が全く異なる印刷方法である。そのため、仮にグラビア印刷インキ用樹脂をオフセット印刷インキ用樹脂として使用しても、脂肪族炭化水素溶剤への溶解性が劣り、さらに、水有りの印刷ではインキが乳化しやすくなるなどの問

題が生じる。

[0025] また、一般的に、ロジン変性ポリエステル系樹脂の製造時において、金属化合物をエステル化触媒として用いる場合がある。エステル化に使用する金属触媒は、反応系内で何度も再利用されるため、ごく少量で十分である。むしろ、アルコールの投入前に多量の金属を添加すれば金属の不溶解物が析出し、インキ用樹脂としての性能を悪化させる。これに対し、本発明では、金属化合物を比較的多く使用している。その理由は、金属化合物のごく一部が、エステル化触媒として作用する可能性はあるが、主目的は樹脂原料中に存在するカルボキシル基を、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させるためである。例えば、脂肪酸を使用する場合、脂肪酸の使用量は比較的多いため、多量の金属を使用しているにもかかわらず、速やかに金属化合物が溶解して、金属イオンを介した架橋構造を形成させることができる。

[0026] (脂肪酸)

本発明において、樹脂原料として用いられる脂肪酸は、樹脂に親油性を付与するために使用される。すなわち、上述の(i)～(iv)に示すような架橋体を形成し、親油性を付与している。脂肪酸の親油性は、脂肪酸のアルキル基部分に依存するため、炭素原子を多く有する高級脂肪酸が好ましく、12個以上の炭素原子を有する脂肪酸が主たる成分であることがより好ましい。脂肪酸としては、例えば、後述の動物性油脂由来の脂肪酸、植物性油脂由来の脂肪酸などが挙げられる。

[0027] 12個以上の炭素原子を有する脂肪酸としては、飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸のいずれであってもよい。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。また、不飽和脂肪酸としては、 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。このような脂肪酸の中でも、インキ溶剤への溶解性、乾燥性などの諸物性に優れる点で、ステアリン酸などの飽和脂肪酸が好ましい。

[0028] 脂肪酸は、精製された脂肪酸である必要はなく、混合脂肪酸であってもよい。混合脂肪酸としては、2種以上の脂肪酸の混合物、動物性油脂由来の脂肪酸、植物性油脂由来の脂肪酸などが挙げられる。

[0029] 12個以上の炭素原子を有する脂肪酸を主成分とする動物性油脂由来の脂肪酸としては、例えば、牛脂脂肪酸、豚脂脂肪酸、魚油脂肪酸、それらを水素添加（硬化）した脂肪酸などが挙げられる。

また、12個以上の炭素原子を有する脂肪酸を主成分とする植物性油脂由来の脂肪酸としては、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、ひまし油脂肪酸などが挙げられる。

[0030] (油脂)

本発明において、樹脂原料として用いられる油脂は、樹脂に親油性を付与するために使用される。親油性が付与されると、インキの製造の際に使用される溶剤などへの溶解性が高められる。親油性は、ロジン類、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、上述の付加体、上述の架橋体、後述の芳香族カルボン酸（必要に応じて使用）、および後述の多価アルコールから得られるポリエステル樹脂と、油脂とのエステル交換反応によって、ポリエステル樹脂に油脂（トリグリセライド）由来のアルキル基を導入することによって付与される。

[0031] 油脂は特に限定されず、動物性油脂、植物性油脂などが挙げられる。これらの油脂の中でも、3つの脂肪酸のうち少なくとも1つが12個以上の炭素原子を有する脂肪酸で構成されたトリグリセライドを少なくとも含むものが好ましい。このような動物性油脂としては、牛脂、豚脂、魚油などが挙げられる。植物性油脂としては、大豆油、アマニ油、桐油、やし油、ひまし油、パーム油、菜種油などが挙げられる。また、天ぷら油など食用に使用された後、回収・再生された再生油を用いてもよい。再生処理方法は、一般的に、ろ過などによる沈殿物の除去、脱色などが挙げられる。これらの油脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 脂肪酸または油脂は、樹脂原料の総量に対して、10～50質量%の割合

で含有される。脂肪酸または油脂の含有量が10質量%未満の場合、インキの製造の際に使用される溶剤などへの溶解性が低くなり、顔料分散性が悪くなったり、印刷物に与える光沢が悪くなったりする。一方、脂肪酸または油脂の含有量が50質量%を超える場合、樹脂が柔らかくなり、印刷時の耐ミスチング性およびインキの乾燥性が悪くなる。

脂肪酸または油脂は、樹脂原料の総量に対して、好ましくは20～40質量%の割合で含有される。なお、樹脂原料として用いられる脂肪酸または油脂は、樹脂のワニス化などインキを製造する際に用いられる溶剤とは、区別して使用される。

[0033] 本発明において、脂肪酸および油脂は、それぞれ単独で用いてもよく、脂肪酸と油脂とを併用してもよい。併用する場合、樹脂原料の総量に対して、脂肪酸および油脂が合計で10～50質量%、好ましくは20～40質量%の割合となるように含有される。

[0034] (多価アルコール)

本発明において、樹脂原料として用いられる多価アルコールは、上述の付加体、未反応のロジン類、未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物、上述の架橋体、脂肪酸、および後述の芳香族カルボン酸と反応してエステルを形成する。例えば、樹脂中に多くのカルボキシル基が残存していると、水有りの印刷ではインキが乳化しやすくなる傾向にある。

[0035] 多価アルコールとしては、例えば、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、ポリエチレングリコール、プロプレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、D-ソルビトールなどが挙げられる。これらの中でも、樹脂の高分子量化が可能であり、インキに必要な粘弾性が得られやすい点で、3価以上の多価アルコールが好ましい。多価アルコールは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] 多価アルコールは、樹脂原料に存在するカルボキシル基1当量に対して、

好ましくは0.5～2当量、より好ましくは0.9～1.3当量となるように含有される。多価アルコールがこのような範囲で含有されると、インキに必要な所望の粘弾性を付与する樹脂がより得られやすくなる。さらに、インキの製造の際に使用される溶剤などへの溶解性がより良好となり、水有りの印刷でもインキが乳化しにくくなる。

なお、樹脂原料に存在するカルボキシル基としては、ロジン類に由来するカルボキシル基、 α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物に由来するカルボキシル基、脂肪酸に由来するカルボキシル基、および後述の芳香族カルボン酸に由来するカルボキシル基が挙げられる。

[0037] (芳香族カルボン酸)

本発明において、樹脂原料には、必要に応じて芳香族カルボン酸がさらに含まれていてもよい。一般に、オフセット印刷インキ用樹脂は、インキの製造の際に使用される溶剤などへの溶解性が高いと、流動性が良好で、かつ印刷物に良好な光沢を付与する。しかし、印刷時に溶剤離脱が遅く、インキの乾燥性が悪くなる。芳香族カルボン酸を用いることによって、インキの製造の際に使用される溶剤などへの溶解性を調整したり、また樹脂の分子量を調整したりすることができる。

特に、芳香族モノカルボン酸は、インキの製造の際に使用される溶剤などへの溶解性の調整に用いられ、芳香族ジカルボン酸や芳香族多価カルボン酸は、樹脂の分子量調整に用いられる。

[0038] 芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、サリチル酸、ナフトエ酸、フタル酸、無水フタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸および芳香環上に少なくとも1つのアルキル基が導入されたこれらの置換体が挙げられる。これらの芳香族カルボン酸は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0039] 芳香族カルボン酸は、必要に応じて使用する際、樹脂原料の総量に対して、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは4～10質量%の割合で含有される。

[0040] (その他の成分)

本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂の原料には、さらに本発明の効果を阻害しない範囲で他の成分を添加してもよい。他の成分としては、例えば、石油樹脂などが挙げられる。

[0041] (オフセット印刷インキ用樹脂の製造方法)

本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂の製造方法は特に限定されない。本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂は、脂肪酸を用いる場合、例えば、以下の第1工程および第2工程によって得られる。

第1工程：脂肪酸と、ロジン類、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種とを、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させた架橋体を形成させる工程。

第2工程：前記ロジン類、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、前記付加体、前記架橋体、および脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種と、多価アルコールとをエステル化反応に供し、エステルを形成させる工程。

[0042] 第1工程および第2工程における反応温度は、原料の組成によって異なるものの、好ましくは100～290℃、より好ましくは200～270℃である。反応時間は、好ましくは2～20時間、より好ましくは3～10時間であり、例えば、原料を順次添加するような場合は、反応時間は、原料の添加開始時から最終生成物が得られるまでの合計時間である。このような条件下で反応を行うことによって、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物と不飽和結合を有するロジン類とが付加反応（アルダーのエン反応またはディールスーアルダー反応）し、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とロジンとの付加体が生成される。

[0043] 第1工程では、上記の付加反応の完結後、または該付加反応と並行して、上記の付加体、未反応のロジン類、および未反応の α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物からなる群より選択される少なくとも1種と脂肪酸とが

、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋体が形成される。

また、第2工程では、第1工程における架橋反応の完結後、または架橋反応と並行して、脂肪酸、上記の付加体、上記の架橋体、未反応のロジン類、および未反応の α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物からなる群より選択される少なくとも1種と多価アルコールとが反応して、エステルが形成される。付加体は、分子内に2以上のカルボキシル基を有するため、多価アルコールと反応してエステルを形成し、高分子量化された樹脂（ロジン変性ポリエステル系樹脂）が得られる。なお、架橋体は、分子内にカルボキシル基を有するものが、多価アルコールと反応してエステル化される。

[0044] 一方、油脂を用いる場合、本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂は、例えば、以下のA工程～C工程によって得られる。

A工程：ロジン類、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種が、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させた架橋体を形成させる工程。

B工程：前記ロジン類、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、前記ロジン類と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体、および前記架橋体からなる群より選択される少なくとも1種と、多価アルコールとをエステル化反応に供し、エステルを形成させる工程。

C工程：前記B工程で得られたエステルと油脂とをエステル交換反応に供し、前記油脂中のアルキル基を前記エステルに導入する工程。

[0045] A工程～C工程における反応温度および反応時間は、脂肪酸を用いる場合の温度および時間と同様である。このような反応条件で反応を行うことによって、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物と、不飽和結合有するロジン類とが付加反応し（アルダーのエン反応またはディールスーアルダー反応）、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とロジン類との付加体が生成する。

[0046] A工程では、上記の付加反応の完結後、または該付加反応と並行して、上

記の付加体、未反応のロジン類、および未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物からなる群より選択される少なくとも1種が、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋体が形成される。

B工程では、A工程における架橋反応の完結後、または架橋反応と並行して、上記の付加体、上記の架橋体、未反応のロジン類、および未反応の α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物からなる群より選択される少なくとも1種と多価アルコールとが反応して、エステルが形成される。付加体は、分子内に2以上のカルボキシル基を有するため、多価アルコールと反応してエステルを形成し、高分子量化された樹脂（ロジン変性ポリエステル系樹脂）が得られる。上記のように、架橋体は、分子内にカルボキシル基を有するものが、多価アルコールと反応してエステル化される。

[0047] C工程では、B工程におけるエステル化反応の完結後、またはエステル化反応と並行して、生成したエステルと油脂とのエステル交換反応によって、油脂中のアルキル基を、ロジン変性ポリエステル系樹脂に導入させる。C工程によって、B工程で形成されたエステルの少なくとも一部は、油脂とエステル交換反応が進行して、油脂に由来するアルキル基（例えば、12個以上の炭素原子を有するアルキル基）が導入されたロジン変性ポリエステル樹脂が得られる。

[0048] 本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂には、上記のロジン変性ポリエステル樹脂の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で、セラック、ギルソナイト、アルキド樹脂、ロジン変性フェノール樹脂などの他のインキ用樹脂を含有してもよい。

[0049] （オフセット印刷用インキ）

次に、本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂を用いたオフセット印刷インキについて説明する。本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂は、ワニスを調製するために、一般に、乾性油または半乾性油（例えば、アマニ油、桐油、大豆油、大豆白絞油など）および溶剤（例えば、脂肪族炭化水素溶剤など）とともに混合される。

[0050] 本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂を用いてワニスを調製する際には、本発明の効果を阻害しない範囲で、粘弾性を考慮して各種ゲル化剤を添加してもよい。ゲル化剤としては、特に限定されず、例えば、アルミニウムアルコラート、アルミニウム石鹼などのアルミニウム化合物；マンガン、コバルト、ジルコニウムなどの金属石鹼；アルカノールアミンなどが挙げられる。ゲル化剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] 本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂は、アルデヒドおよびフェノール類を使用していないため、レゾールの合成が不要である。さらに金属化合物を用いて架橋体を形成しているため、本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂は、ロジン変性フェノール樹脂と比較して、ワニス化を比較的短時間で行うことができる。

得られたワニスに、所望の色の顔料（黒色顔料、青色顔料、赤色顔料など）を分散させて、オフセット印刷インキが調製される。

[0052] 本発明に係るオフセット印刷インキ用樹脂を用いて得られたオフセット印刷インキは、乾燥性、および印刷時の耐ミスチング性について優れており、従来のロジン変性フェノール樹脂と代替可能である。さらに、このオフセット印刷インキを用いると、良好な光沢および柔軟な塗膜を有する印刷物が得られる。

実施例

[0053] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] （実施例1）

樹脂原料全体を100質量%とした場合に、ロジンとしてガムロジンを38質量%、脂肪酸として大豆油脂肪酸を36.8質量%の割合となるように、反応容器に仕込み、窒素ガスを吹き込みながら200℃まで昇温して、これらを溶解させた。溶解後、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物として無水マレイン酸を7.6質量%、金属化合物として酸化亜鉛を2.8質量%の割合となるように添加して、1時間反応させた。次に、多価アルコー

ルとしてペンタエリスリトールを14.8質量%の割合で添加し、270℃まで昇温して約7時間反応させ、オフセット印刷インキ用樹脂を得た。

得られた樹脂には、金属化合物が、脂肪酸100質量部に対して金属換算で約6.3質量部の割合で含有されている。また、樹脂原料に存在するカルボキシル基1当量に対して、多価アルコール（ペンタエリスリトール）は1.1当量となるように含有されている。

[0055] 次に、得られたオフセット印刷インキ用樹脂を50質量%、大豆白絞油を15質量%、およびAF7（新日本石油化学（株）製、アロマフリー溶剤）を35質量%の割合となるように仕込み、180℃で1時間攪拌してワニスを得た。

得られたワニスを70質量%および藍顔料を19質量%の割合となるように混合し、三本ロールミル（（株）井上製作所製、S-4 3/4×11）を用いて藍顔料をワニスに分散させた。次に、25℃におけるタックを6～7に調整するために、ワニスを4質量%およびAF7を7質量%の割合で添加して、オフセット印刷インキを得た。

[0056] （実施例2～8および比較例1～5）

表1に示す成分を表1に示す割合で用いた以外は、実施例1と同様の手順で、それぞれオフセット印刷インキ用樹脂を得た。実施例2～8および比較例1～5において、樹脂原料に存在するカルボキシル基1当量に対して、多価アルコールは、1.0～1.3当量となるように含有されている。

[0057] 次に、それぞれ得られたオフセット印刷インキ用樹脂を用いた以外は、実施例1と同様の手順でワニスを得た。なお、比較例1で得られた樹脂は、AF7に対する溶解性が低すぎるため、比較例1の樹脂では白濁してワニスを得ることができなかった。

それぞれ得られたワニスを用い、表2に示す割合でワニス、AF7および藍顔料を用いた以外は、実施例1と同様の手順で、それぞれオフセット印刷インキを得た。表2中のワニスの含有量は、合計量を記載しており、藍顔料の分散の際に70質量%用い、残りをタックの調整の際に用いた。

[0058] (参考例)

オフセット印刷インキ用樹脂として、従来のロジン変性フェノール樹脂（ハリマ化成（株）製、ハリフェノールP-600）を用いた以外は、実施例1と同様の手順でワニス調製し、表2に示す割合でワニス、AFおよび藍顔料を用いてオフセット印刷インキを得た。なお、ハリフェノールP-600は、ロジンのペンタエリスリトールエステルとフェノールホルムアルデヒド初期縮合物とを反応させて得られる樹脂である。

[0059] 実施例1～8、比較例2～5および参考例で得られたオフセット印刷インキについて、（1）光沢値、（2）乾燥性、（3）耐ミスチング性、および（4）最大乳化量を、以下の方法によって評価した。結果を表2に示す。

[0060] （1）光沢値

0.2 mLのオフセット印刷インキをRIテスター（石川島産業機械（株）製、RI-2）2分割ロールでコート紙（三菱製紙（株）製、パールコート）に展色した。展色してから24時間後のインクの光沢を、60°-60°光沢計（太佑機材（株）製、マイクロトリグロス）で測定した。測定した値が50以上の場合、光沢性を有すると評価した。

[0061] （2）乾燥性

0.2 mLのオフセット印刷インキをRIテスター2分割ロールでコート紙（三菱製紙（株）社製、パールコート）に展色した。ヒートガン（（株）石崎電機製作所社製、プラジェットPJ-208A）の吹き出し口の先端を印刷物から30 cmの位置に取り付け、熱風を印刷物にあて、印刷面を指で触り粘着性を確認した。指が粘着性を感じなくなるまでの時間を測定し、下記の基準で5段階評価を行った。通常、この評価で3以上の評価であれば使用可能レベルとされる。

5：2分以内で乾燥性が非常に良好な場合

4：3分以内で乾燥性が良好な場合

3：5分以内で乾燥性が一般的な場合

2：7分以内で乾燥性が遅い場合

1 : 7 分以上で乾燥性が著しく遅い場合

[0062] (3) 耐ミスチング性

2 カップ (360 mL) のオフセット印刷インキをインコメータ (東洋精機 (株) 製) に載せて、2000 rpm で2分間回転させた。ロール前面と下面とに置いた白紙上へのインキの飛散状態を目視で観察し、以下の5段階で評価した。3 以上の場合に優れた耐ミスチング性を有すると評価した。

5 : 全く飛散していない場合

4 : 僅かに飛散している場合

3 : 飛散しているが使用可能な場合

2 : 飛散が多い場合

1 : 飛散が著しく激しい場合

[0063] (4) 最大乳化量

リソトロニック乳化試験機 (Novocontrol社製) を用い、40℃において25 g のオフセット印刷インキに2 g / 分の割合で水を添加していき、乳化させた。乳化試験機の回転数は1200 rpm とした。インキが水を取り込めなくなり (乳化しなくなり)、インキと水とが分離し始めた際の水分量 (g) を測定した。得られた水分量を25 で除し、百分率で示した値を最大乳化量とした。最大乳化量が50 ~ 100 % の場合、許容範囲といえる。

[0064]

[表1]

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3	4	5
ロジン	38.0	48.8	41.0	27.0	39.0	—	—	34.1			52.9	47.5	21.0	—	30.4
トール油ロジン	—	—	—	—	—	34.7	35.8	—			—	—	—	32.1	—
大豆油脂肪酸	36.8	11.3	20.5	49.0	—	—	—	37.6			—	5.0	—	—	—
ステアリン酸	—	—	—	—	22.3	38.3	—	—			—	—	59.0	35.0	—
トール油脂肪酸	—	—	—	—	—	—	29.2	—			—	—	—	—	32.0
無水マレイン酸	7.6	9.9	7.9	5.5	—	—	9.4	4.7			15.0	15.0	3.0	—	8.8
フマル酸	—	—	2.0	—	9.7	—	—	—			—	—	—	8.8	—
アクリル酸	—	—	—	—	—	4.8	—	—			—	—	—	—	—
ペンタ エリスリトール	14.8	21.2	18.0	12.7	18.0	14.4	—	10.0			22.1	22.1	—	18.2	15.2
グリセリン	—	—	—	—	—	—	15.0	5.0			—	—	11.2	—	—
酸化Zn	2.8	0.5	0.5	5.0	0.5	3.0	5.0	—			—	0.4	3.8	—	6.9
水酸化Ca	—	0.6	1.2	—	0.6	—	—	—			—	—	—	—	—
酸化Mg	—	—	—	—	—	—	0.4	1.5			—	—	—	0.4	1.2
(金属の割合)	(2.3)	(0.7)	(1.1)	(4.0)	(0.7)	(2.4)	(4.3)	(0.9)			—	(0.3)	(3.1)	(0.2)	(6.3)
フタル酸	—	7.7	4.0	—	—	4.8	—	—			10.0	10.0	2.0	—	—
p-ターペンリル 安息香酸	—	—	—	0.8	—	—	—	—			—	—	—	—	—
安息香酸	—	—	4.9	—	9.9	—	5.2	7.1			—	—	—	5.5	5.5

カルボン酸①は「 α 、 β —不飽和カルボン酸またはその無水物」を示し、カルボン酸②は「芳香族カルボン酸」を示す。
アルコールは、「多価アルコール」を示す。

金属の割合は、金属化合物の金属部分に相当する質量についての割合を示す。併用の場合は合計の割合を示す。

[0065]

[表2]

	実 施 例								比 較 例				参 考 例
	1	2	3	4	5	6	7	8	2	3	4	5	
インキ	ワニス (質量%)	74	76	74	78	74	74	77	72	79	74	72	70
	AF7 (質量%)	7	5	7	3	7	6	4	9	2	7	9	11
	藍顔料 (質量%)	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
タック値	6.5	6.4	6.5	6.5	6.5	6.7	6.5	6.6	6.4	6.6	6.6	6.5	6.5
光沢値	63	52	60	69	65	66	57	62	47	70	63	58	60
乾燥性	3	5	4	3	4	4	4	3	5	1	2	4	4
耐ミスチング性	4	5	4	3	5	5	5	3	5	1	1	5	4
最大乳化量 (%)	90	83	84	73	70	72	96	54	55	60	54	111	66

[0066] 表2に示すように、実施例1～8のオフセット印刷インキは、従来のロジン変性フェノール樹脂を用いたオフセット印刷インキ（参考例）と、（1）光沢値、（2）乾燥性、（3）耐ミスチング性、および（4）最大乳化量のいずれも同等あるいは同等以上であることがわかる。

[0067] 一方、比較例2のオフセット印刷インキは、樹脂中の脂肪酸の含有量が少なすぎるため、溶媒への溶解性が低下し、光沢性が悪くなった。比較例3のオフセット印刷インキは、脂肪酸の含有量が多いため光沢性は良好であるが、乾燥性および耐ミスチング性が悪かった。比較例4のオフセット印刷インキは、金属化合物の含有量が脂肪酸の含有量に対して少なすぎるため、乾燥性および耐ミスチング性が悪かった。比較例5のオフセット印刷インキは、金属化合物の含有量が脂肪酸の含有量に対して多すぎるため、最大乳化量が大きくなった。

[0068] （実施例9）

樹脂原料全体を100質量%とした場合に、ガムロジンを41.0質量%、大豆油を38.0質量%の割合で、反応容器に仕込み、窒素ガスを吹き込みながら200℃まで昇温して、これらを溶解させた。溶解後、無水マレイン酸を7.6質量%、酸化亜鉛を2.8質量%の割合で添加して、2時間反応させた。次に、多価アルコールとしてペンタエリスリトールを10.6質量%の割合で添加し、270℃まで昇温して約7時間反応させ、オフセット印刷インキ用樹脂を得た。

得られた樹脂には、金属化合物が、油脂100質量部に対して金属換算で約6.1質量部の割合で含有されている。また、樹脂原料に存在するカルボキシル基1当量に対して、多価アルコール（ペンタエリスリトール）は1.1当量となるように含有されている。

[0069] 次に、得られたオフセット印刷インキ用樹脂を50質量%、大豆白絞油を15質量%、および上記AF7を35質量%の割合となるように仕込み、180℃で1時間攪拌してワニスを得た。

得られたワニスを70質量%および藍顔料を19質量%の割合となるよう

に混合し、上記三本ロールミルを用いて藍顔料をワニスに分散させた。次に、25℃におけるタックを6～7に調整するために、ワニスを4質量%およびAF7を7質量%の割合で添加して、オフセット印刷インキを得た。

[0070] (実施例10～16および比較例6～10)

表3に示す成分を表3に示す割合で用いた以外は、実施例9と同様の手順で、それぞれオフセット印刷インキ用樹脂を得た。なお、比較例6は、上記の比較例1と同じである。実施例10～16および比較例6～10において、樹脂原料に存在するカルボキシル基1当量に対して、多価アルコールは、1.0～1.2当量となるように含有されている。

次に、それぞれ得られたオフセット印刷インキ用樹脂を用いた以外は、実施例9と同様の手順でワニスを得た。比較例6の樹脂は、比較例1と同様に、AF7に対する溶解性が低すぎるため、比較例6の樹脂では白濁してワニスを得ることができなかった。それぞれ得られたワニスを用い、表4に示す割合でワニス、AFおよび藍顔料を用いた以外は、実施例9と同様の手順で、それぞれオフセット印刷インキを得た。表4中のワニスの含有量は、合計量を記載しており、藍顔料の分散の際に70質量%用い、残りをタックの調整の際に用いた。

[0071] 実施例9～16、比較例7～10で得られたオフセット印刷インキについて、(1)光沢値、(2)乾燥性、(3)耐ミスチング性、および(4)最大乳化量を、実施例1と同様の方法によって評価した。結果を表4に示す。なお、表4の参考例は、表2の参考例と同じである。

[0072]

[表3]

		実施例										比較例			
		9	10	11	12	13	14	15	16	6	7	8	9	10	
ロジン	ガムロジン	41.0	49.0	43.0	31.0	39.2	—	—	39.2	52.9	47.5	26.2	38.3	33.4	
	トール油ロジン	—	—	—	—	—	36.7	38.4	—	—	—	—	—	—	
油脂	大豆油	38.0	11.3	20.5	49.0	—	—	—	37.6	—	5.0	59.0	—	—	
	アマニ油	—	—	—	—	25.4	38.3	—	—	—	—	—	35.0	—	
	パーム油	—	—	—	—	—	—	29.2	—	—	—	—	—	32.0	
カルボン酸①	無水マレイン酸	7.6	9.9	7.9	6.0	—	—	9.4	4.7	15.0	15.0	3.0	—	8.8	
	フマル酸	—	—	2.0	—	9.7	—	—	—	—	—	—	8.8	—	
	アクリル酸	—	—	—	—	—	4.8	—	—	—	—	—	—	—	
アルコール	ペンタエリスリトール	10.6	19.2	16.0	8.2	14.9	10.4	—	4.9	22.1	22.1	—	12.0	12.2	
	グリセリン	—	—	—	—	—	—	12.4	5.0	—	—	6.0	—	—	
金属化合物	酸化Zn	2.8	0.5	0.5	5.0	0.4	3.0	5.0	—	—	0.4	3.8	—	6.9	
	水酸化Ca	—	0.6	1.2	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	
	酸化Mg	—	—	—	—	—	—	0.4	1.5	—	—	—	0.4	1.2	
	(金属の割合)	(2.3)	(0.7)	(1.1)	(4.0)	(0.6)	(2.4)	(4.3)	(0.9)	—	(0.3)	(3.1)	(0.2)	(6.3)	
カルボン酸②	フタル酸	—	9.5	4.0	—	9.9	6.8	—	—	10.0	10.0	2.0	—	—	
	p-ターシャリフト安息香酸	—	—	—	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	安息香酸	—	—	4.9	—	—	—	5.2	7.1	—	—	—	5.5	5.5	

カルボン酸①は「 α , β -不飽和カルボン酸またはその無水物」を示し、カルボン酸②は「芳香族カルボン酸」を示す。
 アルコールは、「多価アルコール」を示す。

金属の割合は、金属化合物の金属部分に相当する質量についての割合を示す。併用の場合は合計の割合を示す。

[表4]

	実 施 例										参 考 例			
	9	10	11	12	13	14	15	16	7	8	9	10		
インキ	74	75	74	78	74	75	74	78	72	79	78	72		70
	7	6	7	3	7	6	7	3	9	2	3	9		11
	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19		19
タック値	6.6	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.7	6.4	6.3	6.4		6.5
光沢値	61	51	60	68	66	67	58	63	46	72	61	57		60
乾燥性	3	5	4	3	4	4	5	3	5	1	2	5		4
耐ミスチング性	4	4	4	4	4	5	5	3	5	1	2	5		4
最大乳化量 (%)	87	80	81	71	67	66	92	54	55	57	51	120		66

[0074] 表4に示すように、実施例9～16のオフセット印刷インキは、従来の口

ジン変性フェノール樹脂を用いたオフセット印刷インキ（参考例）と、（１）光沢値、（２）乾燥性、（３）耐ミスチング性、および（４）最大乳化量のいずれも同等あるいは同等以上であることがわかる。

[0075] 一方、比較例 7 のオフセット印刷インキは、樹脂中の油脂の含有量が少なすぎるため、溶媒への溶解性が低下し、光沢性が悪くなった。比較例 8 のオフセット印刷インキは、油脂の含有量が多いため光沢性は良好であるが、乾燥性および耐ミスチング性が悪かった。比較例 9 のオフセット印刷インキは、金属化合物の含有量が油脂の含有量に対して少なすぎるため、乾燥性および耐ミスチング性が悪かった。比較例 10 のオフセット印刷インキは、金属化合物の含有量が油脂の含有量に対して多すぎるため、最大乳化量が大きくなった。

請求の範囲

- [請求項1] ロジン類と、 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物と、金属化合物と、脂肪酸または油脂と、多価アルコールとを含む樹脂原料を反応させて得られる樹脂を含有するオフセット印刷インキ用樹脂であって、
- 前記脂肪酸または前記油脂を、前記樹脂原料の総量に対して10～50質量%含有し、かつ前記金属化合物を、該金属化合物の金属量換算で前記樹脂原料の総量に対して0.5～5質量%含有する、ことを特徴とするオフセット印刷インキ用樹脂。
- [請求項2] 前記脂肪酸は、12個以上の炭素原子を有する脂肪酸を主成分とする、請求項1に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。
- [請求項3] 前記脂肪酸と、
- 前記ロジン類、前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種とが、
- 前記金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋された架橋体を含む、請求項1または2に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。
- [請求項4] 前記架橋体は、前記脂肪酸に存在するカルボキシル基と、
- 前記ロジン類、前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種に存在するカルボキシル基とが、
- 前記金属化合物に由来する金属イオンを介して形成されている、請求項3に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。
- [請求項5] 前記油脂は、脂肪酸とグリセリンとのトリグリセライドであり、少なくとも1つの脂肪酸が12個以上の炭素原子を有している、請求項1に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。
- [請求項6] 前記ロジン類、前記 α ， β －不飽和カルボン酸またはその無水物、

および前記ロジン類と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種が、前記金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋された架橋体を含む、請求項1または5に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

[請求項7] 前記架橋体は、前記ロジン類、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種に存在するカルボキシル基が、前記金属化合物に由来する金属イオンを介して形成されている、請求項6に記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

[請求項8] 前記樹脂原料が、芳香族カルボン酸をさらに含有する、請求項1～7のいずれかに記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

[請求項9] 前記金属化合物が、2価以上の金属化合物を含む、請求項1～8のいずれかに記載のオフセット印刷インキ用樹脂。

[請求項10] 脂肪酸と、ロジン類、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種とを、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させた架橋体を形成させる第1工程；ならびに

前記ロジン類、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、前記付加体、前記架橋体、および前記脂肪酸からなる群より選択される少なくとも1種と、多価アルコールとをエステル化反応に供し、エステルを形成させる第2工程を含み、

前記ロジン類、前記 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその無水物、前記金属化合物、前記脂肪酸、および前記多価アルコールを含む樹脂原料の合計量に対して、前記脂肪酸の割合が10～50質量%であり、かつ前記金属化合物の割合が、該金属化合物の金属量換算で0.5～5質量%であることを特徴とする、オフセット印刷インキ用樹脂の

製造方法。

[請求項11]

ロジン類、 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、および前記ロジン類と前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物とからなる付加体からなる群より選択される少なくとも1種が、金属化合物に由来する金属イオンを介して架橋させた架橋体を形成させるA工程；

前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、前記付加体、および前記架橋体からなる群より選択される少なくとも1種と、多価アルコールとをエステル化反応に供し、エステルを形成させるB工程；ならびに

前記B工程で得られたエステルと油脂とをエステル交換反応に供し、前記油脂中のアルキル基を前記エステルに導入するC工程を含み、

前記ロジン類、前記 α 、 β －不飽和カルボン酸またはその無水物、前記金属化合物、前記油脂、および前記多価アルコールを含む樹脂原料の合計量に対して、前記脂肪酸の割合が10～50質量%であり、かつ前記金属化合物の割合が、該金属化合物の金属量換算で0.5～5質量%であることを特徴とする、オフセット印刷インキ用樹脂の製造方法。

[請求項12]

請求項1～9のいずれかに記載のオフセット印刷インキ用樹脂、乾性油または半乾性油、溶剤、および顔料を含有する、オフセット印刷用インキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/02(2006.01) i, C08G63/54(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)

C09D11/02, C08G63/54

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 10-067832 A (Vianova GmbH), 10 March 1998 (10.03.1998), claims 1 to 8, 21; paragraphs [0010], [0034], [0036] to [0047]; examples 4, 6 & EP 816391 A2 & DE 19626726 A	1-7, 9-10, 12
X	JP 2006-111849 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 27 April 2006 (27.04.2006), claim 1; paragraphs [0006], [0032], [0041] to [0054] & US 2007/0221091 A1 & EP 1739142 A1 & WO 2005/103173 A1 & CN 1950467 A	1-7, 9-12

☒ 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
27 August, 2013 (27.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064937

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-200563 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims 1, 4; paragraphs [0010], [0033], [0046] to [0061]; examples 2 to 3 (Family: none)	1-10,12
X	JP 2005-213401 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), claims 1 to 2, 4; paragraphs [0008], [0030], [0033], [0046] to [0066] (Family: none)	1-10,12
A	JP 2010-189624 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims 1, 5; paragraphs [0008], [0024] to [0026], [0039] to [0057] (Family: none)	1-12
A	JP 2000-212493 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 August 2000 (02.08.2000), claims 1, 7; paragraphs [0022], [0034] to [0049] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-060514 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims 1, 4; paragraphs [0042] to [0054] (Family: none)	1-12
A	JP 2007-002165 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 January 2007 (11.01.2007), claim 1; paragraphs [0033] to [0064] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-307132 A (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claim 1; paragraphs [0017], [0019] to [0035] (Family: none)	1-12
A	JP 5-230422 A (Hoechst AG.), 07 September 1993 (07.09.1993), claim 1; paragraphs [0001], [0013], [0035] to [0047] & US 5405932 A1 & EP 548506 A2 & DE 59209182 C & DE 4136316 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C09D11/02 (2006.01)i, C08G63/54 (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 (I P C)) Int.Cl. C09D11/02, C08G63/54			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 10-067832 A (ピアノバ・レジンス・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンクテル・ハフツング) 1998.03.10, 【請求項 1】 - 【請求項 8】, 【請求項 21】, 段落 【0010】, 【0034】, 【0036】 - 【0047】 実施例 4, 6 & EP 816391 A2 & DE 19626726 A	1-7, 9-10, 12	
X	JP 2006-111849 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2006.04.27, 【請求項 1】, 段落 【0006】, 【0032】, 【0041】 - 【0054】 & US 2007/0221091 A1 & EP 1739142 A1 & WO 2005/103173 A1 & CN 1950467 A	1-7, 9-12	
☒ 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 2 7 . 0 8 . 2 0 1 3		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 9 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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) 仁科 努	4 Z 4 0 7 9
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0	

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
X	JP 2005-200563 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 07. 28, 【請求項 1】 , 【請求項 4】 , 段落 【0010】 , 【0033】 , 【0046】 - 【0061】 実施例 2-3 (ファミリーなし)	1-10, 12
X	JP 2005-213401 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 08. 11, 【請求項 1】 - 【請求項 2】 , 【請求項 4】 , 段落 【0008】 , 【0030】 , 【0033】 , 【0046】 - 【0066】 (ファミリーなし)	1-10, 12
A	JP 2010-189624 A (東洋インキ製造株式会社) 2010. 09. 02, 【請求項 1】 , 【請求項 5】 , 段落 【0008】 , 【0024】 - 【0026】 , 【0039】 - 【0057】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2000-212493 A (東洋インキ製造株式会社) 2000. 08. 02, 【請求項 1】 , 【請求項 7】 , 段落 【0022】 , 【0034】 - 【0049】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-060514 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 03. 10, 【請求項 1】 , 【請求項 4】 , 段落 【0042】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-002165 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007. 01. 11, 【請求項 1】 , 段落 【0033】 - 【0064】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-307132 A (日立化成ポリマー株式会社) 2005. 11. 04, 【請求項 1】 , 段落 【0017】 , 【0019】 - 【0035】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 5-230422 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1993. 09. 07, 【請求項 1】 , 段落 【0001】 , 【0013】 , 【0035】 - 【0047】 & US 5405932 A1 & EP 548506 A2 & DE 59209182 C & DE 4136316 A1	1-12