

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-282960  
(P2006-282960A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 18/80 (2006.01)</b>	CO8G 18/80 ZBP	4J002
<b>CO8L 3/04 (2006.01)</b>	CO8L 3/04	4J034
<b>CO8L 101/16 (2006.01)</b>	CO8L 101/16	4J200

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2005-108441 (P2005-108441)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成17年4月5日(2005.4.5)	(72) 発明者	藤林 俊生 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	雑賀 政昭 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	大西 和彦 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	山本 陽一郎 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化型澱粉組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化型澱粉組成物を提供する。

【解決手段】

澱粉、及び該澱粉分子中に含まれる少なくとも1個の水酸基と相補的に反応する官能基を有する硬化剤の混合物、又は澱粉分子中に炭化水素基、酸基、ブロック化イソシアネート基、イソシアネート基、酸化重合性基、ラジカル重合性不飽和基、アミド基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する変性澱粉、澱粉を除く生分解性樹脂、金属錯体及びジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、位に水酸基を持つケトン類、位に水酸基を持つアルデヒド類及び位に水酸基を持つエステル類から選ばれるブロック剤を含有してなることを特徴とする硬化型澱粉組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

澱粉、及び該澱粉分子中に含まれる少なくとも 1 個の水酸基と相補的に反応する官能基を有する硬化剤及び澱粉を除く生分解性樹脂との混合物であることを特徴とする硬化型澱粉組成物。

## 【請求項 2】

上記硬化型澱粉組成物が、澱粉、ポリイソシアネート硬化剤、澱粉を除く生分解性樹脂、金属錯体及び  $\alpha$ -ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 $\alpha$  位に水酸基を持つケトン類、 $\beta$  位に水酸基を持つアルデヒド類及び  $\gamma$  位に水酸基を持つエステル類から選ばれるブロック剤を含有してなる請求項 1 に記載の硬化型澱粉組成物。

10

## 【請求項 3】

澱粉分子中に炭化水素基、酸基、ブロック化イソシアネート基、イソシアネート基、酸化重合性基、ラジカル重合性不飽和基、アミド基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する変性澱粉及び澱粉を除く生分解性樹脂との混合物であることを特徴とする硬化型澱粉組成物。

## 【請求項 4】

上記硬化型澱粉組成物が、イソシアネート基含有変性澱粉、イソシアネート基と反応する硬化剤、澱粉を除く生分解性樹脂、金属錯体及び  $\alpha$ -ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 $\alpha$  位に水酸基を持つケトン類、 $\beta$  位に水酸基を持つアルデヒド類及び  $\gamma$  位に水酸基を持つエステル類から選ばれるブロック剤を含有してなる請求項 3 に記載の硬化型澱粉組成物。

20

## 【請求項 5】

澱粉を除く生分解性樹脂が、繊維素系樹脂である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の硬化型澱粉組成物。

## 【請求項 6】

繊維素系樹脂が、ニトロセルロースである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の硬化型澱粉組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

30

現在、プラスチックは生活と産業のあらゆる分野で使用されており、その生産量は莫大な量になっている。この様なプラスチックの大半は使用後廃棄物として処理されており、その廃棄処理によっては地球環境に悪影響を及ぼすようになってきている。現在この様な問題を解決するために、プラスチックのリサイクルや生分解性ポリマーの利用が考えられている。

## 【0002】

プラスチックを取り扱う塗料分野においても同じような問題がある。

## 【0003】

従来塗料は、例えば、メラミン硬化性樹脂塗料、イソシアネート硬化性樹脂塗料、酸化硬化性樹脂塗料などの架橋性樹脂塗料は、金属板（鋼板、アルミ板、鉄板等）、木材、上記金属以外の無機材料（コンクリート、セラミック、ガラス等）、プラスチック（ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ナイロン等）等の基材に、それぞれの基材の性質に応じて防食性、意匠性、耐久性、耐候性、耐擦り傷性等の機能を付与させるために基材に塗装されている。

40

## 【0004】

このような基材に塗装された塗膜は、基材表面を保護した後、古くなった塗膜は剥離され、焼却したり、あるいは土中に廃棄するなどして処理されている。

## 【0005】

しかしながら、焼却処理を行う場合には、焼却するために無駄なエネルギーが必要になり、更に塗膜を焼却する際に発生する二酸化炭素により地球の温暖化が進行する恐れがあ

50

る。また塗膜によっては焼却すると塩化水素ガスが発生し、酸性雨の原因となったりする。

【0006】

また、土中に廃棄を行う場合には廃棄処理用地の確保が困難になっていること、塗膜が、長期間にわたって残留するため、自然環境を破壊したり、あるいは土中の生態系を破壊したりする恐れがある。

【0007】

このような廃棄処理に伴う問題点を解消すべく、生分解性ポリマーとしては、従来からポリ乳酸が良く知られている（例えば、特許文献1）。

【0008】

しかしながらポリ乳酸を塗料用樹脂成分として使用した場合には、有機溶剤に対する溶解性が悪いために液状塗料として使用できない、また無理やり有機溶剤に分散して塗膜にしても高光沢の塗膜が形成できない、塗膜硬度が低いために少しの力で塗膜が剥離したり、塗膜に傷が発生したりするために、従来から使用されている塗膜に置換えて使用できないといった問題点がある。

【0009】

また、生分解ポリマーとして、澱粉も公知である（例えば、特許文献2）。

【0010】

従来から澱粉に可塑剤を配合したものを成型加工（キャストング、押し出し成型、金型成型、発泡成形など）して、シート、フィルム、容器、コーンカップ、煎餅、最中の皮などに利用されている。

【0011】

また、土中に廃棄を行う場合には廃棄処理用地の確保が困難になっていること、塗膜が、長期間にわたって残留するため、自然環境を破壊したり、あるいは土中の生態系を破壊したりする恐れがある。

【0012】

このような廃棄処理に伴う問題点を解消すべく、生分解性ポリマーとしては、従来からポリ乳酸が良く知られている（例えば、特許文献1）。

【0013】

しかしながらポリ乳酸を塗料用樹脂成分として使用した場合には、有機溶剤に対する溶解性が悪いために液状塗料として使用できない、また無理やり有機溶剤に分散して塗膜にしても高光沢の塗膜が形成できない、塗膜硬度が低いために少しの力で塗膜が剥離したり、塗膜に傷が発生したりするために、従来から使用されている塗膜に置換えて使用できないといった問題点がある。

【0014】

また、生分解ポリマーとして、澱粉も公知である（例えば、特許文献2）。

【0015】

従来から澱粉に可塑剤を配合したものを成型加工（キャストング、押し出し成型、金型成型、発泡成形など）して、シート、フィルム、容器、コーンカップ、煎餅、最中の皮などに利用されている。しかしながら、該澱粉自体を塗料、接着剤、印刷材、シート材、成型などの樹脂として利用を考えると、例えば、耐水性が悪いこと、少しの水分を吸収することにより膜や成型品が脆弱になり、被膜硬度、耐擦り傷性、素材に対する付着性、耐食性等が悪くために、使用することができないのが実情である。

【0016】

また、澱粉をグラフト共重合反応（澱粉及びビニルモノマー）、重縮合反応（ポリエステル化、ポリウレタン化など）、架橋反応（ポリイソシアネート、多塩基酸など）などにより澱粉分子を高分子化させることも公知である。しかしながら、この様な高分子化した澱粉は、有機溶剤に溶解しないので液状組成物が得られない、また有機溶剤を使用しない粉末材料として使用するには粉末の熱流動性が悪いために平滑性、被膜性能に優れた物品が得られず、これらの用途に適した樹脂としての適用は無理であった。

10

20

30

40

50

## 【0017】

また、従来、アクリル樹脂等の水酸基含有樹脂にポリイソシアネート硬化剤を配合してなる1液型イソシアネート硬化型塗料組成物は公知である。該塗料は、120以下の温度でも十分に硬化するが、例えば、60以下の温度で硬化させる、例えば、熱変形温度の低い熱可塑性樹脂素材を使用した場合には硬化に要する時間が長い。このため通常有機錫系化合物等の従来から公知のイソシアネート硬化触媒が配合されている（特許文献3参照）。

## 【0018】

しかしながら、従来から公知の硬化触媒では、低温硬化性が向上するが、逆にポットライフ（可使時間、以下同様の意味を示す。）が短くなり、塗装作業性が劣るといった問題点がある。また、硬化触媒として金属錯体を使用してポットライフを長くさせることも考えられるが、このものでは低温硬化性が劣るといった問題点があり、低温硬化性及び塗装作業性の相反する性質を満足させるものは、従来にはなかった。

10

## 【0019】

【特許文献1】生分解性プラスチックハンドブック、1995.5.26発行、生分解性プラスチック研究会編、P279 - P291参照

【特許文献2】生分解性プラスチックハンドブック、1995.5.26発行、生分解性プラスチック研究会編、P122 - P129参照

【特許文献3】特開2003-20450号公報

## 【発明の開示】

20

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0020】

従来、澱粉は熱可塑性樹脂であるために用途が制限されていたが、澱粉を硬化させることにより塗料、接着剤、印刷などの用途に適した硬化型澱粉組成物を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0021】

本発明に係わる硬化型樹脂組成物は、澱粉、及び該澱粉分子中に含まれる少なくとも1個の水酸基と相補的に反応する官能基を有する硬化剤及び澱粉を除く生分解性樹脂（以下、このものに関する組成物を硬化性樹脂組成物Iと呼ぶことがある。）との混合物であることを特徴とする。

30

## 【0022】

本発明に係わる硬化型樹脂組成物は、上記硬化型澱粉組成物が、澱粉、ポリイソシアネート硬化剤、澱粉を除く生分解性樹脂、金属錯体及び - ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 位に水酸基を持つケトン類、 位に水酸基を持つアルデヒド類及び 位に水酸基を持つエステル類から選ばれるブロック剤を含有してなる。

## 【0023】

本発明に係わる硬化型樹脂組成物は、澱粉分子中に炭化水素基、酸基、ブロック化イソシアネート基、イソシアネート基、酸化重合性基、ラジカル重合性不飽和基、アミド基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する変性澱粉及び澱粉を除く生分解性樹脂との混合物（以下、この変性澱粉を使用したものに関する組成物を硬化性樹脂組成物IIと呼ぶことがある。）であることを特徴とする。

40

## 【0024】

本発明に係わる硬化型樹脂組成物は、上記硬化型澱粉組成物が、イソシアネート基含有変性澱粉、イソシアネート基と反応する硬化剤、澱粉を除く生分解性樹脂、金属錯体及び - ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 位に水酸基を持つケトン類、 位に水酸基を持つアルデヒド類及び 位に水酸基を持つエステル類から選ばれるブロック剤を含有してなる。

## 【0025】

本発明に係わる硬化型樹脂組成物は、澱粉を除く生分解性樹脂として繊維素系樹脂が

50

好ましく、更にニトロセルロースが好ましい。

【0026】

本発明について以下に詳細に説明する。

【0027】

本発明の硬化型澱粉組成物Iは、澱粉、及び該澱粉分子中に含まれる少なくとも1個の水酸基と相補的に反応する官能基を有する硬化剤及び澱粉を除く生分解性樹脂との混合物である。

【0028】

該澱粉としては、従来から公知の澱粉や下記した本発明の変性澱粉が包含される。

【0029】

また、硬化剤としては、該澱粉分子中に含まれる水酸基（メチロール基も含む、以下同様の意味を示す。）と該水酸基と相補的に反応する官能基を有する硬化剤であれば、特に制限なしに従来から公知のものが包含される。

【0030】

相補的に反応する官能基としては、例えばイソシアネート基、酸無水基、酸基、アミノ基、アミド基、イミノ基などが包含される。

【0031】

従来から公知の澱粉としては、例えば、コーンスターチ、ハイアミローススターチ、小麦澱粉、米澱粉などの地上茎未変性澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉などの地下茎未変性澱粉、及び、それらの澱粉の低度エステル化、エーテル化、酸化、酸処理化、デキストリン化された澱粉置換誘導体などが挙げられる。これらのものは、単独又は複数併用して使用できる。

【0032】

また、上記した硬化剤としては、下記（ブロック化されていてもよい）ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂など、従来から例えば、塗料用硬化剤として利用されている硬化剤を使用することができる。

【0033】

該ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、フリーのイソシアネート化合物であってもよいし、ブロックされたイソシアネート化合物でもよい。フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、もしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、キシレンジイソシアネート、もしくはイソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネートもしくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネートそれ自体、又はこれらの各有機ジイソシアネートの過剰量と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上掲した各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ピュレット体等が挙げられる。

【0034】

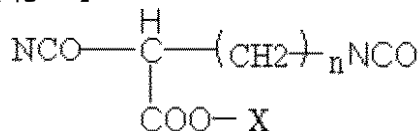
また、上記した以外に、

下記一般式

化1

【0035】

【化1】



【0036】

(式中、Xは $-CH_3$ 又は $-C_mH_{2m}NCO$ を示す。nは1~10の整数、mは1~8の整数を示す。)

特に、上記化学式で示されるポリイソシアネート化合物は該澱粉中の水酸基との反応性が優れ、各種性能に優れた被膜が形成できること、またブロック化されたポリイソシアネート化合物を使用した場合にも、ブロック化剤の低温解離性が優れるといった効果がある。

【0037】

また、ブロックされたイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、上記、フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物をオキシム、フェノール、アルコール、ラクタム、マロン酸エステル、メルカプタン等の公知のブロック剤でブロックしたものが挙げられる。

10

【0038】

また、アミノ樹脂としては、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン、尿素、ジシアンジアミドなどとホルムアルデヒドとの縮合又は共縮合によって得られるものがあげられる。

【0039】

該硬化剤の配合割合は、澱粉中の水酸基1個当たり、硬化剤中の官能基が平均0.001~2個、特に平均0.01~1.5個の範囲が好ましい。平均0.001個未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方平均2個を越えると生分解性が低下するので好ましくない。

【0040】

本発明で使用される澱粉を除く生分解性樹脂としては、上記澱粉を除く従来から公知の生分解性樹脂である。このものとしては、例えば、繊維素系樹脂、ポリカプロラクトン、ポリ酢酸ビニル、ポリ乳酸、ポリエーテル、ポリアクリル酸、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリビニルアルコール、ロジン、ロジン誘導体、テルペン、テルペン誘導体、天然ゴムなどが挙げられる。

20

【0041】

これらのなかでも繊維素系樹脂は、分子中に水酸基を有するので、この水酸基を反応性基として上記硬化剤(イソシアネート、メラミンなど)と反応させて硬化膜を形成させて、耐水性、付着性、加工性、耐候性などの被膜性能に優れた被膜が形成できるのでこのものを使用することが好ましい。

【0042】

該繊維素系樹脂としては、例えば、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート及びその変性物等が挙げられる。

30

更に、繊維素系樹脂の中でもセルロースの硝酸エステルであるニトロセルロースは、澱粉や変性澱粉との相溶性に優れるので外観に優れた被膜が形成でき、更にプラスチックなどの素材に対する付着性、耐久性、リコート性等の性能が優れるのでこのものを使用することが好ましい。

【0043】

本発明の硬化型樹脂組成物において、上記した澱粉及び硬化剤以外の成分として、金属錯体及び $\alpha$ -ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 $\alpha$ 位に水酸基を持つケトン類、 $\beta$ 位に水酸基を持つアルデヒド類及び $\alpha$ 位に水酸基を持つエステル類から

40

選ばれるブロック剤を配合することができる。  
金属錯体は、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム及び錫から選ばれる少なくとも1種の金属の錯体である。

【0044】

金属錯体としては、従来から公知のものを使用することができる。金属錯体として好ましくは有機金属キレート化合物であり、具体的には、例えば、トリス(エチルアセトアセテ-ト)アルミニウム、トリス(プロピルアセテ-ト)アルミニウム、トリス(ブチルアセトアセテ-ト)アルミニウム、プロポキシビス(エチルアセトアセテ-ト)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(プロピオニルアセトナト)ア

50

ルミニウム、トリス(アセトアセトナト)アルミニウム、テトラキス(エチルアセトアセテ-ト)チタニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)チタニウム、ジプロポキシビス(エチルアセトアセテ-ト)チタニウム、ジプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、テトラキス(プロピルアセトアセテ-ト)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテ-ト)ジルコニウム、モノブチルビス(エチルアセトアセテ-ト)スズアセテ-ト、モノブチルビス(アセチルアセトナト)スズオクテ-ト、ビス(エチルアセトアセテ-ト)スズジアセテ-ト、ブチルビス(アセチルアセトナト)スズオクテ-ト、ビス(アセチルアセトナト)スズジオクテ-ト等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。

10

## 【0045】

金属錯体の配合割合は、澱粉及びポリイソシアネート硬化剤との硬化型樹脂組成物の固形分100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~8重量部である。配合割合が、0.1重量部未満になると硬化性が劣り、10重量部を超えると被膜が脆くなり加工性が悪くなる。

## 【0046】

ブロック剤は、 $\alpha$ -ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 $\beta$ 位に水酸基を持つケトン類、 $\alpha$ 位に水酸基を持つアルデヒド類及び $\beta$ 位に水酸基を持つエステル類が挙げられる。具体的には、例えば、 $\alpha$ -ジケトン類：アセチルアセトン、アセト酢酸エステル類：アセト酢酸メチル、マロン酸エステル類：マロン酸エチル、 $\beta$ 位に水酸基を持つケトン類：ダイアセトンアルコール、 $\alpha$ 位に水酸基を持つアルデヒド類：サリチルアルデヒド、 $\beta$ 位に水酸基を持つエステル類：サリチル酸メチルなどが挙げられる。上記した中でも、ポットライフが長く且つ低温硬化性に優れた効果を発揮するアセチルアセトンが好ましい。

20

## 【0047】

ブロック剤の配合割合は、澱粉及びポリイソシアネート硬化剤との硬化型樹脂組成物の固形分100重量部に対して1~30重量部、好ましくは2~20重量部である。配合割合が、1重量部未満になるとポットライフの時間が短くなり、30重量部を超えると被膜の硬度が低下する。

## 【0048】

澱粉及びポリイソシアネート硬化剤との硬化型樹脂組成物には、上記した成分以外に多価アルコールを配合することができる。

30

## 【0049】

該多価アルコールは、予め、このものと金属錯体及びブロック剤との混合溶液を澱粉及びポリイソシアネート硬化剤との硬化型樹脂組成物の硬化触媒予備混合溶液として使用することが好ましい。

## 【0050】

該硬化触媒予備混合溶液を使用すると、金属錯体と澱粉やポリイソシアネート硬化剤との相溶性が向上するので、硬化が均一となり仕上がり外観や被膜性能に優れ、且つポットライフも長くなるといった効果がある。

40

## 【0051】

該多価アルコールとしては、数平均分子量が100~10000、好ましくは200~5000の多価アルコールが挙げられる。具体的には、例えば、エチレングリコール、メチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、トリブチレングリコール及び上記以外のポリメチレングリコール、ポリエチレングリコール(例えば、数平均分子量1000、2000など)、ポリプロピレングリコール(例えば、数平均分子量1000、2000など)、ポリブチレングリコールなどが挙げられる。

## 【0052】

50

該多価アルコールの配合割合は、金属錯体100重量部に対して10~200重量部、好ましくは20~200重量部である。配合割合が、10重量部未満になると硬化型樹脂組成物に対する金属錯体の相溶性が低下したり、ポットライフの時間が短くなったりする、一方、200重量部を超えると硬化性が低下する。

【0053】

本発明の硬化型澱粉組成物Iには、必要に応じて例えば、従来から公知の着色剤を配合することができる。該着色剤としては、有機顔料、天然色素、無機顔料が使用される。

【0054】

有機顔料としては、厚生省令第37号で定められている法定色素系で、主にタール色素系のものが挙げられる。たとえば、赤色202号(リソールルピンBCA)、赤色203号(レーキレッドC)、赤色204号(レーキレッドCBA)、赤色205号(リソールレッド)、赤色206号(リソールレッドCA)、赤色207号(リソールレッドBA)、赤色208号(リソールレッドSR)、赤色219号(プリリアントレーキレッドR)、赤色220号(ディーブマルーン)、赤色221号(トルイジンレッド)、赤色228号(パーマトンレッド)、だいたい色203号(パーマントオレンジ)、だいたい色204号(ペンチジンオレンジG)、黄色205(ペンチジンエローG)、赤色404号(プリリアントファストスカーレット)、赤色405号(パーマントレッドF5R)、だいたい色401号(ハンザオレンジ)、黄色401号(ハンザエロー)、青色404号(フタロシアニンプルー)などが挙げられる。

10

【0055】

天然色素としては、具体的に、カロチノイド系では、 $\beta$ -カロチン、 $\beta$ -アポ-8'-カロチナール、カプサンチン、リコピン、ピキシン、クロシン、カンタキサンチン、アナトールなど、フラボノイド系では、シソニン、ラファニン、エノシアニンなどのようなアントシアニン類、サフロールイエロー、ベニバナなどのようなカルコン類、ルチン、クエルセチンなどのようなフラボノール類、カカオ色素のようなフラボン類など、フラビン系では、リボフラビンなど、キノン系では、ラッカイン酸、カルミン酸(コチニール)、ケルメス酸、アリザリンなどのようなアントラキノン類、シコニン、アルカニン、エキノクロームなどのようなナフトキノン類など、ポリフィリン系では、クロロフィル、血色素など、ジケトン系では、クルクミン(ターメリック)など、ベタシアニン系では、ベタニンなどが挙げられる。

20

30

【0056】

無機顔料としては、無水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、タルク、カオリン、ベントナイト、マイカ、雲母チタン、オキシ塩化ビスマス、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸マグネシウム、重質炭酸マグネシウム、黄酸化鉄、ベンガラ、黒酸化鉄、グンジョウ、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、カラミンなどが挙げられる。

【0057】

着色剤の配合割合は、使用される用途や要求される性能に応じて適宜決定すれば良いが、通常、硬化型澱粉組成物100重量部当たり、0.001~400重量部、好ましくは0.01~200重量部の範囲である。

40

【0058】

また、本発明の硬化型澱粉組成物Iには、必要に応じて従来から公知の溶媒、例えば、エステル系溶媒、芳香族系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒などの溶媒を使用することができる。これらの溶剤は単独もしくは2種以上組合せて使用することができる。

【0059】

また、本発明の硬化型澱粉組成物Iには、必要に応じて従来から塗料、接着剤、印刷、シート材、成型品に配合される添加剤、例えば、上記した以外の着色顔料、体質顔料、メタリック顔料、着色パール顔料、流動性調整剤、ハジキ防止剤、垂れ止め防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、つや消し剤、艶出し剤、防腐剤、硬化促進剤、上記

50

以外の硬化触媒、擦り傷防止剤、消泡剤等を特に制限なしに使用することができる。

【0060】

次に本発明の変性澱粉を使用した硬化型澱粉組成物 I I について説明する。

【0061】

本発明で使用される変性澱粉は、澱粉分子中に炭化水素基、酸基、ブロック化イソシアネート基、イソシアネート基、酸化重合性基、ラジカル重合性不飽和基、アミド基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する。

【0062】

該変性に使用される澱粉としては、上記した澱粉を使用することができる。

【0063】

炭化水素基が置換された変性澱粉について以下に述べる。

【0064】

上記置換基である炭化水素基は、澱粉の有機溶剤に対する溶解性を向上させる効果、他の樹脂や硬化剤を配合した場合の相溶性を向上させる効果、被膜、成型物、シート、接着剤、成型物などの機械的特性を向上させる効果、被膜、成型物、シート、接着剤、成型物に疎水性を付与することにより耐水性、耐食性、耐候性などの耐久性を向上させることができる。

【0065】

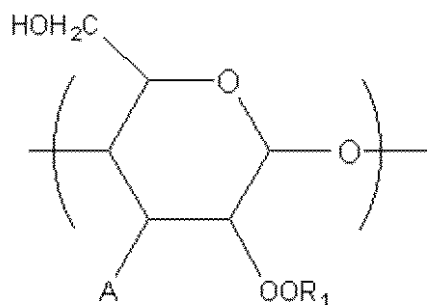
炭化水素基を含む澱粉としては、エステル結合を介して炭化水素基が結合したものであって、次の構造式で示されるものである。

【0066】

化2

【0067】

【化2】



【0068】

式中 R<sub>1</sub> は、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基等を挙げることができる。

【0069】

更には、本発明の効果に影響を与えない範囲内で、ヒドロキシアルキル基、アミノアルキル基等の活性水素含有基導入体が含まれてもよい。

なお、炭化水素基の炭素数は、2～24とすることが好ましい。

式中、A は、水酸基、-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、又は-OOR<sub>10</sub>である。なお、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、及び-OOR<sub>10</sub>については、下記するものと同じ意味を示す。

【0070】

上記アルキル基としては、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル等が挙げられる。これらにアルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもどちらでも構わない。また、メトキシメチル、エトキシエチル、プロポキシプロピル等の如きアルコキシル基で置換されたアルキル基であってもよい。

【0071】

10

20

30

40

50

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。これらの中でも、特にシクロヘキシル基が好ましい。

【0072】

上記アリアル基としては、例えば、フェニル、トルイル、キシリル、メチルフェニル、ジメチルフェニル等が挙げられる。

【0073】

上記した変性澱粉において、変性澱粉の全体の変性澱粉分子中に  $R_1$  が、例えば炭素数 2 ~ 24 から選ばれる炭化水素基がランダム状にもしくはブロック状に配列していても、もしくは炭素数 2 ~ 4 から選ばれる短鎖炭化水素基と炭素数 5 ~ 24 から選ばれる長鎖炭化水素基とがランダム状に、もしくはブロック状に配列していても構わない。

10

【0074】

該炭化水素基を有する変性澱粉は、非水有機溶媒中でアルキルケテンダイマー、環状エステル（ラクトン類など）、酸無水物、酸ハロゲン化物、ビニル化合物を澱粉分子上の反応性水酸基の水素とアシル化（エステル化）触媒により反応させるにより容易に合成することができる。

【0075】

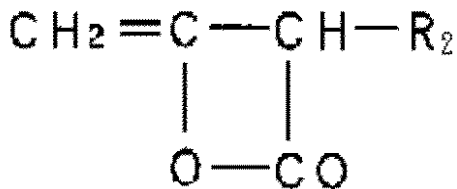
アルキルケテンダイマーとしては、色々なアルキル基が組み合わさって構成されているので、一般式として表すと、

化3

20

【0076】

【化3】



30

【0077】

（ただし、 $R_2$ ：炭素数 5 ~ 17 のアルキル基、及びアリアル基）のものである。

【0078】

環状エステル（カプロラクトン類）としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン（ $C_6$ ）、 $\gamma$ -カプリラクトン（ $C_8$ ）、 $\epsilon$ -ラウロラクトン（ $C_{12}$ ）、 $\epsilon$ -ステアロラクトン（ $C_{18}$ ）、さらには、一般式  $(\text{CH}_2)_n \text{COO}$ （ただし、 $n = 5 \sim 17$ ）で示されるの大環状ラクトン等を単独又は複数併用して使用できる。

アルキル基としては、上記したアルキル基の中から選択できる。アリアル基としては、上記と同様のものが挙げられる。

40

【0079】

酸無水物及び酸ハロゲン化物としては、カプリル酸（ $C_8$ ）、ラウリン酸（ $C_{12}$ ）、パルミチン酸（ $C_{16}$ ）、ステアリン酸（ $C_{18}$ ）、オレイン酸（ $C_{18}$ ）等のハロゲン化物又は無水物が使用可能である。

【0080】

ビニル化合物としては、酢酸ビニル（ $C_2$ ）、プロピオン酸ビニル（ $C_3$ ）、ブタン酸ビニル（ $C_4$ ）、カプロン酸ビニル（ $C_6$ ）、アクリル酸ビニル（ $C_3$ ）、クロトン酸ビニル（ $C_4$ ）、カプリル酸ビニル（ $C_8$ ）、ラウリン酸ビニル（ $C_{12}$ ）、パルミチン酸ビニル（ $C_{16}$ ）、ステアリン酸ビニル（ $C_{18}$ ）、オレイン酸ビニル（ $C_{18}$ ）などの飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸ビニルエステル、安息香酸ビニル、*p*-メチル安息香酸

50

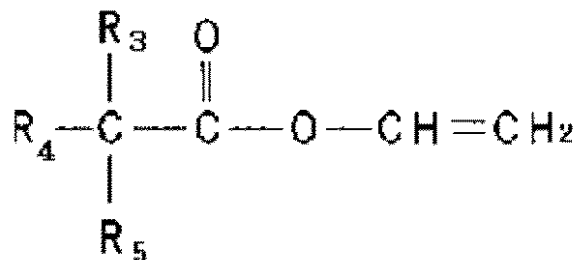
ビニルなどの芳香族カルボン酸のビニルエステルなどを、更に、下記構造式で示される分岐飽和脂肪族カルボン酸ビニルエステルなど使用可能である。

【0081】

化4

【0082】

【化4】



10

【0083】

(ただし、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は、全てアルキル基でこれらの合計炭素数は4~16である。)が挙げられる。アルキル基としては、上記したアルキル基の中から選択できる。

【0084】

非水有機溶媒としては、原料澱粉を溶解させ得るもので、具体的にはジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ピリジン等を、単独又は複数併用して、さらには、それらに他の有機溶媒を混合して使用できる。

20

【0085】

また、エステル化(アシル化)触媒としては周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物、鉍酸塩、炭酸塩、有機化合物もしくはアルカリ金属アルコキシド、有機物層間転移触媒、アミノ化合物の各群の内から1種又は2種以上を選択して使用する。具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウムなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、p-トルエンスルホン酸バリウムなどのアルカリ土類金属有機酸塩；リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、硫酸カリウム、アルミン酸ナトリウム、亜鉛酸カリウムなどの無機酸塩；水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛などの両性金属水酸化物、ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸などのアミノ化合物N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリドなどの第四アンモニウム化合物等が挙げられる。そして、これらの触媒を使用するタイミング及び方法に関しては特に限定されない。

30

【0086】

上記した変性澱粉において、澱粉中に水酸基を残しておくことにより、該水酸基と反応する硬化剤(例えば、前記メラミン樹脂、前記(ブロック化されていても良い)ポリイソシアネートなどを配合することができる。

40

【0087】

該硬化剤の配合割合は、澱粉中の水酸基1個当たり、硬化剤中の官能基が平均0.001~2個、特に平均0.01~1.5個の範囲が好ましい。平均0.001個未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方平均2個を越えると生分解性が低下するので好ましくない。

【0088】

本発明で使用する変性澱粉において、澱粉分子中に酸基を有する変性澱粉について以下に述べる。

【0089】

50

上記置換基である、酸基は、カルボキシル基、燐酸などが包含され特にカルボキシル基が好ましい。該酸基は、変性澱粉を水に溶解もしくは分散させたりするための親水基として利用できる。

【0090】

酸基は、置換度が0.01~2.5、特に0.1~2.0である。

【0091】

置換度が0.01未満になると、反応性や水分散性などが劣り、一方2.5を超えると、塗膜性能などが劣る。

【0092】

酸基（カルボキシル基、燐酸基など）を含有するものは、必要に応じて塩基性化合物（アミン化合物など）により中和し水に溶解もしくは分散してアニオン系水性塗料（電着塗料も含む）として使用することができる。また、また、酸基をポリエポキシドなどの硬化剤を用いて変性澱粉を架橋させて、加工性、耐水性、耐食性、耐候性などの被膜の耐久性に優れた硬化被膜を形成することもできる。

10

【0093】

酸基を含む澱粉としては、例えば、次の構造式で示されるものが挙げられる。

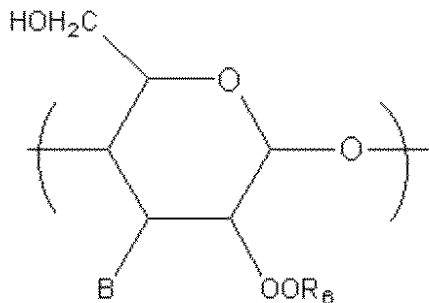
【0094】

化5

【0095】

【化5】

20



30

【0096】

式中、 $R_6$  は、澱粉の水酸基と反応した酸基含有残基である。Bは、水酸基、 $-OOR_1$ 、 $-OOR_6$ 、 $-OOR_7$ 、 $-OOR_8$ 、 $-OOR_9$ 、又は $-OOR_{10}$ である。なお、該 $-OOR_1$ 、 $-OOR_6$ 、 $-OOR_7$ 、 $-OOR_8$ 、 $-OOR_9$ 、及び $-OOR_{10}$ については、前記又は後記するものと同じ意味を示す。

【0097】

該酸基含有残基は、具体的には、酸無水物、ポリカルボン酸、燐酸などの酸基含有化合物と水酸基と反応させた残基である。

【0098】

ポリカルボン酸としては、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などがあげられる。また酸無水物としては、これらの無水酸が挙げられる。また、上記した以外にポリカルボン酸樹脂（アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等）も使用することができる。

40

【0099】

この様にして澱粉分子中の水酸基と反応性化合物との反応によりエステル結合を介してカルボキシル基などが導入される。

【0100】

上記した硬化剤として使用できるポリエポキシドとしては、例えば、従来から公知の

50

1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂、例えば、エポキシ基を含有するラジカル重合性モノマー（例えば、(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート)、グリシジル(メタ)アクリレート等)の単独ラジカル重合体、該モノマーとその他のラジカル重合性モノマー（例えば(メタ)アクリル酸の炭素数1~24のアルキル又はシクロアルキルエステル、スチレン等)との共重合体、エポリドGT300(ダイセル化学工業(株)社製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、エポリドGT400(ダイセル化学工業(株)社製、商品名、4官能脂環式エポキシ樹脂)、EHPPE(ダイセル化学工業(株)社製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、 $\gamma$ -カプロラクタム変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、ポリビニルシクロヘキセンジエポキサイド、「エピコート828」、「エピコート1001」、「エピコート1002」、「エピコート1004」、「エピコート1007」および「エピコート1009」(いずれもシェル社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)等が挙げられる。

10

## 【0101】

該硬化剤の配合割合は、澱粉中の水酸基1個当たり、硬化剤中の官能基が平均0.001~2個、特に平均0.01~1.5個の範囲が好ましい。平均0.001個未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方平均2個を越えると生分解性が低下するので好ましくない。

## 【0102】

酸基を含有する変性澱粉に対しては、ポリエポキシドなどの硬化剤を配合して硬化物を得ることができる。

20

## 【0103】

本発明で使用する変性澱粉において、澱粉分子中に(ブロック化されても良い)イソシアネート基を有する変性澱粉について以下に述べる。

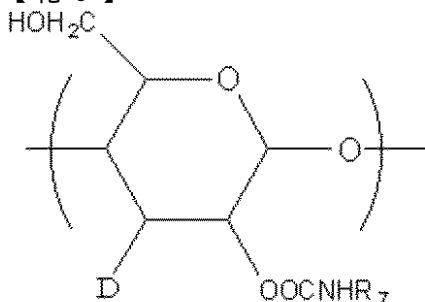
## 【0104】

(ブロック化されても良い)イソシアネート基を含む澱粉としては、例えば、次の構造式で示されるものが挙げられる。

化6

## 【0105】

## 【化6】



30

## 【0106】

式中R<sub>7</sub>は、澱粉の水酸基と反応した(ブロック化されても良い)イソシアネート基含有ポリイソシアネート化合物の残基である。Dは、水酸基、-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、又は-OOR<sub>10</sub>である。なお、該-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、及び-OOR<sub>10</sub>については、前記又は後記するものと同じ意味を示す。

40

## 【0107】

ブロック化イソシアネート基やイソシアネート基は、水酸基含有化合物(特に生分解性樹脂が好ましく澱粉、セルロースなど)と組合せて硬化塗膜を形成することができる。

## 【0108】

ブロック化イソシアネート基やイソシアネート基は、置換度が0.01~2.5、特に0.1~

50

2.0である。

【0109】

置換度が0.01未満になると、反応性が劣り、一方2.5を超えると塗膜性能が劣る。

【0110】

該イソシアネート基含有ポリイソシアネート化合物としては、上記した澱粉の水酸基と該水酸基と反応する官能基を有する硬化剤で記載した（ブロック化されていてもよい）ポリイソシアネート化合物と同じものが使用できる。

【0111】

この様にして澱粉分子中の水酸基と反応性化合物との反応によりウレタン結合を介して（ブロック化されていてもよい）イソシアネート基などが導入される。

10

【0112】

（ブロック化されていてもよい）イソシアネート基を含有する変性澱粉に対しては、ポリオール化合物やポリオール樹脂（アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、シリコンポリオール、澱粉など）などの硬化剤を配合することができる。

【0113】

該硬化剤の配合割合は、澱粉中の水酸基1個当たり、硬化剤中の官能基が平均0.001~2個、特に平均0.01~1.5個の範囲が好ましい。平均0.001個未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方平均2個を超えると生分解性が低下するので好ましくない。

【0114】

本発明で使用する変性澱粉において、澱粉分子中に酸化重合性基を有する変性澱粉について以下に述べる。

20

【0115】

酸化重合性基を含む澱粉としては、例えば、次の構造式で示されるものが挙げられる。

【0116】

酸化重合性基は、非共役2重結合や共役2重結合などの基であって、例えば、重合触媒を配合して空气中に放置することにより硬化塗膜を形成することができる。

【0117】

酸化重合性基は、置換度が0.01~2.5、特に0.1~2.0である。

【0118】

置換度が0.01未満になると、反応性が劣り、一方2.5を超えると塗膜性能が劣る。

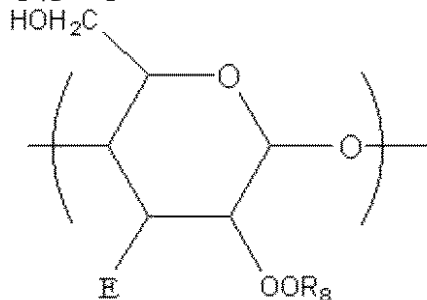
30

【0119】

化7

【0120】

【化7】



40

【0121】

式中R<sub>8</sub>は、澱粉の水酸基と反応した酸基及び酸化重合性基含有化合物の残基である。Bは、前記と同じ意味である。Eは、水酸基、-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、又は-OOR<sub>10</sub>である。なお、該-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、及び-OOR<sub>10</sub>については、前記又は後記するものと同じ意味を示す。

【0122】

50

該酸基及び酸化重合性基含有化合物としては、具体的には、従来から空気酸化重合により架橋する不飽和脂肪酸を硬化成分として含有するものである。該酸化重合性基の含有量はヨウ素価で35～90の範囲が好ましい。ヨウ素価が30よりも少ないと、酸化重合能力が不十分になり、硬化性が悪くなる。逆にヨウ素価が100を超えると、変性澱粉の貯蔵安定性が悪くなる。

【0123】

不飽和脂肪酸としては、天然または合成系の不飽和脂肪酸がいずれも使用でき、例えば、桐油、アマニ油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、トール油、大豆油、ヤシ油から得られる不飽和脂肪酸が挙げられる。

【0124】

この様にして澱粉分子中の水酸基と反応性化合物との反応によりエステル結合を介して酸化重合性基などが導入される。

【0125】

該変性澱粉には、乾燥剤を配合することができる。具体的には、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸、ナフテン酸等の脂環族カルボン酸を担体としたコバルト塩、マンガン塩、ジルコニウム塩、カルシウム塩、鉄塩、鉛塩等の金属石鹸を挙げることができる。

【0126】

該乾燥剤の配合割合は、変性澱粉100重量部当たり、0.001～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。0.001重量部未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方20重量部を越えると生分解性が低下するので好ましくない。

【0127】

本発明で使用する変性澱粉において、澱粉分子中にラジカル重合性基を有する変性澱粉について以下に述べる。

【0128】

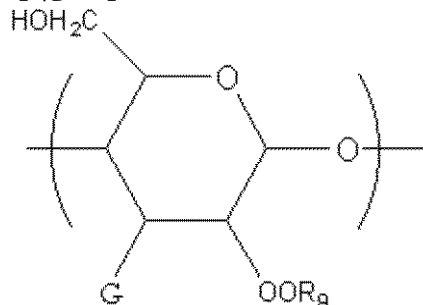
ラジカル重合性基を含む澱粉としては、例えば、次の構造式で示されるものが挙げられる。

【0129】

化8

【0130】

【化8】



【0131】

式中R<sub>9</sub>は、澱粉の水酸基と反応する官能基を有する反応性基及びラジカル重合性基含有化合物の残基である。該反応性基としては、例えば、カルボキシル基、イソシアネート基などが包含される。Gは、水酸基、-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、又は-OOR<sub>10</sub>である。なお、該-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、及び-OOR<sub>10</sub>については、前記又は後記するものと同じ意味を示す。

【0132】

ラジカル重合性不飽和基は、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基などのラジカル重合性不飽和基が包含され、例えば、硬化触媒（過氧化物触媒など）や活性エネルギー線（放射線、紫外線、可視光線など）により硬化させることがで

10

20

30

40

50

きる。

【0133】

ラジカル重合性不飽和基は、置換度が0.01~2.5、特に0.1~2.0である。

【0134】

置換度が0.01未満になると、反応性が劣り、一方2.5を超えると塗膜性能が劣る。

【0135】

該及びラジカル重合性基含有化合物としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、アクリルイソシアネート、アクリルメタクリレート、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのモノマーが挙げられる。

10

【0136】

また、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、スピラン樹脂、ポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂に水酸基と反応する官能基(例えば、イソシアネート、無水物基、カルボキシル基など)と反応性基ラジカル重合性不飽和基が導入された樹脂も使用できる。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、スチリル基やマレイン酸による基などが包含される。

【0137】

この様にして澱粉分子中の水酸基と反応性化合物との反応によりエステル結合、ウレタン結合を介してラジカル重合性不飽和基などが導入される。

20

【0138】

該変性澱粉には、重合触媒を配合することができる。具体的には、ベンゾイルパーオキサイドなどの過酸化物を挙げるができる。

【0139】

該重合触媒の配合割合は、変性澱粉100重量部当たり、0.001~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。0.001重量部未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方20重量部を越えると生分解性が低下するので好ましくない。

【0140】

本発明で使用する変性澱粉において、澱粉分子中にアミド基を有する変性澱粉について以下に述べる。

30

【0141】

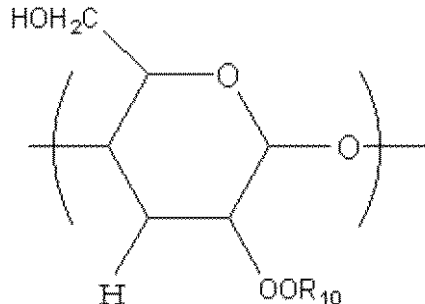
アミド基を含む澱粉としては、例えば、次の構造式で示されるものが挙げられる。

【0142】

化9

【0143】

【化9】



40

【0144】

式中R<sub>10</sub>は、澱粉の水酸基と反応する官能基を有する反応性基及びアミド基含有化合物の残基である。該反応性基としては、例えば、カルボキシル基、アミド基などが包含される。Hは、水酸基、-OOR<sub>1</sub>、-OOR<sub>6</sub>、-OOR<sub>7</sub>、-OOR<sub>8</sub>、-OOR<sub>9</sub>、又

50

は - O O R<sub>10</sub> である。なお、該 - O O R<sub>1</sub>、 - O O R<sub>6</sub>、 - O O R<sub>7</sub>、 - O O R<sub>8</sub>、 - O O R<sub>9</sub>、及び - O O R<sub>10</sub> については、前記又は後記するものと同じ意味を示す。

【0145】

アミド基は、酸性中和剤（酢酸など）により中和して水に溶解もしくは分散してカチオン系水性塗料（電着塗料も含む）として使用することができる。また、アミド基と反応する硬化剤（ポリエポキシド、ポリ酸など）と組合せて硬化塗膜を形成することができる。

【0146】

アミド基は、置換度が0.01～2.5、特に0.1～2.0である。

【0147】

置換度が0.01未満になると、反応性が劣り、一方2.5を超えると塗膜性能が劣る。

10

【0148】

該反応性基及びアミド基含有化合物としては、具体的には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミンなどの第1級もしくは第2級ポリアミン等が包含される。

【0149】

この様にして澱粉分子中の水酸基と反応性化合物との反応によりアミド結合結合を介してアミノ基などが導入される。

【0150】

アミド基を含有する変性澱粉に対しては、前記ポリエポキシド、ポリカルボン酸化合物や樹脂などの硬化剤を配合することができる。

20

【0151】

該硬化剤の配合割合は、澱粉中の水酸基1個当たり、硬化剤中の官能基が平均0.001～2個、特に平均0.01～1.5個の範囲が好ましい。平均0.001個未満になると耐水性などの被膜性能が低下し、一方平均2個を越えると生分解性が低下するので好ましくない。

【0152】

本明細書における置換度とは、澱粉1分子当たりの置換水酸基の平均値であり、置換度3は澱粉中の水酸基が全てこれらの基に置換したものであり、置換度0.01は澱粉100分子中の水酸基1個がこれらの基に置換したものであることを示す。

30

【0153】

本発明で使用される上記変性澱粉は、澱粉を除く生分解性樹脂と混合して本発明の硬化型澱粉組成物IIとして使用される。澱粉を除く生分解性樹脂は上記した硬化型澱粉組成物IIに記載のものが使用できる。また、配合割合も上記した範囲で使用できる。

本発明の硬化型澱粉組成物IIにおいて、上記硬化型澱粉組成物が、イソシアネート基含有変性澱粉を使用する場合には、イソシアネート基と反応する硬化剤（例えば、ポリオール等）、上記澱粉を除く生分解性樹脂、上記金属錯体及び  $\alpha$ -ジケトン類、アセト酢酸エステル類、マロン酸エステル類、 $\alpha$ 位に水酸基を持つケトン類、 $\alpha$ 位に水酸基を持つアルデヒド類及び  $\beta$ 位に水酸基を持つエステル類から選ばれる上記ブロック剤を配合したものを使用することが好ましい。この様に、イソシアネート硬化型樹脂組成物の硬化触媒として金属錯体を使用し、更に特定のブロック剤を配合することにより、低温硬化性及び塗装作業性に優れた効果を発揮する。

40

【0154】

本発明の硬化型澱粉組成物IIは、有機溶剤系溶媒、水系溶媒に溶解もしくは分散して使用することができる。有機溶剤系塗料で使用する有機溶剤としては、例えば、脂肪族系、芳香族系、エステル系、エーテル系、エステル系、ケトン系、アルコール系、及びこれらの混合系溶剤などが挙げられる。

【0155】

本発明の硬化型澱粉組成物IIは固形状で使用することもできる。

【0156】

50

固形の場合には粉体塗料や成型材料として使用することができる。粉体塗料として使用する場合には、例えば、平均粒子径が1～150 $\mu\text{m}$ 、特に2～100 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。粉体塗装方法としては、例えば、流動浸漬塗装、静電粉体塗装、コロナ、摩擦帯電塗装などが挙げられる。

【0157】

また、本発明の硬化型澱粉組成物IIにおいて、反応性変性澱粉が酸化重合硬化型（酸化重合性基含有）、常温硬化型（酸化重合性基含有、アミド基など含有）、熱硬化型（酸化重合性基含有、アミド基、酸基、ラジカル重合性基など含有）、及び活性エネルギー線硬化型（ラジカル重合性基含有）などの硬化型組成物の場合には、夫々硬化型タイプに応じて、従来から公知の硬化設備、硬化条件に従って硬化させることができる。

10

【0158】

硬化設備、硬化条件の1例を挙げると、熱硬化型においては、例えば熱風乾燥機、赤外乾燥機、遠赤外乾燥機及びこれらを併用して硬化させることができる。

【0159】

また、活性エネルギー線硬化の場合、光線の照射源としては、従来から使用されているもの、例えば、電子線、超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源等が挙げられる。熱線としては、例えば半導体レーザー（830nm）、YAGレーザー（1.06 $\mu\text{m}$ ）、赤外線等が挙げられる。

【0160】

本発明の硬化型澱粉組成物IIには、必要に応じて、例えば、従来から塗料、接着剤、印刷に配合される添加剤、例えば、上記着色剤、体質顔料、メタリック顔料、着色パール顔料、流動性調整剤、ハジキ防止剤、垂れ止め防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、つや消し剤、艶出し剤、防腐剤、上記以外の硬化促進剤、上記以外の硬化触媒、擦り傷防止剤、消泡剤、上記した溶媒等を特に制限なしに使用することができる。

20

【0161】

該組成物IIは組成物Iと同様に、該澱粉の一部もしくは全部を塗料材料、接着材料、印刷材料、シート材料、積層材料、又は成型材料に使用される樹脂として使用することができる。

【0162】

本発明の硬化型澱粉組成物I及びIIは、例えば、電気部品関係、照明関係、電気素子関係、半導体関係、印刷関係、印刷回路関係、電子通信関係、電力関係等の電気類；計測関係、光学関係、表示関係、音響関係、制御関係、自動販売関係、信号関係、情報記録関係等の物理類；無機化学類、有機化学関係、高分子化学関係、冶金関係、繊維等の化学・冶金・繊維類；分離・混合関係、金属加工関係、塑性加工関係、印刷関係、容器関係、包装関係等の処理・輸送類；農水産関係、食品関係、発酵関係、家庭用品関係、健康・娯楽関係等の生活用品類；機械工学類などの上記材料（例えば、塗料材料、接着材料、印刷材料、シート材料、積層材料及び成型材料等）として使用することができる。

30

【発明の効果】

【0163】

本発明は上記した構成を有することから次の様な効果を発揮する。

40

【0164】

1、炭化水素基で変性された澱粉エステルを塗料用樹脂として使用することにより、澱粉の有機溶剤に対する溶解性を向上させる効果、他の樹脂や硬化剤を配合した場合の相溶性を向上させる効果、塗膜加工性などの塗膜物性を向上させる効果、塗膜に疎水性を付与することにより塗膜の耐水性、耐食性、耐候性などの塗膜の耐久性を向上させることができる。

【0165】

2、変性澱粉として、酸基、ブロック化イソシアネート基、イソシアネート基、酸化重合性基、ラジカル重合性不飽和基、アミド基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有す

50

る反応性基を付与することにより、この反応性基と相補的に反応する官能基を有する硬化剤または触媒を用いて変性澱粉を架橋させて、加工性、耐水性、耐食性、耐候性などの塗膜の耐久性に優れた硬化塗膜を形成することもできる。

【0166】

3、 酸基又はアミド基を含有するものは、必要に応じて塩基性化合物又は酸性化合物により中和し水に溶解もしくは分散してアニオン系水性塗料（酸基）、又はカチオン系水性塗料（アミド基）として使用することができる。

【0167】

4、 本発明で配合される澱粉を除く生分解性樹脂は、澱粉や変性澱粉と併用することにより本発明の硬化性樹脂組成物の生分解性速度を調整したり、被膜の外観、性能などを向上させることができる。特に、澱粉を除く生分解性樹脂として繊維素系樹脂が好ましく、更にセルロースの硝酸エステルであるニトロセルロースは、澱粉や変性澱粉との相溶性に優れるので外観に優れた被膜が形成でき、そしてプラスチックなどの素材に対する付着性、耐久性、リコート性等の性能が優れたものとなるのでこのものを使用することが好ましい。

10

5、 本発明で配合される金属錯体及び特定のブロック剤はイソシアネート硬化型樹脂組成物において、低温硬化性及びポットライフ（塗装作業性）の相反する性質を満足させるものである。

【実施例】

【0168】

本発明について実施例を掲げて詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

20

【0169】

製造例1（変性澱粉樹脂1）

ハイアミロースコーンスターチ（水酸基価500mg KOH/g、ピーク分子量4000）25gをジメチルスルホキシド（DMSO）200gに懸濁させ、攪拌しながら90℃まで昇温し、20分間その温度に保持して糊化させる。この溶液に重炭酸ナトリウム20gを触媒として添加し、90℃を維持してラウリン酸ビニル（ $C_{12}$ ）7gを添加し、その温度で1時間反応させた。次に、更に酢酸ビニル（ $C_2$ ）15gを添加して、同じく80℃で1時間反応させる。その後、反応液を水道水中に流し込んで高速攪拌・粉碎を行い、濾過・脱水乾燥し、次いで、このもの40gをメチルエチルケトン60gで溶解し、不揮発分40重量%のエステル化された澱粉樹脂1を得た。該澱粉置換誘導体Bの水酸基価は140mg KOH/g、脂肪族置換度は約1であった。

30

【0170】

製造例2（変性澱粉樹脂2）

エステル化澱粉（日本コーンスターチ株式会社製、商品名、CP7CLL、水酸基価90mg KOH/g、DSCで実測したT<sub>g</sub>89℃、ピーク分子量140000）30gを酢酸ブチル70gで溶解して固形分30重量%のものを得た。

【0171】

製造例3（生分解性樹脂1）

ニトロセルロース（エス・エヌ・ピー・イー・ジャパン株式会社製、商品名HIG2、窒素含有量11.5%、酸分0.03以下、水分4%以下、粘度2.0{固形分12.2%酢酸ブチル溶解で測定}、不揮発分70%）43gを酢酸ブチル57gで溶解して固形分20重量%のものを得た。

40

【0172】

製造例4（生分解性樹脂2）

ニトロセルロース（エス・エヌ・ピー・イー・ジャパン株式会社製、商品名HIG7、窒素含有量11.5%、酸分0.03以下、水分4%以下、粘度6.5{固形分12.2%酢酸ブチル溶解で測定}、不揮発分70%）43gを酢酸ブチル57gで溶解して固形分約20重量%のものを得た。

【0173】

実施例1

50

上記澱粉樹脂 1 を 150 g、生分解性樹脂 1 を 150 g、トリレンジイソシアネート 25 g、アセチルアセトン（ブロック剤）5 g、K-KAT XC-5218 を 10 g 配合した混合物を酢酸ブチル 26.7 g で希釈して固形分約 30 重量%の実施例 1 の硬化性樹脂組成物 1 を製造した。

【 0 1 7 4 】

実施例 2 ~ 9

実施例 1 と同様に表 1 の配合に従って固形分 30 重量%の硬化性樹脂組成物 2 ~ 9 を製造した。

【 0 1 7 5 】

比較例 1

実施例 2 において、硬化触媒をジブチルスズジラウレート 0.1 g に変更した以外は、実施例 2 と同様にして比較例の硬化性樹脂組成物を製造した。

【 0 1 7 6 】

比較例 2

実施例 2 において、アセチルアセトンを除いた以外は、実施例 2 と同様にして比較例 2 の硬化性樹脂組成物を製造した。

【 0 1 7 7 】

比較例 3

実施例 2 において、生分解性樹脂 1 を除いた以外は、実施例 2 と同様にして比較例 3 の硬化性樹脂組成物を製造した。

配合を表 1 に示す。

【 0 1 7 8 】

【 表 1 】

	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
澱粉樹脂 1	150	133	166							150	150	250
澱粉樹脂 2				133	133	133	133	133	133			
生分解性樹脂 1	150	150	150	150	150	150	150		150	150	150	
生分解性樹脂 2								150				
TDI	25											
HMDI 系		33		33	33	33	33	33	33	33	33	33
LTI			20									
アセチルアセトン	5	5	5	5	5	5	5	5		5		5
アセト酢酸エチル									5.0			
XC-5218	10	10	10	10				10	10		10	10
XC-6212					10							
ALCH						2.5						
アルミキレート							5					
DBTDL										0.1		
酢酸ブチル	26	35	15	35	35	17	23	51	35	11	40	85

【 0 1 7 9 】

上記表 1 に記載の原料は次の意味を示す。

T D I : トリレンジイソシアネート

H M D I 系 : ヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体

L T I : リジントリイソシアネート

アルミキレート : アルミニウムトリスアセチルアセトネート

A L C H : アルミニウムエチルアセトアセテート・ジイソプロピレート

K-KAT XC-5218 : キング・インダストリ・INC、製品、商品名、アルミニウム錯体タイプ触媒

K-KAT X C -6212 : キング・インダストリ・INC、製品、商品名、ジルコニウム錯体タイプ触媒

10

20

30

40

50

D B T D L : ジブチル錫ジラウリレート

実施例及び比較例の試験結果を表 2 に挙げる。

表 2 における試験条件は次の通りである。

【 0 1 8 0 】

ポットライフ : 上記樹脂組成物を 3 0 の恒温室に密閉貯蔵し、増粘してプリン状になるまでの時間を調べた。

【 0 1 8 1 】

塗装板作成 :

塗装板 A : リン酸亜鉛処理鋼板に上記の樹脂組成物を乾燥膜厚が約 3 0  $\mu$  m になるようにエアーブレイ塗装を行い、板温度が 6 0 で 3 0 分間保持されるように加熱硬化を行って塗装基材を作成した。 10

【 0 1 8 2 】

試験板 B : A B S 樹脂板に上記の樹脂組成物を乾燥膜厚が約 3 0  $\mu$  m になるようにエアーブレイ塗装を行い、板温度が 6 0 で 3 0 分間保持されるように加熱硬化を行って塗装基材を作成した。

【 0 1 8 3 】

被膜外観 : 被膜表面の艶、平滑性を評価した。 : 良好、 : 艶がなく劣る、 x : 艶及び平滑性が劣る。

【 0 1 8 4 】

硬化性 : 塗膜表面をアセトン溶剤を含浸させたガ - ゼを指先で強く払拭し、艶が低下した回数 ( 1 往復で 1 回 ) で評価した。 20

鉛筆硬度 : J I S K - 5 5 0 0 - 5 - 4 に規定する鉛筆引っかき硬度 ( すり傷、及びヤブレ ) による評価を行なった。

【 0 1 8 5 】

付着性 : J I S K - 5 5 0 0 - 5 - 6 に規定する付着性 ( クロスカット ) による評価を行なった。クロスカットの間隔は 1 m m で行った。試験結果の分類は該規定に従って 0 ( 剥がれなく良好 ) ~ 4 ( 剥がれ面積が 5 5 % 以上で劣る ) の 5 段階で行った。

結果を表 2 に示す。

【 0 1 8 6 】

【表 2】

	実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10						
	52<	52<	52<	52<	52<	52<	52<	52<	52<	52<						
塗料性能	ポットライフ(単位時間)										1	2	3			
被膜外観	試験板A										O	O	O			
	試験板B										O	O	O			
被膜性能	硬化性	鉛筆硬度	60°C30分	H	F	H	F	F	F	F	F	F	F	F	H	
		(楕)	80°C30分	2H	H	2H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
	塗装板A	鉛筆硬度	60°C30分	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H
		(777)	80°C30分	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	3H
		付着性	0										0	0	0	
		塗装板B	0										0	0	2	

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0187】

本発明の硬化型澱粉組成物は、ポットライフ、硬化性、プラスチック塗膜用に利用できる。

40

## フロントページの続き

(72)発明者 野浦 公介

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AB02X AB03X AB04W AB05Y AC01X AF02X BB01X BB02X BE02X BF02X  
BG01X BK00X CC13Y CC16Y CC18Y CC19Y CD05Y CD06Y CD17Y CD19Y  
CE00X CF00X CF18X CF19X CH00X CL00X EF006 EK046 ER006 FD090  
FD14Y FD146 FD150 GF00 GH01 GJ01  
4J034 BA07 CA04 CB03 CB07 CC03 CC08 DA01 DB03 DB04 DB07  
DF01 DF12 DF24 DG00 DG03 DG04 DG05 DG08 DL01 DP02  
DP12 DP17 DP18 EA04 EA05 EA08 EA14 EA18 HA01 HA02  
HA07 HC03 HC12 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67  
HC71 HC73 HD03 HD04 HD05 HD06 KA01 KB02 KC13 KC16  
KC17 KD08 KE02 RA05 RA07 RA08  
4J200 AA02 AA04 BA05 BA06 BA14 BA18 BA21 BA23 BA25 BA26  
BA27 BA32 BA35 BA37 BA38 CA02 DA19 DA20 EA04