

## 塗工層乾燥過程におけるラテックスとデンプンの相互作用

東京大学 大学院農学生命科学研究科 池田敦, 江前敏晴, 尾鍋史彦

### Interaction between latex and starch in coatings during drying

Atsushi Ikeda, Toshiharu Enomae and Fumihiko Onabe  
Graduate school of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

#### Abstract

Binder migration that occurs in a drying process for coated paper was studied in the light of interaction between latex and starch. It is well known as binder migration that latex particles and starch concentrate near the top surface of a coating layer as a result of intensive drying. The results showed followings. Latex migration was induced by starch formulated as a co-binder. This inducement increased as amount of formulated starch increased. Dextrin of a degree of polymerization (DP) of about 33 induced latex migration to a greater extent than starch phosphate of a DP of a few hundred, but glucose had a much less effect. Starch migration *per se* had the same tendency regarding DP. Electric charge of starch did not affect latex migration. There was no difference in latex and starch migrations between anionic starch phosphate and nonionic hydroxyl ethyl starch. The peculiarity of starch to inducement of latex migration seems to be related to ease with which starch tends to gel at high temperatures, approaching to high solids. In rapid drying, if the concentrations of latex and starch near the top surface increase and the starch gels, a sudden increase in color viscosity lowered the diffusion velocity of the latex particles and the starch into the bulk. Thus, the whole coating solidifies, maintaining their concentrations at the top surface higher than the rest of it. This mechanism was predicted for latex migration occurring in the presence of starch.

Keywords: binder migration, coating, gel, latex, starch

#### 1. 緒言

塗工紙への印刷の品質に関する問題として, 印刷濃度のむらに起因するモットリ

ング（視覚的な印刷むら）と呼ばれる現象がある。モットリングの要因の一つとして従来からバインダーマイグレーション及び面内でのその不均一な発生が指摘されてきた。バインダーマイグレーションとは、塗工カラーを原紙上に塗布した後の塗工層乾燥過程において、デンプンやラテックス等のバインダーが塗工紙表面に移動する現象である。これについての研究は多くの研究者によって行われており、以下のような知見が得られている。

ラテックスのマイグレーションが Heiser<sup>1)</sup>によって初めて証明される以前にすでにデンプンのマイグレーションは経験的に知られていた。

バインダーマイグレーションの発生は塗工層の乾燥過程により大きく影響される。Voss<sup>2)</sup>は最初に強く乾燥した後、ゆっくり乾燥することで塗工紙の品質が向上することを見出した。Aschan<sup>3)</sup>は、乾燥過程において塗工層がある固形分範囲にあるときに強い乾燥を施すと、モットリングが発生することを示した。また Hagen<sup>4, 5)</sup>もラテックスのマイグレーションは塗工層表面での水の蒸発速度とラテックスの拡散速度の関係に依存するとし、塗工層中のラテックス粒子や顔料等が相互の位置を変えなくなる不動化点でゆっくり乾燥することでモットリングを抑えられるとしている。

バインダーマイグレーションの発生要因については様々な見地から研究されている。Purfeerst<sup>6)</sup>は、SB-ラテックスの S/B 比を高くするとモットリングがひどくなる事を示した。

ラテックスへのカチオン性基の導入がマイグレーションを抑制することが知られており<sup>7)</sup>、アミノ基とカルボキシル基を含有する両性ラテックスがモットリングを軽減する可能性が示唆されている。また、カチオン性基の効果としては、デンプンに耐水性を与える微カチオン性のポリアミドポリ尿素樹脂の添加によって、マイグレーションが抑制されることが報告されている<sup>8)</sup>。これらは、通常アニオン性である SB-ラテックスのカチオン性基又はカチオン性ポリマーの添加が、乾燥過程の比較的早い段階で微凝集を起こすことにより、不動化が早まるためではないかと推測される。

デンプンの添加によりバインダーマイグレーションの発生が顕著になることが知られている<sup>9)</sup>が、著者<sup>10)</sup>はデンプン添加によるカラー粘度の増加が原因ではないことを示し、またグルコースではデンプンに比べマイグレーションが少なく、デンプンを用いることがバインダーマイグレーションに大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。そこで本研究は、デンプンの添加量、分子量、表面荷電などの性質についてラテックスのマイグレーションとの関係を検討し、またデンプン自体のマイグレーションも評価することによって、両者の相互作用を解明することを目的として行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

塗工カラーは次の材料を用いて調製した。顔料は、カオリン（エンゲルハード株式会社 Ultra White-90）及び炭酸カルシウム（白石工業株式会社 Brilliant-15）を用いた。バインダーはSB-ラテックス（三井東圧化学株式会社 [現 三井化学株式会社] 製 TO-65）及び各種デンプンを用いた。デンプン類として、リン酸エステル化デンプン（王子コーンスターチ株式会社 ース P-160）、ヒドロキシエチルデンプン（同 HES-6）、HPTMA\* デンプン（2-Hydroxypropyl Trimethyl Ammonium starch）（同 ース K-150N）、デキストリン（同 P-1）及びグルコース（和光純薬工業株式会社 D - グルコース）を用いた。分散剤は、ポリアクリル酸ナトリウム（東亜合成化学工業株式会社 アロン T-40）を用いた。

リン酸エステル化デンプンは塗工カラーのバインダーとして、ラテックスと共に一般的に用いられておりアニオン性基を持つ。ヒドロキシエチルデンプンはノニオン性、HPTMA デンプンはカチオン性のデンプンとして用いた。デキストリンは重合度 33 程度の未変性のものである。スチレンブタジエン（SB-）ラテックスは、カルボキシル変性を行っており、塗工カラー中ではアニオン性である。

## 2.2 塗工カラーの調製

実験に用いた塗工カラーの調製はすべて図 1 に示す手順で行った。分散機は家庭用ミキサー（サンヨー電気株式会社 SM-24）を用い、顔料は固まりができないよう少量ずつ時間をかけて添加した。

実験に用いたカラーの配合を表 1 に示す。デンプンの諸性質とラテックスのマイグレーションの関係を調べるために、添加量を変えた P-1~P-4、デンプンの種類を変えた D-1, G-1, K-1, H-1 の 8 種類のカラーを調製した。

## 2.3 塗工カラーの塗布，乾燥

調製した塗工カラーはワイヤーバー（熊谷理機工業株式会社 No.16）を用いてポリエステルフィルム（市販の OHP シート）に塗布した。次に塗布したフィルムの中央に鉄板を立てて仕切りをし、半面はドライヤー（通常のヘアドライヤー）を用いて熱風をあて急速に乾燥させた。残りの半面は室温で時間をかけて乾燥させた。

## 2.4 測定法

### 2.4.1 塗工層表面のラテックス濃度の測定

クロマトスキャナ（島津製作所株式会社 CS-930）を利用したコート紙表面分析システム<sup>11)</sup>を用いた。図 2 に示すように、試料の熱風乾燥部分及び室温乾燥の部分の両方にまたがるように、長さ 1.2 mm、幅 6 mm の紫外光（UV）のスポットを 1 mm 間隔で動かし 128 点のラインスキャンを行った。スチレンとブタジエンの共重合体であるラテックスはベンゼン環を有しており、その UV 吸収ピークは 260 nm である。この装置は 235, 260, 285 nm の 3 波長の吸収を測定し、最大吸収波長を挟む 2 波長（235, 285 nm）の吸収強度でベースラインを引く。最大吸収波長の吸収強度

とそのベースラインの差をとることで、試料表面の光沢度（全体的な反射強度）の影響を受けずに試料表面のラテックス濃度を測定することができる。

#### 2.4.2 塗工層表面のデンプン濃度の測定

測定は王子計測機器(株)の BF-3T（以下グルコースセンサーとする。）を用いて行った。この装置の測定原理<sup>12)</sup>を図 3 に示す。測定試料中のグルコースは、電極に化学固定されたグルコースオキシダーゼにより酸素と反応し、グルコン酸と過酸化水素を生成する。生成した過酸化水素は、酵素電極の選択透過膜中を通り白金電極で酸化を受ける。この酸化の際に発生する電流値の変化よりサンプル中のグルコース濃度を算出する。

図 4 は塗工層表層のデンプン濃度測定の手順を示す。塗工層上にカミソリの刃を垂直に立て、刃に軽い力を加えて移動させることにより表面から  $1 \text{ g/m}^2$  程度の深さまで削る。削り取った粉末中のデンプンをグルコアミラーゼの入った pH 6 のリン酸緩衝液中に入れ、50℃で3時間かけてグルコースに分解した。この液のグルコース濃度をグルコースセンサーで測定し、塗工層表層のデンプン濃度を求めた。配合したデンプン量は、塗工カラーを別途テフロンシート上で風乾し、乳鉢で粉碎して得た粉末を同様にグルコアミラーゼを用いて分解し、グルコースセンサーで測定した。この場合のデンプン濃度をその塗工カラーの平均的な配合量と考えた。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 デンプン添加量の影響

図 5 にデンプン添加量を変えた試料の UV 吸収法による表面のラテックス濃度の比較を示す。試料乾燥時に鉄板で仕切りをした位置を中心として左が熱風乾燥した部分、右が室温乾燥した部分のラテックス濃度である。デンプン添加量 2 pph のグラフでは熱風乾燥した領域の相対位置 40 mm を中心にラテックス濃度が見かけ上低くなっている部分があるが、これは熱風を一カ所に集中的に吹き付けることによりまだ流動状態にある塗工カラーがまわりに流れていき、中心部分の塗工量が少なくなったためである。一定量以下の塗工量では見かけ上 UV 吸収ピーク高さが、小さくなりラテックス濃度が低いと判断されるが、実際にはそうではない。ラテックスのみをバインダーとして用いた試料ではマイグレーションは見られないが、デンプンを 0.5 pph 添加した試料ではラテックスのマイグレーションが認められ、デンプンの添加がバインダーマイグレーションの要因であることが確認された。添加量を増やすとラテックスのマイグレーションは激しくなるが、デンプン添加量 2 pph まではデンプンの添加量とともにラテックスのマイグレーションは促進された。さらにデンプン添加量 5 pph では 2 pph の場合とほぼ同じ表面ラテックス濃度となることから、2 pph まででデンプンのラテックスのマイグレーションに及ぼす影響は飽和していると考えられる。

### 3.2 デンプンの重合度の影響

図 6 に、重合度の異なるデンプンを用いた試料の UV 吸収法による表面のラテックス濃度の比較を示す。デンプン、デキストリンを添加した試料では、ラテックスは顕著なマイグレーションを起こしており、特にデキストリンを添加した場合が最も著しかった。一方グルコースを添加した場合ラテックスのマイグレーションはわずかであったが、デンプンを配合しない場合に比べると明らかなラテックスのマイグレーションが生じていることがわかった。図 7 に、同じ試料に対する表面のデンプン濃度を比較した結果を示す。室温乾燥した部分ではどの試料も表面のデンプン濃度は配合量とよく一致しているが、熱風乾燥した部分ではデンプン、デキストリンが顕著にマイグレートしており、デキストリンの場合が最も激しかった。グルコースもわずかではあるがマイグレートしていた。これらはラテックスのマイグレーションと一致した傾向を示しており、塗工層乾燥時のデンプンとラテックスの挙動に相関があることがわかった。また、デンプンにせよラテックスにせよ、バインダーマイグレーションを促進する効果が極大を示すデンプンの重合度が存在すると考えられる。

### 3.3 デンプンの荷電の影響

表面荷電の異なるデンプンを用いた試料の UV 吸収法による表面のラテックス濃度の比較を図 8 に示す。カチオン性の HPTMA デンプンを添加した試料はラテックスのマイグレーションがほとんど見られない。ノニオン性のヒドロキシエチルデンプン、アニオン性のリン酸エステル化デンプンを用いた試料では同程度のラテックスのマイグレーションを起こしている。また図 9 に同じ試料に対する表面のデンプン濃度の比較の結果を示す。ノニオン性、アニオン性のデンプンを用いた試料についてはデンプンのマイグレーションがはっきりと見られた。しかし、カチオン性のデンプンを用いた試料の表層約  $1 \text{ g/m}^2$  のデンプン量は配合した濃度と比較すると、室温乾燥では約 4 分の 1 であり、熱風乾燥した場合でも約 2 分の 1 であった。アニオン性基を含むラテックスとカチオン性のデンプンが凝集を起こしていることが関係していると考えられる。写真 1 及び 2 は、アニオン性デンプンを添加した場合の、それぞれ室温乾燥及び熱風乾燥したときの塗工紙の断面を実体顕微鏡で観察したものである。アニオン性デンプンは、室温乾燥した塗工層中で均一に分布し（写真 1）、熱風乾燥した塗工層中では表層に集中している（写真 2）ことがわかる。一方、カチオン性のデンプンは、乾燥温度とは無関係に  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  径の凝集物が塗工層中に多数分布していた。この凝集物はラテックス粒子とデンプンが凝集したものと考えられる。表層をカミソリの刃で削り取るときは、この凝集物が削り取られなかったために見かけのデンプン濃度が低いという結果が得られたと考えられる。ノニオン性デンプンを用いた試料では、アニオン性デンプンとの特徴的な差異は見られず、ラテックス粒子と反発作用のあるデンプンのアニオン性がラテックスのマイグレーションを促進する因子ではないことがわかった。

### 3.4 バインダーマイグレーション発生メカニズム

ラテックスのマイグレーションは単独では起こらずコバインダーとしてデンブンを加えたときに顕著に起こることからデンブンの持つ特殊な性質が何らかの形でラテックスのマイグレーションに関係しているものと考えられる。

Kline<sup>9)</sup>は、その理由について、デンブンをラテックス粒子の易動度 (mobility) を上げるためであると説明している。ラテックス粒子が、乾燥過程で表面側に移動していく易動度という考え方は、また、粒子径の大きい顔料を使用したときの方がラテックスがマイグレーションを起こしやすいという現象をうまく説明できる。また、これとは異なるメカニズムも提唱されている<sup>13, 14)</sup>。塗工層表面からの水の蒸発速度が速いと、表層付近の溶液 (粒子) 濃度が内部よりも高くなっていくが、バルク内へのバインダー分子 (粒子) の拡散速度が十分に速いときはそのような濃度勾配は起こらない。これは分散系 (ラテックス)、溶液系 (デンブンなど) であっても同様に考えることができる。この考え方ではラテックス粒子の易動度が高いと、マイグレーションは起きにくいことになる。

ここでは後者の考え方に沿って、デンブンをコバインダーとして添加した場合のラテックス粒子のマイグレーションを説明する。図 10 はこれを模式的に示したものである。溶液状態のデンブンでも乾燥が進んで固形分濃度が高くなるとゲル化を起こしやすい性質がある。ゲル化が起これば急激な粘度の上昇を招きデンブン分子の拡散速度は大幅に低下する。塗工層の急速な乾燥過程ではこれが表層付近で始まると考えられる。乾燥により一定以上の固形分 (この固形分濃度を不動化点と呼ぶ) に塗工層が達すると、顔料粒子同士は相互に位置関係を変えないマトリクスを構成する。その後、マトリクス内部でも水の蒸発が始まり、液層は細かいクラスタに分断されるようになる。すると表層でのデンブン濃度が高いまま完全に乾燥固化してしまう。このデンブンのゲル化による高粘度化はラテックス粒子のバルク内への拡散も妨げてしまうためラテックスのマイグレーションも同時に引き起こすと考えられる。

このように考えると特にデンブンがラテックスのマイグレーションを引き起こす理由は乾燥過程でのゲル化による急激な粘度の上昇であると考えられる。デンブン以外的高分子でも水溶液が高粘度を示すような物質は無数にある。塗工カラーに保水剤として添加される CMC は同じ濃度 (低濃度) ならデンブン以上の高粘度となるが、乾燥過程でのゲル化がデンブンほど激しく起こらず、急激な粘度の上昇がないためにラテックスのマイグレーションもデンブンの場合ほど激しくないと考えられる。また最初からゲル状の溶液を作っても濃度勾配は発生せず、たとえラテックス粒子の拡散速度が遅かったとしても粒子の濃度が均一なまま不動化するだけであるのでやはりラテックスのマイグレーションは発生しない。

ここで提案したメカニズムはあくまでも仮説であり、これを実証するにはさらに実験が必要であることを付け加えておく

## 4. 結論

ラテックスのバインダーマイグレーションに関して次のことがわかった。

コバインダーとしてデンブンを添加した場合にのみ起こり，その程度は，デンブンの添加量を増やすにつれて促進されたが，カラー中のデンブンの配合量が高くなるとその効果は飽和した。

デンブンの重合度はバインダーマイグレーションと強い相関があり，重合度が約33のデキストリンの添加は，重合度数百のリン酸エステル化デンブんに比べ激しいマイグレーションを引き起こしたが，グルコースまで重合度が下がると添加による影響は少なかった。バインダーマイグレーションの促進効果が極大を示すデンブンの重合度が存在すると考えられる。

塗工カラーのコバインダーとして一般的に用いられるアニオン性のリン酸エステル化デンブンをを用いたカラーと，ノニオン性のヒドロキシルエチルデンブンをを用いたカラーのラテックスとデンブンのマイグレーション挙動に差は見られなかった。従って，リン酸エステル化デンブンの持つアニオン性基はラテックス粒子表面に存在する解離したアニオン性のカルボキシル基と反発しあうが，これはラテックスマイグレーションの発生に影響していないことがわかった。また，カチオン性のHPTMA デンブンの添加は，アニオン性基を持つラテックスと凝集を起こし塊状物となっていることが考えられた。

マイグレーションを引き起こしやすいデンブンの特異性は，乾燥が進んで固形分濃度が高くなるとゲル化を起こしやすい性質にあると考えられる。塗工層の急激な乾燥で表層付近のデンブun及びラテックスの濃度が高くなり，その時にゲル化が起これば，急激な粘度の上昇を招き，デンブun分子及びラテックス粒子の拡散速度は大幅に低下する。すると，表層でのデンブun及びラテックス濃度が高いまま完全に乾燥固化する。これが，デンブun添加時のマイグレーションの原因になると考えられる。

## 謝辞

グルコースセンサーの緩衝液及び酵素をご提供いただいた王子計測機器(株)の林隆造氏，表面ラテックス濃度の測定にご協力いただいた日本製紙(株)の藤原秀樹博士，各種デンブunを提供して頂いた王子コーンスターチ(株)の佐田洋博士に謝意を表します。その他の材料を提供して頂いた白石工業(株)，三井化学(株)，東亜合成化学工業(株)の各社に感謝します。

本研究の一部は第46回日本木材学会大会(1996年4月・熊本)にて発表した。

## 参考文献

- (1) Heiser, E. J., and Cullen, D. W.: Tappi 48 (8) 80A-85A (1965)

- (2) Voss, H., and Gärber, W. E.: Tappi 58 (9) 99-103 (1975)
- (3) Aschan, P. J.: Tappi J. 69 (12) 35-38 (1986)
- (4) Hagen, K. G.: Tappi J. 69 (1) 93-96 (1986)
- (5) Hagen, K. G.: TAPPI Coating Conf., proceedings. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1985, p131-137
- (6) Purfeerst, R. D., and Van Gilder, R. L.: TAPPI Coating Conf., proceedings. TAPPI PRESS, Atlanta, 1991, p461-472
- (7) 宮本健三: 紙パルプ技術タイム 32(10), 1-12 (1989)
- (8) 岩田三喜雄: 紙パルプ技術タイムス 32(10), 22-26(1989)
- (9) Kline, J. E.: TAPPI Advanced Coating Fundamentals Symposium, proceedings. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1993, p93-99
- (10) 江前敏晴: 博士論文, 東京大学 (1993)
- (11) 藤原秀樹, 加賀千鶴: 紙パ技協誌 42(11), 1010-1021(1988)
- (12) 刈米昭夫, 林隆造: 紙パ技協誌 44(1), 82-86(1990).
- (13) Hagen, K.: Tappi J. 69(1), 93(1986)
- (14) Pan, S. X., Davis, H. T., and Scriven, L. E.: TAPPI Coating Conf., Proceedings. TAPPI PRESS, Atlanta, USA, 1995, p37-52

Table.1 Coating color formulation. Added amounts are represented in parts per hundred of total pigments by weight

	Ingredient	P-1	P-2	P-3	P-4
Pigments	Kaolin	70	70	70	70
	Calcium carbonate	30	30	30	30
Dispersant	Sodium polyacrylate	0.3	0.3	0.3	0.3
Binder	SB-latex	10	10	10	10
	Starch phosphate	-	0.5	2	5

	Ingredient	D-1	G-1	K-1	H-1
Pigments	Kaolin	70	70	70	70
	Calcium carbonate	30	30	30	30
Dispersant	Sodium polyacrylate	0.3	0.3	0.3	0.3
	SB-latex	10	10	10	10
Binder	Dextrin (DP≈33)	5	-	-	-
	Glucose	-	5	-	-
	HPTMA-Starch			2	-
	Hydroxyl ethyl starch			-	2

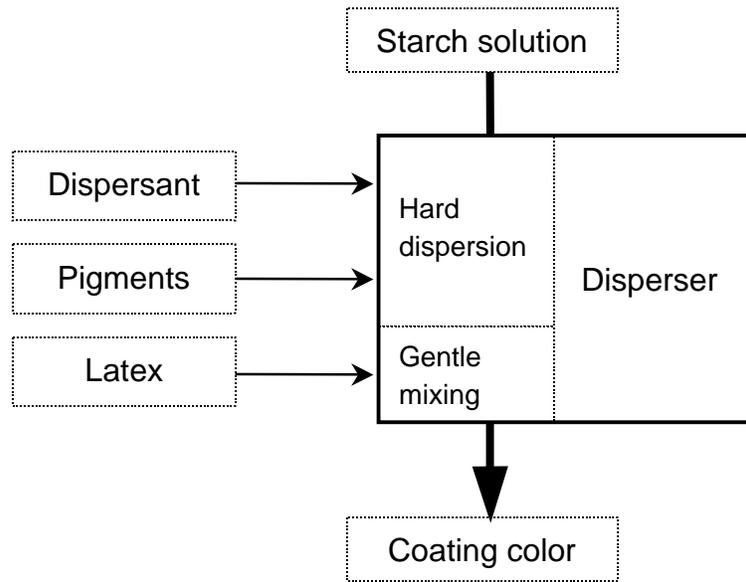


Fig.1 Formulating scheme of coating color

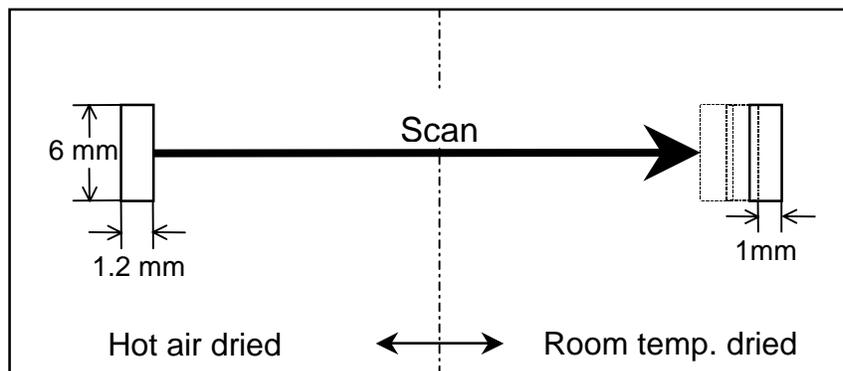


Fig.2 Scanned area of a ultra-violet spot for measuring surface latex concentration

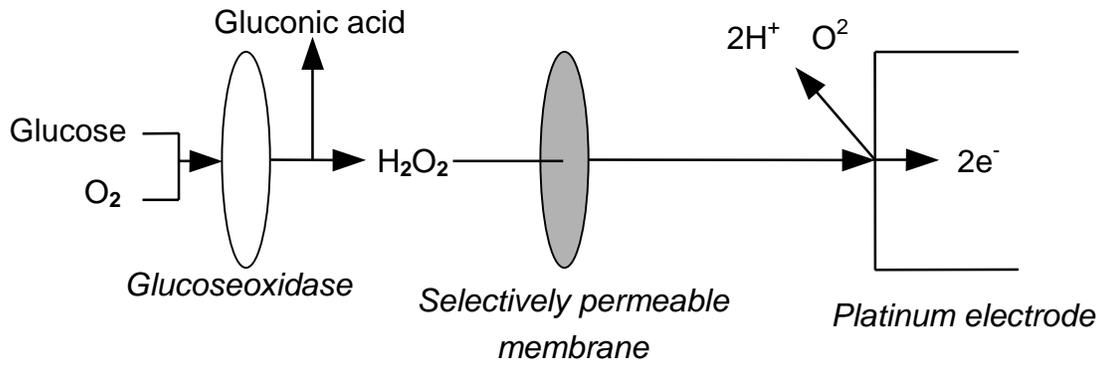


Fig.3 Measuring mechanism of glucose sensor

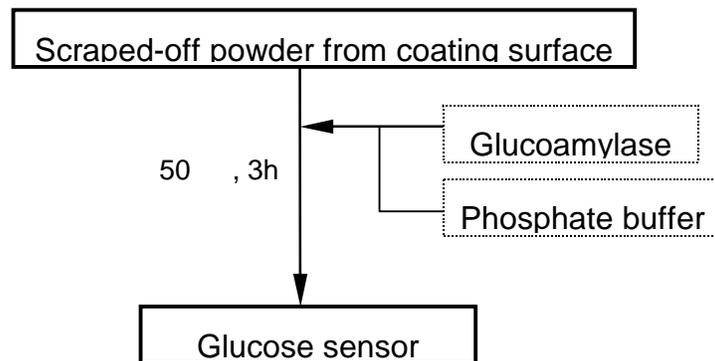


Fig.4 Flow sheet of quantification of starch in coating

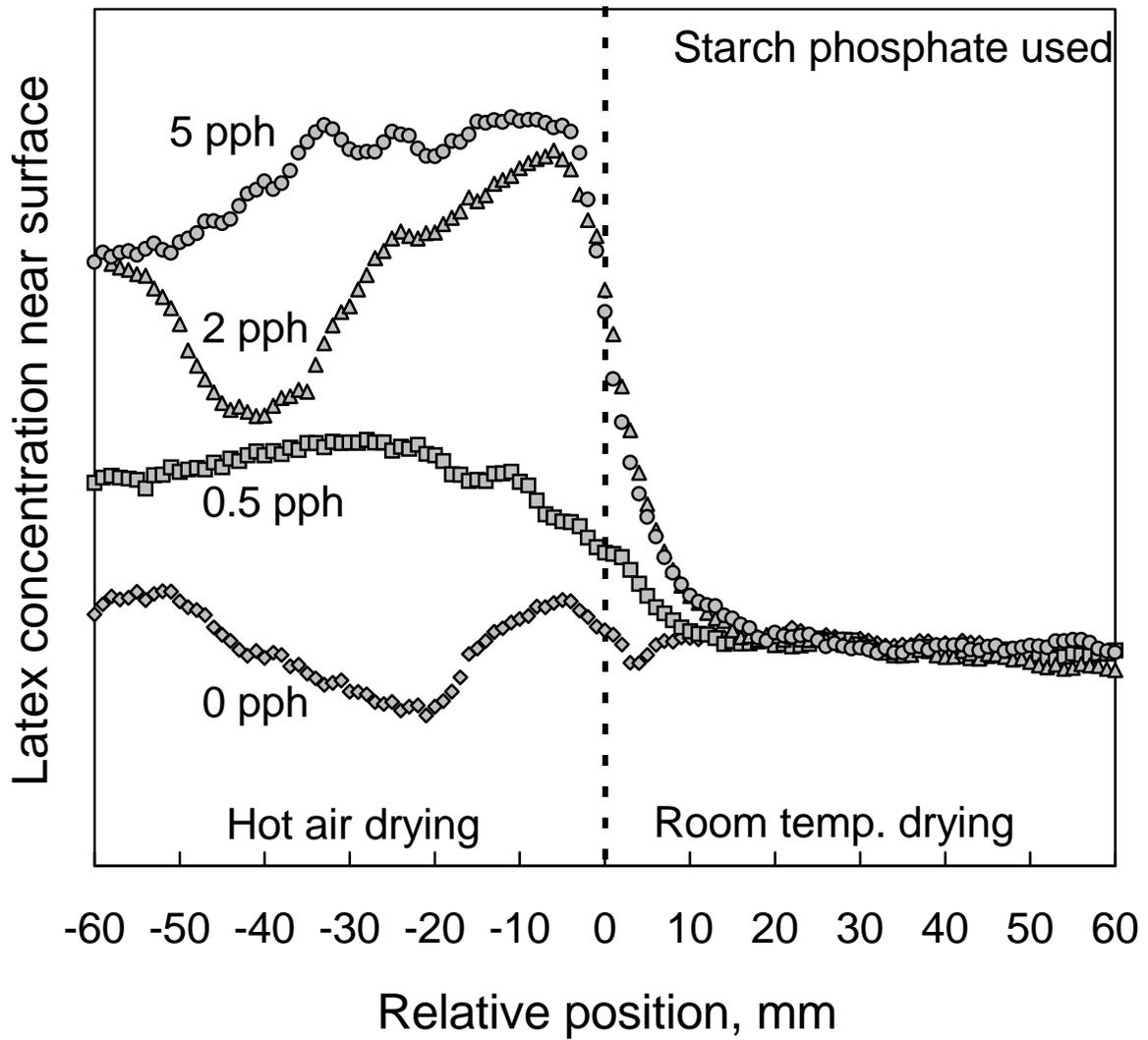


Fig.5 Effect of formulated starch amount on latex migration

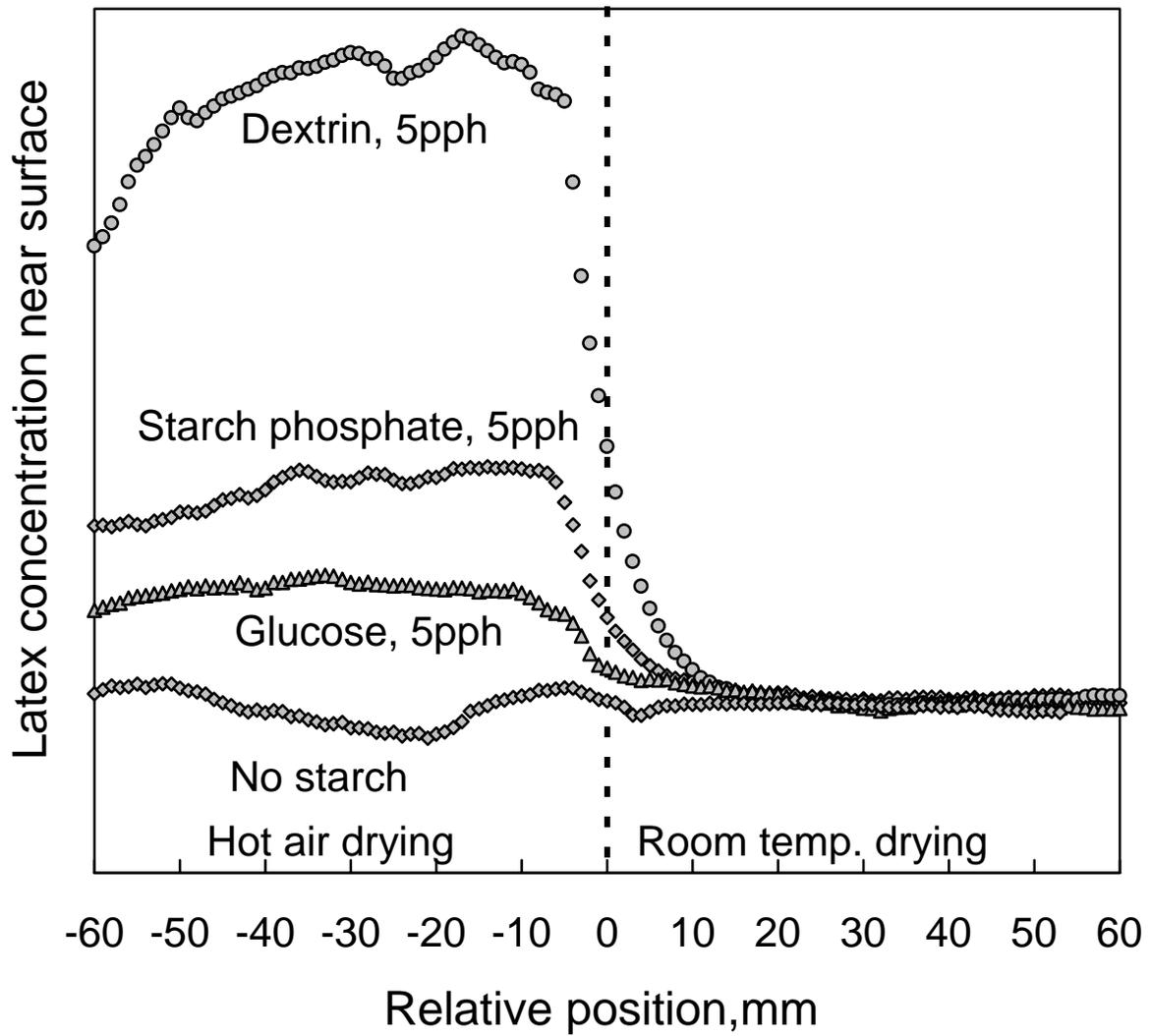


Fig.6 Effect of degree of polymerization of starch on latex migration

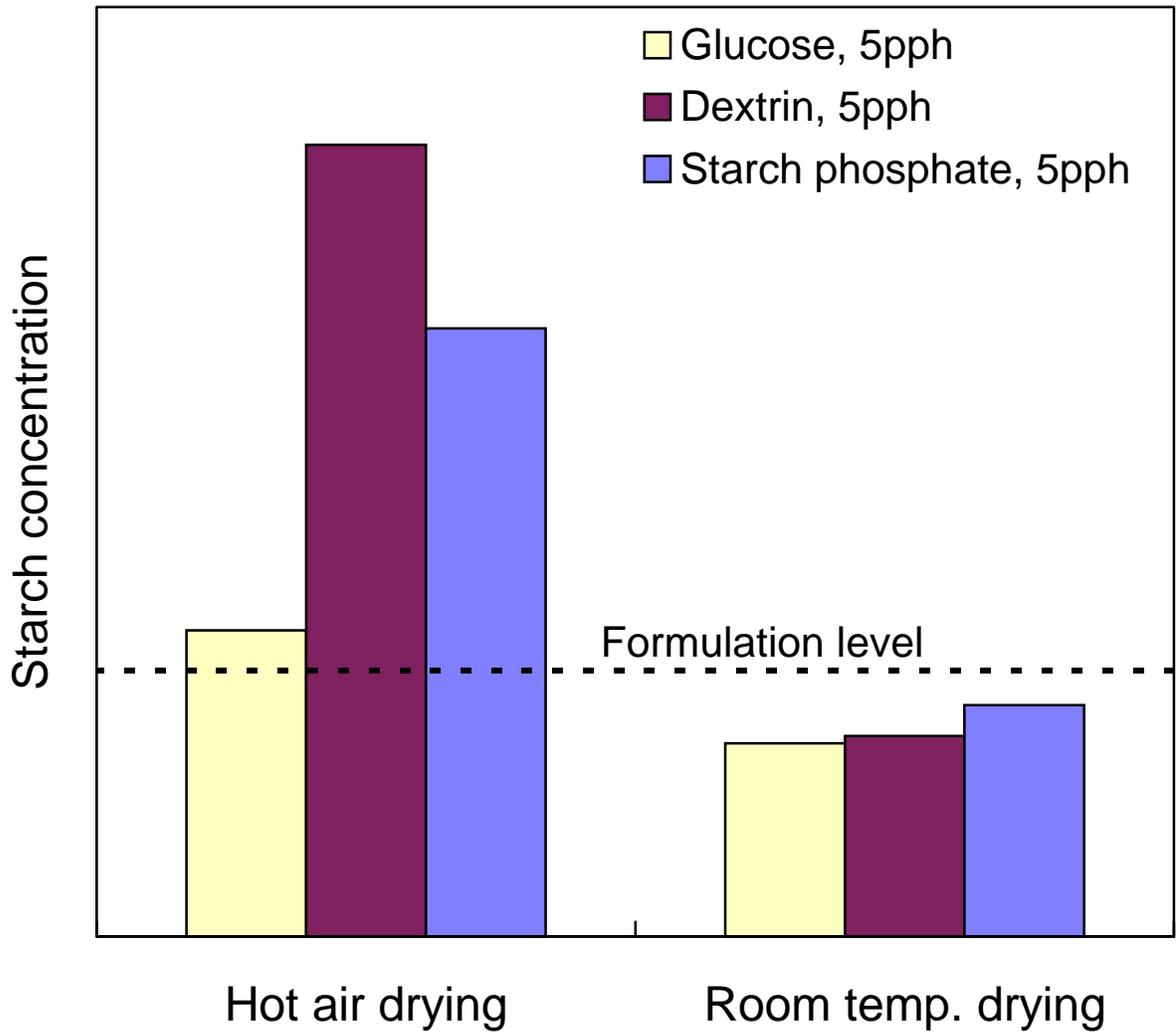


Fig.7 Effect of drying intensity on starch migration

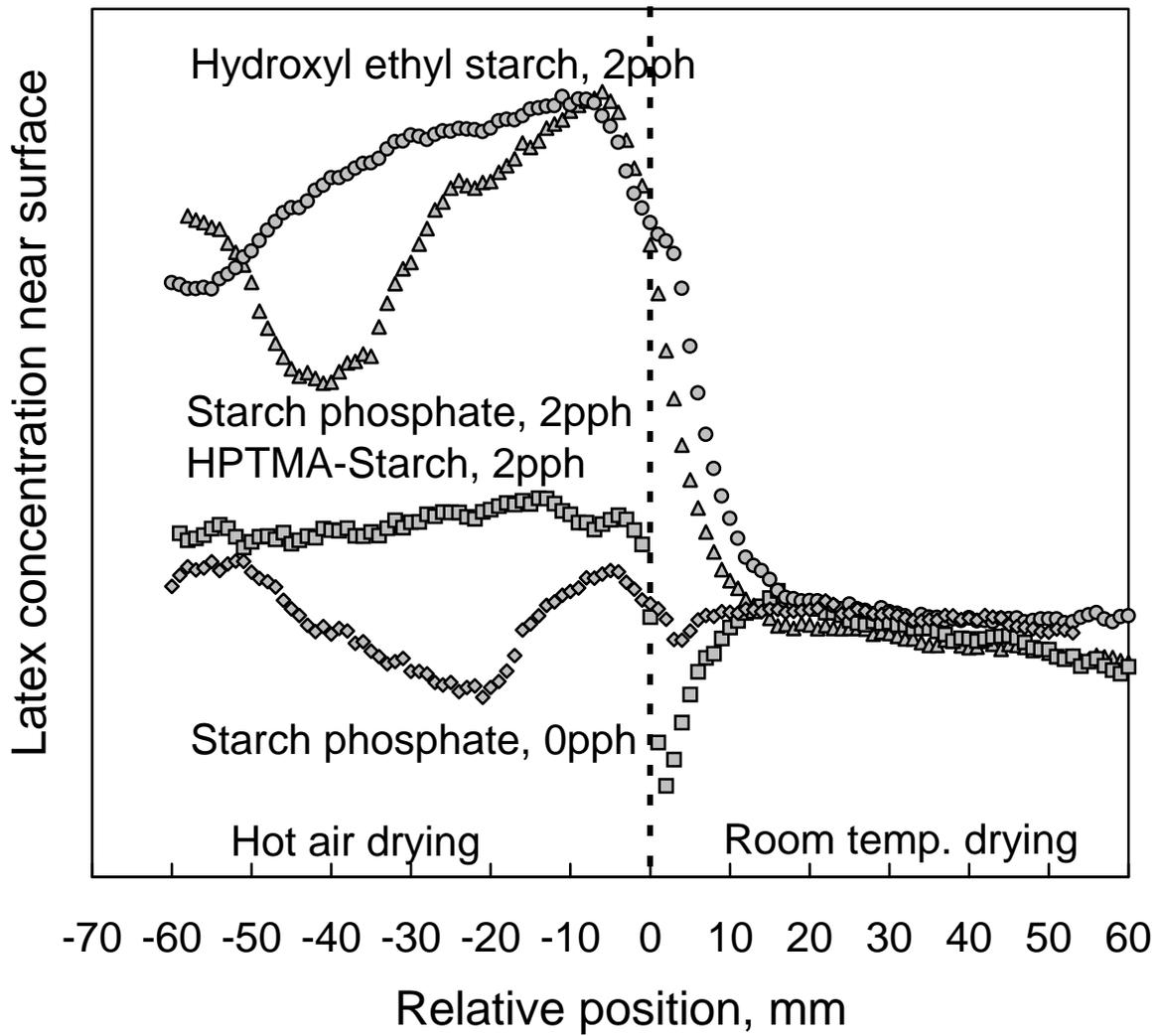


Fig.8 Effect of surface electric charge of starch on latex migration

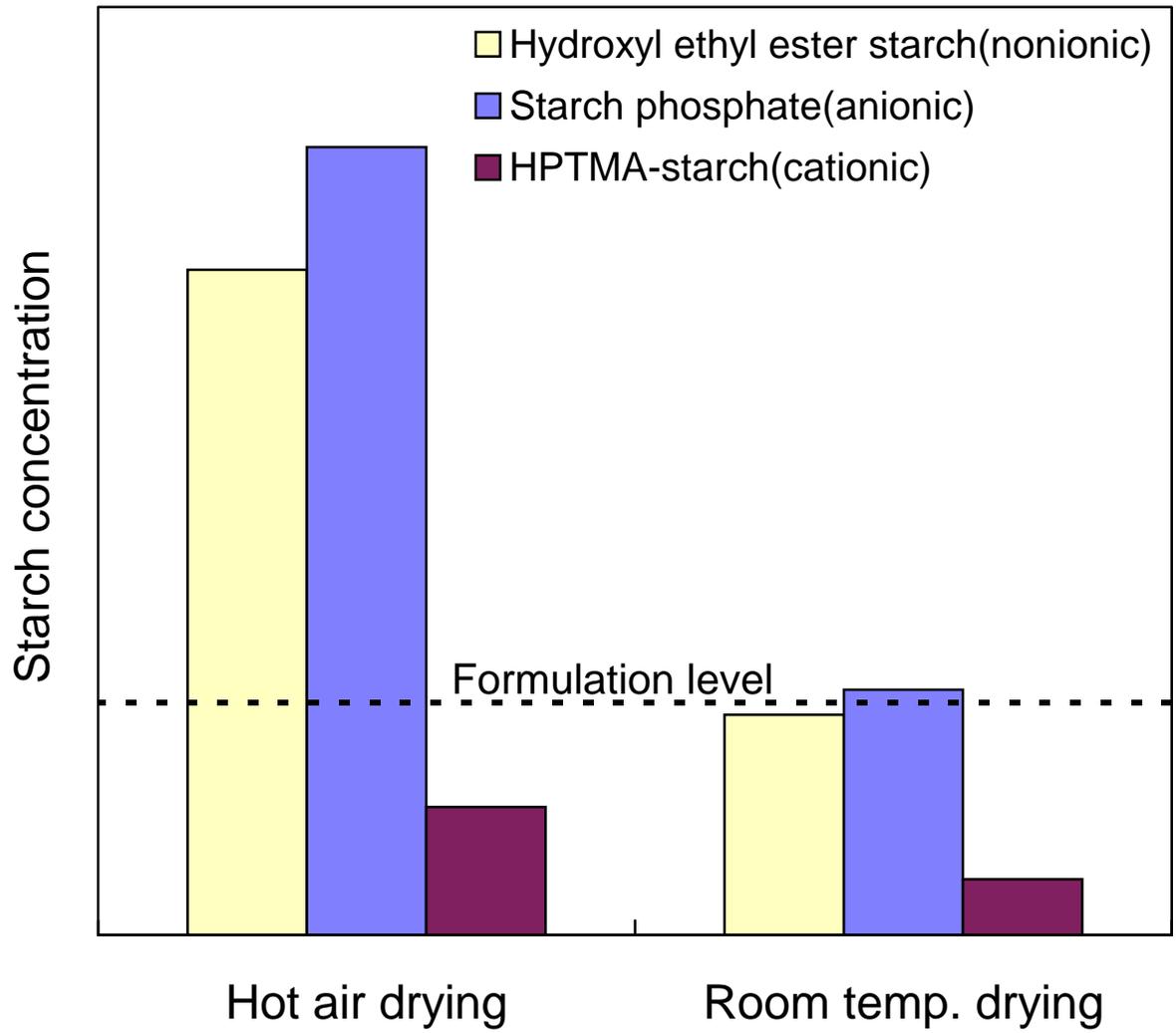


Fig.9 Effect of surface electric charge of starch on starch migration

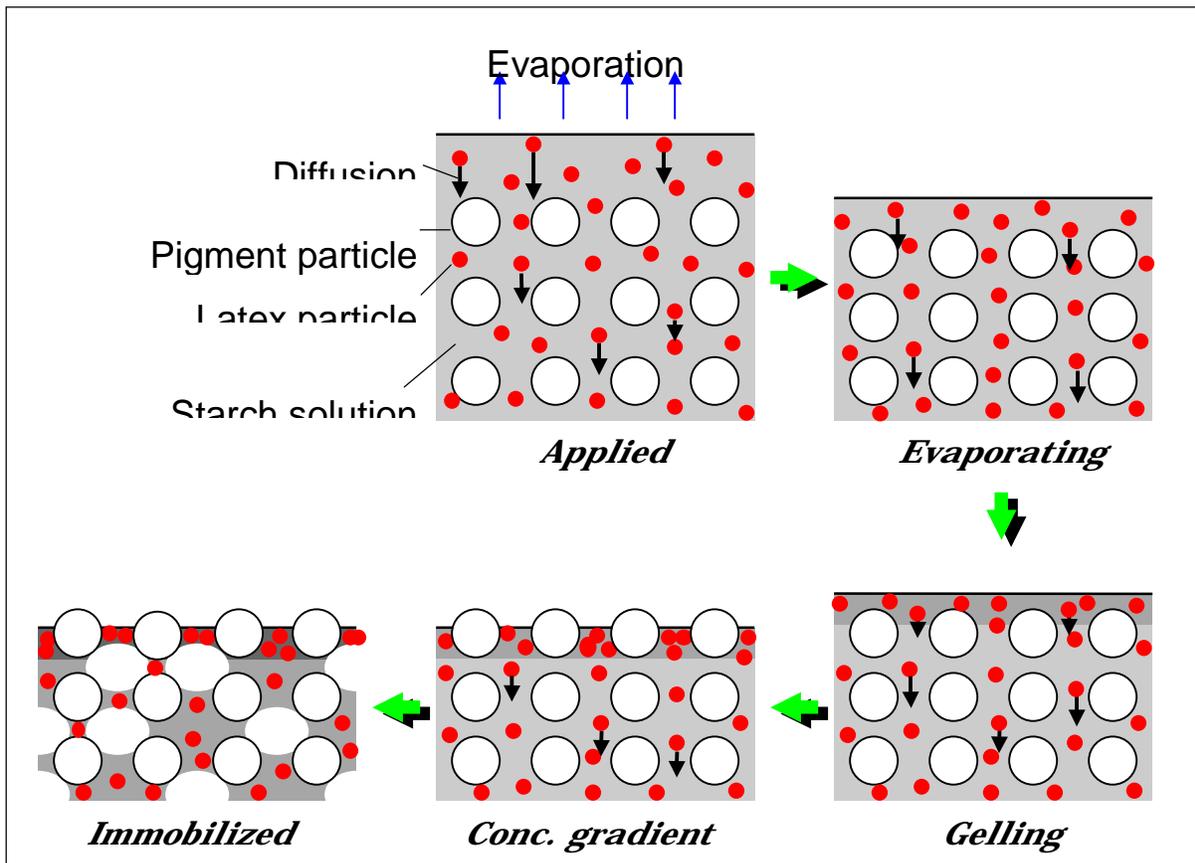


Fig.10 Schematic diagram of latex migration induced by starch gelation

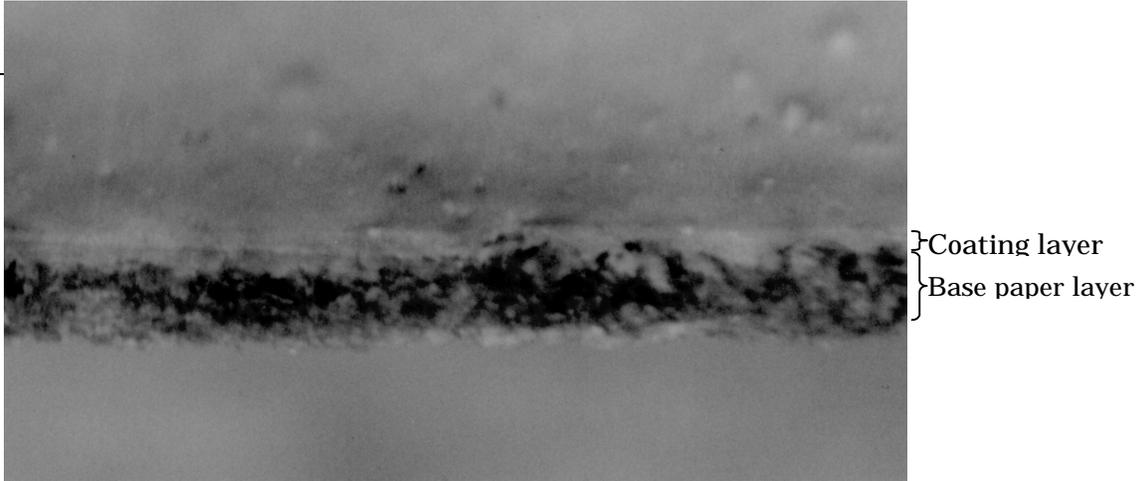


Photo. 1 Cross section of coated paper dried at room temperature

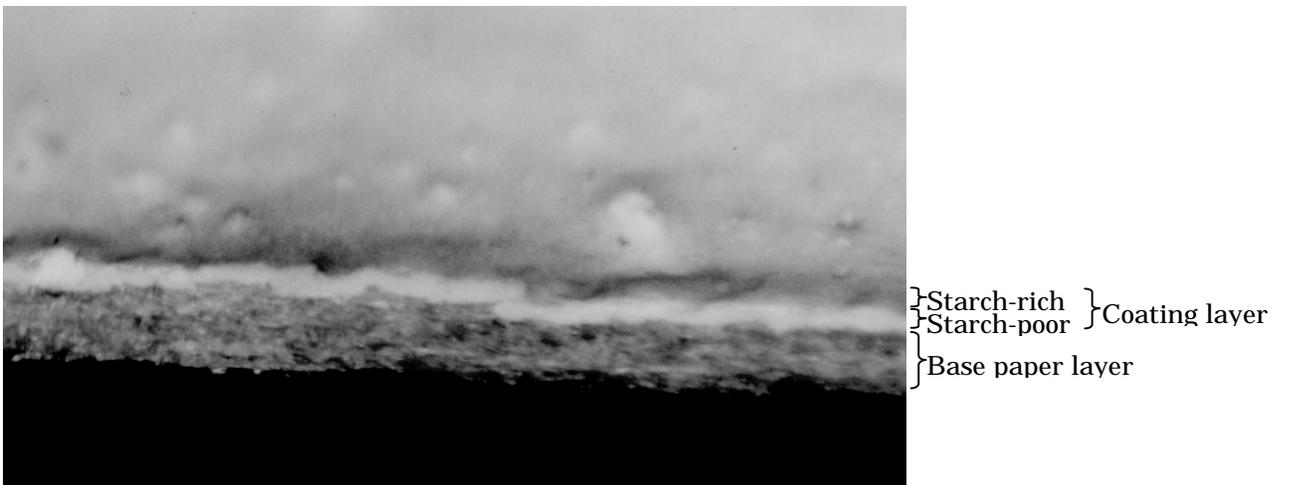


Photo. 2 Cross section of coated paper dried by hot air