

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6763018号

(P6763018)

(45) 発行日 令和2年9月30日 (2020.9.30)

(24) 登録日 令和2年9月11日 (2020.9.11)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 103/04 (2006.01) C O 9 D 103/04
C O 9 D 11/08 (2006.01) C O 9 D 11/08
C O 9 D 11/16 (2014.01) C O 9 D 11/16

請求項の数 15 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2018-517878 (P2018-517878)	(73) 特許権者	518025618
(86) (22) 出願日	平成28年10月6日 (2016.10.6)		ロディア・アツェトウ・ゲゼルシャフト・
(65) 公表番号	特表2018-534394 (P2018-534394A)		ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(43) 公表日	平成30年11月22日 (2018.11.22)		R h o d i a A c e t o w G m b H
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/073908		ドイツ79108フライブルク、エンゲッ
(87) 国際公開番号	W02017/060370		サーシュトラーセ8番
(87) 国際公開日	平成29年4月13日 (2017.4.13)	(74) 代理人	100100158
審査請求日	平成30年5月17日 (2018.5.17)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	15188773.4	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成27年10月7日 (2015.10.7)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ヤナ・ルプコル
			ドイツ79110フライブルク、エリザベ
			ト・エムター・ヴェーク06番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デンプン誘導体を含んでなる被覆組成物またはインク組成物、その使用、およびそのような組成物を含む基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体を含んでなり、任意に少なくとも1つの着色料をさらに含んでよい被覆、印刷またはペン書き用の組成物であって、アシル化デンプン誘導体のデキストロース当量は0.01～4.95である、組成物。

【請求項 2】

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体はアセチル化デンプン誘導体である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体の分岐比は1～20である、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体は3,700 g/mol以上の分子量を有する、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体は10～200 mPa sの粘度(25℃でEtOAc中35重量%)を有する、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体を製造するためのデンプンは0～20重量%のアミロース含量を有する、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

10

20

【請求項 7】

少なくとも 1 つのアシル化デンプン誘導体を製造するためのデンプンはワキシーコーンデンプンである、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

少なくとも 1 つのアシル化デンプン誘導体は 100 ～ 180 の T_g（ガラス転移温度）を有する、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つのアシル化デンプン誘導体は 2.0 ～ 2.9 の置換度（DS）を有する、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

組成物は少なくとも 1 つの着色料を 1 ～ 35 重量%の量で含む、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

少なくとも 1 つの着色料を含む請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の組成物であって、少なくとも 1 つの着色料は染料、有機顔料および無機顔料からなる群から選択される、組成物。

【請求項 12】

組成物は、バインダーおよび溶媒からなる群から選択される少なくとも 1 つのさらなる成分をさらに含む、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

印刷方法における請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の組成物の使用であって、印刷方法はフレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷およびリソグラフィー印刷からなる群から選択される、使用。

【請求項 14】

組成物を、紙材、ティッシュ、布地、プラスチックフィルム、プラスチック、ガラスおよび金属箔からなる群から選択される基材に適用する、請求項 13 に記載の使用。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の組成物で少なくとも部分的に被覆、印刷またはペン書きされた、紙材、ティッシュ、布地、プラスチックフィルム、プラスチック、ガラス、金属箔、およびアルミニウムを含む金属箔からなる群から選択される基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願はEP 15188773.4に対する優先権を主張しており、その出願の全内容を全ての目的のために参照してここに組み込む。

【0002】

本出願はデンプン誘導体を含んでなる被覆組成物およびインク組成物、その使用、並びにそのような組成物を含む基材に関する。

【背景技術】

【0003】

被覆組成物およびインク組成物はしばしば、ニトロセルロースまたはポリウレタンのような有機バインダーを含む。デンプンおよびデンプン誘導体は常套のバインダーの代替品として研究されている（例えばWO 2010/059562）。デンプンおよびデンプン誘導体は、再生可能供給源から製造され、好ましい二酸化炭素排出量を一般に有し、それ故に、石油に基づく樹脂およびバインダーに対する環境に優しい代替品となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】WO 2010/059562

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

ニトロセルロースはしばしば、バインダーとして使用すると低い固形分（すなわち高いVOC）を招き、しばしば低い耐薬品性および耐熱性を招く。ニトロセルロースはまた、通常は、水多量消費型植物として知られ、ある地理的地域においてのみ栽培される木綿から製造される。さらに、ニトロセルロースの製造方法は、いくつかの欠点を有する。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体を含んでなり、任意に少なくとも1つの着色料をさらに含んでよい被覆組成物またはインク組成物であって、少なくとも1つのアシル化デンプン誘導体のデキストロース当量が0.01~4.95、好ましくは0.01~2.95である被覆組成物またはインク組成物が、有利な物理的特性、例えば組成物に含まれる着色料の良好な分散性（これはしばしば良好な色の濃さおよびマイルージを意味する）の達成を可能にすることが見出された。そのような組成物は、良好な水および/またはガス、特に酸素の遮断性をさらに示し、これは、エレクトロニクス産業および食品包装産業において有利である。

10

【0007】

従って、本発明は、少なくとも1つのデンプン誘導体を含んでなり、任意に少なくとも1つの着色料をさらに含んでよい被覆組成物またはインク組成物であって、少なくとも1つのデンプン誘導体のデキストロース当量は0.01~4.95、好ましくは0.01~2.95である、被覆組成物またはインク組成物に関する。本発明はまた、印刷方法における本発明の被覆組成物またはインク組成物の使用、さらには、本発明の被覆組成物またはインク組成物を含む基材に関する。

20

【発明を実施するための形態】**【0008】**

用語「被覆組成物」とは特に、基材表面に材料層を付着させるのに適した組成物、例えばワニス、塗料またはラッカーを意味することを意図している。被覆組成物は、例えば熱、天候、光、薬品または物理的衝撃に対する基材の耐性を高めるため、または液体もしくは気体（例えば水、空気もしくは酸素）に対する基材上バリアを形成もしくは増強してバリア機能を形成もしくは高めるため、基材に適用できる。さらに、被覆組成物は、基材の外観を変えるため、例えば着色料を適用するために、基材に適用できる。これは化粧用被覆剤、例えばマニキュア液も包含する。

30

【0009】

用語「インク組成物」とは、印刷およびペン書きのような技術により適用するのに適した粘度を有し、基材にデキストまたは装飾要素を付与するために基材に印刷方法によりしばしば適用され、少なくとも1つの着色料をしばしば含む組成物を意味することを意図している。

【0010】

用語「デンプン誘導体」とは特に、化学および/または物理変性デンプンを意味することを意図している。デンプンは例えば、より小さい分子量を有する多糖鎖に熱分解により物理的に変性され得る。化学変性デンプン誘導体は、より低分子量のデンプン誘導体を生成するためのデンプンの酸性分解により、またはデンプン分子をより低分子量のデンプン分子に分解できる酵素による分解により製造されたデンプン誘導体を包含する。好ましい態様では、化学変性デンプン誘導体とは、多糖鎖に沿って利用可能なヒドロキシル基で部分的または完全にエーテル化またはアシル化されたデンプンを意味する。最も好ましくは、本発明は、アセチル化デンプン誘導体、例えば、酢酸デンプン、プロピオン酸デンプン、ブタン酸デンプン、ヘキサン酸デンプンおよび他のアシル化デンプン誘導体に関する；これは、混合アシル化デンプン、または官能化アシル基（例えばトリフルオロアセテート）でアシル化されたデンプンも包含する。好ましい変性デンプン誘導体は、アシル化デンプン誘導体、より好ましくはアセチル化デンプン誘導体である。最も好ましいアシル化デ

40

50

ンブン誘導体は酢酸デンプンである。アシル化デンプンは、例えば、WO 2015/055734、WO 2015/055742またはWO 2015/055741の方法に記載されているように、酸ハライドまたは酸無水物との反応によって調製できる。上記特許文献の全体を参照してここに組み込む。別の選択肢は、例えばB.Y. Yangら、Acylation of Starch using Trifluoroacetic Anhydride Promoter, Starch 58 (2006) 520-526に記載されているような、デンプンとアシル化促進剤（例えば無水トリフルオロ酢酸）との反応および続くアルコールとの反応により生成された混合無水物である。

【0011】

本発明によれば、少なくとも1つのデンプン誘導体のための出発材料として使用されるデンプンは、主にアミロースを含んでよく、または逆に主にアミロペクチン（ワキシーデンプン）を含んでよい。一般に、デンプン全体および/またはアミロースの分離画分および/またはアミロペクチンの分離画分を使用できる。本発明によれば、用語「アミロースおよび/またはアミロペクチンを含んでなるポリマー」はその好ましい形態、すなわち「デンプン」を包含する。デンプンは天然源に由来してよく、天然であるということはデンプンが自然界で見出せるという事実に関する。特に区別されない限り、本明細書におけるデンプンは、小麦グルテン（以下、「デンプン」という）のようなタンパク質をまだ含有する対応の小麦粉を包含する意味を有する。本発明では、単一または複数のデンプン供給源を用いることができる。デンプンは、以下にさらに説明するように、分離アミロース画分および/またはアミロペクチン画分および/または化学的もしくは物理的変性デンプンのような誘導体のいくつかの供給源から組み合わせることもできる。デンプンの典型的な供給源は、穀類、塊茎、根、マメ科植物、フルーツデンプンおよびハイブリッドデンプンである。適切な供給源としては、雑穀、エンドウマメ、ジャガイモ、サツマイモ、トウモロコシ、ソルガム、バナナ、大麦、小麦、米、サゴ、アマランス、タピオカ、アロートルトおよびカンナイ（cannay）が挙げられるが、これらに限定されない。本発明における好ましい供給源は、塊茎、マメ科植物または穀物からなる群から選択される。より好ましくは、デンプン供給源は、エンドウマメ、ジャガイモ、サツマイモ、小麦およびトウモロコシからなる群から選択される。最も好ましくは、高アミロペクチン含量を有するトウモロコシ（ワキシーコーン）をデンプン供給源として使用する。交雑育種、転座、逆位、形質転換、または他の遺伝子工学もしくは染色体工学の方法を包含する育種技術によって得られた植物由来デンプンおよびそれらの変異体もまた適当なデンプンである。

【0012】

もっとも広い態様では、被覆組成物またはインク組成物に含まれる少なくとも1つのデンプン誘導体のデキストロース当量は、0.01~4.95、好ましくは0.01~2.95である。デキストロース当量（DE）は、乾燥重量に基づいてデキストロース（グルコース）として計算された還元糖のパーセントを意味する。これは、当業者に知られており、例えばISO 5377:1981スタンダードに記載されているLane-Eynon法により測定される。デキストロース当量は、デンプンまたはデンプン誘導体の鎖長、従って分子量に厳密には必ずしも関係しない；デンプンまたはデンプン誘導体が比較的高い量のアミロペクチン（アミロースの分岐形状）を含有する場合、分岐の分解は、得られるデンプン誘導体のDEにも影響を及ぼす。0.01~4.95、好ましくは0.01~2.95のDEを有するデンプン誘導体、特にアシル化デンプン誘導体、最も特定の場合は酢酸デンプンを含んでなる被覆組成物またはインク組成物が特に良好な特性、例えば、着色料のような他の成分の分散性、高固形分、低VOC、良好な印刷密度、艶、耐水性、基材への接着性、耐久性、色の濃さ、顔料湿潤性、レオロジーおよび低毒性をしばしば示すことが見出された。そのようなDEは、例えば、デンプン出発材料の選択および/またはデンプンの酸性処理のようなある種の分解方法の採用によって得られる。例えば、酸の適当な量、酸の性質、温度および分解時間のような反応条件の選択により、デンプンが「過剰に分解」しないよう、すなわち4.95より高いDEを有するデンプン誘導体とならないよう注意しなければならない。有利には、WO 2015/055741に記載の方法が採用できる。しばしばデンプン誘導体、好ましくは酢酸デンプンのDEは0.01以上、好ましくは0.1

10

20

30

40

50

以上、より好ましくは0.5以上である。一般にDEは4.95以下、好ましくは4.5以下、最も好ましくは4.1以下である。好ましい態様では、DEは1.8~2.9、例えば2.4、2.5または2.6である。約2.4のDEが最も好ましい。

【0013】

本発明の1つの態様では、少なくとも1つのデンプン誘導体、好ましくは酢酸デンプンの分岐比は1~20、好ましくは1~15、最も好ましくは1~10である。分岐比とは、主要な多糖鎖の末端還元末端 (terminal reducing end) に対するデンプン誘導体に含まれる還元末端を有する分岐の数を意味する。例えば分岐比7は、1つの末端還元末端を有する多糖鎖において、還元末端を有する分岐が7であることを意味する。分岐比は、デンプン誘導体の¹H NMRの積分から計算することにより適切に求められる。好ましい分岐比は5、6、7、8および9であり、最も好ましい分岐比は7である。

10

【0014】

本発明の別の態様では、少なくとも1つのデンプン誘導体は3,700 g/mol以上の分子量を有する。一般に、少なくとも1つのデンプンの分子量は3,700 g/mol以上、好ましくは4,000ダルトン以上、最も好ましくは5,000ダルトン以上である。一般に、少なくとも1つのデンプンの分子量は50,000ダルトン以下、好ましくは40,000ダルトン以下、最も好ましくは20,000ダルトン以下である。しばしば、分子量は3,700~50,000ダルトン、より好ましくは4,000~40,000ダルトン、最も好ましくは5,000~20,000ダルトンである。分子量はデンプン誘導体、例えば酢酸デンプンの分子量に関する。用語「分子量」とは、デンプン誘導体の数平均分子量を意味することを意図している。分子量は広く認められている方法、例えばGPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) 法によって測定される。

20

【0015】

本発明の1つの態様では、本発明の被覆組成物またはインク組成物に含まれる少なくとも1つのデンプン誘導体は、10~200 mPa sの粘度 (25 °CでEtOAc中35重量%) を有する。粘度は、Rheomat R180 (ProRheo) のような回転粘度計を用いて25 °CでEtOAc中35% (w/w) 溶液で測定される。好ましくは粘度は10 mPa s以上である。より好ましくは粘度は12 mPa s以上である。一般に粘度は200 mPa s以下である。より好ましくは粘度は190 mPa s以下である。最も好ましい態様では、粘度は15~180 mPa sである。

30

【0016】

本発明の別の態様では、本発明の被覆組成物またはインク組成物に含まれる少なくとも1つのデンプン誘導体を製造するためのデンプンは、0~20重量%のアミロース含量を有する。しばしばおよび好ましくは、本発明の被覆組成物またはインク組成物に含まれる少なくとも1つのデンプン誘導体を製造するためのデンプンは、ワキシーコーンデンプンである。

【0017】

本発明では、本発明の被覆組成物またはインク組成物に含まれる少なくとも1つのデンプン誘導体、好ましくは酢酸デンプンは、有利には100~170 °CのTg (ガラス転移温度) を有する。しばしばTgは100 °C以上、より好ましくは105 °C以上、最も好ましくは110 °C以上である。一般にTgは180 °C以下、より好ましくは175 °C以下、最も好ましくは170 °C以下である。ガラス転移温度は、例えば示差走査熱量測定 (DSC) または膨張率測定によって測定できる。

40

【0018】

本発明の1つの態様では、本発明の被覆組成物またはインク組成物に含まれる少なくとも1つのデンプン誘導体は、アシル化デンプン誘導体、好ましくは2.0~2.9の置換度 (DS) を有するアシル化デンプン誘導体 (最も好ましくは酢酸デンプン) である。好ましくは少なくとも1つのデンプン誘導体のDSは2.05より大きい。より好ましくは少なくとも1つのデンプン誘導体のDSは2.07以上である。最も好ましくは少なくとも1つのデンプン誘導体のDSは2.1以上である。好ましくは少なくとも1つのデンプ

50

ン誘導体のDSは2.6以下である。より好ましくは少なくとも1つのデンプン誘導体のDSは2.5以下である。より好ましくは少なくとも1つのデンプン誘導体のDSは2.4以下である。本発明の最も好ましい態様では、少なくとも1つのデンプン誘導体のDSは2.1~2.4である。DSは、当技術分野で既知の方法、例えば¹H-NMR、加水分解またはTGA/IR（熱重量分析/赤外線法の組み合わせ）によって測定できる。

【0019】

本発明の別の態様では、本発明の被覆組成物またはインク組成物は、1~35重量%、好ましくは5~25重量%の量で少なくとも1つの着色料を含んでなる。しばしば少なくとも1つの着色料は、1重量%以上、または3重量%以上、または5重量%以上の量で含まれる。また、しばしば少なくとも1つの着色料は、35重量%以下、または30重量%以下、または25重量%以下の量で含まれる。

10

【0020】

本発明の組成物に含まれる少なくとも1つの着色料は、染料、有機顔料または無機顔料を包含するが、これらに限定されない。染料はアゾ染料、アントラキノン染料、キサンタン染料、アジン染料およびその組み合わせ等を包含するが、これらに限定されない。有機顔料は、例えばPigment Yellow Numbers 12、13、14、17、74、83; Pigment Red Numbers 2、22、5、23、48:1、48:2、52、53、57:1、122、166、170、266; Pigment Orange Numbers 5、16、34、36; Pigment Blue Numbers 15、15:3、15:4; Pigment Violet Numbers 3、23、27; および/またはPigment Green Number 7のような、1つの顔料または顔料の組み合わせであってよい。無機顔料は下記の非限定的顔料の1つであってよい: 酸化鉄、二酸化チタン、酸化クロム、フェロシアン化鉄アンモニウム、酸化鉄ブラック、Pigment Black Number 7および/またはPigment White 10 Numbers 6および7。他の有機顔料、無機顔料および染料、並びに所望の色を得るための組み合わせを使用してもよい。所望の色を得るのに適した他の有機顔料および無機顔料を使用してもよい。特に好ましい着色料はPigment Blue 15:4、TiO₂ およびPigment Black 7である。

20

【0021】

1つの態様では、本発明の被覆組成物またはインク組成物は、バインダーおよび溶媒からなる群から選択される少なくとも1つのさらなる成分をさらに含む。適当なバインダーは例えばアクリルおよび/またはポリウレタンであってよい。アクリルバインダーの存在により、組成物の放射線硬化が可能になる。しばしば少なくとも1つの溶媒が組成物中に含まれる。用語「溶媒」とは、成分を分散させる流体を意味することを意図している。1つの態様では、溶媒は極性溶媒、例えば水またはアルコール、特にメタノール、エタノールおよびn-プロパノールまたはi-プロパノールから選択され、エタノールが好ましいアルコールである。1つの態様では、誘導体化アルコール、例えばエトキシプロパノールが非常に適していることが見出された。水は別の特に好ましい極性溶媒である。別の態様では、1つの溶媒または複数の溶媒は、非極性に近いまたは非極性の溶媒、例えばケトン、エステル、エーテル、特に酢酸エチル、アセトンおよびメチルエチルケトンから選択される。

30

【0022】

本発明はまた、印刷方法における本発明の被覆組成物またはインク組成物の使用であって、印刷方法はフレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷およびリソグラフィー印刷からなる群から選択される、使用に関する。本発明の被覆組成物またはインク組成物を使用できる特に好ましい印刷方法はフレキソ印刷である。上記したような使用において、少なくとも1つのデンプン誘導体を含んでなる被覆組成物またはインク組成物（少なくとも1つのデンプン誘導体のデキストロース当量は0.01~4.95、好ましくは0.01~2.95である）は、紙材、ティッシュ、布地、プラスチックフィルム、プラスチック、ガラス、金属箔、好ましくはアルミニウムを含む金属箔からなる群から選択される基材に適用される。1つの態様では、紙材に印刷するための使用が好ましい。別の態様では、プラスチックフィルムまたは金属箔に印刷するための使用が好ましく、これは特に食品、栄養素または医薬品包装産業において有用であり得る。金属箔、好ましくはアルミニウム

40

50

を含む金属箔のための使用は、食品または栄養素産業において使用される包装材料のための別の非常に適した使用である。1つの有利な態様では、被覆組成物またはインク組成物は紫外線硬化性被覆組成物またはインク組成物である。

【0023】

別の態様では、被覆組成物またはインク組成物は、電子部品またはデバイスの印刷または被覆のために使用される。被覆組成物またはインク組成物は、電子デバイスの内部に例えばガス（例えば絶縁ガス）を保持するため、またはデバイスの外部に湿分を維持するための、水分および/またはガスバリアの形成において特に有用であり得る。

【0024】

別の態様では、被覆組成物またはインク組成物は少なくとも1つのフラックスを含んでなる。そのようなフラックスは、結合予定の金属部材（例えばろう付け予定のアルミニウムまたはアルミニウム合金部材）から金属酸化物層を除去するのに適している。非常に適したフラックスは、カリウムフルオロアルミネート、セシウムフルオロアルミネート、アルカリフルオロジネート、好ましくはカリウムフルオロジネート、およびアルカリフルオロシリケートを包含する。

【0025】

本発明はまた、本発明の被覆組成物またはインク組成物を含む、紙材、ティッシュ、布地、プラスチックフィルム、プラスチック、ガラス、金属箔、好ましくはアルミニウムを含む金属箔からなる群から選択される基材に関する。本発明はまた、少なくとも1つのフラックスもさらに含んでなる本発明の被覆組成物またはインク組成物で少なくとも部分的に被覆された金属部材、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金部材に関する。用語「本発明の被覆組成物またはインク組成物を含む」とは、本明細書において、その基材への適用後の乾燥および/または被覆組成物もしくはインク組成物を意味することを意図している。

【0026】

1つの態様では、本発明の被覆組成物またはインク組成物に含まれるデンプン誘導体は、下記工程を含む方法によって製造されるアシル化デンプン誘導体である：

(a) 25 で4.8以下のpKaを有する少なくとも1つの酸A（好ましくは硫酸）、および酵素、および任意に少なくとも1つのポリカルボン酸と組み合わせた少なくとも1つの塩からなる群から選択される1つ以上の添加剤、および少なくとも1つのヒドロキシカルボン酸からなる群から選択される1つの添加剤を含んでなる水相で、アミロースおよび/またはアミロペクチンを含んでなるポリマー組成物を前処理する工程；

(b) 前処理したポリマー組成物をアシル化剤（好ましくは無水酢酸）と反応させて、アミロースおよび/またはアミロペクチンを含んでなるアシル化ポリマー組成物を供給する工程；

(c) 任意に、工程(b)で得たアシル化ポリマー組成物を、水の存在下、25 で4.8以下のpKaを有する少なくとも1つの酸A'と反応させる工程。

【0027】

本明細書中に参照して組み込まれる特許、特許出願および刊行物の開示が、用語が不明瞭になる程度に本明細書の記載と矛盾する場合は、本明細書の記載が優先される。

【0028】

以下の実施例は、本発明を説明することを意図したものであり、本発明はこれに限定されない。

【実施例】

【0029】

実施例A、実施例2、4、6および8で使用する酢酸デンプンの調製

約12重量%の水分含量を有するワキシコーン100gを76gの氷酢酸と混合し、83 に加熱した。0.2gの硫酸(96% w/w)、0.2gの蒸留水、および4gの氷酢酸を添加し、8 に予備冷却した無水酢酸(91% w/w)325gを1.5時間にわたって少量ずつ添加した。混合物の温度を75~98 の間に保持した。1時間後

、水の添加により反応を停止し、反応混合物において9重量%の含水量に調節した。反応混合物を93に加熱し、5mL氷酢酸中0.3重量%濃硫酸(95~98 w/w)を添加した。混合物を93で1.5時間加熱した。反応後、混合物が水中に沈殿し、ろ過、洗浄、加圧および乾燥後にデンプンを得た。デンプンは下記特性を有していた。

ガラス転移オフセット温度 154

DS 2.4

MW 8000g/mol

DE 2.4

粘度 35mPas (25 酢酸エチル中35重量%)

【0030】

10

実施例1(比較)

35部の70%IPA湿潤NC(ニトロセルロース)34-A(Nobel NC DLX 3/5)、12.4部のエタノール、22.4部のエトキシプロパノールおよび30.2部の酢酸エチルを含み、高速スターラーを備えた溶解機でワニスを調製し、24.5%のバインダーワニスを得た。

【0031】

実施例2(本発明)

2.4のDEおよび8000の分子量を有する70%IPA酢酸デンプン35部、12.4部のエタノール、22.4部のエトキシプロパノールおよび30.2部の酢酸エチルを含み、高速スターラーを備えた溶解機でワニスを調製し、24.5%のバインダーワニスを得た。

20

【0032】

実施例3(比較)

11.5部の70%IPA湿潤NC(ニトロセルロース)34-A(Nobel NC DLX 3/5)、25部のPigment Blue 15:4、36.7部のエタノールおよび26.8部の酢酸エチルを含み、高速スターラーを備えた溶解機で顔料ベースを調製した。

【0033】

実施例4(本発明)

2.4のDEおよび8000の分子量を有する70%IPA酢酸デンプン11.5部、25部のPigment Blue 15:4、36.7部のエタノールおよび26.8部の酢酸エチルを含み、高速スターラーを備えた溶解機で顔料ベースを調製した。

30

【0034】

実施例5(比較)

64部の実施例3、4部の70%ポリウレタンバインダー、21.9部の実施例1、10.1部の溶媒混合物(3部のエタノール、3部のエトキシプロパノールおよび4.1部の酢酸エチル)を含み、高速スターラーを備えた溶解機でインク希釈物を調製した。

【0035】

実施例6(本発明)

64部の実施例4、4部の70%ポリウレタンバインダー、21.9部の実施例2、10.1部の溶媒混合物(3部のエタノール、3部のエトキシプロパノールおよび4.1部の酢酸エチル)を含み、高速スターラーを備えた溶解機でインク希釈物を調製した。

40

【0036】

実施例7(比較)

実施例3におけるPigment Blue 15:4に代えてPigment Black 7を用いたこと以外は実施例5を繰り返した。

【0037】

実施例8(本発明)

実施例4におけるPigment Blue 15:4に代えてPigment Black 7を用いたこと以外は実施例6を繰り返した。

【0038】

50

実施例 8 および 6 は、実施例 7 および 5 と比べて、良好な粒度分布、すなわち向上した湿潤性および解膠性を示した。このような特性は、インクの希釈度の上昇に伴った色の濃さの増大をもたらす。

実施例 8 および 6 は、実施例 7 および 5 と比べて顔料の分散性を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 アルミン・シュタイン

ドイツ79341ケンツィンゲン、クロスターマッテンシュトラッセ5アー番

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特開2005-139122(JP, A)

特開2015-113467(JP, A)

特開2007-176908(JP, A)

国際公開第2016/031525(WO, A1)

特開2015-065925(JP, A)

特開2007-254299(JP, A)

特表2017-500377(JP, A)

特開2011-168804(JP, A)

特表2003-516843(JP, A)

特開昭52-029884(JP, A)

特表2014-515793(JP, A)

特開2015-040269(JP, A)

特表2010-519429(JP, A)

米国特許出願公開第2011/0229700(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 - 201/10