

水性バイオマスエマルジョンの開発

Development of aqueous biomass emulsion

星光PMC株式会社
樹脂事業部 佐藤 公美
池田 有紀

1. はじめに ^{1), 2)}

近年、サステナビリティの観点から、より環境負荷が少ない生物由来資源を使用した材料への転換が試みられてきている。その中でも植物由来等のバイオマス資源を用いることで、石油資源の節約やカーボンニュートラルに基づく二酸化炭素排出量の削減に効果があるとされている。それに伴い、各メーカーは認定機関の承認を得る、あるいは自主基準を設けることで差別化を図っている。例えば、一般社団法人日本有機資源協会が認定している「バイオスマーク」の取得基準によれば、バイオマス度が乾燥重量で下限値 10%含むものを環境商品としており、これが低環境負荷製品の一つの指標とされる。このバイオスマークはインキ、塗料、接着剤、繊維、容器、日用品等、多分野の製品で使用されており、その認定商品数は 2020 年 3 月 1 日時点では 632 件、同年 9 月 1 日時点では 845 件であったが、2022 年 3 月 10 日時点では 1387 件と増加し続けており、様々な市場で流通している製品のバイオマス化が進められていることが分かる。しかし、バイオマス資源を導入した材料は、既存の材料と比較して必要な性能が低下してしまうことが課題となっている。そのため、従来と変

わらない品質でバイオマス率を上昇させたいという市場の要求に応えることは、非常に難易度が高くなっているのが現状である。本報告では、この状況を打破すべく、インキ用樹脂の開発で培ってきたスチレンアクリルエマルジョン技術を用いて、植物由来原料をエマルジョンに組み込むことにより、従来のスチレンアクリルエマルジョンと同等以上の性能を発揮する水性バイオマスエマルジョンについて紹介する。

2. 植物由来のバイオマス原料について

図1に代表的な植物由来バイオマス原料の例を示した。植物由来のバイオマス原料は大きく分けて親水性物質と疎水性物質に分けられる。親水性物質には澱粉、セルロース等の高分子があり、必要に応じて水酸基等を変性して用いられることが一般的である。澱粉は酸化やアミノ化反応を行い、例えば紙の強度を向上させる薬品として使われている。セルロースはニトロ化してグラビアインキの材料として、あるいは繊維をナノレベルまで解繊することで得られるセルロースナノファイバーとし、増粘剤や樹脂の補強材としての活用が検討されている。一方、疎水性物質としてはロジン、脂肪酸、天然ゴム、リグニン等が挙げられ



図 1. 代表的なバイオマス原料。左:澱粉、中央:ロジン、右:大豆油

る。ロジンと脂肪酸は酸基をアルカリ塩にすることや乳化処理による水分散体や、カルボン酸や二重結合等を利用した変性物が様々な用途で使用されている。天然ゴムは高分子量で溶剤に可溶という特徴があり、タイヤ、ゴム手袋等のゴム製品の他に、変性物が接着剤等でも使用されている。リグニンであればスルホン化により界面活性剤やコンクリート用減水剤として使用されている。

3. 水性バイオマスエマルション

3-1. コアシェル型エマルション「ハイロスーXE」シリーズについて

当社のコアシェル型エマルション「ハイロスーXE」シリーズは、高分子乳化剤を用いて水系で乳化重合を行うことで得られるスチレンアクリルまたはアクリルエマルションである。カルボキシ基を持ったポリマーを、有機アミンや金属アルカリを用いて水溶液化し、これをシェルとして疎水性のコアポリマーを導入することで、低分子乳化剤や有機溶剤を使用することなく、高濃度の水性エマルションを得ることが出来る。このコアシェルエマルションは低分子乳化剤を使用したエマルション等と比較して、高濃度にも関わらずチキソ性が低いことから非常に優れた塗工適性を示す。

塗工直後に塗膜を形成していく乾燥工程での乾燥速度やレベリング性は、カルボキシ基を中和するアルカリ種類等、主にシェル部の設計でコントロールすることが出来る。また、耐摩擦性や耐水性等、塗工後の最終製品における塗膜物性はシェル部とコア部の比率および親和性、ポリマーの組成、Tg、分子量等の様々なファクターを組み合わせることで、用途や目的に合わせて調整が可能である。

3-2. 水性バイオマスエマルションの開発コンセプト

バイオマス原料を用いた既存材料の多くは、バイオマス率が高い一方で各種耐性や光沢等の物性面、さらには塗工適性等の操作性を低下させてし

まうことが多い。これは従来のポリマーとバイオマス原料を単純に混合しているからではないかと推測している。(詳細は 3-3 項以降で述べる。) またバイオマス原料は天然物のため原料そのものが常に一定の状態では無く、精製や変性などの前処理が必要となる。

これらのことを踏まえ、当社では『従来のスチレンアクリルエマルションと同様に使用出来ること』を開発コンセプトとし、既存エマルション製品とバイオマス原料を複合化することで 20～50%程度のバイオマス率のエマルション製品を開発した。

3-3. 澱粉系バイオマスエマルション「ハイロスーX・QE-2229」

澱粉は安価な親水性高分子であり、耐溶剤性に優れる原料である一方、着色（白色度の低下）と耐水性に乏しい、という短所がある。この短所を克服すべく我々は、澱粉の変性方法と分子量の最適化による着色の防止、およびエマルションのコア部の組成調整による耐水性の向上を行った。さらに、シェル構造に改良を加えることで、澱粉の水中でのレオロジーを改善し、バイオマス率 30% のスチレンアクリル/澱粉複合化エマルション QE-2229 を開発した。表 1 に、各エマルション Cobb 吸水度（120 秒）を測定した結果を示す。QE-2229 は耐水性に優れる当社の既存スチレンアクリルエマルション（エマルション A）と同等の耐水性を示したことに對し、比較としてエマルション A に QE-2229 と同じバイオマス率（30%）となるよう澱粉水溶液を混合した場合には、耐水

表 1. Cobb 吸水度測定結果

品名	Cobb120
エマルション A	0.8
エマルション A/澱粉混合物	5.8
QE-2229 (スチレンアクリル/澱粉複合化エマルション)	1.0

性が大きく低下した。このことから、当社独自の複合化技術が澱粉配合による性能低下の解消に大きく寄与していることが分かる。

3-4. ロジン系バイオマスエマルション「ハイロス-X・PE-2189」

ロジンは酸基、二重結合を有するため変性のレパートリーが幅広いものの、ラジカル重合を阻害すること、ロジン由来の着色、独特な臭気、原料のロット振れが大きい等の短所もある。開発アプローチとして、ロジンの最適な変性、重合条件の最適化による重合率の向上を行うことで、スチレンアクリル/ロジン複合化エマルション PE-2189を開発した。PE-2189 は 50% の高バイオマス率であり、水性インキのバインダー樹脂として用いた際には高い光沢度と発色性を示す特徴がある。図 2 は光沢度の測定結果、図 3 はインキ発色の写真である。PE-2189 の比較として水性インキ用の当社既存エマルション(エマルション B)および、エマルション B に PE-2189 と同じバイオマス率(50%) になるように変性ロジンワニス混合したエマルションの評価結果を示している。光沢度は、単純にエマルション B とロジンワニスを混合下だけでも若干の向上が見られるが、複合化した PE-2189 では大きく向上している。また、インキ

の発色性はエマルション B/ロジン混合物では大きく低下し、PE-2189 では、エマルション B とほぼ同等の結果となった。このことから、スチレンアクリル樹脂とロジンを複合化することが重要であると理解できる。

3-5. 脂肪酸系バイオマスエマルション「ハイロス-X・NE-2309」

脂肪酸類は極性の低い長鎖アルキル鎖を持つことから、これを利用することで OPP 等の低極性フィルムに対する密着性を持ったフィルム用インキ向けエマルションが開発できるのではないかと考えた。脂肪酸類はその結晶性の高さ起因して、水への乳化分散が難しく、分散状態の経時安定性の悪さが課題であった。それに対し我々は、脂肪酸類の分散に適した形に変性を加え、さらにその変性脂肪酸類が安定に分散可能なシェル部(高分子乳化剤)の設計を行った。これに加え、変性脂肪酸のブリーディングを防止するためのコア部の設計を行うことで、バイオマス率 20% でフィルム密着性に優れるエマルション NE-2309 を開発した。図 4 に各種フィルムに対する密着性の試験結果を示す。比較として当社既存製品のアクリルエマルション(エマルション C) および、エマルション C に NE-2309 と同じ

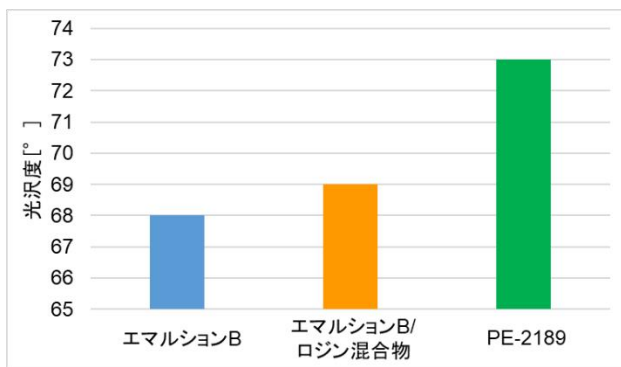


図 2. 光沢度測定結果

※光沢評価方法：エマルション粘度を ZC #4、25s に調整し、コート紙に塗工した後、塗工面の光沢度をグロスメーターで測定。



図 3. インキ化時の塗膜写真 (左:エマルション B、中:エマルション B/ロジン混合物、右:PE-2189)

※インキ化処方：ベースインキ(藍)/エマルション=7/3(有り姿)で混合し、ライナー紙に塗工。

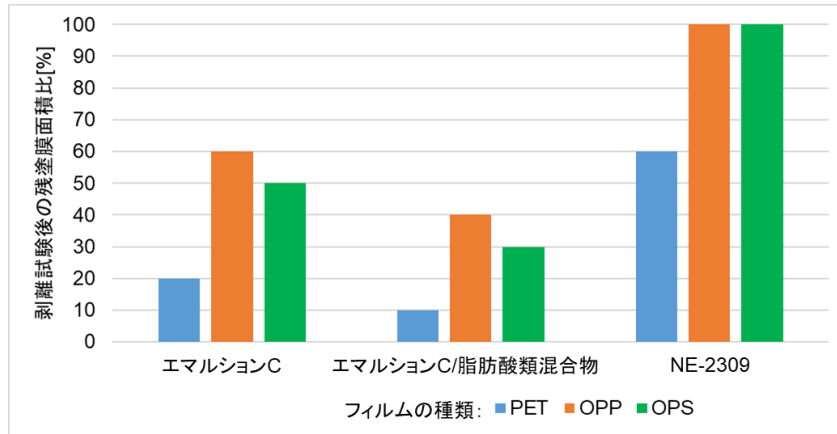


図4. フィルム密着試験結果

※密着試験方法：ベースインキ（白）/ エマルジョン=1/1（有り姿）で混合し、フィルムに塗工。乾燥後、セロテープ剥離を行い、残存面積を算出。

バイオマス率（20%）になるように変性脂肪酸類を混合したエマルジョンの結果も示した。NE-2309はOPPやOPS等の低極性基材にだけでなく、PET等の極性のある基材にも良好な密着性を有していることがわかる。本製品を使用することで軟包材用インキのバイオマス率向上が可能になると期待する。

4. まとめ

QE-2229、PE-2189、NE-2309の物性、特徴を表2にまとめて示す。種々のバイオマス原料を用い、当社既存品と同等あるいはそれを上回る性能

を発現する水性バイオマスエマルジョンを開発した。これらの検討で得た知見を活かし、新たなバイオマス原料の導入、更なるバイオマス率の向上を目指し、今後も持続可能な社会実現に貢献していく所存である。

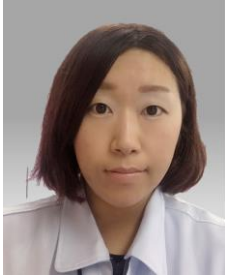
<参考文献>

- 1) 一般社団法人日本有機資源協会ホームページ
- 2) 藪野通夫・菅原良, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 93 [6], 182-188 (2020).

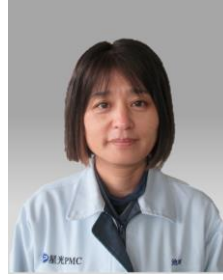
表2. バイオマスエマルジョンの物性（代表値）、特徴まとめ

品名	QE-2229	PE-2189	NE-2309
バイオマス原料種	澱粉	ロジン	脂肪酸
粘度 [mPa・s]	250	600	800
pH	8.5	8.3	8.5
不揮発分 [mass.%]	48	45	40
粒子径 [nm]	100	100	60
理論酸価 [mgKOH/g]	49	155	51
最低造膜温度 [°C]	<5	<5	<5
バイオマス率 [%]	30	50	20
特長	<ul style="list-style-type: none"> ・耐水性良好 ・耐アルコール性良好 	<ul style="list-style-type: none"> ・高バイオマス率 ・高光沢 ・IPA希釈安定性良好 	<ul style="list-style-type: none"> ・フィルム密着性良好

研究者プロフィール



星光 PMC 株式会社
樹脂事業部
技術統括部
明石研究所
佐藤 公美
(Kumi Sato)



星光 PMC 株式会社
樹脂事業部
技術統括部
明石研究所
主任 池田 有紀
(Yuki Ikeda)
