

# 防 湿 紙

東洋クロスKK\*取締役  
企画部長・研究課長 青 木 郁 雄

## 1. 緒 言

すべての産業製品は生産後、気候風土の異なる海内外の各地に輸送され、長期に保管され、需要者の手に移り、これに満足を与えて始めてその職能を全うされる。包装はこの間商品を最も効果的かつ合理的に保全するための物の衣裳であり、同時に商品としての品格を与える一要素として包装は商品の従属物ではなく、商品そのものの一部であるといわれている。

防湿紙は元より商品の水分・湿度による影響を保護するための材料であるが、一般に長期の輸送及び保管時における水分・湿度の商品に及ぼす影響は極めて大きく、特に、化学製品、食品等は程度の差はあれ、必ず湿度の影響を受け、変質或は品位を低下する。防湿包装紙として従来ターポリン紙パラフィン紙、金属箔及び其の貼合紙等使用されてきたが、何れも性能不十分であり、これが改良に関しては強く要望されて来たところである。

しかるに現今、合成樹脂工業の飛躍的發展に伴い、優秀なる防湿性及び強靱性その他の特性を有する各種合成樹脂が大量且つ低廉に生産されるに及び、防湿紙もこれらの合成樹脂を最も効果的かつ合理的に加工応用することにより、従来の防湿包装材料と性能において面目を全く一新し、その需要はほとんどすべての商品に亘り、特に、ここ数年来飛躍的に増大しつつある。筆者はさきに八浜教授御紹介により、本誌(1)に於て、「紙に対する合成樹脂の応用」として、合成樹脂の一般特性と紙に対する加工の方法に就て記載し、その際加工紙と合成樹脂フィルムとの関係は結局不可分のものとしてフィルムを広義に解釈し、応用製品の領域に入れたが、本稿においても同様であり、以下、現在多量に主用されつつある重包装用防湿紙及び今後に予測される防湿材料の概要に就て述べることにする。

## 2. 防湿紙の具備すべき性能とこれに適合する合成樹脂の特性概要に就いて

1) 防湿紙の具備すべき性能としては

1-1 先づ何より長期の輸送保管時における商品への湿度の影響を完全に保護することであり、この防湿の

度合いは透湿度として、JIS.Z.0208により測定表示される。輸送運搬時の包装材料の毀損を考慮して、特に折り曲げ試験後の透湿度が重要視され、この点ターポリン紙、パラフィン紙、金属箔及びその貼合紙等は何れも折り曲げにより著しく防湿性を減じる欠点がある。

1-2 次に包装材料として、

(i) 破袋其の他の毀損に耐えるべき機械的強度として、高度の引張強度、引張伸度、引裂強度、破裂強度、摩擦強度等が要求される。一般に包装袋の破損は静荷重によることは極めて少く、動荷重即ち動エネルギーによるものと考えられ、この動エネルギーによるピーク荷重は最初引張る力で袋の四方に付き逐次吸収される。ために縦方向と横方向の強さのバランス及び引張強度と同伸度は相対的に強く保たれていることが重要であることは理解されるが、実際使用時の強度の判定は困難であり、上記各項目の強度を選定し、実際使用時の実績と対照しながら判定する訳である。

(ii) 化学製品、食品等の包装においては耐酸、耐アルカリ、耐油、耐溶剤等の耐薬品性或は無毒性等が特に重要視される。

(iii) 厳寒、酷暑に各地に輸送される間に高温による樹脂分の粘着または溶出による汚濁、或は低温による脆化及び太陽紫外線による老化変質等を考慮して耐熱、耐寒、耐光等の耐久性が要求される。生産工場にて製品が高温度にて包装され積袋される場合等は、特に高度の耐熱性が必要である。パラフィン紙、ターポリン紙は耐熱性において何れも欠点がある。

(iv) その他色相、光沢等美麗であり、又、包装袋、包装容器に製作時の接着その他の作業が容易であると共に、この際特に接着の強さは、一般に破袋及び毀損が接着又は縫製部に生じ易い点より極めて重要である。

包装材料の価格が低廉であることは上記性能と同様に勿論重要な条件である。

2) 従て、防湿紙に適合すべき合成樹脂の特性としては、

2-1 先づ何より防湿性が優秀でなければならない。P. W. Morgan(2)はフィルム形成能を有するほとんどすべての高分子化合物100種類以上につき透湿度を測定せる結果として、透湿度50以下の優れた防湿性を有するものは、結局 Table 1 に示す僅かなものであり、これ

\* 大阪府泉南郡樽井町1754

らは Fig. 1 に示す6つの基本構造から成ることを明らかにし、防湿性の良好なる条件としてポリマーの構造を次の如く指摘した。

- (i) 完全飽和または完全飽和に近いC—C結合であること。
- (ii) 側鎖は出来るだけ小さくかつ疎水性基の高度の配置をとつていること。
- (iii) 分岐は最小であること。
- (iv) 出来るだけ側面对称 (lateral symmetry) であ

第1表 Table 1. 防湿性優秀なるポリマーの透湿度

ポリマー	フィルムの厚さ (inch)	厚さ 0.002in. に換算した透湿度 g/100m <sup>2</sup> /Hv (53mmHg)
サラン Type M	0.00232	10
塩化ビニリデン—塩化ビニール		
92/8	0.00268	13
80/20	0.00203	12
66/34	0.00170	25
60/40	0.00179	30
50/50	0.00213	44
塩化ビニリデン—アクリルニトリル		
80/20	0.00181	9
塩化ビニリデン—イソブチレン		
70/30	0.0015	26
ポリエチレン	0.00206	36
四弗化エチレン	0.0050	10
塩素化三弗化エチレン	0.0040	10
ポリイソブチレン	0.0015	38
ブチールラバー (GR-I)	0.00265	40
塩酸ゴム	0.0035	44

り、また長さ方向の対称性 (longitudinal symmetry) をもつたものであること。

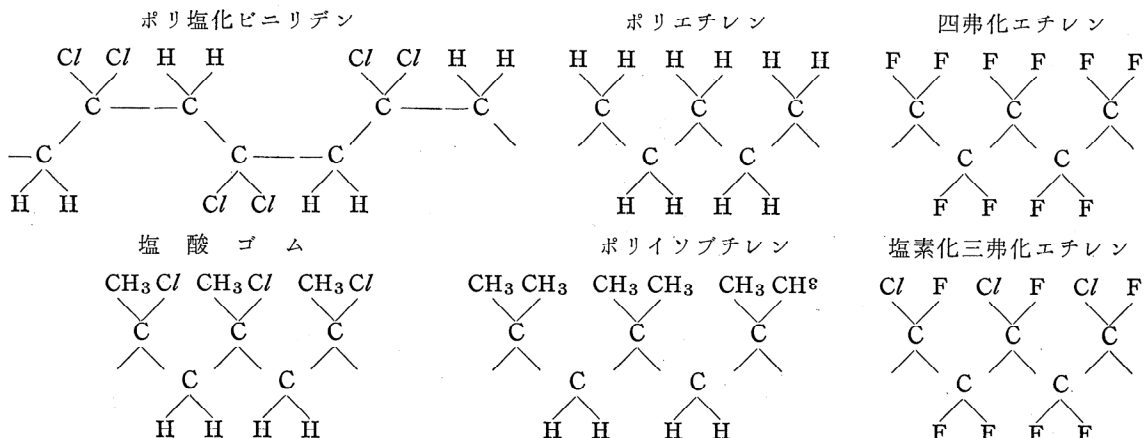
(V) 配向性及び結晶化度の高いこと。

即ち、ポリ塩化ビニリデン、含弗素ポリマーが現在最も防湿性に優れた樹脂であり、次で、ポリエチレン、ポリイソブチレン、ブチールラバーの順序である。同じポリマーでも分岐を最少にした場合たとえばアクリル系ポリマーで、チェーン・トランスファー剤を少量添加し側面方向への重合の進捗を停止し分岐を減少させたものは透湿度225であるが、添加しないものは380程度であつた、最近上記構造以外のものとして、ポリ2—3デクロロプロタジエン(3)(4)を主体とする透湿度最低20以上のポリマーが得られたと報告されているが詳細は不明である。

その他一般に広く使用されている他の合成樹脂たとえば、ポリ塩化ビニール、セルローズアセテート等の透湿度は Table 2 の如くである。P.W. Morgan によるポリ塩化ビニールの透湿度は 184 (0.002in 換算値) であるが、一般に同ポリマーは可塑剤を多量配合して使用され、可塑剤の添加量と共に防湿性は更に低下し、又、可塑剤の種類により透湿度は著しく異なる。

2—2 次に、防湿性以外に要求される合成樹脂の特性として、機械的強度、耐薬品性、毒性、耐久性その他の性質に優れたまた、価格低廉なることも重要な条件であり、これらの特性に関し、M.C.Slone(5)、C.A. Southwick(6)、その他(7)の資料を取り纏めて紹介すれば Table 2 の如くである。

上記は現在防湿紙に適合する合成樹脂の代表であり、内装商品の品種重量その他により異なるも、肥料その他の防湿重包装袋には主としてクラフト紙使用の塩化ビニリデン加工紙が、軽包装用にはポリエチレン、塩化ビニール、塩化ビニリデン、塩酸ゴム、アセテート等のフィルム又はそのセロハン、グラシン紙等への加工紙が広く使用されている。



第1図 防湿性優秀なるポリマーの構造

第2表 主要なる合成樹脂フィルムの特性

	セロハン	醋酸繊維素	塩酸ゴム	塩化ビニリデン	
厚み (in)	0.0009~0.0016	0.0005~0.002	0.0004~0.0025	0.0008~0.003	
比重	1.45	1.25~1.35	1.11	1.68	
抗張力 (lb/sq.in)	8,000~19,000	7,000~12,000	5,500~7,500	7,000~15,000	
同伸度 (%)	15~25	15~50	10~20 最終~400~	20~	
破裂強度 (lb/sq.in)	—	50~85	(伸びる)	35	
引裂強度 (gr/mil)	2~10	7~15	60~160	15~20	
吸水度 (24Hr) (%)	100	3~7	5	<0.001	
透湿度	—	50~100	0.5~15	0.1~0.3	
ガス透過性	{ CO <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	180	12	
		<0.5	46	24	
耐酸性	P	P	G	E	
耐アルカリ性	P	P	G	E	
耐油性 (グリース, オイル)	E	G	G	E	
耐有機溶剤性	E	P	M~G	E	
耐熱性 (°C)	190で焦げる	150	90	130で軟化150で熔融	
耐寒性 (°C)	湿度により変る	-20で脆化	可塑剤により変る	-20で柔軟	
耐光性	E	E	P	E	
燃焼性	燃える	緩慢に燃える	自分で消える	自分で消える	
毒性	ない	ない	ない	ない	
価 格	{ \$/ld	0.59	0.85	1.10	1.04
	{ ld当り収率 (sq. in)	19,500	22,000	24,000	16,300
	{ \$/1000sq.in	0.030	0.039	0.046	0.064

註：破裂 (ミューレン) 引裂 (エレメンドルフ) 透湿 (gr/24Hr/100sq. in./1mil at 38°C. 90%RH) ガス透過  
G : Good. M : Moderate. F : Fair. P : Poor.

### 3. 塩化ビニリデン加工紙及びポリエチレン加工紙

#### 1) 塩化ビニリデン加工紙

塩化ビニリデン樹脂は Table 1 ~ 2 の如く、防湿性最も優秀なるポリマーで、機械的・化学的性質、毒性、耐久性等も優れ、価格も低廉である。加工はエクストルーダーによるフィルム加工及びエマルジョン樹脂 (一般にビニリデンラテックスといわれる)、溶剤溶液または熱熔融下にペーパーコーティングされるが、現在クラフト紙にビニリデンラテックスをサーフェスコーティング加工したものがその殆どで極めて経済的であり、防湿性、機械的・化学的その他の性質に優れ内装、外装または両装に樹脂面を利用し、数層のクラフト紙と共に製袋 (20~30 kg 詰め) され、各種の肥料 (塩化アンモン、硝酸アンモン、硝酸ソーダ、過磷酸石灰、石灰窒素、化成肥料等)、農薬 (BH, DDT 等の粉状農薬)、工業薬品 (晒粉、ソーダ灰、塩化カリ、塩化カルシウム等) 食品 (砂糖、茶、鉛類等) 等に極めて多量に使用され、また繊維製品、機械製品その他の防湿包装材料としても非常に広範囲に亘り利用されている。

塩化ビニリデン樹脂は塩化ビニリデンの単独重合体及び共重合体の総称であるが、実用的に単独重合体は殆ど使用されず、大部分が他の重合性化合物との共重合体であり、中でも塩化ビニールとの共重合体が最も多い。Dow chem. Corp. のサラン (Saran) はこれら共重合樹脂の商標にして、代表的なものの一つである。

現在、防湿加工紙用に使用されるビニリデンラテックスは「塩化ビニリデン、一塩化ビニール」共重合の乳化重合樹脂エマルジョンでその特性はメーカーにより、若干異なるも概ね Table 3 の如くである。

第3表 ラテックスの性質

固形分 (%)	50
比重	1.20~1.25
PH	2~7
表面張力 (dyne/cm)	35~45
粘度 (CPS)	3.5~15
粒子直径 (μ)	0.05~0.2

塩化ビニリデン樹脂はそれ自身内部可塑性を有するため塩化ビニール樹脂の如く、多量の可塑剤の添加を必要とせず、同ラテックスは常温において可撓性のある強靱

塩化ビニール	ポリエチレン	マイラー
>0.001	>0.001	>0.00025
1.23~1.29	0.92	1.38~1.39
3,000~11,000	1,350~2,500	>17,000
5~250	50~600	70~130
25~40	48	45(1mil)
	150~350	18
0~5.5	<0.005	(微小)
4~13	1.0	1.8
970	12,000	(小)
150	1,900	
E	E	E
E	E	E
G	G	E
P~G	G	E
90で軟化	80(110で軟化)	250で熔融
可塑剤により変る	-50	-60
G	G	G
緩慢に燃える	緩慢に燃える	緩慢に燃える
ない	ない	ない
0.87	0.55	2.25
21,600	20,000	20,000
0.040	0.028	0,112

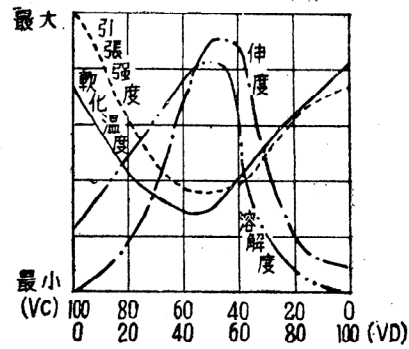
( $10^{-6}$ gr/24Hr/m<sup>2</sup>/mmat21°C. 0%RH) E : Excellent

なフィルムを成膜し防湿性良好である。同フィルムの物理化学的性質は共重合すべき重合性化合物の種類、量比ならびに重合条件等により非常に性質を異にし、たとえば「塩化ビニリデン (VD) - 塩化ビニール (VC)」共重合樹脂の VC/VD 組成比の変化に基く、共重合樹脂の物理化学的諸性質の変化に就ては Fig 2 ~ 4 (8) (2) の如くである。

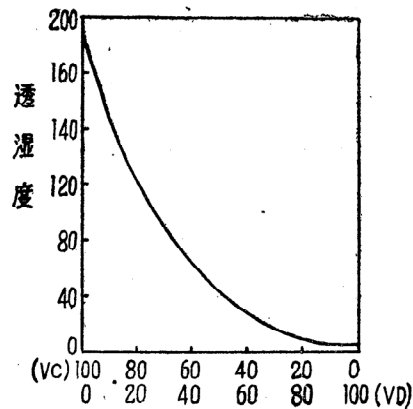
他の重合性化合物ブタジェン・アクリルニトリル、イソブチレン等との共重合樹脂も特長があり、これらの進歩と共にビニリデン加工紙は更に用途を拡大するであろう。

防湿紙の加工は前述の如く、ラテックス・コーティングにより各種のコーティング法 (ローラー・コーティング, エアーナイフ・コーティング, ドクターナイフ・コーティング, リバースロール・コーティング等) あるも本稿は紙面の都合により省略し、本誌<sup>(1)</sup>又は Modern-plastics<sup>(9)</sup> 等をご参照願ひ。加工上の注意としては特に、

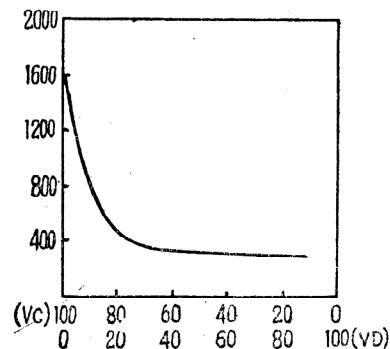
(i) 防湿加工に使用されるクラフト紙は可能範囲に表面平滑で、特に表面サイズ度の高いことが加工上有利であることは当然であるが、また、破袋に耐え得る高度の機械的強度を要求され、これらの条件に適合するクラ



第2図 VD—VC 共重合体の物理的性質



第3図 VD—VC 共重合比と透湿度



第4図 VD—VC 共重合比と重合度

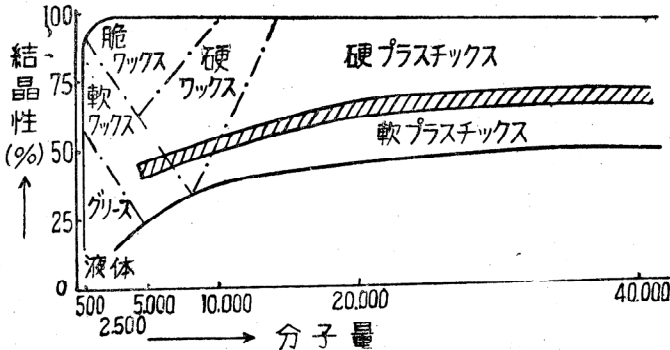
フト紙を選定抄紙することは何より重要である。

(ii) コーティングされたラテックスの水分を高速度にて良好に蒸発乾燥し、引続き樹脂を軟化熔融してピンホールのない完全なフィルムを成膜するための「熱風乾燥—ベーキング」の工程はラテックスの特性と共に、防湿紙の品位を大きく支配し重要である。

## 2) ポリエチレン加工紙

ポリエチレンはビニール系樹脂と共に近年飛躍的に発展を遂げつつあるポリマーで、石油ガス中のエチレンを重合して得られ、重合法は超高压法 (ICI法), 低压法 (チーグラー法, フィリップス法, スタンダード法等) 等各種の方法が盛に研究され、わが国においても各法それぞれ近く工業生産化されんとしている。重合法並びに同条件により、各種の分子量及び構造的に結合の異なるポリマーが得られ、この重合度及び構造上の分岐度、架橋

結合等によりポリマーの性質は大きく支配され、これらに関し H. W. Mellville<sup>(10)</sup> は Fig 5 の如く説明している。なおポリエチレンの化学構造と透湿度に関する総合的な研究報告は未だない。



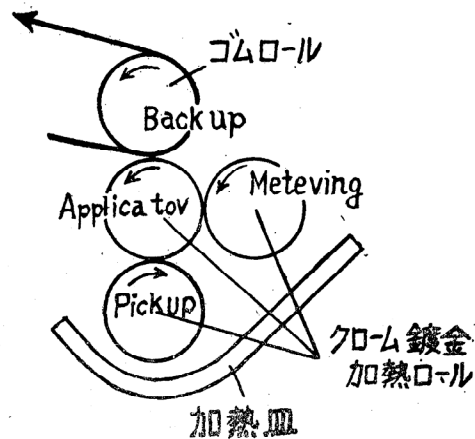
第5図 ポリエチレンの分子量並に結晶性とその性質

ポリエチレンは Table 1~2 の如く、防湿性は塩化ビニリデン、含弗素ポリマーに次いで優秀であり、一般物理化学的諸性質にも優れかつ価格低廉のため、フィルムとして防湿軽包装材料に広く利用されている。重包装用防湿紙としては、機械的強度の点で、ビニリデン加工紙同様に、クラフト紙にコーティングして使用されているが、ビニリデン加工紙と比較して耐寒性極めて優秀であるが、耐熱性に劣り、また製袋時の接着の点で技術的になお若干の問題がある。

紙への加工の方法は合成樹脂を (i) エマルジョン又は溶剤溶液としてコーティングする方法 (ii) 熱熔融してコーティングする方法に分けられるが

(i) エマルジョンは現在のところ、低重合樹脂に限られ高重合度のものは得られず、乳化剤も悪影響を及ぼし性能が悪い。次に溶液法は一般に、ポリエチレンの常温における適当な溶剤はなく、トルオール、キシロール、四塩化炭素、三塩化エタン等を使用し 80°C 以上に加熱溶解のまま操業の必要があり、何れも特殊の加工に限られている。

(ii) 熱熔融法は、一般にポリエチレンは加熱により容易に流動性が得られかつ他の樹脂と異り酸化され難いので広く利用されこれにも種々の方式があるが、次のリバース・ロールコーティング及びエクストルージョンコーティングが主として用いられている。前者は分子量 12,000 以下のポリエチレンを使用し、特に薄い皮膜の加工に利用され Fig 6<sup>(11)(12)</sup> に示す如く、この際の加熱温度 300~350°F、樹脂の粘度 25,000cp、樹脂附着量 10 封度/封度程度である。後者は分子量 19,000 以上の樹脂をエクストルーダーにて加熱熔融し、スリットを通してゴム鋼ロールに流下し、同時に紙にコーティングする方式で、詳細は本誌<sup>(1)</sup> 其の他をご参照願ひ。



第6図 熱熔融リバースロールコーター

#### 4. その他の防湿包装材料並びに今後の問題について

Table 1~2 に示す如く、含弗素ポリマーは防湿性に優れ、ポリエステル“マイラー”は強靱性の点で卓越しているが、高価のため未だ実用的でない。塩酸ゴムは防湿性及び弾性に特長があり食品その他に使用され、セルローズアセテート及びポリ塩化ビニールは防湿性稍劣るも、前者は適当なガス透過性を有し新鮮な食品包装その他に特長を有し、後者は適当な機械的、化学的性質と共に、価格低廉のため各種の防湿包装材料に広く使用されている。これらは何れもフィルムとして使用され加工紙としての応用は少い。ポリイソブチレン及びブチルラバーは防湿性良好なるも耐熱粘着性ならびに機械的強度等の点でフィルム又はサーフェスコーティング加工紙としての利用は少いが、ワックス等と共にクラフト紙二層の中間に接着層として利用したものは、従来のアスファルト・ターポリン紙の改良品として使用されている。

最近、ポリ塩化ビニールの価格は更に低廉 (140円/kg 前後) となり、このため 0.2mm 厚の同シートをウェルダにて製袋し、尿素肥料に使用されて来た。数層のクラフト紙及びビニリデン加工紙より構成される重包装袋と 0.2mm 厚の塩化ビニール、シート一層よりなる重包装袋の防湿性及び破袋、毀損に耐える機械的強度その他の優劣は種々の観点より詳細に検討の要があり、直ちに是非を批判することは出来ないが、少くとも、重包装袋として、多量に消費されているクラフト紙の一角に塩化ビニールシートが出現したことは、同方面における製紙工業に対する合成樹脂工業の一つの挑戦とも考えられ、感慨深いものがある。

なお、フィルム・シートの引裂強度は一旦損傷を受けた場合に弱く、この点更に強力堅牢なものとして、棉布又は合成繊維織物に合成樹脂を加工して作成せる防湿重

包装用の通い袋は現在、日本通運コンテナーとして種々の用途に、また、化学工業会社における原料及び半製品の自社内及び他社間との通い袋に使用されている。筆者は更に経済的な目的で強靱なる黄麻或は合成繊維の目のあらい織物に各種合成樹脂の薄膜を加工せる防湿重包装袋が、実際落下試験の結果予想外に強靱であり破裂、引裂等の破袋に対する強度が相乗的に倍加されることを認め、これらも近く実用化されようとしている。

なお、今後の問題として現在最も多量に使用されているビニリデン加工紙と数層のクラフト紙よりなる防湿重包装袋は防湿性は別として、機械的強度並びに価格の点で完全にクラフト紙に依存するもので、この点製紙工業においてもサイズ剤の原料として、合成樹脂又は合成ゴムを使用し、同目的に最も適合する強力クラフト紙の改良研究が早急に必要であろうと考える。更に将来において合成繊維を抄紙せる超強力紙或は少し方面が異なるかも知れないが、その No woven cloth 等も対象となるであろう。何れにしても製紙工業におけるクラフト紙の改良進歩と、それへの防湿性良好なる合成樹脂の加工品は、依然として、最も代表的な防湿重包装材料でなければならないと考える。

とどまることを知らない合成樹脂工業の飛躍的進歩と共に、防湿包装材料も、より高度の加工技術を必要とされ、紙その他の材料の進歩と相俟ち、合成樹脂を最も効果的、合理的に加工応用しながら、今後益々多岐多面に激しく進歩するであろうことは間違いないが、更にこれを強力に推進する所のもは、包装材料は商品そのものの重要な一部であつて、同商品を益々合理的に進歩させ

んとする各メーカーの絶えざる努力と創意と熱情及びこれに協力すべき製袋並びに包装材料メーカーの責務であると考え、これらの点に関し今後宜しく御批判御指示頂きたい。終りに、常に御指導頂きおります八浜教授に対し、この機会を得ましたことを心から厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 青木, 生産と技術 (May 1951)
- 2) P. W. Morgan, Ind. Eng. Chem. 45, 2296 (1953)
- 3) Barney. A. L. U. S. Patent (249676 Feb. 1950)
- 4) Kuhn. L. B. U. S. Patent 2514195 (July 1950)
- 5) M. C. Slone & F. W. Reinhart, Mod. Plastics, 31, 10, 203 (1954)
- 6) C. A. Southwick, Mod. Packaging Encyclopedia issue for 1957.
- 7) Report to the Association of Food & Drug Officials of the United States (July 1951)
- 8) E. K. Stilbert & H. L. Clack, TAPPI., 34, 337 (1951)
- 9) What's New in Vinyl spread Coating, Mod. Plastics (Oct. 1949)
- 10) H. W. Mellville, Plastics Progress, 1955 (1956)
- 11) G. L. Booth, TAPPI, 37, 163A, 7157A (1954)
- 12) L. M. Buvgeess & L. F. Swec, TAPPI, 36, 2174 A (1953)

## 学内ニュース

### 教官海外出張

照井堯造教授 スウェーデン・ストックホルムにおける第7回国際微生物学会会議出席ならびにベルギー・フランス・東ドイツ・スイス・イタリア・イギリス・アメリカの各国の工業視察のため約2カ月の予定で7月31日羽田を出発

熊谷信昭工学部通信工学科教官 マイクロ波に関する電子工学研究のため、アメリカ・カルフォルニア大学より招聘を受け同大学に約1カ年滞在の予定でMATSにより8月17日羽田を出発された。

青柳健次教授 電子工学に関する研究のためアメリカ・シラキュース大学より招聘を受け、同大学に約1カ年滞在の予定で8月28日羽田を出発された。

菅田栄治教授 電子工学に関する研究のため、イギリス・アメリカ・オランダなどの各国を視察の予定で8月30日羽田出発された。

大河原六郎工学部応用化学科助教授 有機硅素化学に関する研究のため、アメリカ・ハーバート大学より招聘を受け同大学に約1カ年滞在の予定で8月27日羽田を出発された。

田村今男文部教官 鉄および鋼の焼戻しならびに応力時効中の組織と性質に関する研究のため、ノースウエスタン大学(米)の招聘を受け同大学に約1カ年滞在される9月中旬羽田を出発の予定。

### 帰朝

山田弥彦工学部精密科教官 廻折格子用ルーリング・エンジンの研究のためマサチューセッツ工科大学(米)に1年3カ月滞在されていたが9月10日帰朝。

梶野宗次工学部冶金科教官 アメリカ・ノースウエスタン大学にて約1年間冶金学研究で滞米中であつたが8月30日帰朝。