(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
2015 年 1 月 15 日(15.01.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/005121 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/02 (2006.01) *C09D 11/02* (2014.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C09D 201/02* (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066978

(22) 国際出願日: 2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)

(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 2013-142590 2013 年 7 月 8 日(08.07.2013) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 (DIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松永　茂樹 (MATSUNAGA Shigeki); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 高橋　亮則(TAKAHASHI Akinori); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP). 早川　均(HAYAKAWA Hitoshi); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通１２番地　ＤＩＣ株式会社　千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目１０１番地 ワテラスタワー　ＤＩＣ株式会社内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, 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, SA, 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.

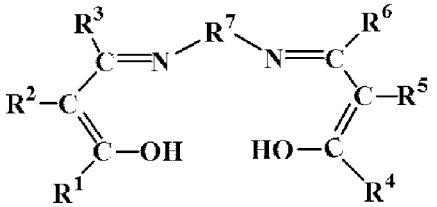
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) **Title**: CURING ACCELERATOR FOR OXIDATION POLYMERIZED UNSATURATED RESIN, PRINTING INK, AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称 : 酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤、印刷インキ及び塗料



(1)

(57) **Abstract**: Provided are: a curing accelerator that is for an oxidation polymerized unsaturated resin and that, even without using a cobalt metal soap of which the effects on the human body are a concern, has curing performance at least equivalent to the superior curing performance of cobalt metal soaps, has high solubility in organic solvents, can also be used outdoors, and has superior versatility; a printing ink using same; and a coating material. Specifically, a curing accelerator for an oxidation polymerized unsaturated resin is used containing a fatty acid manganese salt (A) and a compound (B) represented by formula (1) (where R^1 and R^4 are a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a hydrocarbon oxy group; or an amino group; R^2 and R^5 are a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a hydrocarbon oxy group, a hydrocarbon oxycarbonyl group, an amino group, a nitro group, or a halogen atom; R^3 and R^6 are a hydrogen atom or a hydrocarbon group; and R^7 is a divalent hydrocarbon group. A ring may be formed by R^1 and R^2, and/or R^4 and R^5.).

(57) 要約: 人体への影響が懸念されるコバルト金属石鹸を使用しなくても、コバルト金属石鹸が有する優れた硬化性能と同等以上の硬化性能を有し、有機溶剤への溶解性が高く、屋外での使用も可能な、汎用性に優れる酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と、これを用いた印刷インキ及び塗料を提供する。具体的には、脂肪酸マンガン塩（Ａ）と、下記式（１）で表される化合物（Ｂ）（R^1、R^4は水素原子、炭化水素基、炭化水素オキシ基、アミノ基、R^2、R^5は水素原子、炭化水素基、炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、R^3、R^6は水素原子、炭化水素基、R^7は二価の炭化水素基。R^1とR^2とが及び／又はR^4とR^5とが環を形成してもよい。）と、を含有する酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤を用いる。

WO 2015/005121 A1

明　細　書

発明の名称 ：

酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤、印刷インキ及び塗料

技術分野

[0001] 本発明は、酸化重合型不飽和樹脂の硬化性に優れる硬化促進剤と、これを用いた印刷インキと塗料に関する。

背景技術

[0002] 印刷インキ、塗料など、構成成分として酸化重合型樹脂を用いる分野においては該樹脂を乾燥させるための硬化促進剤としてドライヤーが添加される。該インキや塗料に用いられるドライヤーとしては、コバルト、マンガン、鉛、鉄、亜鉛等の重金属と種々のカルボン酸との金属塩（以下、「金属石鹸」と略記することがある。）が一般的である。

[0003] 特にコバルト金属石鹸は、優れた乾燥性能を有しているが、さらなる乾燥性能を得るため、多量に用いるとインキや塗膜の表面乾燥が非常に早く進行してしまい、シワや縮みの原因となる問題があった。そこで、このしわや縮みを防止しつつ、高い乾燥性能を得る方法として、コバルト金属石鹸とビピリジルとを併用した硬化促進剤が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。この硬化促進剤は、しわや縮みを防止し、かつ高い乾燥性能を有していた。

[0004] しかし、コバルト化合物は、国際がん研究機関の発ガン性リスク一覧において「ヒトに対する発癌性が疑われる」とされるグループ２Ｂにリストアップされており発ガン性が懸念される点、金属コバルトは希少金属であるため供給が不安定であり、コバルト金属石鹸はコスト的に高価である点などがあり、コバルト金属石鹸の使用量を低減あるいは使用しないで、高い乾燥性能を有する硬化促進剤が求められている。

[0005] コバルト金属石鹸を用いることなくシワや縮みを防止するする方法として、マンガン金属石鹸とビピリジルとを併用した乾燥促進剤（硬化促進剤）が

、前記特許文献１が開示される以前にすでに提案されている（例えば、特許文献２参照。）。しかしながら、特許文献２に記載されている乾燥促進剤は、コバルト金属石鹸を全く用いない利点はあるものの、印刷インキや塗料の硬化促進剤として用いた場合、乾燥時間が長くなってしまう問題がある。

[0006] 実用的な乾燥時間で使用可能な硬化促進剤として、脂肪酸マンガン塩と特定のアミノアルコールとを併用することを提供した（例えば、特許文献３～６参照。）が、依然としてコバルト金属石鹸に匹敵するような硬化性が得られていない。

[0007] 一方、植物性油を含有する酸化重合性化合物の硬化触媒として、特定の四座配位子化合物と金属とからなる錯体を用いる方法が提供されている（例えば、特許文献７参照。）が、植物性油としてカシュー樹より得られるカシューナット殻液のごとき、アナカルド酸、アナギガン酸、ペランジュ酸、ギンクゴ酸、ギンクゴリン酸、カルダノール、カルドール、メチルカルドール、ウルシオール、チチオール、レンゴール、ラッコール等のフェノール化合物を５０％以上含有するものに限定されている。即ち、この錯体を用いる硬化反応は、フェノール化合物が脱水素反応を受けて生成した、フェノキシラジカルのラジカルカップリング反応によるものであるため、フェノール性化合物を含有しない系での使用は不可能である。更に、この錯体は有機溶剤への溶解性に乏しいため、汎用のインク又は塗料用組成物への展開が困難である。系内で錯体を形成させて硬化反応を行うこともできるとされているが、当該系内に過酸化水素水、エチレンジアミン等、屋外での取り扱いが困難である材料を用いなければならず、やはり汎用性に劣るものである。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平０６－１７２６８９号公報

特許文献2：米国特許第２５６５８９７号明細書

特許文献3：国際公開２０１１／１５８６９４号

特許文献4：国際公開２０１３／０７７２６７号

特許文献5：国際公開２０１３／０８４８２３号

特許文献6：国際公開２０１３／０８４８２４号

特許文献7：国際公開２００１／０００７０２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

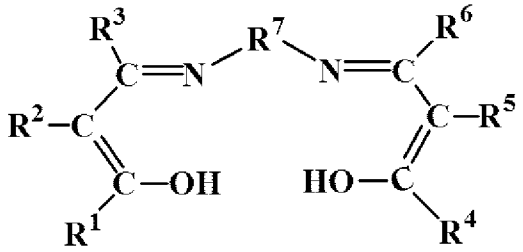
[0009] 本発明が解決しようとする課題は、人体への影響が懸念されるコバルト金属石鹸を使用しなくても、コバルト金属石鹸が有する優れた硬化性能と同等以上の硬化性能を有し、有機溶剤への溶解性が高く、屋外での使用も可能な、汎用性に優れる酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と、これを用いた印刷インキ及び塗料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、脂肪酸金属塩として、非コバルトの脂肪酸マンガン塩と、下記一般式（１）に示すようなサレン系化合物とを混合して使用することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明は、脂肪酸マンガン塩（Ａ）と、下記一般式（１）で表される化合物（Ｂ）

[0012] [化1]



------ (1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、アミノ基又は置換アミノ基を表し、Ｒ[2]、Ｒ[5]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換炭化水素オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を

表し、Ｒ[3]、Ｒ[6]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、又は置換炭化水素基を表し、Ｒ[7]は二価の炭化水素基又は置換炭化水素基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]とが及び／又はＲ[4]とＲ[5]とが環を形成してもよい。）

と、を含有することを特徴とする酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤を提供するものである。

[0013] また、本発明は、前記酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と酸化重合型不飽和樹脂を含有することを特徴とする印刷インキ及び塗料を提供するものである。

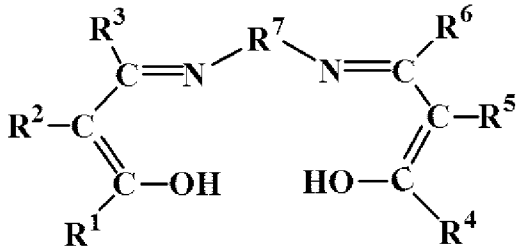
発明の効果

[0014] 本発明の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤は、金属コバルトが有する発ガン性の懸念、原料の供給不安及びコスト高の問題を解決し、硬化時間が短く、優れた硬化性能を有している。更に汎用の有機溶剤への溶解性にも優れ、屋外での使用も可能であり、平版印刷用インキに代表される酸価重合乾燥型印刷インキや塗料の硬化促進剤として好適に利用できる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤は、脂肪酸マンガン塩（Ａ）と、下記一般式（１）で表される化合物（Ｂ）

[0016] [化2]



------ (1)

[0017] （式中、Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、アミノ基又は置換アミノ基を表し、Ｒ[2]、Ｒ[5]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換炭化水素オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を

表し、R^3、R^6はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、又は置換炭化水素基を表し、R^7は二価の炭化水素基又は置換炭化水素基を表す。R^1とR^2とが及び／又はR^4とR^5とが環を形成してもよい。）

と、を含有するものである。

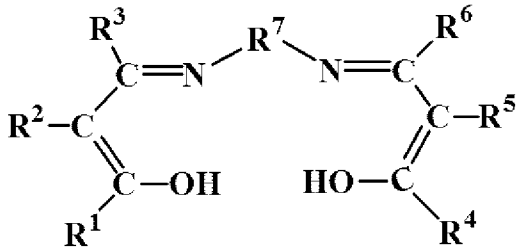
[0018] 前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）としては、例えば、酪酸、ペンタン酸、オクチル酸（２－エチルヘキサン酸）、ナフテン酸、ネオデカン酸、イソノナン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。特に炭素数６以上の脂肪酸は、汎用の有機溶剤、特に印刷インキや塗料に含まれる植物油やミネラルスピリット、トルエン、キシレン等への溶解性を確保できるものであり、好ましい。脂肪酸に含まれる炭素数の上限としては、工業的に入手が可能である脂肪酸であれば良く、特に限定されるものではないが、取扱いの容易さの観点より、炭素数２５以下であることが好ましい。なお、当該脂肪酸に含まれる炭素数は、カルボン酸の炭素原子を含むものである。これらの脂肪酸マンガン塩（Ａ）は、単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0019] 前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）の中でも、脂肪酸がオクチル酸、ネオデカン酸、イソノナン酸及びナフテン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種の脂肪酸であるものが、印刷インキ及び塗料の原料として用いる溶剤への溶解性が更に優れる点から好ましい。

[0020] 前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）は、脂肪酸を水に可溶な塩、通常はナトリウム塩として水に溶解し、これに水に可溶なマンガン塩を加え、複分解といわれるイオン交換反応を行い、水洗、脱水、ろ過することによって得ることができる。

[0021] 前記化合物（Ｂ）は下記一般式（１）で表される化合物である。

[化3]



------ (1)

[0022] （式中、Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、アミノ基又は置換アミノ基を表し、Ｒ[2]、Ｒ[5]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換炭化水素オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、Ｒ[3]、Ｒ[6]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、又は置換炭化水素基を表し、Ｒ[7]は二価の炭化水素基又は置換炭化水素基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]とが及び／又はＲ[4]とＲ[5]とが環を形成してもよい。）

[0023] 本発明では、この一般式（１）の構造を有するサレン系化合物を用いることで、印刷インキや塗料の乾燥時間（硬化時間）が短く、優れた硬化性能を発揮することができる。また、インキや塗料の表面乾燥が早く進行することにより起こる塗膜表面のシワや縮みの発生を防止することもできる。

[0024] 前記一般式（１）における置換炭化水素オキシ基は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基等で置換された炭化水素オキシ基であり、具体例としては、トリフルオロメトキシ基、２－ｔ－ブチルオキシエトキシ基、３－ジフェニルアミノプロポキシ基等が挙げられる。

[0025] 又、置換アミノ基としては炭素原子数１～２０の置換アミノ基が好ましく、具体的には、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等が挙げられる。

[0026] 前記一般式（１）における炭化水素オキシカルボニル基としては、炭素原

子数１～２０の炭化水素オキシカルボニル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ｔ－ブチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。

[0027] 前記一般式（１）における置換炭化水素オキシカルボニル基は、ハロゲン原子、アルコキシ基、アミノ基等で置換された炭化水素オキシカルボニル基であり、具体例としては、トリフルオロメトキシカルボニル基、２－ｔ－ブチルオキシエトキシカルボニル基、３－ジフェニルアミノプロポキシカルボニル基等が挙げられる。

[0028] 前記一般式（１）におけるハロゲン原子として好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、さらに好ましくは塩素原子、臭素原子である。

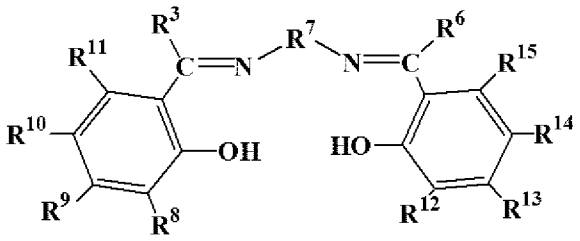
[0029] 又、前記一般式（１）において、R^7は二価の炭化水素基または置換炭化水素基であり、具体例としては、メチレン基、１，２－エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、１，４－ブチレン基等のアルキレン基、１，２－シクロペンチレン基、１，２－シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基等を挙げることができ、好ましくは、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、１，２－シクロヘキシレン基であり、印刷インキや塗料に含まれる植物油やミネラルスピリット、トルエン、キシレン等への溶解性がさらに良好という点から、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基が更に好ましい。

[0030] 前記一般式（１）で表される化合物（Ｂ）としては、Ｎ，Ｎ’－ジサリシリデンエチレンジアミン、Ｎ－（３－オキソペンチリデン）－Ｎ’－サリシリデンエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メトキシサリチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（５－ブロモサリチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－メトキシサリチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－デシルオキシサリチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビスサリチリデン－１，２－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビスサリチリデン－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－オキソブチリデ

ン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－オキソブチリデン）－１，３－プロパンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－オキソブチリデン）－１，２－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（１－メチル－３－オキソブチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－オキソペンチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－オキソヘキシリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－メチル－３－オキソペンチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４，４－ジメチル－３－オキソペンチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－フェニル－３－オキソブチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－トリフルオロメチル－３－オキソブチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－シアノ３－オキソブチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－シアノ－３－オキソブチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ニトロ－３－オキソブチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－カルボキシルエチリデン）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス［２－（メトキシカルボニル）エチリデン］エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス［２－（ジメチルアミノカルボニル）エチリデン］エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－（１，２－エチレン）－ビス（サリチル酸アミド）、Ｎ，Ｎ’－（１，２－エチレン）－ビス（マロン酸モノメチルモノアミド）等が挙げられる。

[0031] 特にこれらの中でも、下記一般式（２）で表される化合物（ｂ）

[0032] [化4]



------ (2)

[0033] （式中、Ｒ[3]、Ｒ[6]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、又は置換炭化水素基を表し、Ｒ[7]は二価の炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、Ｒ[8]～Ｒ[15]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、水酸基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、置換アミノ基、ニトロ基又はハロゲン

原子を表す。）

であることが、より硬化時間を短くできる観点から好ましい。

[0034] 前記一般式（２）中のＲ^{3}、Ｒ^{6}、Ｒ^{7}については、前述の一般式（１）で記載したものと同様である。これらの中でも、Ｒ^{3}、Ｒ^{6}がそれぞれ独立に水素原子または炭化水素基であり、Ｒ^{7}がアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基であり、Ｒ^{8}～Ｒ^{15}がそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換アミノ基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子であることが好ましい。特に好ましくは、Ｒ^{3}、Ｒ^{6}がそれぞれ独立に水素原子、メチル基、フェニル基であり、Ｒ^{7}が１，２－エチレン基、１，３－プロピレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，２－フェニレン基であり、Ｒ^{8}～Ｒ^{15}がそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ベンジル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、ジメチルアミノ基、ニトロ基、塩素原子、臭素原子である。

[0035] これらの中でも、Ｒ^{3}、Ｒ^{6}、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}が水素原子であり、Ｒ^{7}が炭素数３以上の炭化水素基である化合物を用いることが、印刷インキや塗料に含まれる植物油やミネラルスピリット、トルエン、キシレン等への溶解性がさらに良好となり、好ましい。

[0036] 硬化性能をより向上するためには、前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）中のマンガン金属と前記化合物（Ｂ）とのモル数基準での配合比（Ａ）／（Ｂ）は、０．１から２０倍の範囲であることが好ましく、０．２から１０倍の範囲あるであることがより好ましく、０．５から５倍の範囲であることがさらに好ましい。

[0037] 本発明では、前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）と前記化合物（Ｂ）とを混合して用いるものであるが、よりハンドリング性を高める観点から、希釈剤（Ｃ）を用いて希釈して用いることが好ましい。

[0038] 前記希釈剤（Ｃ）としては、硬化させる酸化重合型不飽和樹脂を溶解させることができる化合物（溶剤）や、当該樹脂を溶解させることができる溶剤

と任意に混合しうる化合物（溶剤）であることが好ましく、例えば、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピルエーテル、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール等のエーテル系溶媒；大豆油、亜麻仁油、菜種油、サフラワー油等の植物油脂；Ｒ－ＣＯＯＲ’（式中、Ｒは炭素原子数５～１１のアルキル基であり、Ｒ’は炭素原子数１～３のアルキル基である。）で表される脂肪酸エステル等を例示することができる。これらの希釈剤（Ｃ）は、１種類のみで用いることも２種以上併用することもできる。これらの中でも、酸化重合型不飽和樹脂を用いる印刷インキや塗料に使用されている植物油、特に大豆油やミネラルスピリットを用いることがインキや塗料とした時の均一性に優れ、保存安定性も良好である点から好ましい。

[0039] 前記Ｒ－ＣＯＯＲ’は、炭素原子数６～１２のカルボン酸と、炭素原子数１～３のアルコールとをエステル化反応することにより得られるもので、前記カルボン酸及びアルコールの炭素鎖は、直鎖状でも分岐状でも構わない。

[0040] 前記Ｒ－ＣＯＯＲ’としては、例えば、カプロン酸メチルエステル、エナント酸メチルエステル、カプリル酸メチルエステル、ペラルゴン酸メチルエステル、カプリン酸メチルエステル、ラウリン酸メチルエステル、カプロン酸エチルエステル、エナント酸エチルエステル、カプリル酸エチルエステル、ペラルゴン酸エチルエステル、カプリン酸エチルエステル、ラウリン酸エチルエステル、カプロン酸プロピルエステル、エナント酸プロピルエステル、カプリル酸プロピルエステル、ペラルゴン酸プロピルエステル、カプリン酸プロピルエステル、ラウリン酸プロピルエステル等が挙げられる。これらの脂肪酸エステルは、単独で用いることも２種以上併用することもできる。また、これらの脂肪酸エステルの中でも、カプロン酸メチルエステル、カプリン酸メチルエステル、ラウリン酸メチルエステルは、臭気が少ないため好

ましい。特に、ラウリン酸メチルエステルは、本発明の硬化促進剤における粘度を有効に低下させることと、臭気の低減との両立を図ることができるため好ましい。

[0041] 本発明においては、硬化促進作用は前述の脂肪酸マンガン酸塩（Ａ）と前記化合物（Ｂ）とを併用することにより達成できるものであるが、用途によって、その他の硬化促進作用を有する化合物を併用してもよい。

[0042] その他の硬化促進作用を有する化合物を併用する場合、あらかじめ前述の脂肪酸マンガン塩（Ａ）と化合物（Ｂ）、必要により希釈剤（Ｃ）を含む混合物に、その他の硬化促進作用を有する化合物を混合し、硬化促進剤として調整してもよく、又、後述する印刷インキあるいは塗料を調製する際に、前述の脂肪酸マンガン塩（Ａ）と化合物（Ｂ）、必要により希釈剤（Ｃ）を含む混合物と、その他の硬化促進作用を有する化合物又はその溶液とを混合し調整する方法であってもよい。

[0043] 前記その他の硬化促進作用を有する化合物としては、例えば、アルミニウムキレート化合物（Ｄ）や、コバルト、マンガン以外の金属からなる脂肪酸金属塩を挙げることができる。

[0044] 前記アルミニウムキレート（Ｄ）としては、例えば、アルミニウムジイソプロポキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ－ｎ－ブトキシドモノメチルアセトアセテート、アルミニウムジ－ｎ－ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ－ｉ－ブトキシドモノメチルアセトアセテート、アルミニウムジ－ｓｅｃ－ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセトナート）、アルミニウムモノ－アセチルアセトナートビス（エチルアセトアセトナート）等が挙げられる。中でも、印刷インキや塗料の原料として用いられる溶剤への溶解性が良好なことから、アルミニウムジイソプロポキシドモノエチルアセトアセテートが好ましい。

[0045] 前記アルミニウムキレート（Ｄ）の含有量は、脂肪酸マンガン塩（Ａ）中のマンガン金属１質量部に対してアルミニウムキレート（Ｄ）中のアルミニ

ウムの量が０．１～２０質量部となるようにアルミニウムキレート（Ｄ）を含有させることが好ましく、アルミニウムキレート（Ｄ）中のアルミニウムの量が０．２５～１０質量部となるようにアルミニウムキレート（Ｄ）を含有させることがより好ましい。

[0046] 前記、コバルト、マンガン以外の金属からなる脂肪酸金属塩としては、例えば、脂肪酸ビスマス塩、脂肪酸ジルコニウム塩、脂肪酸バリウム塩、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸ストロンチウム塩、脂肪酸ニッケル塩、脂肪酸銅塩、脂肪酸亜鉛塩、脂肪酸セリウム塩、脂肪酸バナジウム塩等が挙げられる。中でも脂肪酸ビスマス塩、脂肪酸ジルコニウム塩、脂肪酸バリウム塩、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸ストロンチウム塩はより乾燥性に優れる点から好ましく、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸ストロンチウム塩は、塗膜の指触乾燥性に優れる点から好ましい。また、脂肪酸としては、溶剤溶解性に優れる観点より、炭素数が６以上のものであることが好ましい。

[0047] 後述する酸化重合型不飽和樹脂は空気中の酸素によって酸化して不飽和結合が重合し硬化する。一般に、脂肪酸マンガン塩は酸化重合型不飽和樹脂を含む印刷インキや塗料等の組成物に空気中の酸素を取り込ませ、この酸素により酸化重合型不飽和樹脂を硬化させる。前記脂肪酸ビスマス塩、脂肪酸ジルコニウム塩、脂肪酸バリウム塩、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸ストロンチウム塩は、脂肪酸マンガン塩による空気中の酸素の取り込みを促進することにより酸化重合型不飽和樹脂の硬化性が向上するものと考えられる。

[0048] 更に前記脂肪酸ビスマス塩、脂肪酸ジルコニウム塩、脂肪酸バリウム塩、脂肪酸カルシウム塩、脂肪酸ストロンチウム塩は、自らが塗料及び印刷インキ中の顔料成分に吸着することによって、前述の脂肪酸マンガン塩（Ａ）の顔料成分への吸着を防止し、硬化性を向上させる効果もある。

[0049] 前記脂肪酸ビスマス塩は脂肪酸のビスマス塩であり、該脂肪酸としては、例えば、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、イソノナン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。

[0050] 脂肪酸ジルコニウム塩は脂肪酸のジルコニウム塩であり、該脂肪酸として

は、例えば、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、イソノナン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。

[0051] 脂肪酸バリウム塩は脂肪酸のバリウム塩であり、該脂肪酸としては、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、イソノナン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。

[0052] 前記脂肪酸カルシウム塩は脂肪酸のカルシウム塩であり、該脂肪酸としては、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、イソノナン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。

[0053] 前記脂肪酸ストロンチウム塩は脂肪酸のストロンチウム塩であり、該脂肪酸としては、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、イソノナン酸、桐油酸、アマニ油酸、大豆油酸、樹脂酸、トール油脂肪酸等が挙げられる。

[0054] 併用する脂肪酸の金属塩として脂肪酸ビスマス塩、脂肪酸ジルコニウム塩および脂肪酸バリウム塩からなる群から選ばれる１種以上の脂肪酸の金属塩を用いた場合、脂肪酸マンガン塩（Ａ）中のマンガン金属１質量部に対して金属塩中の金属の量が１～１００質量部となるように金属塩を含有させることが好ましく、金属塩中の金属の量が３～４０質量部となるように金属塩を含有させることがより好ましい。

[0055] 併用する脂肪酸の金属塩として脂肪酸カルシウム塩又は脂肪酸ストロンチウム塩を用いた場合、脂肪酸マンガン塩（Ａ）中のマンガン金属１質量部に対して脂肪酸カルシウム又はストロンチウム塩中の金属の量が１～１００質量部となるような量が好ましい。

[0056] 尚、前記脂肪酸ビスマス、ジルコニウム、バリウム、カルシウム、ストロンチウム塩（以下脂肪酸金属塩）は、市販品として販売されているものを使用することができるが、必要に応じて製造することもできる。脂肪酸金属塩を製造するには、例えば前記した脂肪酸にビスマス、ジルコニウム、バリウム、ストロンチウム（以下金属）或いはこれらの水和物、水酸化物、炭酸塩等の化合物（以下金属化合物）を加えた後、高温の雰囲気化に撹拌し、反応させることにより得られる。反応させる際の温度は、通常４０℃～２００℃

であり、好ましくは８０℃～１５０℃である。また、反応させる時間は、通常１～１０時間であり、好ましくは１～５時間である。ここで使用する脂肪酸と金属又は金属化合物とのモル比（脂肪酸／金属又は金属化合物のモル比は、通常１．０～４．０の範囲であり、好ましくは１．５～３．５の範囲である。

[0057] また、前記脂肪酸金属塩は、脂肪酸を水に可溶な塩、通常はナトリウム塩として水に溶解し、これに水に可溶な金属塩を加え、複分解といわれるイオン交換反応を行い、水洗、脱水、ろ過することによっても得ることができる。

[0058] 本発明の印刷インキは、本発明の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と酸化重合型不飽和樹脂と着色剤とを配合したものである。通常、印刷インキは、バインダー樹脂であるワニス（酸化重合型不飽和樹脂の溶剤溶液）、顔料又は染料である着色剤、印刷インキ粘度及び乾燥性を調節する希釈剤からなるものである。ワニスに用いる酸化重合型不飽和樹脂としては、例えばロジン変性フェノール樹脂や、ポリエステル、アルキッド樹脂、石油樹脂、ＰＥＴ、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等を組み合わせることが可能である。更に必要に応じてポリエチレンワックス、フルオンワックス、シリコン化合物などの表面改質剤や、酸化重合速度、あるいは該ワニス組成物の表面皮張り特性を調節するために、ハイドロキノン、ｔ－ブチルハイドロキノン等の乾燥遅延剤などを併用することも可能である。

[0059] 更に上記のワニスに着色剤として顔料、染料等を加えることで、空気中の酸素により自然乾燥する酸化重合乾燥型印刷インキを作ることができる。平版オフセットインキ、平版水なしインキ、凸版インキ等への応用が考えられるが、平版オフセットインキの場合にはその乳化性能を調節するために各種界面活性剤を添加しても良い。

[0060] 本発明の酸化重合乾燥型印刷インキを利用する場合において、乾性油、乾性油の変成物、半乾性油および半乾性油の変成物から成る群から選ばれる一種以上（以下、乾性油等と記載）を一般にインキ中に５～４０質量％の範囲

で使用される。

[0061] 前記乾性油等としては、酸素の存在下で重合するものであれば特に限定しないが、例えば、アマニ油、大豆油、桐油、ヒマシ油、トール油、サフラワー油、シナキリ油、パーム油、エノ油、麻実油、カラシ油、ヌカ油、オイチシカ油、キョウニン油、ククイ油、ダイコン種油、大風子油、ニガー油、ブドウ種子油、ヘントウ油、グレープヒップ油、ゴマ油、コーン油、レイプシード油（ナタネ油）、ヒマワリ油、綿実油、アボガド油（オレイン酸６９％）、オリーブ油、ホホバ油（不飽和脂肪酸と不飽和アルコール含有）、落花生油、（カポック油、ツバキ油、茶油）及び又はそれらの変成物を用いることができる。

[0062] 本発明の印刷インキの製造方法としては、前記ワニス、着色剤、希釈溶剤、本発明の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤、さらに必要に応じてワックス等のその他の添加剤を三本錬肉ロール等の錬肉機で錬肉する方法が挙げられる。この際、本発明の硬化促進剤は、前記脂肪酸エステル又は植物油で希釈したものを用いることが好ましい。

[0063] 本発明の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤の印刷インキへの配合量は、短い乾燥時間と皮張り防止を両立できることから、印刷インキ中のワニス１００質量部に対して、マンガン原子に換算して、０．００１～１質量部の範囲が好ましく、０．０１～０．５質量部の範囲がより好ましい。

[0064] 本発明の塗料は、本発明の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と酸化重合型不飽和樹脂とを含有することを特徴とする。

[0065] 前記酸化重合型不飽和樹脂としては、例えば、酸化重合硬化型アルキッド樹脂、酸化重合硬化型ウレタン樹脂、酸化重合硬化型変性エポキシ樹脂等が挙げられ、特に本発明では安価で、入手が容易であり、また、塗料の乾燥性（実用性）に優れる点から酸化重合硬化型アルキッド樹脂を用いることが好ましい。

[0066] 上記酸化重合硬化型アルキッド樹脂としては、多塩基酸成分、多価アルコール成分及び油脂肪酸を主たる原料成分とするエステル系樹脂が挙げられる

、

[0067] 上記多塩基酸成分としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸等の二塩基酸；及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられる。更に必要に応じて、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸等の３価以上の多塩基酸；スルホフタル酸、スルホイソフタル酸及びこれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩や低級アルキルエステル化物等を使用することができる。また、酸成分として、安息香酸、クロトン酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸等の一塩基酸を分子量調整等の目的で併用することができる。

[0068] 前記多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチルペンタンジオール、１，４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール等の二価アルコールが挙げられる。更に必要に応じて、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、ペンタエリスリトール等の３価以上の多価アルコール；ポリオキシエチレン基を有する多価アルコール等を併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。また、前記酸成分、アルコール成分の一部をジメチロールプロピオン酸、オキシピバリン酸、パラオキシ安息香酸等；これらの酸の低級アルキルエステル；ε－カプロラクトン等のラクトン類等のオキシ酸成分に置き換えることもできる。

[0069] 前記油脂肪酸としては、例えば、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、キリ油脂肪酸等を挙げることができる。

[0070] また、アルコール成分の一部としてエポキシ化合物を使用してエポキシ化合物を部分エステル化したエポキシ変性アルキッド樹脂；アルキッド樹脂に無水マレイン酸を導入してなるマレイン化アルキッド樹脂；マレイン化アル

キッド樹脂と水酸基含有アルキッド樹脂とを付加してなるグラフト化アルキッド樹脂；アルキッド樹脂にスチレン、（メタ）アクリル酸エステル等のビニルモノマーをグラフト重合させたビニル変性アルキッド樹脂等も使用することができる。

[0071] 更に、資源のリサイクルのために回収されたポリエチレンテレフタレート（例えば、ＰＥＴボトル）、産業廃棄物ポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸を主原料とするポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル製品（フィルム、繊維、自動車部品、電子部品等）の製造に際して発生する屑等から再生されたテレフタル酸を主原料とするポリエステル樹脂（以下、「再生ＰＥＳ」と略す。）を利用して、上述のアルコール成分と多塩基酸成分との混合物中に、この再生ＰＥＳを溶解させ、解重合するとともに、エステル化反応させることにより得られるアルキッド樹脂や、該アルキッド樹脂を無水マレイン酸と反応させて得られるマレイン化アルキッド樹脂、該アルキッド樹脂とエチレン性不飽和基を有さない酸無水物とを反応させて得られる変性アルキッド樹脂等も使用することができる。

[0072] 本発明の塗料は、更に、有機溶剤を含有することが好ましい。ここで使用し得る有機溶剤としては、例えば、前記炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤が挙げられる。

[0073] 本発明の塗料は、上記した各成分に加え、更に必要に応じて、顔料等の色材；顔料分散剤、表面調整剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤等の各種塗料用添加剤を含有させることができる。

[0074] 前記塗料に対する本発明の硬化促進剤の配合量は、特に限定されないが、酸化重合型不飽和樹脂１００質量部に対する、マンガン金属成分の合計質量が０．００１～１．０質量部の範囲となることが好ましい。

[0075] 以上詳述した本発明の塗料は、常法により被塗物に塗布、乾燥・硬化させることにより塗膜を得ることができる。ここで、本発明の塗料を塗工することが可能な基材（被塗物）としては、例えば、鉄鋼等が挙げられる。また、

塗布後の乾燥条件（硬化条件）としては常乾が挙げあれる。更に、本発明の塗料は塗膜を厚くしても優れた硬化性を発現させることができることから、厚塗り用塗料としてとりわけ有用であり、具体的には、硬化塗膜の膜厚を１～５００μｍの範囲とすることができる。従って、本発明の塗料は建築用塗料として有用である。

実施例

[0076] 以下に具体的な例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。例中、特に断りのない限り「部」、「％」は質量基準である。

[0077] 塗料の乾燥性試験方法

調製した塗料を、ガラス板上に３ミルのアプリケーターを使用して塗付した後、ドライングタイムレコーダー（太佑機材株式会社製「型式Ｎｏ．４０４」）を用いて試験を行った。測定は、恒温恒湿室（２５℃、５０％ＲＨ）内で行った。なお、塗料の乾燥時間は、ガラス板上に塗料を塗布後、ドライングタイムレコーダーの針により塗料の乾燥が始まると見られるキズが、塗料が完全に乾燥して見られなくなるまでの時間とした。

[0078] 印刷インキの乾燥性試験方法

調製した印刷インキを、ガラス板上に１．５ミルのアプリケーターを使用して塗付した後、ドライングタイムレコーダー（太佑機材株式会社製「型式Ｎｏ．４０４」）を用いて試験を行った。測定は、恒温恒湿室（２５℃、５０％ＲＨ）内で行った。なお、インキの乾燥時間は、ガラス板上にインキを塗布後、ドライングタイムレコーダーの針によりインキの乾燥が始まると見られるキズが、インキが完全に乾燥して見られなくなるまでの時間とした。

[0079] 実施例１～８＜硬化促進剤の調製＞

脂肪酸マンガン塩としてオクチル酸マンガンを用いた。化合物（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ’－ビスサリチリデン－１，２－プロパンジアミン及びＮ，Ｎ’－ビスサリチリデン－１，３－プロパンジアミンを用いた。下表に示した割合で希釈剤を配合し、本発明の硬化促進剤１～８を得た。

[0080]

[表1]

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
硬化促進剤	1	2	3	4	5	6	7	8
オクチル酸マンガン	10	10	10	10	10	10	1	1
オクチル酸カルシウム							50	
オクチル酸ジルコニウム								25
N,N'-ビスサリチリデン-1,2-プロパンジアミン	8.2	4.1	2.0	1.0			0.7	0.4
N,N'-ビスサリチリデン-1,3-プロパンジアミン					8.2	4.1		
ミネラルスピリット		10	10		10		50	25
大豆油	10			10		10	2	2

[0081] 実施例９～１８＜塗料の調製とその評価）＞

チタンホワイト顔料（テイカ株式会社製「ＪＲ－７０１」）１９６０ｇ、塗料用樹脂「ベッコゾールＰ－４７０－７０」（ＤＩＣ株式会社製の分子内に不飽和脂肪酸基を有するアルキッド系樹脂）３３４０ｇ、ミネラルスピリット２８０ｇ、皮張防止剤（メチルエチルケトオキシム）２０ｇを３本ロールで混練して得た混合物４０ｇに、上表の硬化促進剤を下表に示す割合（樹脂不揮発分１００部に対するマンガン金属分の割合）で添加して、塗料を調製した。

[0082] 得られた塗料について、乾燥性の試験を行った。結果を以下に示す。

[0083] [表2]

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
硬化促進剤	1	1	1	2	3	4	5	6	7	8
マンガン %	0.06	0.03	0.01	0.06	0.06	0.06	0.005	0.06	0.005	0.005
乾燥時間(時間)	4.8	5.8	5.5	4.7	6.0	6.2	6.8	4.9	5.6	6.2

[0084] 実施例１９～２２＜インキの調製とその評価＞

（ワニスの調製）

ロジン変性フェノール樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ベッカサイトＦ８３０１」）４０質量部、大豆油（日清オイリオグループ株式会社製「大豆サラダ油（Ｓ）」）５０質量部、大豆油脂肪酸メチルエステル（当栄ケミカル株式会社製「ＴＯＥＯＬ　３１２０」）１０質量部及びアルミニウムキレート（ホープ製薬株式会社製「アルミキレート」）０．３質量部を２１０℃で１時間

加熱してワニスを調製した。

[0085] （評価用インキの調製）

実施例１～４から得られた硬化促進剤１～４を用いて、下記の配合量で配合した後、三本ロールミルで練肉して評価用印刷インキを調製した。なお、フタロシアニンブルー顔料は、ＤＩＣ株式会社製「ファーストゲンブルーＴＧＲ－Ｌ」を用い、大豆油は日清オイリオグループ株式会社製「大豆サラダ油（Ｓ）」を用いた。

ワニス　６５．５質量部

フタロシアニンブルー顔料　１６質量部

大豆油　１７質量部

硬化促進剤　下表に示す質量部

[0086] 得られた印刷インキについて、乾燥性の試験を行った。結果を以下に示す。

[0087] [表3]

実施例	１９	２０	２１	２２
硬化促進剤	1	2	3	4
硬化促進剤量(質量部)	0.25	2	0.5	1
乾燥時間(時間)	4.2	4.8	5.0	5.2

[0088] 従来技術における硬化促進剤の平均水準的性能を示す目的で、下記比較例１～３で作成した硬化促進剤を、比較例４～６に示す割合（樹脂不揮発分１００部に対するコバルト金属分、マンガン金属分の割合）で添加して、得られた塗料の乾燥時間を測定した。

[0089] 比較例１

ナフテン酸コバルト１２部及びオクチル酸ジルコニウム３８部をミネラルスピリット５０部に溶解させて、比較対照用硬化促進剤１’を得た。この硬化促進剤は、コバルト金属石鹸を含む従来技術の金属石鹸の平均水準の性能を示す目的で作成したものである。

[0090] 比較例２

ナフテン酸マンガン５６部及び２，２’－ビピリジル１８部をミネラルス

ピリット２６部に溶解させて、比較対照用硬化促進剤２’を得た。

[0091] 比較例３

オクチル酸マンガン１８部、２－［（２－ジメチルアミノエチル）メチルアミノ］エタノール４部、オクチル酸ビスマス５０部、ミネラルスピリット１３部、大豆油１５部を溶解させ、比較対照用硬化促進剤３’を得た。

[0092] 比較例４

硬化促進剤１を用いるかわりに比較対照用硬化促進剤１’を樹脂不揮発分１００部に対するコバルト金属分の割合が０．０６％になるように添加した以外は実施例９と同様にして、比較対照用塗料１’を得た。実施例９と同様に乾燥時間を測定し、その結果を下表示す。

[0093] 比較例５

硬化促進剤１を用いるかわりに比較対照用硬化促進剤２’を樹脂不揮発分１００部に対するマンガン金属分の割合が０．０６％になるように添加した以外は実施例９と同様にして、比較対照用塗料２’を得た。実施例９と同様に乾燥時間を測定し、その結果を下表示す。

[0094] 比較例６

硬化促進剤１を用いるかわりに比較対照用硬化促進剤３’を樹脂不揮発分１００部に対するマンガン金属分の割合が０．０６％になるように添加した以外は実施例９と同様にして、比較対照用塗料３’を得た。実施例９と同様に乾燥時間を測定し、その結果を下表示す。

[0095] [表4]

比較例	4	5	6
比較対照用硬化促進剤	1’	2’	3’
乾燥時間(時間)	12.8	11.7	9.1

[0096] 比較例７

硬化促進剤１を用いる変わりに、オクチル酸カルシウム（ＤＩＣ株式会社製Ｃａ－ＯＣＴＯＡＴＥ　４％）を樹脂不揮発分１００部に対するカルシウム金属割合が０．２％になるように添加した以外は実施例９と同様にして比

較対照用塗料を作成し、実施例９と同様に乾燥時間を測定したが、２４時間で乾燥しなかった。

[0097] 比較例８

硬化促進剤１を用いる変わりに、オクチル酸ジルコニウム（ＤＩＣ株式会社製１２％　Ｚｒ－ＯＣＴＯＡＴＥ）を樹脂不揮発分１００部に対するジルコニウム金属割合が０．２％になるように添加した以外は実施例９と同様にして比較対照用塗料を作成し、実施例９と同様に乾燥時間を測定したが、２４時間で乾燥しなかった。

[0098] また、印刷インキにおける硬化促進剤の平均水準的性能を示す目的で、比較例９～１０で調製した硬化促進剤４’、５’について、上記実施例１９と同様に評価用インキを調製後、得られたインキの乾燥時間を測定した。結果を表に示す。

[0099] 比較例９

オクチル酸マンガン３１部及び２，２’－ビピリジル１４部をオレイン酸メチルエステル５５部に溶解させて、比較対照用硬化促進剤４’を得た。

[0100] 比較例１０

オクチル酸マンガン３１部をオレイン酸メチル６９部に溶解させて、比較対照用硬化促進剤５’を得た。

[0101] [表5]

比較例	9	１０
比較対照用硬化促進剤	4’	5’
乾燥時間(時間)	9.3	9.5

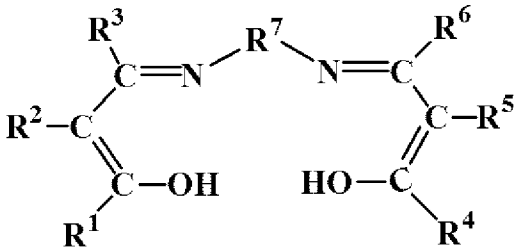
[0102] 比較例１１

マンガン塩として硫酸マンガンを用い、化合物（Ｂ）として、Ｎ，Ｎ’－ビスサリチリデン－１，２－プロパンジアミンを用いて、実施例１と同様の方法で硬化促進剤を調製したが、溶解性が悪く沈殿が析出した。

請求の範囲

[請求項1] 脂肪酸マンガン塩（Ａ）と、下記一般式（１）で表される化合物（Ｂ）

[化1]



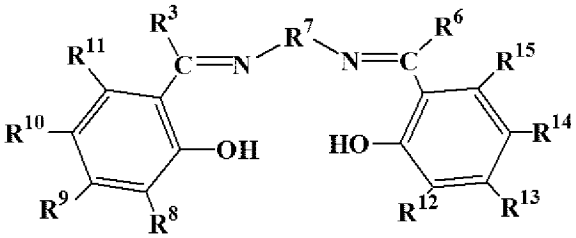
------ (1)

（式中、Ｒ[1]、Ｒ[4]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、アミノ基又は置換アミノ基を表し、Ｒ[2]、Ｒ[5]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、炭化水素オキシカルボニル基、置換炭化水素オキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表し、Ｒ[3]、Ｒ[6]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、又は置換炭化水素基を表し、Ｒ[7]は二価の炭化水素基又は置換炭化水素基を表す。Ｒ[1]とＲ[2]とが及び／又はＲ[4]とＲ[5]とが環を形成してもよい。）

と、を含有することを特徴とする酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項2] 前記化合物（Ｂ）が下記一般式（２）で表される化合物（ｂ）

[化2]



------ (2)

（式中、Ｒ[3]、Ｒ[6]はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、又は置換炭化水素基を表し、Ｒ[7]は二価の炭化水素基又は置換炭化水素基を

表し、R^8～R^{15}はそれぞれ独立に水素原子、炭化水素基、水酸基、置換炭化水素基、炭化水素オキシ基、置換炭化水素オキシ基、置換アミノ基、ニトロ基又はハロゲン原子を表す。）

である請求項１記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項3] 前記一般式（２）で表される化合物（ｂ）のR^3、R^6、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}、R^{15}が水素原子であり、R^7が炭素数３以上の炭化水素基である請求項２記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項4] 前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）の脂肪酸の炭素数が６以上である請求項１～３の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項5] 前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）の脂肪酸が、オクチル酸、ネオデカン酸、イソノナン酸又はナフテン酸である請求項１～３の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項6] 前記脂肪酸マンガン塩（Ａ）中のマンガン金属が、前記化合物（Ｂ）１モルに対して０．１から２０モルの範囲である、請求項１～５の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項7] 更に希釈剤（Ｃ）を含有する請求項１～６の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項8] 前記希釈剤（Ｃ）が植物油又はミネラルスピリットである請求項７記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項9] 更にアルミニウムキレート化合物（Ｄ）を含有する請求項１～８の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項10] 更に脂肪酸ビスマス塩、脂肪酸ジルコニウム塩、脂肪酸バリウム塩、脂肪酸カルシウム塩及び脂肪酸ストロンチウム塩からなる群から選ばれる１種以上の脂肪酸金属塩（Ｅ）を含有する請求項１～９の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤。

[請求項11] 請求項１～１０の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と酸化重合型不飽和樹脂を含有することを特徴とする印刷インキ。

[請求項12] 請求項１～１０の何れか１項記載の酸化重合型不飽和樹脂用硬化促進剤と酸化重合型不飽和樹脂を含有することを特徴とする塗料。
化促進剤を用いる。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/066978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L101/02(2006.01)i, *C08K5/098*(2006.01)i, *C08K5/29*(2006.01)i, *C09D11/02*(2014.01)i, *C09D201/02*(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)
C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/000702 A1 (Japan as represented by Director General of the Agency of Industrial Science and Technology, Japan Chemical Innovation Institute), 04 January 2001 (04.01.2001), claims & JP 3760406 B & US 6344516 B1 & EP 1114836 A1	1-12
A	JP 2005-200530 A (Akebono Brake Research and Development Center, Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims (Family: none)	1-12

☒ 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 18 September, 2014 (18.09.14)	Date of mailing of the international search report 30 September, 2014 (30.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/066978

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 6-93220 A (Taniguchi Ink Mfg. Co., Ltd.), 05 April 1994 (05.04.1994), claims (Family: none)	1-12
A	WO 2013/077267 A1 (DIC Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims & JP 5348515 B & TW 201329144 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６６９７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/02(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C09D11/02(2014.01)i, C09D201/02(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.　C08L1/00－101/16,　C08K3/00－13/08,　C09D1/00－201/10

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　１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１４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）

CAplus/REGISTRY(STN)

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
A	WO 2001/000702 A1（工業技術院長が代表する日本国、化学技術戦略推進機構）2001.01.04, 請求の範囲 & JP 3760406 B & US 6344516 B1 & EP 1114836 A1	1－12
A	JP 2005-200530 A（株式会社曙ブレーキ中央技術研究所）2005.07.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－12
A	JP 6-93220 A（谷口インキ製造株式会社）1994.04.05, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－12

☑　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	国際調査報告の発送日
１８．０９．２０１４	３０．０９．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９４５６
前田　孝泰
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	WO 2013/077267 A1（ＤＩＣ株式会社）2013.05.30, 請求の範囲 & JP 5348515 B & TW 201329144 A	1－12