



タッピーの学習コーナー
製紙用でん粉について

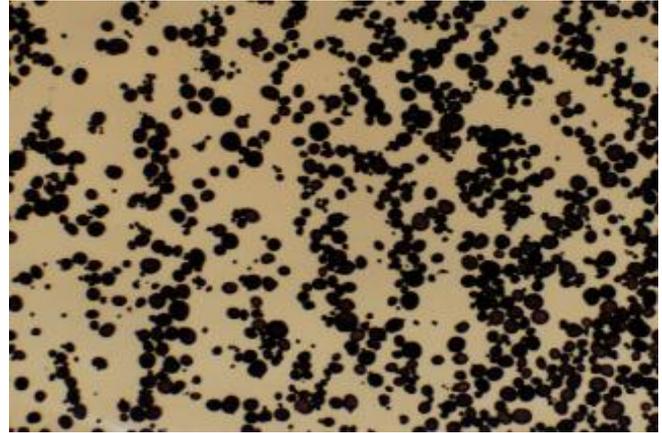
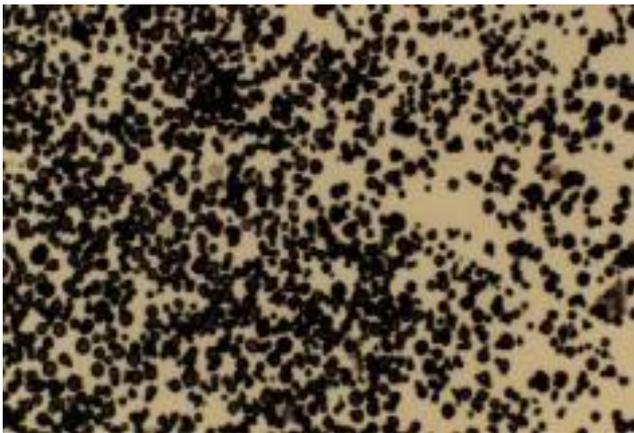
製紙用途タピオカでん粉とは

製紙応用で使用されている澱粉原料には、主に次の4種類がある。

| 項目\澱粉種類 | 馬鈴薯澱粉 | 小麦澱粉 | タピオカ澱粉 | コーンスターチ |
|-------------|---------|-------|---------|---------|
| 原料 | 馬鈴薯 | 小麦 | キャッサバ | とうもろこし |
| 澱粉生成個所 | 地下茎、根、芋 | 地上、穀物 | 地下茎、根、芋 | 地上、穀物 |
| 澱粉粒子径 | 10~100 | 5~40 | 4~35 | 3~25 |
| 平均粒子径 | 40 | 21 | 15 | 10 |
| アミロース含有量(%) | 21 | 28 | 17 | 28 |

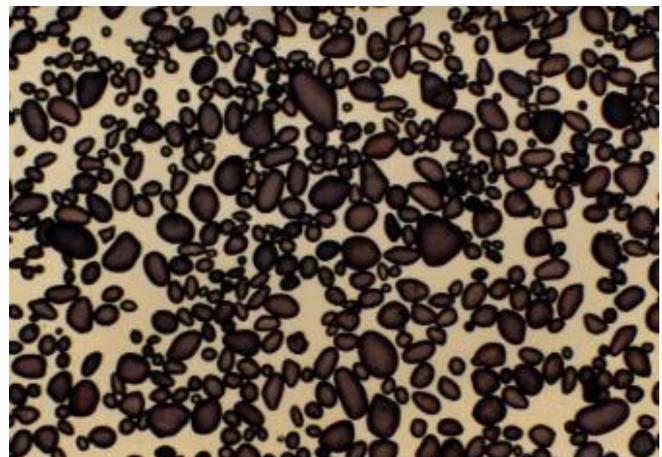
タピオカ澱粉 (平均粒子径 15 ミクロン)

小麦澱粉 (平均粒子径 21 ミクロン)



コーンスターチ (平均粒子径 10 ミクロン)

馬鈴薯澱粉 (平均粒子径 40 ミクロン)



澱粉原料の生成される場所で言うと、大きく分けて地下茎と地上系がある。地下茎には馬鈴薯澱粉及びタピオカ澱粉があり、地上系の小麦澱粉やコーンスターチと比べてクッキングの容易さ、クッキング後の糊液の安定性が優れている。地上系（小麦、コーン）は溶解中澱粉中のアミロース（脂肪複合体）が粒子の膨潤を阻害し、粒子の崩壊が早い段階で起る（バインダー力が劣る結果となる）。地下茎（馬鈴薯、タピオカ澱粉）はイオン化し得るエステル化したリン酸基によりカチオンとのイオン反応により膨潤が助長され、老化に伴うゲル化や沈殿現象が抑制される。この傾向が最も強いのはタピオカ澱粉で、アミロース含量が原料澱粉中もっとも低く、分子量が比較的高いため（結果粘度も高い）、分子が規則的に並んでおり、会合（老化）を起こすことが少ない特徴をもつ。

（２）製紙用澱粉について

現在製紙用途で使用されている澱粉の数量は 45 万トンあり、そのうち 15 万トンがタピオカを原料とした澱粉である。タイから変性澱粉として日本に輸入されているタピオカ澱粉は約 30～35 万トンあり、その内約半分・15 万トンが製紙用途で使用が推定されている。

製紙用途澱粉種類別推定使用量(推定)

| 澱粉種類 | 数量 | 割合(%) |
|--------|---------|-------|
| コーン他 | 300,000 | 67% |
| タピオカ | 150,000 | 33% |
| 澱粉合計数量 | 450,000 | 100% |

また、用途別使用量を見ると、全体の 56%以上が表面サイズ剤として使われている。また、内添紙力剤用途は 10 万トンあり、内コーンが約 2 万トン、残りは大方タピオカ澱粉という構成になっている。馬鈴薯や小麦澱粉は高価であるため、その特徴を生かした一部の用途でしか使用されない。例えば馬澱はその大きな粒子径と強いバインダー力を活かして多層抄き板紙の層間スプレー澱粉用途に好んで使われ、小麦はその平均粒子径からノンカーボン紙（複写伝票用紙）のマイクロカプセル保護クッション剤として年間 5 千トン使われている。

製紙用途別澱粉使用量(推定)

| 用途別澱粉消費量 | 数量 | 割合(%) |
|-------------|---------|-------|
| 表面サイズ剤 | 250,000 | 56% |
| 内添紙力剤 | 100,000 | 22% |
| コーティングバインダー | 60,000 | 13% |
| スプレー澱粉 | 40,000 | 9% |
| 合計: | 450,000 | 100% |

(3) 内添用カチオン澱粉について

カチオン澱粉が内添に使われるようになった経緯とその効果

ヘッドボックス前で添加されるカチオン性澱粉を言う。本来はサイズプレスの塗工澱粉によって付与される紙表面強度だけでは不足する紙層内強度向上の目的で①生澱粉、② α 化澱粉、③カチオン澱粉が使用されていた。現在では、ワイヤー上でのパルプ・填料歩留まりと濾水性向上の目的を兼ねて、ゼータ電位バランスに積極的に寄与するカチオン澱粉が圧倒的に用いられるようになっている。次に個々の効果を詳しく説明する。

1. パルプ・填料歩留まり効果

これは生澱粉などと比べて高価ではあるが、アニオン性であるパルプ繊維との結合が良く、同じくアニオン性の填料の紙への定着を良くし、結果紙力、歩留まりを大きく高めるものである。例えば前述の α 化馬鈴薯澱粉をパルプ繊維に1%添加したとき、1分間以内で40%の定着率で、2分間以上の接触時間で50%である。これに対し、カチオン澱粉の場合同添加量1%時間1分ではほぼ100%近い定着率を示す。

紙は薄物化されて久しいが、それによる不透明性向上と剛度の向上が要求され、クレー、炭カルなどの填料添加量が増えてきた。本来不透明性が向上すれば剛度が低下するがカチオン澱粉は、填料歩留まりに寄与し不透明性をさらに上げ、程よく剛度向上に効果をもたらす。

2. サイズ剤の定着効果

また、カチオン澱粉はAKDとASAなどサイズ剤の定着剤、乳化剤としても効果的に働く。これはサイズ剤に填料や微細繊維のような微小な粒子ともっともよく結合する性質があり、カチオン澱粉はこれらの微小粒子の歩留まりを大きく高める効果をもたらす。これらの反応性サイズ剤は疎水性なので、カチオン澱粉を用いて乳化するとともに、繊維への定着を図っている。

3. 濾水性向上効果

パルプ懸濁液中のゼータバランスをカチオン側から調整して、パルプフロック形成の凝集力を上げる方向に寄与し、結果抄紙時ワイヤー上での水切れ・濾水性を向上する。濾水性向上はマシーンスピードを上げ、フェルトの汚れ減少にもつながる。

4. 排水負荷減少への寄与

排水規制が厳しいヨーロッパでは特にカチオン澱粉使用比率が大きい。製紙メーカーは排水中に流出する薬品や微細繊維、クレーなどによってBOD、COD、SSなどの増加を防止するために排水処理を強化している。そうした傾向の中で抄紙工程にカチオン澱粉を添

加していれば、紙料や填料の歩留まりが大幅に向上し、その結果排水中の流出成分を減少させ、排水処理の負荷を減らすことが出来る。またカチオン澱粉は損紙、古紙の再パルプ化の際にも、水中に溶出しないので、リサイクルの中でも効果を持続させる。

また硫酸バンドの使用量を低減出来るので、クローズド化に伴う硫酸塩の増加トラブルの発生防止にも役立つ。

(4) 澱粉原料別視点から見たカチオン澱粉について

カチオン化剤としては、古くは 3 級アミンが使われてきたが、最近の中性紙化傾向の中では効果が良い 4 級アンモニウム塩が用いられるようになってきている。4 級アンモニウム塩以外は酸性でしかイオン化しないためである。澱粉の構成単位であるブドウ糖残基のうち、この塩が結合したものの数の比率を置換度（略称：D.S.）と呼び、市販されているカチオン澱粉は 0.01-0.05 の範囲（湿式製造法）にある。これは 1-5%の構成単位ブドウ糖残基に、カチオン化剤が 1 個ずつ結合しているとされている。置換度が高くなるほど糊化温度は低くなり、糊液の透明性と安定性が良くなる。置換度が 0.07 程度で冷水膨潤性を持つ。

カチオン澱粉の原料にはコーン、馬鈴薯、タピオカとある。その中で最もコストパフォーマンス性、年間の供給安定性・価格安定性に優れた素材がタイのタピオカ澱粉である。

それぞれカチオン性コーン、馬鈴薯、タピオカ澱粉の性能特性は、次の通りである。

コーンベースカチオン澱粉：

- ・ 安価
- ・ 老化しやすい。（アミロース含有率：28%）

馬鈴薯ベースカチオン澱粉：

- ・ 高価
- ・ 糊化による膨潤力が大きく粘度が高いため、接着力が大きい。
- ・ 耐老化性が優れている。（アミロース含有率：21%）
- ・ リン酸基を持ち、それに起因する少量のアニオン電化を持つ（リン酸基保有率：0.07%＝荷電基置換率 0.004%）ため、老化を防ぎ、硫酸バンドや繊維との吸着性をより良くし、歩留まり向上を助長する。（カチオン変性すれば自然両性澱粉となる。）

タピオカベースカチオン澱粉：

- ・ 安価
- ・ 耐老化性が澱粉原料中最も優れている。（アミロース含有率：17%）
- ・ 地下茎ゆえのリン酸基は保有するが、馬鈴薯の 5 分の一から 10 分の一と言われている（リン酸基保有率：0.01～0.007%）。従って両性澱粉と言えるレベルではない。それを補填するべく、リン酸変性を加えた両性澱粉を商品ラインアップに加えている。

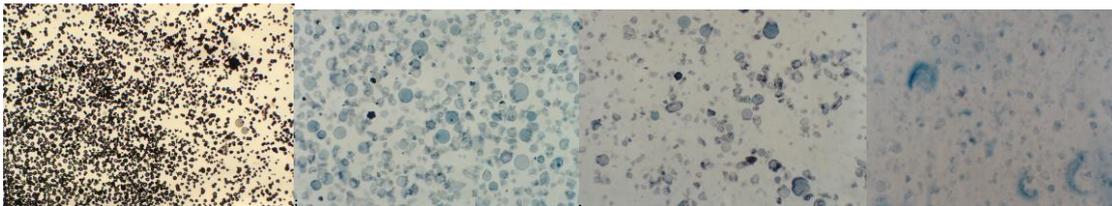
(5) スプレー澱粉応用

1. タピオカ澱粉の溶解と粘度バインダー力発現過程

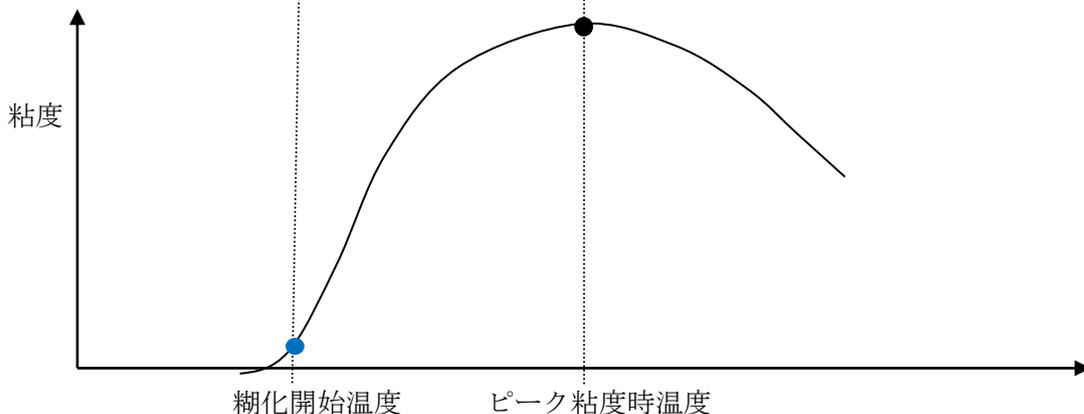
澱粉は溶解過程において溶液粘度を上昇させます。澱粉を加熱し、顕微鏡で粒子の溶解の様子を観察すると、下記のように先ず澱粉粒子は水を吸収して膨潤し、さらに加熱されると粒子は最終的に粒子膜を崩壊し、分散していきます。粘度はこの膨潤から分散にいたるまでに発現し、下記のような溶解過程との相関でバインダーパフォーマンスが上昇・下降の曲線を描く性質がある。

タピオカ澱粉の通常平均粒子径は 15 ミクロンで、小さい粒子は7ミクロンから始まり、15ミクロン近辺をピークとして最大35ミクロン程度の粒子分布を持っています。溶解の傾向としては、粒子は先ず粒子膜が持ちこたえられるまで最大のサイズまで膨潤し、破裂し完全溶解します。生タピオカ澱粉の場合、溶解は50℃程度から小さな粒子から始まり、順番に80℃近辺で全ての粒子が完全溶解していく。(下記写真同倍率)

溶解過程： 吸水 ⇒ 膨潤(糊化開始～ピーク) ⇒ 崩壊 ⇒ 分散



2. 溶解過程と粘度の関係



澱粉糊化の進行に影響する因子：**総体熱エネルギー** (加熱温度 x 時間 x 湿紙水分)

3. 粘度と糊化温度測定

澱粉業界で最も広く汎用されているのは、ブラベンダービスコグラフ (Brabender 社 Viscograph、俗称アミログラフ) である。同心二重円筒型の回転粘度計で、底部分にピンを固定させた外筒を一定速度 (通常は 75rpm) で回転させ、内筒に相当するピンとの間に

発生するトルクをねじりバネで記録します。温度は1分間に1.5℃の速度で上昇、冷却水により下降させます。タピオカ澱粉の場合、6%濃度で測定します。この際、粘度が発現され、20B.U. (ブラベンダーユニット) に達した際の温度を糊化開始温度としている。

4. 層間スプレー用適性澱粉の選定と弊社製品

積層板紙スプレー用途澱粉においては円網、長網、ウルトラフォーマーなどあらゆる抄紙機種類のもとで、また坪量によって変わる幅広い湿紙水分条件、及び多筒ドライヤーなど紙坪量によって変化する乾燥条件下での紙層内に伝導される総体熱エネルギーなど現場での条件に見合った糊化適性を持ち、優れた接着効果をもたらす澱粉グレードを選定することが必要となる。

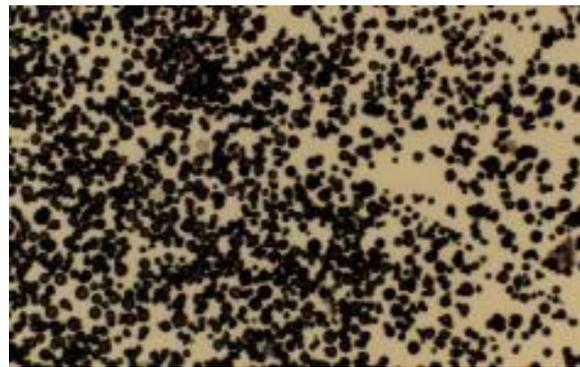
そうした最近の複合ニーズの観点から最も優れたコストパフォーマンスを持つ層間スプレー用途澱粉がアセチル架橋タピオカ澱粉です。コーンスターチに比べ、糊化開始が早く地下茎由来の強いバインダー力によって層間紙力を発現する。また、さらなる現場条件の要求による糊化温度と糊化状態を最適に合わせた糊化温度調整新グレードもお客様のニーズに合わせて開発している。バインダー力に繋がる物性比較は次の通り。

| 澱粉・変性の種類 | ブラベンダー粘度 | | 粒子径(μ) | |
|--------------|-----------|-------------|--------|------|
| | 糊化開始温度(℃) | ピーク粘度(B.U.) | 平均 | 分布 |
| アセチル架橋タピオカ澱粉 | 58.5 | 850 | 15 | 4~35 |
| 生コーンスターチ | 70.2 | 350 | 10 | 3~25 |
| 尿素リン酸コーンスターチ | 47.5 | 70 | | |

コーンスターチ



アセチル架橋タピオカ



5. アセチル架橋タピオカ澱粉のブラベンダーアミログラフ曲線

通常コーン原料と死° 材原料のブラベンダーアミログラフの曲線は下記の如く違いが見

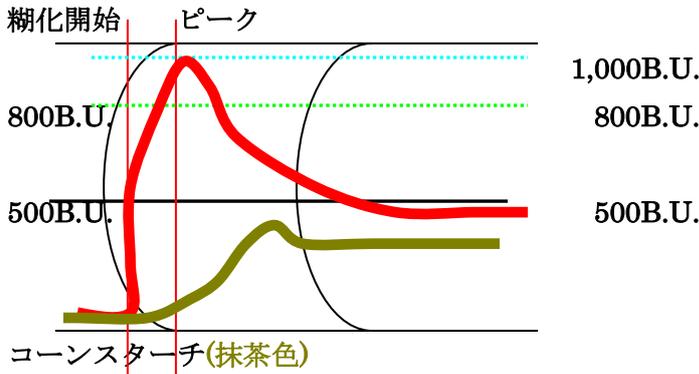
ジー・エス・エル・ジャパン株式会社

〒104-0053 東京都中央区晴海3丁目13-1 ドゥ・トゥール E4421

Tel: 03-5462-7053 Fax: 03-5462-2054

られる。これは、澱粉原料によって本来有している粘度が異なり 20B.U.に達した際の糊化開始温度からピーク粘度温度、さらに完全崩壊するまでの温度・時間に対し粘度が上昇・下降する曲線に高低差が出る傾向が表れる。この傾向はアミログラフで判断出来る。

アセチル架橋タピオカでん粉(赤)



(6) コーティングバインダー用、サイズプレス用途工でん粉グレード

上記の内添、スプレーでん粉グレードの他にコーティングバインダー用、サイズプレス用途工でん粉グレードがある。

詳しくは弊社営業、技術へお問い合わせください。

| 応用分野 | 製品シリーズ名 | 製品種類 | 効果・特徴 |
|---------|--------------|-----------------|----------------------------------|
| 内添用澱粉 | スターボンド シリーズ | カチオン性タピオカ澱粉 | 低-高置換度内添紙力剤 |
| | キャストーチ シリーズ | カチオン性タピオカ澱粉 | 低-高内添紙力剤。 ASA乳化重合適性良。微細繊維歩留まり向上。 |
| | ジュルトロン シリーズ | 両性タピオカ澱粉 | 紙力、歩留まり、ろ水向上、スケール防止、ピッチコントロール効果。 |
| | アルファボンド シリーズ | 両性タピオカ澱粉 | 紙力、歩留まり、ろ水向上。コストパフォーマンス性に優れる。 |
| | スターキャット シリーズ | 超高カチオン性タピオカ澱粉 | マイクロパーティクルシステムと併用で紙力、歩留まり、ろ水向上。 |
| 塗工用澱粉 | ジェネサイズ シリーズ | 低粘度エステル化タピオカ澱粉 | サイズプレス・コーティングバインダーに最適。 |
| | ジェルサイズ シリーズ | 低粘度カチオン性タピオカ澱粉 | サイズプレス・コーティングバインダーに最適。 |
| | ダイナコート シリーズ | 低粘度エステル化タピオカ澱粉 | サイズプレス・コーティングバインダーに最適。 |
| スプレー澱粉 | ダイナコート Pシリーズ | 尿素燐酸エステル化タピオカ澱粉 | 糊化温度低く、接着力大。高速マシン、低湿紙水分に最適。 |
| | スタータック シリーズ | 酢酸エステル化タピオカ澱粉 | コストパフォーマンス性に優れる。 |
| 自家変性用澱粉 | スターレックス AG | 酢酸エステル化タピオカ澱粉 | APS/酵素変性適性良。 |
| | スタータック 12 | 酢酸エステル化タピオカ澱粉 | APS/酵素変性適性良。 |

問い合わせ先: ジー・エス・エル・ジャパン株式会社

〒104-0053 東京都中央区晴海 3 丁目 13 番 1 ドウ・トゥール E4421

TEL 03-5462-7053

営業 e-mail: hiroto@gsj-jp.com

技術 e-mail: yoshiki@gsj-jp.com

URL: <http://www.gsjjapan.com>

ジー・エス・エル・ジャパン株式会社

〒104-0053 東京都中央区晴海 3 丁目 13-1 ドウ・トゥール E4421

Tel: 03-5462-7053 Fax: 03-5462-2054