

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5667443号
(P5667443)

(45) 発行日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(24) 登録日 平成26年12月19日 (2014. 12. 19)

(51) Int. Cl.	F I
C09F 1/04 (2006.01)	C09F 1/04
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06
C09J 193/04 (2006.01)	C09J 193/04

請求項の数 12 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2010-525235 (P2010-525235)	(73) 特許権者	511118632
(86) (22) 出願日	平成20年9月11日 (2008. 9. 11)		ローター・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2010-539305 (P2010-539305A)		アメリカ合衆国、イリノイ・60601、
(43) 公表日	平成22年12月16日 (2010. 12. 16)		シカゴ、ノース・ラ・サール・ストリート
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/007463		・200、スイート・2600
(87) 国際公開番号	W02009/036920	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成21年3月26日 (2009. 3. 26)		特許業務法人川口国際特許事務所
審査請求日	平成23年9月8日 (2011. 9. 8)	(72) 発明者	ハーゼン、ヨン
(31) 優先権主張番号	07075826.3		オランダ国、エン・エルー6222・エン
(32) 優先日	平成19年9月20日 (2007. 9. 20)		・エル・マーストリヒト、アンケルカーデ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		・81、ヘキソン・スペシャルティ・ケミ
			カルズ・マーストリヒト・ペー・フエー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性二量化ロジンおよびこの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二量化ロジンの製造方法であって、ロジンをカルボキシル化スルホン酸、アルキル基で置換されたアリアルスルホン酸またはそれらの混合物である触媒と 130 ~ 160 の温度で接触させて二量化ロジンを製造することを含み、前記アルキル基で置換されたアリアルスルホン酸が少なくとも5個の炭素原子を有するアルキル基を含むことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

二量化ロジンが、アルカリ塩または有機アミンにより中和されて中和化二量化ロジンを製造し、前記中和化二量化ロジンが、任意選択により界面活性剤の存在下で水中に分散されることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

触媒が、カルボキシル化スルホン酸であり、並びに触媒がロジンに基づき0.1 ~ 1重量%の濃度で存在することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

触媒が、スルホコハク酸、5 - スルホサリチル酸、5 - スルホイソフタル酸および4 - スルホフタル酸、およびこれらの任意の2種以上の組み合わせからなる群から選択され、並びに触媒が、ロジンに基づき0.1 ~ 1重量%の濃度で存在することを特徴とする、請求項1 ~ 3記載の方法。

【請求項 5】

10

20

触媒が、アルキル基で置換されたアリールスルホン酸であり、並びに触媒がロジンに基づき 1 ~ 5 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

触媒が、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルジフェニルジスルホン酸、およびこれらの任意の 2 種以上の組み合わせからなる群から選択される、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

二酸化ロジンが、アルカリ塩、有機アミンまたはアンモニアにより中和されて中和化二酸化ロジンを製造し、前記中和化二酸化ロジンが水中に分散されることを特徴とする、請求項 6 記載の方法。

10

【請求項 8】

固体のまたは水中の粘着付与剤樹脂としての、請求項 1 ~ 7 に従って製造された二酸化ロジンの使用。

【請求項 9】

インク用途のために樹脂を改質するためのモノマーとしての、請求項 1 ~ 7 に従って製造された二酸化ロジンの使用。

【請求項 10】

接着剤組成物およびインク組成物における請求項 1 ~ 7 に従って製造された二酸化ロジンの使用。

20

【請求項 11】

二酸化ロジンが、界面活性剤の存在下に中和される請求項 2 記載の方法。

【請求項 12】

ロジンを 0 . 1 ~ 1 重量 % の触媒と接触させることと、二酸化ロジンをアルカリ塩又は有機アミンで中和して、約 4 1 % の中和化二酸化ロジンを含む生成物を形成することを含み、ここで、前記生成物は、アルカリ塩、有機アミン又は有機アミンの塩を含む、請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、極めて低濃度の二酸化酸触媒の存在下で、水に分散可能な二酸化ロジンを調製する方法に関する。本発明はまた、固体のまたは水中の粘着付与剤樹脂およびインク樹脂としてのこの使用、ならびにロジン樹脂を含む接着剤組成物およびインク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ロジンを二酸化するための多くの方法が公開されている。以前の方法は、無機の強酸、例えば硫酸を触媒として使用することを記載している（米国特許第 2 , 1 3 6 , 5 2 5 号、米国特許第 2 , 1 0 8 , 9 8 2 号、米国特許第 2 , 3 0 7 , 6 4 1 号、米国特許第 2 , 3 2 8 , 6 8 1 号、米国特許第 2 , 5 1 5 , 2 1 8 号、米国特許第 2 , 2 5 1 , 8 0 6 号、米国特許第 2 , 5 3 2 , 1 2 0 号、および米国特許第 4 , 1 0 5 , 4 6 2 号）。

40

【0003】

別の方法としては、スルホン化ポリマーを用いる方法（米国特許第 4 , 4 1 4 , 1 4 6 号）、またはハロゲン化メタンスルホン酸を用いる方法（米国特許第 4 , 3 3 9 , 3 7 7 号および米国特許第 4 , 1 7 2 , 0 7 0 号）が記載されている。

【0004】

さらに別の方法では、米国特許第 2 , 3 7 5 , 6 1 8 号、米国特許第 2 , 4 9 2 , 1 4 6 号、米国特許第 4 , 5 3 6 , 3 3 3 号にギ酸を触媒として使用することが記載されている。

【0005】

50

先行技術では、最終洗浄および触媒除去工程を含む方法を使用するが、これが方法を複雑にし、コストを上げる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第2,136,525号明細書

【特許文献2】米国特許第2,108,982号明細書

【特許文献3】米国特許第2,307,641号明細書

【特許文献4】米国特許第2,328,681号明細書

【特許文献5】米国特許第2,515,218号明細書

10

【特許文献6】米国特許第2,251,806号明細書

【特許文献7】米国特許第2,532,120号明細書

【特許文献8】米国特許第4,105,462号明細書

【特許文献9】米国特許第4,414,146号明細書

【特許文献10】米国特許第4,339,377号明細書

【特許文献11】米国特許第4,172,070号明細書

【特許文献12】米国特許第2,375,618号明細書

【特許文献13】米国特許第2,492,146号明細書

【特許文献14】米国特許第4,536,333号明細書

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、極めて低濃度で利用できる触媒および/または後続の製品用途を助ける触媒を利用することによって、費用のかかる洗浄および触媒除去工程の必要性をなくす方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、触媒としてカルボキシル化スルホン酸を使用して二酸化ロジンを製造することによって、上記で同定した欠点を解決する。この方法は、本発明の触媒の高活性により触媒除去の必要性をなくす。

30

【0009】

本発明はまた、本方法に従って製造された二酸化ロジン粘着付与剤を含む接着剤組成物に関する。

【0010】

本発明はさらに、二酸化ロジンを構成要素として含むインク用途のための樹脂に関する。

【0011】

本発明はまた、二酸化ロジンに基づくインク樹脂を含むインク組成物に関する。

【発明を実施するための形態】

【0012】

40

二酸化ロジンを製造する本発明の方法は、触媒としてのカルボキシル化スルホン酸に基づく。実施形態の1つでは、例えばスルホコハク酸、5-スルホサリチル酸または4-スルホフタル酸のようなカルボキシル化スルホン酸誘導体を触媒として、ロジンに対して0.1から1重量%で使用する。好ましい方法では、4-スルホサリチル酸を触媒として使用する。触媒は、最終生成物中に残留してもよく、または任意選択により水酸化カリウムまたはアミンのようなアルカリで中和してもよい。

【0013】

水性粘着付与剤のような水性分散液での後続用途のために二酸化ロジンを製造する本発明の方法は、触媒としてのスルホン化界面活性剤に基づく。

【0014】

50

水性粘着付与剤のような水性分散液の製造には、乳化方法を助け、最終分散液を安定化するために界面活性剤が必要である。スルホン化界面活性剤は、周知の界面活性剤であり、多くの用途に広く使用されている。実施形態の方法では、スルホン化界面活性剤を触媒として使用して二量化ロジンを製造する。触媒は分離工程を必要とせず、水性粘着付与剤を調製するための処方における界面活性剤濃度に典型的な、ロジンに対して1から5重量%の高濃度で使用できる。後続の乳化方法において、水性粘着付与剤分散液を製造するためには、水酸化カリウムまたはアミンのようなアルカリ添加だけが必要である。スルホナート界面活性剤は2つの役割を果たす。まず初めにロジンの二量化触媒として、次いで後続の中和後、水性粘着付与剤を調製するための乳化剤として形成される。

【0015】

10

本方法の好ましい実施形態において、ドデシルベンゼンスルホン酸は、約3重量%にて使用される。方法は、約30%二量化ロジンを製造する。トリエタノールアミンでの中和後、後続の粘着付与剤分散液が調製される。

【0016】

実施例

【実施例1】

【0017】

Chineseガムロジン1000gおよび4-スルホフタル酸20gを135にてガラス反応器に添加した後、内容物を攪拌し、4時間維持した。次いで混合物を160に加熱し、さらに4時間維持した。

20

【0018】

分析：軟化点：92 (R & B)；酸値：150 mg KOH / g；色(トルエン、50%)：ガードナー7；

二量化ロジン(GPC；RI検出器)：41%。

【実施例2】

【0019】

Chineseガム1000gおよびドデシルベンゼンスルホン酸38gを140にてガラス反応器に添加した後、内容物を攪拌し、4時間維持した。

【0020】

分析：軟化点：84 (R & B)；酸値：152 mg KOH / g；色(トルエン、50%)：ガードナー8；

30

二量化ロジン(GPC；RI検出器)：29%。

【実施例3】

【0021】

実施例2のロジン樹脂1000gを110にてスチールピーカーにて溶解する。攪拌しながら、トリエタノールアミン25gを添加する。攪拌しながら、水(60)を15分間で添加する。最終分散液を冷却する。

【0022】

分析：固形分52%；粘度240 mPa s；

粒径(平均)：0.28 μM；pH 7.5。

40

【0023】

比較例

p-TSA(実施例2のドデシルベンゼンスルホナート38gと等モル量)を用いる実験。

【実施例4】

【0024】

トルオイルロジン樹脂(TOR)1000gおよびp-TSA 20gを135にてガラス反応器に添加した後、内容物を攪拌して4時間維持する。

【0025】

温度を150まで上昇させ、さらに1時間維持する。KOH水溶液(50%) 13 g

50

を添加する。

【0026】

分析：軟化点：83 (R & B)；酸値：146 mg KOH / g；

二量化ロジン (GPC；RI 検出器)：22 %。

【実施例 5】

【0027】

実施例 4 のロジン樹脂 1000 g を 110 でスチールビーカーにて溶融する。攪拌しながら、60 で水 1000 g を 15 分間にわたって添加する。

【0028】

内容物を冷却する。

10

【0029】

分析：乳化点も逆転温度も見られない。二層のうち、一層は固体のロジン樹脂で他方は水である。

フロントページの続き

(72)発明者 ケセラル, イボ
オランダ国、エン・エル - 6 2 2 2・エン・エル・マーストリヒト、アンケルカーデ・8 1、ヘキ
ソン・スペシャルテイ・ケミカルズ・マーストリヒト・ペー・フエー

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開平 1 0 - 0 0 1 6 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 0 3 7 0 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 0 3 7 9 3 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 0 5 6 1 3 1 (J P , A)
特表 2 0 0 7 - 5 0 4 3 2 5 (J P , A)
米国特許第 0 1 9 7 5 2 1 1 (U S , A)
英国特許第 0 0 3 3 7 7 3 3 (G B , B)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 F 1 / 0 0 ~ C 0 9 F 1 1 / 0 0
C 0 9 D 1 / 0 0 ~ C 0 9 D 2 0 1 / 1 0
C 0 9 J 1 / 0 0 ~ C 0 9 J 2 0 1 / 1 0