展 望

水 溶 紙 に つ い て

水 谷 安 男

1. 概 論

紙は生理用紙綿とか洗濯用紙糊など特殊用途の為に製造されたもの以外、一般の印刷用紙、文書用紙、包装用紙などは水中に投入しても直ちに分散或は溶解しない性質をもっていることは、その構造より明らかなことである。

従来紙といえば、植物繊維を主体とし水を用いて互に繊維をからみ合せ乾燥して膠着させたものとされていたが、最近では合成繊維、合成樹脂などを主原料としたナイロンペーパー、テトロンペーパー、スチレンペーパーなどが次々に開発され、広い意味での紙の定義は非常に難しいものになっており、その性質についても従来要求されていなかった特性が必要になってきている。

その1つとして数年前から軍事上、産業上の機密保持の為、文書用紙を焼却、破碎などの機械的手段を用いることなく単に水中に投入するだけで直ちに溶解分散する特殊紙が要望されてきた。しかし現在迄、耐水耐湿紙についてはメラミン加工紙をはじめとして数多くの開発研究がなされているが、逆に水に溶ける紙についての研究や実用化は殆どかえりみられない状態であった。

しかし 1963 年頃より、日本及び西独に於て期を同じくしてその製造法が開発され、特に最近の日本では中間プラント的段階を経て特殊紙としての一分野を占めつつあり、米国を始めとして南米、英国等へも相当量が輸出されている。

2. 水溶紙の製造方法について

水溶紙の製造法は現在2つの観点から出発している。その1つは親水性官能基を導入したセルロース誘導

体、例えばメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体を骨格として紙を形成させ紙匹を構成している水溶性セルロース誘導体自体を水に分散溶解させようとするものであり、他の1つは紙を構成している繊維を機械的フェルト化により結合させるのではなく、水溶性バインダー形成物質で各成分繊維を膠着させ、水中でそのバインダーが溶解することにより膠着していた各々の繊維を分散させようとするものである。

これらの観点から出発した水溶紙の製造法がいくつかの特許として公開されているので、これを簡単に図解すれば次の通りである。

(イ) 速溶紙の連続製造法

(ロ) 速分散紙の製造法

(註) CMC はカルボキシメチルセルロースを表す。

(ハ) 連続的速分散紙の製造法

(註) CMC はカルボキシメチルセルロースを表す。

Dissolving Paper

YASUO MIZUTANI

MISHIMA PAPER MAG. Co., LTD.

三島製紙株式会社 工務部長付専門補佐役

(二) 水溶性の紙及びその製造法

(註) ここで使用される水溶性バインダーはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアルカリ塩、ポリアクリル酸及びそのエステル、水溶性尿素ホルムアルデヒド縮合物、カゼインのアルカリ塩等である。

3. 水溶紙の特性について

前記製造法のうち(二)の方法は、西独で開発されたものであるが、その製品についてはいまだ市販されていないものと思われる。従って現時点に於ては入手出来ないののでここで説明する水溶紙の特性は当三島製紙株式会社で開発したものに限定して述べることにする。

(イ) 外観形状

現在平均メートル坪量 30 g/m² の薄葉紙から 180 g/m² の厚物にいたる迄、広範囲にわたる水溶性紙が開発されているが、その外観形状はいずれも従来の紙と殆ど変らないものである。

即ち従来のタイプ用紙、印刷用紙、包装用紙、カード用紙等と同様の外観形状をそなえた水溶紙を製造し得る迄技術の開発が進んでいる。

(ロ) 物理的特性

水溶性の紙に、夫々その使用目的に合致するような物理的特性を付与することが現在の技術で可能である。

しかしここでは水溶紙の代表的製品であるトイレットペーパー、印刷用紙、カード用紙についてその物理的特性を次表に示す。

種 類		種 類		
項 目		印刷用紙	カード用紙	トイレット用紙
坪 量	g/m ²	60	180	30
厚 さ	mm/1,000	100	190	50
不 透 明 度	%	65	65	65
白 色 度	%	83	—	84
引張強さ	T Y	3.0	12.0	1.0
	kg	1.0	7.0	0.8
伸 び	T Y	3.5	4.0	1.5
	%	4.0	7.0	1.2
引裂強さ	g	25.0	217.0	17.0
	Y	35.0	223.0	25.0
水中溶解速度	sec	10	20	5

(註) 溶解速度は水温 20°C の水中へ紙を懸垂静置させ、溶解分散する迄の時間で示した。

(ハ) 吸湿性

水溶紙は水分の影響を受け易い親水性セルロース誘導体を主原料として構成されているので空気中の湿度変化により紙中の平衡水分の変化率が一般紙に比較してやや大である。温度 20°C の各湿度条件下における平衡時の含水率は次表の通りである。

種 類		水 溶 紙			一般紙
項 目	種 類				
		5	50	95	95
湿 度	%				
含 水 率	%	6.5	10~12	20~25	10~15

(二) 各種溶液中での溶解分散性

現在開発されている水溶性の紙は、親水性セルロース誘導体のなかでも最も一般的で安価なカルボキシメチルセルロースをベースとしたものが殆んどである。

従って原料カルボキシメチルセルロースの置換度(Degree of Substitution, D.S.)によって各種溶液中での溶解分散性が異ってくる。そこで D.S. 0.25 のカルボキシメチルセルロースを 30~100% 含有する水溶紙(No. 1~No. 4) および D.S. 40 を 80% (No. 5), D.S. 0.65 を 50% (No. 6) を含有する水溶紙等について各種水溶液、即ち各種無機酸および有機酸水溶液中での溶解分散可能限界 pH を測定し、またアルカリについては、NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ 水溶液中での溶解分散可能限界濃度を、同様に CH₃OH, C₂H₅OH および 1 価, 2 価, 3 価の陽イオンを含む各種溶液中での溶解分散可能限界濃度に関し測定した結果は次の通りである。

試 料

試料 No.	平均 D.S.	D.S.	CMC %
1	0.075	0.25	30
2	0.10	0.25	40
3	0.20	0.25	80
4	0.25	0.25	100
5	0.32	0.40	80
6	0.325	0.65	50

溶解分散試験方法

500cc 容ビーカーに電磁回転子と試験用溶液 300cc を入れてマグネティックスターラー上におき電磁回転子を回転させ、これに上記試料 (50 mm×50 mm) を投入し、原形を保持しなくなった時点をもって終点とした。

無機酸、有機酸いずれの場合にも、試料の D.S. の増加に従い低 pH 領域まで溶解分散可能なことが明瞭である。

また、無機酸では H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 の順で、有機酸では酢酸、クエン酸、シュウ酸の順で低 pH 領域まで溶解分散可能なことが解る。

表 1 各種酸溶液中における水溶紙の分散可能 pH 限界

試料 No.	1	2	3	4	5	6	限界 pH の平均値
酸							
HCl	2.0	1.8	1.6	1.6	1.2	1.2	1.57
HNO_3	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	0.8	1.47
H_2SO_4	2.4	2.2	2.2	2.0	1.2	1.4	1.9
H_3PO_4	2.4	2.0	2.2	2.2	1.6	1.4	1.97
CH_3COOH	3.2	3.2	2.6	2.4	2.2	2.0	2.60
クエン酸	2.8	2.8	3.0	2.8	1.8	1.4	2.43
$(\text{COOH})_2$	2.0	2.6	2.0	1.8	1.3	1.6	1.78
平均	2.42	2.26	2.17	2.03	1.50	1.4	

表 2 アルカリ溶液中における水溶紙の溶解分散可能限界濃度 (W %)

試料 No.	1	2	3	4	5	6
アルカリ						
NaOH	15~20	20~25	20~25	20~25	20~25	20~25
Na_2CO_3	8	10	8	10	15~20	23~25
NaHCO_3	5	5	8	10	※	※

表 3 アルコール溶液中における水溶紙の溶解分散可能限界濃度 (W %)

試料 No.	1	2	3	4	5	6
アルコール						
CH_3OH	20~25	20~25	25~30	34~36	40~45	45~47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15~20	15~20	20~25	25~30	38~40	40~42

(註) ※印は常温飽和状態にても分散可能を示す。

3 種のアルカリ溶液の中では NaOH 溶液が圧倒的に高濃度まで水溶紙を溶解分散し、その限界濃度は試料の D. S. にはほとんど関係なく 20~25% である。

Na_2CO_3 、 NaHCO_3 は NaOH に比較すると限界濃度は低い、D. S. の高い No. 5、No. 6 ではほぼ NaOH に匹敵する濃度迄分散可能である。分散状態についてはアルカリ濃度が増加するに従って糊状化、透明化という現象を示してくる。

CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ではかなりの差が見られ、 CH_3OH では各試料共かなりの高濃度迄溶解分散することが判る。また D. S. の増加に従って、より高濃度迄溶解分散する様になってくる。

次に 1 価、2 価、3 価の陽イオンを含む各種、塩溶液中における水溶紙の溶解分散限界濃度を、各試料別に平均値を求め表 4 及び図 1 に示す。陽イオンが 1 価、2 価、3 価となるに従い、限界濃度は急激に低下し、試料間の

相違は殆んどなくなる。しかし 1 価の場合に限り、明らかに試料の D. S. と密接な関係があり、図 2 に示す如く、D. S. の増加に従い限界濃度は対数的に増加する傾向がはっきりと認められる。

表 4-1 1 価の陽イオンを含む各種塩溶液中における水溶紙の溶解分散限界濃度 (W %)

試料 No.	1	2	3	4	5	6	平均
塩							
NaCl	0.8	1	2	3	15	25	7.8
NaNO_3	1	1	4	6	※	※	3.0☆
Na_2SO_4	1	2	2	5	10	22	7.0
Na_3PO_4	2	2	3	6	10	※	4.6☆
NaCN	2	3	5	8	15	35	11.3
NaSCN	2	4	7	15	25	35	14.7
Na_2SO_3	0.8	1	1	5	10	20	6.3
CH_3COONa	1	1	3	5	10	35	9.2
クエン酸ソーダ	2	2	3	8	10	33	9.7
KCl	1	1	2	3	15	※	4.4☆
K_2SO_4	0.8	1	2	4	10	※	3.6☆
NH_4Cl	1	1	2	4	15	20	7.2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1	2	2	4	10	※	3.8☆
平均	1.3	1.7	2.9	5.8	12.9	28.1	☆

(註) ※印は常温飽和状態にても溶解分散可能を示す
☆印は※を除き算出した平均値

表 4-2 2 価の陽イオンを含む各種塩溶液中における水溶紙の溶解分散限界濃度 (W %)

試料 No.	1	2	3	4	5	6
塩						
CaCl_2	0.4	0.6	0.8	1	1	2.5
MgCl_2	0.4	0.6	0.8	1	6	10
ZnCl_2	0.4	0.4	0.6	0.8	1	1
ZnSO_4	0.2	0.6	1	1	2	2
CuSO_4	0.2	0.2	0.2	0.4	0.1	0.1
平均	以下	以下	以下	以下	以下	以下
平均	0.32	0.84	0.68	0.85	2.02	3.12

表 4-3 3 価の陽イオンを含む各種塩溶液中における水溶紙の溶解分散限界濃度 (W %)

試料 No.	1	2	3	4	4	6
塩						
AlCl_3	0.1 以下	〃	〃	〃	〃	〃
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.1 以下	〃	〃	〃	〃	〃
FeCl_3	0.1 以下	〃	〃	〃	〃	〃
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0.1 以下	〃	〃	〃	〃	〃

4. 水溶紙の用途について

水溶性の紙は当初機密文書用紙を目的として開発されたものであるが、その構成成分が示すように人体に対す

る有害物を含有していないので、最近では上記目的のほかに国内は勿論、国外でも米、英、カナダ、アルゼンチン等において工業材料としての用途が多く見出されている。これらの主な用途を挙げれば次の通りである。

図 1

図 2

(イ) 水溶性感圧接着シート

現在数多くの感圧性ラベルが市販されているが、いずれもバックングには紙、フィルムなどが使用され、接着剤には合成樹脂、合成ゴムなど主体となっている。従って用途によっては剥がし取る場合に剥れ難く、大きな不便を感ずることがしばしばある。かかる欠点を改良したものが水溶性感圧接着シートである。

これは水溶性の紙をバックングに使用し、これに水溶性感圧接着剤を塗布し、水中で簡単に紙も接着剤も溶解するラベルである。

この新しい水溶性ラベルはプラスチック製品の価額表示ラベル、食器、ガラス器、家具、偽造防止用シール、漆器、玩具等に使用されている。

現在「セブントックマチック」なる名称で市販されている水溶性感圧接着ラベルの物理的特性は次の通りである。

厚さ 0.122 mm. 引張り強さ 22kg/15 mm

伸び 3.7 % 接着力 800 g/25 mm

(20° 65 RH 対スチール板)

溶解度 15 sec (水温 20°C)

(註) 厚さ、接着力、引張り強さ、伸びの測定条件は Fed. Spec. UU-P-31 に準ずる。

(ロ) 水溶性紙状薬用洗剤

完全に水中で溶解する水溶性紙を基材として、これにラウリルサルコシネートナトリウム ($C_{12}H_{25}O_2NNa$)、ラウリン酸ジェタノールアミド ($C_{16}H_{33}O_2N$) を主体としたアミノ酸石鹼とトリクロロカーバイド (T.C.C.) を殺菌剤として含浸させた殺菌消毒を兼ねる携帯用紙状洗剤が「スーパー」なる商品名で市販されている。

(ハ) 包装材料

シート状の水溶性包装材料としては、古くはでん粉質のオブラートがあり、最近では水溶性ポリビニールアルコール (PVA) フィルム等が夫々の特徴を生かして食品、衛生材料、洗剤、薬品等の包装材料として使用されているが、新しい包装材料として水溶性紙と水溶性 PVA フィルムとを圧着した製品が造られている。

この包装材料は、印刷効果のあまりよくなかった従来の水溶性 PVA フィルムの欠点及び熔融シールが不可能であった水溶性の紙の欠点をカバーすると共に、フィルムと紙との接着による相乗的効果が、両者の物理的強度を互に補足するので薬品、染料、洗剤、等の包装に今後利用されていくものと思われる。

(ニ) 熔接後のピンホール試験紙

これは米国に於て開発された水溶紙の用途の 1 つであり、アルミホイルと接着させて熔接後のピンホール試験に使用されている。

(ホ) 農芸用播種用紙

芝、草花の種子を、肥料を含浸させた水溶紙に付着させたものでそのまま土壌にうめこむだけで簡単に播種出来る様にしたものである。

(ヘ) その他の用途

軍用、産業用機密文書用紙、通信用箋、地図、メモ用紙等。

広告宣伝用紙、玩具用紙

医療、衛生材料(病院用シート、紙おむつ、生理用紙) 弱電関係材料

写真1 水に入れて3秒後

写真2 水に入れて5秒後

写真3 水に入れて15秒後

5. 結 論

水溶紙は将来消費文化の発展につれ、使いすの観念が深くなればなる程その価値が高まっていくものと考えられる。

現在価額的には一般紙に比べて高価であるうらみはあるが、量産化によるコストダウンも充分考えられるので将来新分野での用途が次々に開発されていくものと思われる。

最後に 60 g/m^2 の印刷用水溶紙が水に溶けて行く状態を写真によって御覧戴きたい。

〔写真の説明〕 写真①②③ 共むかって右が 60 g/m^2 の水溶紙であり、左が 80 g/m^2 の一般印刷用紙である。①は水に懸垂後3秒、②は5秒、③は15秒後の状態を示す。

この水溶紙の開発に関しては、群馬大学名誉教授工学博士下田功先生並びに群馬大学工学部教授工学博士荻原允隆先生に多大の御指導を戴きました事を深く感謝致します。

文 献

- 1) 水谷；紙パルプの技術，16，No. 2（昭和40年）
- 2) 根岸；紙パルプの技術，18，No. 3（昭和42年）
- 3) ハンスペーエ，日本特許 特公昭 39-152
- 4) ハンスペーエ，日本特許 特公昭 38-25159
- 5) 松原 日本特許 特公昭 40-968
- 6) 水谷，松原，星野；日本特許 特公昭 42-2925
- 7) 水谷，坂本，石橋；日本特許 特公昭 43-1214
- 8) C. W. Musser, A foil-tape leak detection pystem for pressure vehicles (1966)