

セロファン

大日本セロファンKK研究所* 森本和久

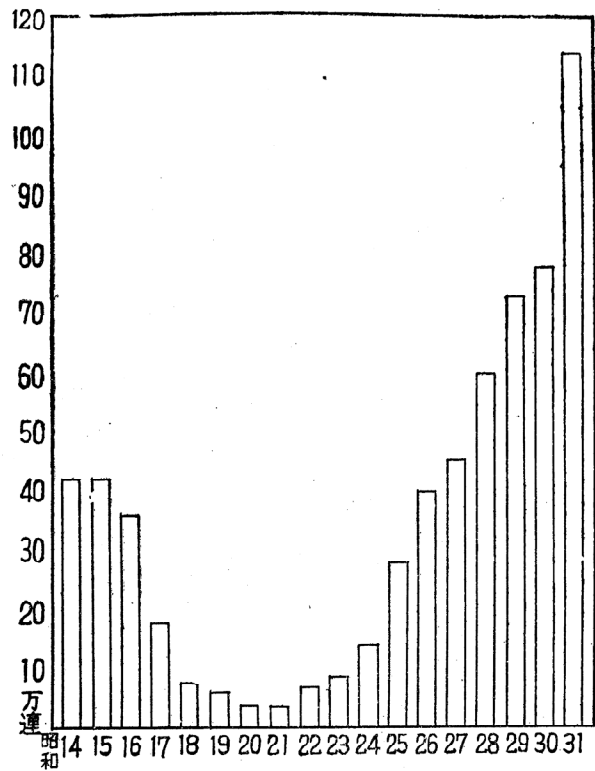
1. 緒 論

ビスコース法による再生繊維素製造法の発明は、1892年に Cross, Bevan が苛性ソーダで処理して得たアルカリ繊維素に二硫化炭素を作用させたものが水に可溶なることを発見したことに始まり、このビスコースが硫酸と塩類により凝固し、繊維素を再生することが近代レーヨン工業誕生の糸口となると同時にセロファン製造工業が生まれた。初めはビスコースを硝子板の上に揚げ硫酸を作用させ再生するといった幼稚な方法であり、出来たフィルムは脆く透明度も悪かった。その後スイスの化学者 J. Brandenberger は 1908 年に始めて連続フィルムの製造試験機を作成し、更にグリセリンなどの多価アルコールを使用することにより、フィルムに柔軟性を与えることを発見し、1912年に現在行われている連続フィルム製造法を確立した。

セロファン製造の最初の工場は1913年ラ・セロファン会社によりフランスのベゾンに建設された。この頃のセロファンは宝石・化粧品などの贅沢品の包装に限られていたが、1923年に至り、米国のデュポン会社は特許を譲り受けて製造を開始し、その生産高が急激に増大するに従ってその価格も低下し一般商品の包装に使用されるようになった。

セロファンが食料品の分野に進出したときに、今迄問題にならなかつた耐水性の悪い点、また透湿度が大きく商品を希望の水分に保つことが出来ない欠点が目立つて来た。商品の包装は単に外観等の装飾的な面のみでなく内容物を保護することが要求され出したため、今迄の外観を損うことなく、透湿度を減少し耐水性を向上すると共に熱接着し得るセロファン製造の研究が始められた。かかる性質をもつ防湿セロファンは1927年¹⁾にデュポン会社により実用化された。この新しいフィルムは今までのセロファンの透明性、強靱性などの優れた特性の上に、さらに防湿性を与えると共に、接着剤を使わずに熱と圧力だけでフィルムを接着することが出来たので、包装の機械化を促進し幾千の新しい用途を開拓し、セロファンで包装した商品があらゆる家庭に入り込み親まれるようになった。

わが国においては1923年にセロファンが輸入されその工業化が試みられたが、1927年(昭和3年)三重県四日市で昭和工業所が始めて大巾のセロファンを製造した。その後外国の技術も機械も導入されず、いわば純日本式のセロファン工業がわが国において発達して来たが、最近セロファン工業の近代化に伴い外国の技術も大いに採入れられるようになって来た。特に防湿セロファンは高度の機械設備および高分子化学の研究が必要であり、また広範囲な外国特許の制約によつてその工業化が遅れていたが、昭和25年に大日本セロファン株式会社において初めて製品化に成功した。当初は品質上の欠点と共に印刷技術、包装機械の立遅れのためその特性が認識されず伸び悩んでいたが、最近になりポリエチレンの進出が大きな刺戟となり、その優れた特性が再認識され包装機械



の改善と相まつて需要は急激に増大して来たので各社において増産計画が発展され、この数年のうちにはセロファンの相当量が防湿セロファンで置換えられると考えられる。

わが国における生産概況は戦前は年間30~40万連生産

* 大阪府高槻市芥川606

されていたが、戦争により甚大な影響をうけ一時生産は激減した。しかし戦後の復活は目覚しく昭和31年度には114万連の生産を行っており、そのうち15%は東南アジア、香港向に輸出されている。一方防湿セロファンも約20万連生産されているが、最近一年のうちに大巾な増産が計画され具体化されつつあるので、昭和33年春には月産17万連、内防湿セロファン6万連程度の生産設備をもつことになる見込であり、戦前のセロファン工業とはその技術、規模、品質ともに一新されるであろう。

2. セロファンの種類および用途

(1) 種類

セロファンは性能、厚さ、色、形によつて色々な種類に分けられるが、普通セロファン (P.T.) と防湿セロファン (M.S.T.) との2種に大別出来る。P.T. は今までわれわれが知っているセロファンであり、その主成分は再生繊維素70~90%、柔軟剤として多価アルコール2~20%、他に水分6~15%より成っている。M.S.T. はP.T. に防湿塗装したものであり、防湿性、熱接着性をもっている。色についてはP.T., M.S.T. 共に無色透明の物より、赤、橙、黄、緑、青紫などの種々に染色し

第1表 セロファンの種類

番 手	重量(100×90cm当)	厚 み 1/100mm
# 300	27.0g	1.9~2.1
# 400	36.0	2.5~2.7
# 600	54.0	3.8~4.1

たものがある。厚みもいろいろ等級があるが#300が一番多く使用される標準品となっている。

取引されるセロファンの形によつて平判物とロール物に区別され、平判の標準的な物は100×90cmで普通500枚(一連)を単位として取引される。ロール物は巻取ロールで所定の中で1000~2000m巻取られ印刷あるいは包装の機械に使用される。

第2表 セロファンの物理特性

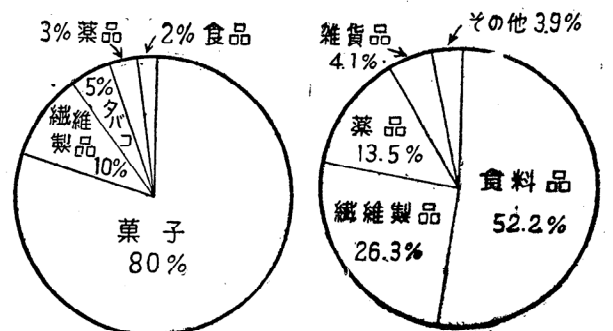
セロファンの種類	強度 kg/mm ²		伸 度 %		破裂度 kg/cm ²	透 湿 度 g/m ² /24hr
	縦	横	縦	横		
# 300 普通セロファン	15.4	9.2	13.1	21.4	2.7	500~800
# 350 普通セロファン	15.6	9.6	14.2	22.8	3.0	500~800
# 300 防湿セロファン	16.0	9.3	15.0	28.0	2.9	12~13
# 350 防湿セロファン	15.8	9.6	16.5	31.2	3.0	12~13
ポリエチレン(厚さ0.03mm)	3.6	2.9	52.0	64.0	1.4	16~23
塩化ビニル(厚さ0.03mm)	3.6	3.2	65.0	60.0	1.3	85~160

(2) 物理的特性

セロファンは繊細な感じを与えるが、その強度は予想外に大きく抗張力は殆んど鉄に比較し得べく、また破裂強度も大きい。ただ引裂強度は紙、プラスチックフィルムに比べて弱く、セロファンの大きな欠点となつている。特に低湿度においては水分が減少するに従い非常に弱くなる。透明性は非常に良好であり、可視光線は95%透過する。また紫外線、赤外線も良く透過することが知られている。水分の透過は普通のセロファンは非常に良いが、防湿セロファンは同じ厚さのポリエチレン・フィルムよりやや優れた防湿性を持ち、防湿フィルムとしては卓越した性能を持つている。他のガスに対しては殆んど透過性を示さない。

(3) 用途

セロファンの用途は主として商品の包装でありその範囲は極めて広く、また防湿セロファンはその防湿性と共に熱接着性を持つていること、セロファンの強靱性いわゆる腰の強いことに、より自動包装機械に適しているもので、これらの面より新しい用途が開拓されつつある。また最近になつてポリエチレン、アルミ箔等とラミネートすることにより新しい包装材料としての用途が開けつつある。



セロファン用途別割合

防湿セロファン用途別割合

第2図

昭和32.1~6月実績

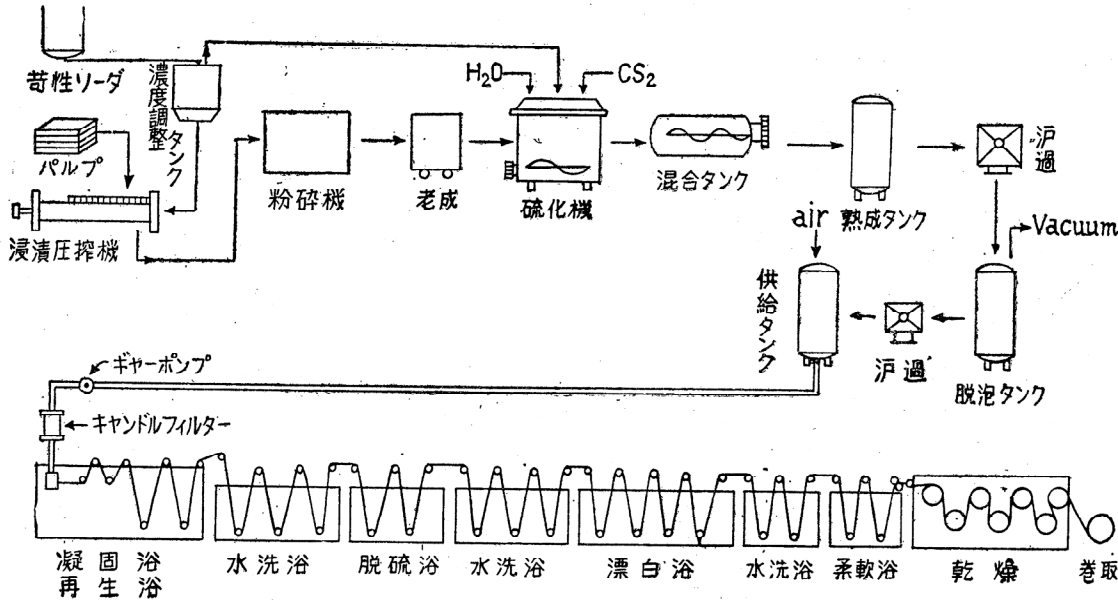
3. セロファン製造工程

セロファン製造は大別するとビスコース工程、製膜工程、防湿塗装工程、仕上工程に分けられる。ビスコース

工程、製膜工程は他のビスコース工業と大差なく行われているので次に防湿塗装工程を主に述べる。

(1) ビスコース工程、製膜工程。

その概略を図に示す。



第3図 セロファン製造工程略図

(2) 防湿加工工程

抄造機で巻取られたセロファンを防湿性あるいは熱接着性など優れた特性を持つ防湿セロファンに加工するために防湿塗料を塗布乾燥する工程である。

(i) 防湿塗料

防湿塗料はセロファンに滑り、印刷適性、熱接着性を与え又防湿剤を保持する役目をもつ基剤と、その基剤に防湿性を与える混和剤と、以上の固形分を溶解する溶剤とよりなっている。

a) 基剤

基剤は熱接着性、セロファンとの接着性、滑り、印刷適性を支配し、また防湿剤を保持させる大切な目的をもつていて、硝化綿、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ゴム誘導体などの熱可塑性の高分子物を用いられるが、繊維素に対する接着性、フィルム同志の耐密着性、防湿性などの相互に相反する性能を満足しなくてはならないので非常に困難である。外国においては低窒素含有量の硝化綿を主体とした防湿セロファンが大部分であるが、わが国ではこれに関する特許の制限が広範囲に亘っていることと、工業の現状より塩化ビニル系が主体になっている。しかし最近硝化綿系の防湿セロファンも数社において工業化されつつある。この基剤については後に詳述する。

b) 防湿剤

基剤の中に配合され防湿性を与えるものである。種々の合成ワックスが発表されているが、現在ではパラフィ

ンが一番広く用いられている。その量は固形分に対し2~10%位であり、この微量を配合した防湿塗料をセロファンの両面に1μ位の厚さで塗装した防湿セロファンは同じ位の厚さ、すなわち20~30μのポリエチレンフィル

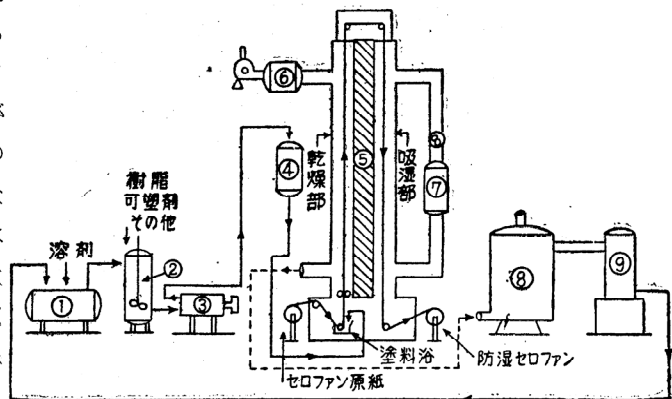
ムより優れた防湿性を与えることができる。

c) 混和剤
基剤と防湿剤は相容性が悪くそのまま配合した場合は塗膜が白化するので、相容性を増し、塗膜に透明性を与えるためにダンマー樹脂又はエステ

ルガムなどを配合する。1927年に発明された防湿セロファン製造法はこの混和剤を用いることによつて透明な防湿セロファンが出来ることを見出したことであり、現在もこの原理に従っている。配合量は一般的にいって混和剤を入れると接着力が減少するので白化を防ぐ最低量を用い、パラフィンの2~4倍量位が使用される。また塗膜に柔軟性を与えると共に熱接着温度を下げる目的でD. B. P., T. C. P.等の如き可塑剤を混合する。

d) 溶剤

溶剤として要求される性質は固形分を全部溶解すると共に乾燥中にパラフィンによる白化を生じさせないように



第4図 防湿セロファン製造工程略図

- ① 溶剤貯蔵タンク
- ② 溶解器
- ③ 炉過器
- ④ 溶液供給タンク
- ⑤ 塗布機
- ⑥ 空気加熱器
- ⑦ 調湿器
- ⑧ 溶剤ガス吸着器
- ⑨ 溶剤凝縮分離器

に、適当な沸点を持つことが必要で、そのために混合溶剤が用いられる。トルオールが主成分となりそれにエステル類、ケトン類、アルコール類が配合される。

(ii) 塗布乾燥工程

(a) 塗布

以上述べたようにして配合溶解された塗料は塗装機の浸漬浴に送られる。抄造機で巻取られたセロファンは巻戻されながら浸漬浴を通り、塗料が両面に塗布されドクターにより塗布量が調節される。塗膜の乾燥後の厚みは片面約 1μ の極めて薄いものである。

(b) 乾燥

かくして塗装されたセロファンは熱風によつて乾燥されるのであるが、セロファンのパラフィンによる白化を防ぐため、乾燥温度はパラフィンの融点以上が必要であるとされ普通 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$ 位が用いられる。乾燥に使用された熱風は溶剤回収工程に送られる、回収方法は活性炭吸着法、凝縮液化法の何れかが用いられる。防湿加工が経済的に成立つか否かは溶剤回収率にかかっているといつても過言でない。

(c) 給湿

乾燥工程において多量の水分がセロファンより除去され非常に脆くなるので、給湿を行い水分を戻さなくてはならないが、これは繊維素の水分含量が外界の関係湿度に従つて増減することと、防湿セロファンは用いたパラフィンの融点近くになると透湿度が急激に増大することを利用して、高温高湿の塔の中を通過させることによつて急速に給湿を行い、適当な柔軟性と強靱性を回復させる。給湿部を出た防湿セロファンは冷却し巻取機によつて巻取られ防湿セロファンロールとして仕上工程に送られる。

4. 防湿基剤

防湿塗装法としては上述した溶液塗装法の他に、熔融塗装法²⁾、水溶性塗膜形成剤を用いる方法³⁾、ワックスの懸濁液を作りこれを塗装する方法⁴⁾、ワックスを水中に分散懸濁してこれをビスコースに混合して防湿セロファンを作る方法⁵⁾、フィルム上で重合反応を起させて塗膜を作る方法⁶⁾、等種々の方法が特許として出されているが、防湿基剤もそれぞれの方法により異つたものが用いられているが、最も広く用いられているのは溶液塗装法であり、ここではこれのみについて述べる。

(1) 硝化綿

熱可塑性樹脂として最も古くから知られたものであり、従つて硝化綿の繊維素に対する接着性のよい点、及び種々の可塑剤に対する相容性の良好な点より広く用い

られている。硝化綿としてはSS型、 $\frac{1}{2}$ 秒綿が用いられるようであり、配合剤、可塑剤を変えることにより種々の特性をもつ防湿セロファンが得られることを特徴とする。デュポンの製品は殆んどが硝化綿型であるといわれ、わが国でも今後防湿セロファン用基剤として多く用いられるものの一つとなるであろう。配合例の一例を挙げると硝化綿50部、ダンマー樹脂8部、ペトレックス樹脂8部、D. B. P. 22部、D. C. H. P. 9部、パラフィン3部である。

(2) 塩化ビニル系樹脂

最近のビニル工業の発展によりビニル樹脂も多く防湿基剤として用いられるようになった。塩化ビニル系樹脂とセロファンとの接着については、A. Mc Laren⁷⁾が広範囲な研究を行つており、また谷氏⁸⁾の綜説がある。Mc Larenは40種以上の合成高分子とセロファンとの接着力に関する研究を行い、化学構造、分子量等と接着力の関係を求めた。その結果によるとビニル樹脂がセロファンと強く接着するためには、繊維素のOH基と結合し得るCOOH、CO、OH基などの極性基を必要とする。而して接着力と極性基の量の間には接着力 $=K(\text{COOH})^n$ なる関係があり $K=3.0\sim 3.8$ 、 $n=0.6$ で表わされるとしている。防湿基剤として塩化ビニル、酢酸ビニルの共重合物が多く用いられるが、この場合は無水マイレン酸、イタコン酸⁹⁾等を共重合することによりセロファンとの接着力を増す方法が採られている。塩化ビニル樹脂は防湿性の点では次に述べる塩化ビニリデン樹脂に劣るが、安価であり溶剤が比較的安価なものを用いるという点から現在広く用いられている。

(3) 塩化ビニリデン樹脂

これは塩化ビニリデン—塩化ビニル共重合物と塩化ビニリデン—アクリロニトリル共重合物の2種に分けられ、何れの場合も(2)と同じように接着力を増すため極性基をもつ成分が少量導入されている。

硝化綿、塩化ビニル樹脂を用いた防湿セロファンにおいては硝化綿、塩化ビニル樹脂は塗膜構成成分であり、それ自身では防湿性はなく必ずパラフィンの如き防湿剤の添加を必要とする。これに反して塩化ビニリデン樹脂を使ったものは、塗膜構成成分であると共にそれ自身相当の防湿度をもつており、特にVinilidene richのものを使用した場合にはそれ自身高度の防湿性を持つている¹⁰⁾ので、パラフィンを使用しない樹脂のみで十分防湿性を附与することが出来る。ただこの場合は溶解性が悪くなるので溶剤の選択が困難となる。塩化ビニリデン樹脂を用いた場合は水蒸気透過率が少ないこと他に、耐薬品性が大きい、耐水性が大きい、光安定性、熱安定性が劣るなどの特徴をもつ。セロファン用塩化ビニリデン樹

脂について M.Kelly¹¹⁾ の綜説がある。

(4) その他

その他にも種々のビニル樹脂を使用する特許があり、又ゴム誘導体例えば環化ゴムなども防湿基剤として用いられる。

5. アンカーコーティング¹²⁾

防湿塗料を塗布する場合、基剤に硝化綿、あるいは極性基を導入したビニル樹脂を用いると、セロファンと樹脂との接着力は或程度期待出来るが用途によっては不十分な場合も多い。故に塗料を塗布する前にセロファンにアンカーコーティングを施す方法が行われる。アンカー処理に関しては多数の考案が特許として出されているが一例をあげると、

40部の“Beetle” M300 (これは疎水性のメラミン・ホルムアルデヒド樹脂の初期縮合物である) に200部のグリセリンを加え、十分攪拌して完全な分散液を作り、それに90%濃度の乳酸30部を加え、更に60部の冷水を加えて分散させる。この樹脂分散液に水及びグリセリンを加えて、グリセリン5部、樹脂0.3部、乳酸0.2部、水94.5部の浴を作る。この浴にゲル状のセロファンを通し、ドライヤーで乾燥し、フィルムの中に樹脂1.2%、グリセリン20%を含むようにする。

かくの如くしてアンカー処理した原紙に防湿塗料を塗布すると、耐水性は非常に良くなり100°Cの熱湯に1時間浸漬しても皮膜がセロファンから剥離せず、冷水中では数ヶ月間浸漬しても剥離しなくなる。またアンカー処理しない防湿セロファンの熱接着力は、関係湿度の高いところでは相当減少するが、アンカー処理したものは経時変化がほとんどない。

合成樹脂技研協会創立

合成樹脂技術研究学会結成につきかねて合成樹脂メーカー、加工業者、販売会社などが準備を進めていたが9月2日大阪堂ビルにて創立総会を開き目的、役員選任を行つた結果それぞれ次のように決定を見、事業を開始するにいたつた。目的は製造技術および加工技術の研究改良、化学装置、金属鋳業、建材、原子力産業等の利用研究、応用分野の拡大をしようとするもので学界の指導をも求めていることになっている。

役員△会長・木村秀吉(木村鉛鉄機械社長) 副会長・伊藤忠商事、積水化学、理事・住友商事、三菱商事、大日金属工業、大日本セルロイド、長浜樹脂、昭和鉛工業 住友ベークライト、大阪チタン△幹事・シモゲン、椿本興業

5. 結 語

普通セロファンは次第に中間製品として考えられるようになり、今後セロファン工業は防湿セロファンを中心として進んで行くものと考えられる。またその用途も今までの単なる装飾的包装材料としてだけでなく、実的な面に活路を見出して行くべきであろう。そして用途に応じた各種の特性をもつ防湿セロファンが製造されることと思われる。

文 献

- 1) U. S. 1,737,187
- 2) U. S. 2,159,151
- 3) U. S. 2,169,366
- 4) U. S. 2,061,374
- 5) U. S. 2,144,383
- 6) U. S. 2,316,274
- 7) A. D. McLaren, Paper Trade J. **125**, 96, 98 (1947)
 ibid, **126**, 95, 139 (1948)
 J. Pobym. Sci, **3**, 652 (1948)
 ibid, **4**, 63, 408 (1949)
 7, 289, 463 (1951)
- 8) 谷久雄 高分子展望第3集 90頁
- 9) U. S. 2,570,478
- 10) P. Morgan, I. E. C. **48**, 2296 (1953)
- 11) M. Kelly Modern Packaging **30**, 151 (1957)
- 12) B. P. 626,895
 B. P. 677,926

ビルマで塩ビ管指導

昨年12月第1回ビルマ貼債物資として塩ビ管360トン輸出したがビルマ政府から施工法の技術的指導を要請されて来たので塩ビ管協会では会員会社の技術者派遣につき人選の結果長浜樹脂、阪口俊一・久保田鉄工、渡辺隣の二氏をこの程派遣した。滞在期間は3ヶ月の予定である。なお塩ビ業界ではこれを機会に東南ア市場開拓の好機会として同方面の市場に積極的輸出策を採ることになった。

塩ビ市場やや伸張

塩化ビニール協会ではこのほど7月度塩ビ樹脂の需給実績をとりまとめたこれによると生産は7,800トンで6月度7,200トンに比べ600トン方増産となり一方出荷も8,490トン(6月度7,819トン)と比較的順調な伸びを示した。とくに輸出が前月の907トンに比べ1,449トンと大幅に増加したことで7月末在庫の減少は引続き700トンに及んでいる。