超低粘度塗工用澱粉の利用^{*1}

王子コーンスターチ株式会社^{*2} 開発研究所 石 田 光 雄

Use of Superlow Viscosity Modified Starch for Coating

Mitsuo Ishida

Research and Development Laboratory, Oji Cornstarch Co., Ltd.^{*2}

Abstract

Recently development of printing technology requires high quality printing paper but also low-cost paper, so that paper mills have improved productivity and cost of color materials. They require the material that is able to make high solid and high speed coating color.

We have developed superlow viscosity modified starch, it's named "HSS COAT". Usually if it uses a low viscosity starch for coating color, surface strength of its coated paper is very weak. But using of HSS COAT is able to maintain the surface strength of coated paper. Besides it can be prepared with higher solid coating color, so that coated paper quality, including such as gloss etc., is improved, and it's probable to reduce latex.

We would like to recommend using of HSS COAT for coating color.

分類：W₈ 塗料調整薬品，S₅ 塗工印刷用紙（微塗工印刷用紙を含む）

1. はじめに

塗工紙は印刷技術の高度化が進み，非常に印刷用紙に対する要求が高度化されてきているが，近年はそれ以上にコストダウンが求められている。塗料材料の中では顔料構成の見直しや，顔料に次いで多く用いられているバインダーコストの削減が行われている。また，生産性向上のために塗工の高速化，塗工後の乾燥エネルギー低減等が求められている。

塗料に用いられるバインダーとしてはラテックスや澱粉が挙げられる。ラテックスは澱粉に比べて顔料接着のバインダー機能は大きく，普通は澱粉よりも塗料に添加される割合が高い。但し，保水性付与の機能は澱粉の方が大きく，コストの面からも一般的にはラテックス単独よりも澱粉を併用することが多い。通常の塗料用澱粉はラテックスよりも安価ではあるが粘性が大きい為，塗料に多く添加すると塗料粘度が増大し，塗工速度の向上や塗料の高濃度化が難

しくなる。単純に澱粉の粘度を低下させ，塗料の粘度を抑制する事は可能であるが，澱粉の粘度低下はバインダー機能低下にも繋がり，且つ，保水性機能の低下も招くことになる。

澱粉の低粘度化はフィルム強度低下を招き，バインダーとしての機能が低下する傾向であるが，反面，粘度が低い為に塗料用のバインダーとしては顔料スラリー中での分散状態が良くなり，顔料間に糊剤が混合され易くなると考えられる。また，澱粉特有の「老化現象」によるバインダー機能低下も抑制する事が可能である。そこで弊社は塗料用の超低粘度澱粉「HSS コート 300」を開発した。HSS コート 300 は非常に低粘度の澱粉ではあるが，塗料用バインダーとして用いると塗工紙の光沢性が向上し，塗料の処方によっては印刷強度の向上も見られる。また，HSS コート 300 を用いた塗料は粘度物性が低くなる為，塗料の高濃度化，澱粉の添加量を増やせる可能性がある。

本報では低粘度澱粉の塗料用バインダーとしての可能性を追求する為，超低粘度澱粉「HSS コート 300」の塗料用澱粉として最も効果的な利用方法の検討について報告する。

^{*1}平成 21 年度年次大会講演（講演 No.C 2）

^{*2}〒290-0067 千葉県市原市八幡海岸通り 9/9 Kaigandori, Yahata, Ichihara-shi, Chiba 290-0067, Japan

表 1 HSS コートシリーズ

	粉体白度	スラリー pH (10%)	B 型粘度 (35 w/w%, 50℃)
HSS コート 300	75%	5.5	200 mPa・s
HSS コート 100	80%	5.5	400 mPa・s

2. 超低粘度澱粉「HSS コート 300」について

澱粉の低粘度化には一般に酸変性反応、酸化変性反応、酵素変性反応、熱変性反応があるが、どの反応も単純に澱粉に作用させると澱粉分子を乱雑に切断し、澱粉分子の再凝集化、再結晶化といった、所謂「澱粉の老化」を引き起こす恐れがある。この老化現象が進行すると、澱粉糊液の粘度が上昇したり、不溶性の凝集物が多く発生する。この事態を防ぐ為に澱粉分子の水酸基にエステル基、エーテル基を導入したり、低分子化反応の制御を行ったりする。但し、エステル、エーテル基を多く導入すると老化防止になるが、塗料中の顔料や他の薬品と相互作用を生じ、カラーショックを生じる場合があるので注意が必要である。

HSS コートシリーズには現在粘度の異なる 2 種類の製品があるが（表 1）、何れも低粘度の低化工リン酸エステル化澱粉である。今回は最も粘度が低い「HSS コート 300」についての検討を行った。

HSS コート 300 は澱粉粘度が低い事もあるが、他の澱粉に比べて糊液の老化性が非常に小さく、糊液の粘度安定性にも非常に優れている（図 1、図 2）。また、澱粉スラリー

図 3 RVA (rapid viscosity analyzer) による澱粉アミログラフ測定

ー（澱粉粉体を水中に分散させたもの）を加熱して糊に仕上げるクッキングの際、澱粉は出来上がり粘度よりも非常に大きな粘度（ピーク粘度）を発現させるが、HSS コートは高濃度でクッキングしても他の澱粉よりもピーク粘度が低く、クッキング装置の攪拌力負荷が小さくて済む為、高濃度のクッキングが可能である（図 3）。

3. 塗工評価

今回は低粘度澱粉利用による塗料、塗工紙品質の特徴を検討する為、塗料用澱粉として広く一般的に使用されている酸化澱粉（エース A；王子コーンスターチ製）を用いた処方との比較を行った。また、ラテックスはスチレン-ブタジエン系を使用した。

3.1 塗料配合

塗料配合処方を表 2 に示す。使用顔料による接着力効果の違いを確認する為、カオリン/重質炭酸カルシウム（以

図 1 澱粉糊液の 80℃ 保存経時粘度

[老化物量測定条件]

- ・ 25% クッキング後、80℃、24 hr 糊液を保存。
- ・ 保存糊液サンプルを熱水で希釈し、4,500 rpm、10 min 遠心処理。上澄液を捨て、熱水で洗浄。残渣物の乾燥重量を測定し、糊液固形分に対する割合を求める。

図 2 保存糊液老化物量

表 2 塗料配合 (部数)

処方記号	A	B	C	D	E	F	G
カオリン	60	50	40	20	50	50	50
重炭	40	50	60	80	20		50
軽炭					30	50	
澱粉	3	3	3	3	3	3	4.5
ラテックス	10	10	10	10	10	10	9

カオリン：UW-90、重炭：FMT-90、軽炭：TP-123

※澱粉のクッキングは特に断りがない限り、HSS コートは 35%、酸化澱粉は 25% とした。

表 3 塗工紙作成条件

塗工原紙	上質紙 60 g/m ² (サイズプレス処理品)
塗工速度	25~35 m/min
乾燥条件	熱風乾燥 (炉内温度 130℃), 10 sec
塗工量	9.5 g/m ²
カレンダー条件	100 kg/cm, 3 回処理

下重炭) 配合の違い, 重炭の代わりに軽質炭酸カルシウム(以下軽炭)を用いた場合の影響を検討した。また, 澱粉とラテックスの添加部数は 3/10 部を基本としたが, ラテックスを減添し, 代わりに澱粉を増添させた場合の影響や, 塗工濃度による影響, 澱粉糊液の老化による影響も検討した。

3.2 塗工条件, 測定条件

調成した塗料を用いてラボにてワイヤーバー塗工を行い, カレンダー処理を行った。得られた塗工紙を恒温恒湿室(23℃, 50%)で調湿し, 各種測定を行った。表 3 に塗工条件, 表 4, 表 5 に測定条件を示す。

3.3 澱粉粘度と印刷強度

澱粉粘度が低いとバインダーとしての強度が低下するため, 塗工紙の印刷強度が低下する傾向にある。塗料処方(塗料配合 B), 塗工濃度を全て 63% にして塗工を行い, 澱粉粘度と強度の関係を確認した。図 4 に示すとおり, 同一塗工条件ならば澱粉粘度が低下すると印刷強度も低下する傾向がある。但し, HSS コート 300 は澱粉粘度が非常に低

図 4 澱粉粘度と RI 印刷ドライピックの関係

いが印刷強度の低下が小さい。

3.4 塗工濃度による塗工紙への影響

塗工濃度を高めると塗工直後の塗工層不動化が早まり, また, バインダーのマイグレーションも抑制できる為, 塗工紙の光沢性や印刷強度が向上すると考えられる。表 6 に酸化澱粉と HSS コート 300 を用いて塗工濃度を変えた塗工評価結果を示す。塗工濃度を高くすると透気度は低くなり, 光沢度は高くなる傾向がある。また, RI 印刷ドライピックは塗工濃度が高くなると向上するが, ウェットピックは低下する傾向が見られる。

HSS コート 300 は塗工紙の平滑性, 透気性が良く, 光沢度が非常に向上する。また, 同一塗工濃度では澱粉粘度の低い HSS コート 300 は酸化澱粉に比べてドライピックが劣るが, 塗工濃度を高めればドライピックが同等になる。ウェットピックは塗工濃度に関わらず, HSS コート 300 は酸化澱粉よりも HSS コート 300 は塗料粘度が低い為, 塗

表 4 測定条件

B 型粘度	東京計器 B 型粘度計 (No. ローター, 60 rpm) [25℃ ; mPa·s]
ハイシェア粘度	熊谷理機 ハーキュレス粘度計 (F ボブ, 8,800 rpm) [25℃ ; mPa·s]
保水度	カルテックサイエンティフィック社 AA-GWR (100 kPa, 30 sec) [25℃ ; g/m ²]
透気度, 平滑度	旭精工 王研式透気度・平滑度計 [sec]
光沢度	村上色彩技術研究所 GM-26 D (75°) [%]

表 5 RI 印刷評価

RI 印刷機 (RI-型: IHI 機械システム) ドライピック: TV=13 インキ使用 ウェットピック: TV=10 インキ使用。モルトンロールで水付け後に印刷。 インキセット: GEOS-G (DIG) 0.6 g 使用。全面印刷 15 sec 後, 印刷面を転写させたインキ濃度 (マクベスインキ濃度計使用) を測定 (数値小→セト性良好)	印刷強度評価基準 塗料配合 B の塗工紙を基準とし, ラテックスの添加量を変えて強度の目安とした (目視評価)。	評価点 5.0…殆どピッキングが無い 4.0…塗料 B (澱粉/ラテックス=3/10.5) 3.0…塗料 B (澱粉/ラテックス=3/10) 2.4…塗料 B (澱粉/ラテックス=3/9.5) 1.8…塗料 B (澱粉/ラテックス=3/9) 1.0…殆ど全て表面が剥ける
---	---	---

表 6 塗工濃度による塗工紙の性状変化

サンプル No.	塗料 配合	塗料 濃度	澱粉	塗料			白紙			ドライ ピック	ウェット ピック
				B-vis	Hs-vis	保水度	平滑度	透気度	光沢度		
1	B	63%	HSS コート	390	29.3	89	2,030	1,830	66.0	2.6	3.2
2		65%	HSS コート	550	38.0	78	1,980	1,650	68.2	3.0	3.3
3		63%	酸化澱粉	850	34.2	56	1,840	1,970	64.5	3.0	3.0
4		65%	酸化澱粉	1,400	40.3	50	1,790	1,700	65.6	3.1	2.8

料濃度を高め易く、塗工紙の品質を向上させることが可能である。

3.5 塗工濃度による塗工紙への影響

塗工濃度を高めると塗工直後の塗工層不動化が早まり、また、バインダーのマイグレーションも抑制できる為、塗工紙の光沢性や印刷強度が向上すると考えられる。表6に酸化澱粉とHSSコート300を用いて塗工濃度を変えた塗工評価結果を示す。塗工濃度を高くすると透気度は低くなり、光沢度は高くなる傾向がある。また、RI印刷ドライピックは塗工濃度が高くなると向上するが、ウェットピックは低下する傾向が見られる。

HSSコート300は塗工紙の平滑性、透気性が良く、光沢度が非常に向上する。また、同一塗工濃度では澱粉粘度の低いHSSコート300は酸化澱粉に比べてドライピックが劣るが、塗工濃度を高めればドライピックが同等になる。ウェットピックは塗工濃度に関わらず、HSSコート300は酸化澱粉よりもHSSコート300は塗料粘度が低い為、塗料濃度を高め易く、塗工紙の品質を向上させることが可能である。

3.6 顔料構成によるHSSコート300の印刷強度に対する効果

今回評価した顔料構成はカオリン/炭カルであるが、重炭に比べてカオリンは多くのバインダー或いは強度の強いバインダーを必要とする事が多い。また、今回使用の軽炭も同様である。これらは重炭に比べて顔料の表面積が大きく、分散性が悪い事がバインダーの接着性能を阻害していると考えられる。表7に検討した塗料処方、図5にその結果のRI印刷ドライピック評価を示すが、印刷強度が低下し易い顔料配合の塗工紙の方がHSSコート300の強度向上効果が現れている。HSSコート300は粘度が低く、塗料中での分散性が良好と考えられる為、カオリンや軽炭の割合が多いと粘度の高い酸化澱粉に比べて接着性能の効果が現れ易い。

3.7 澱粉老化による影響

塗料用に用いる澱粉は塗料調成を行うまで高濃度、高温で保存しなければならない事がある。このような状態で澱粉糊液を保存しておくと老化物(不溶性の結晶化物、凝集物)が発生し、バインダー機能の低下だけでなく、塗料凝集物を発生させ、塗工ムラやストリークの原因にもなる。HSSコート300は糊液の澱粉老化物発生が非常に少ない為、印刷強度の低下が小さく、塗工紙光沢度の低下も小さい(表

表 7 顔料構成違いによる評価の塗料処方

サンプル No.	塗料 配合	塗工 濃度	澱粉種類
5	A	65%	HSS コート
6		63%	酸化澱粉
2	B	65%	HSS コート
3		63%	酸化澱粉
7	C	65%	HSS コート
8		63%	酸化澱粉
9	D	65%	HSS コート
10		63%	酸化澱粉
11	E	65%	HSS コート
12		63%	酸化澱粉
13	F	65%	HSS コート
14		63%	酸化澱粉

図 5 顔料構成違いによる印刷強度の挙動

8)。

3.8 塗料調成時に投入する澱粉濃度の影響

前述の通りHSSコート300は非常に低粘度であるにも関わらず、意外にも高粘度の澱粉に劣らず塗工紙の顔料接着に効果を与えている。低粘度の為に澱粉と塗料中の成分の混合が良いと考えられるが、塗料調成時投入の澱粉糊液

表 8 澱粉糊液老化による塗工紙の影響

サンプル No.	塗料配合	塗工濃度	澱粉種類	光沢度 (%)	ドライピック	ウェットピック
15	B	65%	HSS コート 300 (老化処理)*	67.4	2.9	3.3
16		63%	酸化澱粉 (老化処理)*	62.7	2.8	3.1
2		65%	HSS コート 300	68.2	3.0	3.3
3		63%	酸化澱粉	64.5	3.0	3.0

*澱粉糊液老化処理：HSS コートは 35%，酸化澱粉は 25% でクッキング後，80℃，1 時間糊液を保存。この保存糊液（老化処理）を用いて塗料を調整した。

表 9 投入澱粉濃度による評価の塗料処方

サンプル No.	塗料配合	塗工濃度	HSS コート投入濃度	塗料攪拌
17	B	65%	30%	通常
2			35%	通常
18			40%	通常
19			45%	通常
20			45%	強化

図 6 澱粉投入濃度による塗工紙印刷強度への影響

濃度を変えることで塗工紙の印刷強度に影響がないか検討した。表 9 に検討した塗料処方と、図 6 にその結果を示す。塗料に投入する際の澱粉濃度を変えた以外はこれまでどおりの方法で試験を行った。HSS コート 300 は塗料へ投入する際の澱粉濃度が低いと塗工紙の印刷強度が低下

し、35% で最も強度を発現し、更に高い濃度では再び強度が低下する。澱粉の塗料中における分散の問題ならば、投入する際の澱粉濃度は低い方がよいと考えられるが、強度発現に濃度がある程度必要である事は、塗料中で澱粉水

表 10 澱粉部数を増やした処方の評価結果

サンプル No.		21	22	2	3
塗料配合		G (澱粉/ラテックス=4.5/9)		B (澱粉/ラテックス=3/10)	
塗工濃度		65%	63%	65%	63%
澱粉種類		HSS コート	酸化澱粉	HSS コート	酸化澱粉
塗料	B-vis	720	1,680	550	850
	Hs-vis	40.0	41.0	38.0	34.2
	保水度	66	40	78	56
白紙	平滑度	1,920	1,700	1,980	1,840
	透気度	1,680	2,000	1,650	1,970
	光沢度	66.4	61.6	68.2	64.5
RI 印刷	トライピック	3.1	3.3	3.0	3.0
	ウェットピック	2.8	2.7	3.3	3.0
	インキセット*	0.51	0.56	0.47	0.50

*インキセット：数値小→良好

和体（糊液）がある程度の密度と大きさを持った形態で存在する必要があると推測する。また、45%の高濃度糊液を投入した際、塗料調成時の攪拌を強化すると塗工紙の強度が向上することから、投入時の澱粉濃度がある程度以上高いと塗工紙の強度が低下するのは、澱粉粘度が非常に大きくなり分散が悪くなる為と考えられる。

3.9 澱粉部数を増やした検討

澱粉はラテックスに比べて顔料の接着性に劣るが、添加部数を増やす事で強度維持が可能である。しかし、バインダーの総部数が増えると、塗料物性や塗工紙の品質に大きく影響を与える場合がある。特に澱粉は塗工紙の光沢性、平滑性、透気性、インキセット性を低下させる要因である事が多い。HSS コート 300 は前述の検討から、通常の澱粉に比べてこれら負の要因が小さい為、塗料への澱粉増添の可能性がある。ラテックスを1部減添し、代わりに澱粉を1.5部増添した処方で作成した塗工紙を評価した。表10に結果を示す。

澱粉を増添したサンプル（No.21, No.22）は塗料の粘度が上昇したが、酸化澱粉は特に粘度の上昇が大きくなった。塗工紙の白紙品質においては、HSS コート 300 は光沢度、平滑度の低下が小さく、酸化澱粉は大きくなった。また、RI印刷においては、ラテックスを減添し澱粉を増添する事でドライピックは維持できたが、澱粉が多く含まれる為に水の吸収が良くなりウェットピックがやや劣る結果となった。インキセットも悪くなる傾向であった。しかし、HSS コート 300 の澱粉増添サンプルは、基準となる

酸化澱粉サンプル（No.3）と比べると、白紙品質、印刷適性は特に大きく劣る事もなく、澱粉増添による塗工紙品質への影響は酸化澱粉に比べて小さいと考えられる。

4. ま と め

HSS コート 300 は非常に粘度の低い澱粉である為、高濃度のクッキングが可能であり、塗料の高濃度化が行い易い。また、澱粉の老化性が非常に小さく、糊液流動性、粘度安定性、保存安定性に優れる為、高温、高濃度で澱粉糊液を取り扱う塗料調成においては作業性が良くなる。

澱粉は塗工紙への光沢性、平滑性、透気性、印刷適性に大きな影響を与えるが、HSS コート 300 はこれら品質に与える負の影響が小さく、澱粉の増添も可能である。これまで非常に粘度の低い澱粉は塗料用バインダーとして利用されていなかったが、その一番の理由は低粘度故の接着力の低下であった。しかし、非常に粘度の低いHSS コート 300 は塗料を高濃度化することにより塗料中の顔料接着を効果的に行い、塗工紙の強度を維持する事が可能である。特にバインダーを多く必要とする顔料に対して、塗料中の分散性が良いHSS コート 300 は顔料接着の効果を発揮する。

これまでにない超低粘度澱粉 HSS コート 300 は塗料用澱粉として様々な可能性を秘めていると考える。新たな塗料処方を生み出し、塗工紙の製造に貢献できるよう、更なる検討を続ける。