

水性生物质乳液开发

Development of aqueous biomass emulsion

星光 PMC 株式会社
树脂事业部 佐藤 公美
池田 有纪

1. 序言^{1), 2)}

近年来，从可持续发展的观点出发，人们趋于尝试使用对环境影响较小的源自生物质的材料。其中，利用植物源等生物质材料能有效节省石油资源，并能减少基于碳中和的二氧化碳排放。因此，制造商也会采取通过获得认证机构的批准或制定自愿标准来体现产品差异化。譬如，日本有机资源协会认可的“生物质标志”标准中的一项指标显示，生物质含量达到干重下限 10%就被视为环保产品。此生物质标志已在油墨、涂料、胶粘剂、纤维、容器、日用品等诸多领域的产品上得到应用，截至 2020 年 3 月 1 日、认证产品数量已达到 632 件，同年 9 月 1 日达到 845 件，到 2022 年 3 月 10 日，已持续增至 1387 件，从此可以看出市场上的产品都正朝着生物质方向进行发展。然而，所面临的问题是，与现有材料相比，引入生物质资源材料达不到现有材料的性能，很难做到在质量不变的情况下满足市场对生物质含量增加的需求。本文中我们推出一种能克服这种状况的水性生物质乳液，其运用了油墨用树脂开发过程中研发的苯乙烯丙烯酸乳液技术，通过在乳液中加入植物提取的原料，具备与传统苯乙烯丙烯酸乳液同等以上的性能。

2. 植物源生物质原料

图 1 是具有代表性的植物源生物质原料，其大致分为亲水性物质和疏水性物质。亲水性物质中包含淀粉、纤维素等高分子物质，一般会根据需要对羟基进行改性后使用。淀粉会发生氧化和胺化反应，可用作提高纸张强度的化学品。纤维素被硝化后作为凹版印刷油墨的材料、或将纤维解纤至纳米级获得纤维素纳米纤维，作为增粘剂或树脂强化材料进行使用。另外，作为疏水性物质，包括松香、脂肪酸、天然橡胶和木质素。松香和脂肪酸能将酸性基团转化为碱性盐，能通过乳化处理形成水分散体，能通过羧酸、双键的作用获得改性物，其碱性盐、水分散体、改性物的用途也十分多样。天然橡胶分子量高，能溶于溶剂，不仅适用于轮胎、橡胶手套等橡胶制品，其改性物还可用于胶粘剂等领域。而木质素则通过磺化反应用作表面活性剂或混凝土减水剂。



图 1. 代表性生物质原料 左起：淀粉、松香、大豆油。

3. 水性生物物质乳液

3-1. 核壳型乳液“HIROS-XE”系列

我司核壳型乳液“HIROS-XE”系列产品是一种通过使用高分子乳化剂在水相中进行乳化聚合而获得的苯乙烯丙烯酸或丙烯酸乳液。通过使用有机胺或金属碱将具有羧基的聚合物水溶液化，然后将其作为壳体引入疏水性核聚合物，在无需使用低分子量乳化剂或有机溶剂的情况下获得高浓度水性乳液。该核壳乳液虽然比使用了低分子乳化剂的乳液浓度高，但触变性较低，具有极其优异的涂层适性。

涂布后成膜过程中的干燥速度和流平性，主要通过壳部设计来控制，譬如，改变用于中和羧基的碱的种类等。此外，涂布后最终产品的涂膜物性，譬如耐磨性和耐水性，是由壳核部分的比例和亲和力、聚合物成分、Tg 和分子量等多种因素综合决定的，可根据用途、目的进行调整。

3-2. 水性生物物质乳液的开发理念

尽管许多使用生物物质原料的材料生物物质含量高，但各种抗性、光泽等物性会有所降低，甚至还会影响涂布适性等操作性，这可能是由于传统聚合物和生物物质原料只进行了简单混合（从 3-3 进行详细说明）。生物物质原料是天然产物，原料本身并不一直处于恒定状态，还需要进行纯化、改性等预处理。

为此，我们以“能达到与传统苯乙烯丙烯酸乳液相同水平”为开发理念，通过将现有乳液产品与生物物质原料相结合，开发出了生物物质含量为 20~50% 的乳液产品。

3-3. 淀粉类生物物质乳液“HIROS-X·QE-2229”

淀粉是较廉价的具有亲水性高分子以及耐溶剂性强的原料，但缺点在于易变色（白度下降）以及耐水性差。为克服这一缺点，我们通过优化淀粉改性方法和分子量来防止变色，并通过调整乳液核部成分来提高耐水性。此外，我们还通过改良壳部结构改善了淀粉在水中的流变性，从而开发出了生物物质含量为 30% 的苯乙烯丙烯酸与淀粉复配的乳液

QE-2229。表 1 显示不同乳液的 Cobb 吸水度（120 秒）。能看出 QE-2229 与耐水性优的苯丙乳液（我司现有乳液 A）的耐水性近乎相同，相比之下，向乳液 A 中混合淀粉水溶液，当生物物质含量做到与 QE-2229 相同（30%）时，耐水性下降。这表明，我司独有的复配技术能解决淀粉混合后所导致的性能下降问题。

表 1. Cobb 吸水度检测结果

产品名称	Cobb120
乳液 A	0.8
乳液 A 与淀粉的混合物	5.8
QE-2229 (苯乙烯丙烯酸与淀粉的复配乳液)	1.0

3-4. 松香生物物质乳液「HIROS-X·PE-2189」

松香具有酸性基团和双键，改性范围广，但也存在诸如阻碍自由基聚合、松香着色、气味独特以及原料批次波动大等缺点。我们沿着通过优化松香的改性和通过优化聚合条件来提高聚合率的开发方针，最终开发出了苯乙烯丙烯酸与松香的复配乳液 PE-2189，其生物物质含量高达 50%，用作水性油墨的粘合剂树脂，光泽度高、显色性好。以下图 2 为光泽度的检测结果，图 3 为油墨的显色效果。图中显示乳液 B（我司现有水性油墨用乳液）以及乳液 B/松香清漆的混合乳液（使生物物质含量达到 50%，与 PE-2189 一致）与 PE-2189 的对比结果。光泽度结果表明，仅用乳液 B 与松香清漆单纯混合，光泽度就已经有所提高，复配的 PE-2189 的光泽度提高的更明显。显色结果表明，乳液 B/松香混合物的显色性明显下降，PE-2189 的显色性与乳液 B 相当。由此可见，苯乙烯丙烯酸树脂与松香的复配是至关重要的。

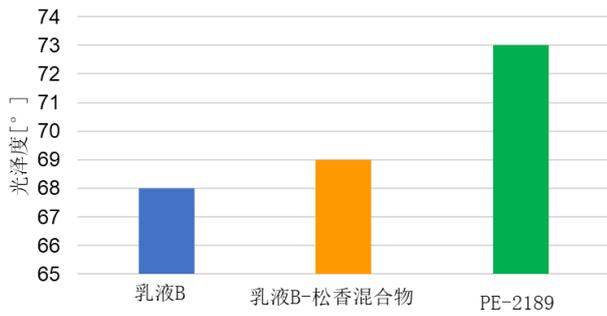


图 2. 光泽度检测结果

※光泽度检测方法：将乳液粘度调至 ZC #4、25s，涂布于纸，用光泽仪检测涂层表面的光泽度。

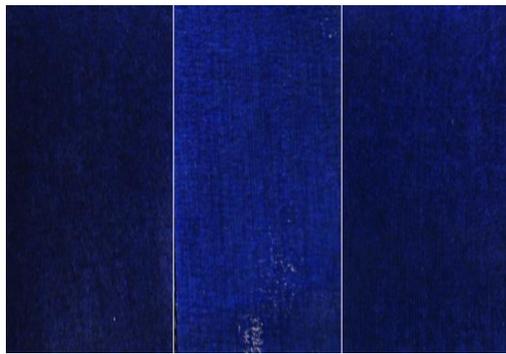


图 3. 油墨显色效果（左起：乳液 B、乳液 B/松香混合物、PE-2189。）

※油墨配方：底墨（蓝）与乳液=7/3（原液）混合后涂布于箱板纸。

3-5. 脂肪酸型生物物质乳液“HIROS-X·NE-2309”

我们认为利用脂肪酸具有的低极性长烷基链，可以开发出对 OPP 等低极性薄膜具有粘合力强的薄膜用油墨乳液。脂肪酸类结晶度高，难以在水中乳化和分散，分散状态的经时稳定性一直是个问题。为此，我们将脂肪酸改性成适合分散的形式，进一步对能稳定分散该改性脂肪酸的壳部（高分子乳化剂）进行了设计。此外，我们也通过对防止改性脂肪酸渗出的核部进行设计，开发出了 NE-2309，这款乳液生物物质含量达 20%，涂膜粘附力强。图 4 为各乳液对不同薄膜的粘附力。图中显示我司现有产品丙烯酸乳液（乳液 C）和乳液 C/改性脂肪酸的混合乳液（使生物物质含量达到 20%，与 NE-2309 一致）与 NE-2309 的对比结果。结果表明 NE-2309 不仅对 OPP、OPS 等低极性基材有良好的粘附力，对 PET 等具有极性的基材也有良好的粘附力。使用该产品，有望提高软包装材料用油墨的生物物质含量。

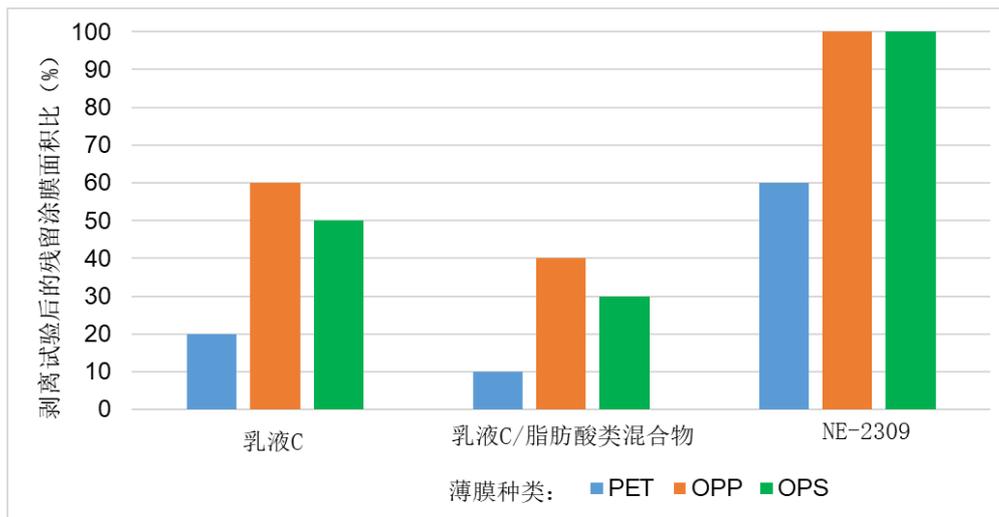


图 4. 薄膜粘附力检测结果

※粘附力检测方法：底墨（白）/乳液=1/1（原液）混合后在薄膜上涂布。干燥后，用胶带进行剥离，求出残留面积。

4. 结语

QE-2229、PE-2189、NE-2309 的物性、特征如表 2 所示。我们使用各种不同生物质原料，开发出了性能与现有产品相当，甚至更胜一筹的水性生物质乳液。我们将充分利用从这些研究中获得的知识技术，引进新的生物质原料，进一步提高生物质含量，继续为实现可持续发展社会做出贡献。

表 2. 生物质乳液的物性（代表值）、特征

产品名	QE-2229	PE-2189	NE-2309
生物质原料种类	淀粉	松香	脂肪酸
粘度 [mPa · s]	250	600	800
pH	8.5	8.3	8.5
不挥发成分 [mass. %]	48	45	40
粒径 [nm]	100	100	60
理论酸价 [mgKOH/g]	49	155	51
最低造膜温度 [°C]	<5	<5	<5
生物质含量 [%]	30	50	20
特长	<ul style="list-style-type: none"> 耐水性好 耐醇性好 	<ul style="list-style-type: none"> 生物质含量高 光泽度高 IPA稀释稳定性好 	<ul style="list-style-type: none"> 薄膜粘附力好

<参考文献>

- 1) 一般社团法人日本有机资源协会主页
- 2) 薮野通夫・菅原良, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 93 [6], 182-188 (2020).

研究员简介



星光 PMC 株式会社
树脂事业部
技术统括部
明石研究所
佐藤 公美
(Kumi Sato)



星光 PMC 株式会社
树脂事业部
技术统括部
明石研究所
主任 池田 有纪
(Yuki Ikeda)