

包装アーカイブス

バリア材料 EVOH(エバール™)の誕生と発展の物語

1. はじめに

バリア材料のアーカイブ物語を始めるにあたって、「削りかつお節パック」と「賞味期限」と題する二つのエッセイ¹⁾をご紹介します。

1.1 削りかつお節パック

子供の頃、夕食前になるとかつお節を削るのが日課であった。かつお節はこんぶ・しいたけと並んで食物の旨みの素であるが、空気中の酸素に触れると直ぐ旨みをなくしてしまう敏感な食物である。かつお節の表面は空気に触れてまずくなるが、内部までは変化しない。表面が身をもって内部を保護している。削り溜めされたものは殆どが表面になってしまうので美味しくなくなるから、毎回削ることが大切なだった。

昭和40年代の前半、削って使うかつお節は面倒がられて徐々に生産量が減っていた。それに対応するため、削った形での製品化が期待されたが、そうすると空気に触れる面積が非常に大きくて味の劣化が速いから、酸素を遮断する包装材料なしには困難であった。

ちょうどその頃、酸素を通しにくいバリアフィルム「エバール」が発明された。ポリ袋の原料であるポリエチレンの1万分の1くらいしか酸素を通さない。早速それで削ったか

つおを包んでみると味の良さが長持ちすることが分かった。ただ袋の中に空気があると味が変わってしまう。だからと言って脱気包装をすると、中身は粉々になってしまう。それでも旨みは保たれているが、かつお節は鮑屑のような形でないと、例えば湯豆腐にかけたときに、旨そうに見えないということになった。鮑屑の姿を保つためには、中を外と同じ圧力にしてあげばよい。そこで応用されたのがちょうどそのころ技術が確立されたガス充填包装であり、この場合は食品を酸化することのない不活性な窒素を封入することであった。

そうして出来た削りかつおパックは、高速で製袋・充填でき、見た目もきれいなように、ポリプロピレン／エバール／ポリエチレンという多層フィルムになっている。中には窒素が充填されている。

かつお節生産量は再び上昇に転じた。新しい技術が、すたれかかった日本人の食習慣を保たせることに役立ったと言えようか。

1.2 賞味期限

いまマヨネーズを買うと、賞味期限はおよそ1年である。昔は1か月以下であった。マヨネーズは腐らないが保存しておくとき空気中の酸素が容器を通して入り込み、成分中の油などが変質して味が段々まずくなる。おいしく食べられる期間を賞味期限と言うが、それがどうして十倍にも延びたかという、酸素

包装アーカイブス

を通し難い容器が出来たからである。防腐剤や保存料を加えたわけではない。

その容器はどのようにして発明されたのだろう。果物の皮のすばらしさがヒントになった。りんごの皮をむいておくと、たちまち色も味も変わってしまうのに、皮をむかなければみずみずしさを保ち、いつまでも美味しい。食べ物は空気に触れると味が落ちる。空気中の酸素が味を劣化させるものになっている。果物の皮は酸素や水を通しにくい性質があって、新鮮さを保てるすぐれた天然の包装だ。

人間は缶詰や瓶詰を発明して、食べ物を保存しても美味しく食べられるような工夫を昔からしてきた。

プラスチックフィルムが出来た時、ポリ袋で包んでみたが味はすぐ低下した。ポリ袋は水を通さないけれど酸素はすいすいと通すことが分かった。それでは果物の皮のように酸素を通さない材料を考えようということになって、そういう材料が(バリア材料という)岡山県にある研究所からエバールという名前で生まれたのである。

昔はマヨネーズボトルの壁はポリ袋の材料であるポリエチレンというプラスチックだけで出来ていた。今はポリエチレン/エバール/ポリエチレンという多層になっていて、中間のエバールが酸素を通さない働きをして賞味期限が長くなった。美味しさや新鮮さは包装によって随分変わる一例だ。

2. バリア材 EVOH の萌芽と発芽

2.1 萌芽

1958年(昭和33年)の高分子夏季大学で、クラレの松本は、ポリビニルアルコール(以下 PVA)の性質に触れ、「この高分子は、ガスを透過しない性質がありそうに思う、現在は利用されていないが、この特性は将来必ず何らかの産業で応用分野が開けるであろう」という趣旨を述べた事がある²⁾。筆者の知る限りバリア材料の応用について最初に触れたものと思う。

当時クラレは合成繊維ビニロンの原料として PVA を生産しており、また繊維製品の包装用及び偏光フィルムの原紙となるフィルムを製造していた。その頃からクラレではガス透過に関する研究が開始された。

しばらくしてモンサントの Salame が気体透過性の研究を行い、1967年に、高分子の構造と気体透過性とを関連付け、当時の高分子の中ではポリビニルアルコール(PVA)・ポリアクリロニトリル(PAN)・ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の3種のポリマーが優れたガス不透過性(バリア特性)を持つであろうことを示唆した³⁾。(表1)

そしてちょうどその頃、技術問題とは別に、スーパーマーケットの出現など食品の流通機構が変革期に入り、スーパーマーケットでの食品の個包装販売にとっては、高分子バリア材料を利用する必要性が生じてきていた。すなわち製造後に店頭陳列の期間において、味

包装アーカイブス

表1 ガスバリア性利用の萌芽

1958 高分子夏季大学	松本昌一(クラレ)	高分子のガス不透過性という特性が、今後産業界に応用される見通しを予言
1967 ACSPolymerPreprint	M. Salame(モンサント)	高分子の構造と気体透過性の関係を推参する方法を提案(パーマコール)

の低下を防ぐための酸素遮断が重要視されてきた。

2.2 発芽(35日の差)

バリア性の応用分野としての食品包装が注目され始めたのは、松本の予言に沿うかのように1960年代の初めであった。そういう趨勢に着目した各社は研究を行っていたと思われるが、1966年に至ってクラレ社とDuPont社から相次いでEVOHを食品包装に用いるという特許が公になった。その内容は表2のとおりである。

ここで見られるように、クラレ特許はたった35日の差でDuPontより早く公になった。

この時点でDuPontは事業化を中止し、EVOHの工業化は世界で日本がリードすることになり、クラレは1972年に事業化するにいたったのである。DuPontはその後1988年に

再び事業化を企てたが、それも1993年に中止するという経緯をたどった。

2.3 EVOH材料誕生の背景 —果物の皮に学ぶ

トマトやリンゴの皮をむいて放置すると変色し、味も変化する。それは食品が酸素と触れることによって引き起こされることが多い。そして果物の皮はガスの透過性がたいへん小さく、中身を変質させずに保存する。天然の優れたバリア材である。果物の種類によっても皮のバリア機能は特徴があることも分かった。たとえばトマトときゅうりを皮をつけたまま非常に長期間放置しておいた時、キュウリはやや萎びてくるがトマトはみずみずしさを保つ。すなわちキュウリの皮に比べてトマトの皮は水蒸気をも通さないらしい。またバナナの様に皮の構造はすかすかに思えるがやはり酸素を遮断している。

表2 EVOHを食品包装用途に用いる基本特許

	クラレ	DuPont
出願	1966・3・22	1968・5・8
公告	1971・6・22	1971・7・27
番号	特公昭46-21941	USP3595740
題名	耐気体透過性に優れた食品包装用フィルム・シートまたは容器	Hydrolyzed ethylene/vinyl acetate copolymer as oxygen barrier layer

包装アーカイブス

酸素を遮断する事によって、美味しさを保つ方法として、人類は缶詰や瓶詰めを昔から発明していた。こういった機能を、プラスチックでもできないかという期待が、1960年頃から起きてきた。

ポリエチレンやポリプロピレンあるいは家庭で使われるラップフィルムなどは、一見空気を通さないように見える。しかし実際は水素・酸素・炭酸ガス・空気などのガスは殆ど素通りに近く、ヘリウムで膨らませた風船などは一晩でしぼんでしまうのがよい例である。

代表的な汎用樹脂であるポリエチレンは、常態で酸素を1日に10000ml(単位はcc/m²・day・atm/20μm。以下同様)も透過してしまい、食品の味覚の変化を抑制する為の包装材料としては、期待に程遠いものであった。

しかし、今ではかつお節、ハム、マヨネーズ、ケチャップ、など食卓の周りはプラスチックに包まれた食品であふれている。これは缶詰には及ばないまでも酸素を通し難いバリア性高分子 EVOH が開発されたことによる。同時にそれを活用する為の加工技術(共押出や包装技術や新しい包装機械)が発達したおかげであるとともに、先述のように市場の食品流通形態の変化がバリア材料のニーズを引きだしたことが大きい誘因となっている。

EVOH 誕生の頃はまだ環境問題はそう大きく注目されてはいなかった。しかしその後開発にとっての重要なターゲットとなってくるが、この樹脂はそれが追い風とはなっても

PVDC の様に逆風にならなかったというのは幸運であった。そればかりでなく、環境問題を解決する為の技術に適応できる樹脂としてバリア材料の中でも EVOH の特性が活かされたと言える。

3. 各種のバリア性材料の開発

3.1 最初の PVDC・EVOH・PAN

EVOH 樹脂誕生のエピソードを述べたが、その頃世界のバリア材料の趨勢を見てみよう。研究開発は Salame の予測した通り、PVDC・PVA・PAN 系統のポリマーで進められた。

1960年代の後半から72年の初めにかけて、米国のダウケミカル社からPVDC系ポリマーが、日本のクラレ社からPVA並びにPVA系のポリマーEVOH(エチレンとビニルアルコール共重合体)が、それぞれ開発された。

その材料の酸素透過量は、PVDCが15ml以下、EVOHが5ml以下という優れたもので、従来の汎用高分子のガス透過量に比べて著しく小さい。どのくらいの違いかという、ポリエチレン包装では1日で食品の味覚変化がおきるものが、EVOH包装なら1年以上の賞味期限を確保できることに相当するものである。

ちょうどその時期に共押出技術や熱成形技術、ガス充填包装技術が確立され、スーパーマーケットでの販売や個装食品に対応した包装形態の要請にマッチした展開が可能になった。包装の形はフィルム(袋)から、ボトル・

包装アーカイブス

表3 典型的な高分子材料の酸素と水蒸気透過性

材料	酸素	水蒸気
	(ml/m ² ・24H・atm)	(g/m ² ・24H/30μ)
LDPE	10000.	15
HDPE	5000.	5
未延伸 PP	4000.	9
延伸 PP	2500.	5
PS	6000.	112
PVC	240.	40
延伸 PET	40.	15
延伸 PA	30.	134
PAN	15.	80
PVDC	3.	3
EVOH 33mol%	1.	50
延伸 EVOH33mol%	0.2	20
EVOH 44mol%	2.	20
PVA	0.2	1000

紙容器・カップ・チューブなどの3次元成形品の応用と多岐に亘っていった。

PAN は一旦米国で企業化された後 FDA の安全性問題に触れて撤退し、その後嫌疑が取られて再企業化された。

PVDC と EVOH に続いて、いくつかの材料も開発が進められて、1990 年ごろまでに主要な材料が出揃った。色々な材料のおよそのバリア性を表3に示す。

3.2 各種バリア材料の発展・材料

材料と加工技術の確立で初期の市場を形成し、比較的恵まれた出発をしたバリア材料はその後も新製品を生みながら順調に発展した。2000 年ごろまでに実用化された、各種のバリア材料の時期を表4に示した。

バリア材料開発の特徴として、EVOH を初

表4 バリア材料の誕生

年代	材料	年代	材料
1968	PVDC	1988	無機物蒸着
1970	PVA	1988	液晶高分子
1972	EVOH	1990 台	PEN
1980	PAN		ポリケトン
1982	酸素吸収材		フェノキシ樹脂
1984	MX ナイロン	2000	ナノホジット
1985	非晶ナイロン		
1985	バリア PET		

めとして、その後のバリア材であるナイロンフィルム、PVA、MX ナイロン、無機物の蒸着によるバリア化などの技術は世界に先駆けて日本で開発されたものが多い。EVOH の特許競争は前述のとおりであるし、上記の材料の初めての応用特許は日本から出願されている。

包装アーカイブス

主要な材料は市場に出た後も樹脂の特性や使い易さを改善した各種の銘柄が実用化された。PVDC(VC や MA との共重合)、PVA (エチレンとの共重合=EVOH)、PAN(MMA・ブタジエンとの共重合)、などである。ミドルバリアーではあるが、PET やナイロン6なども用途によって大きな分野に広がった。現在ではEVOH10万トン、PVDC5万トンの市場となり、MX ナイロンやPAN、更には古典的なPVAも形を変えてその市場を伸ばしつつある。

ここである事実が注目される。すなわち1990年以降には、実用的な新しいバリアー樹脂は出現していない。この時期は、以前に発明された素材を、加工技術の向上革新によっていかに上手に使うか、の時代であったといえる。

最も見逃せないのが、無機物の蒸着によるバリア化が90年代に話題となり、進展したことである。特に環境問題の高まりと共に、塩素を含むPVDCからの脱皮、脱アルミの志向にのって、技術進歩がすすみ、2000年台に入って実用化が急速に進んでいることである。

PVDC材料による環境問題や脱アルミ思考からの展開として、上記の無機物蒸着の他に共押出技術、新しいコーティング技術の応用による、製品の多様化が進んだが、特に新しい素材の発明は行われていない。

2000年以後の状況としては蒸着・共押出・コート技術の進歩が著しいが、新技術としてナノコンポジットによるバリア技術の実用化

に向けた動きが顕在化しているのと、液晶高分子の活用も視野に入ってきている。

3.3 各種バリア材料の発展・用途

2000年のころ、バリアー材料が最初に市場に出てから40年を経過し、

What is barrier material? から、

How to use barrier material? へ、さらに

Which material is the most suitable? へと進んできた。コンバーティングの方法が資材の多様化を促し、いかなる加工方法に利用できるかが、材料の重要な特性ともなっている。また地球環境への配慮が重要な要素となり、PVDCは塩素を含むが故にこれに代わる材料が求められてきている。

その後、酸素以外の気体に対するバリアー性を活用する分野(炭酸ガス飲料、香気成分の遮断、ガソリントankなど)にも拡大した。現在でも食品包装の分野が最大ではあるが、食品以外の包装、包装以外の用途にも発展を続け、今なお素材によっては、年率10%以上の伸びを示しているのは注目される。

詳細は省略するが、初期の食品包装用途から次第に内容物の多様化が進み非食品包装用途へ、更には包装に限らない応用分野が開けて、最近では先端技術への活用も重要な課題となって期待を持たれている。

この中には私たちが独自に開発した用途もあるが、思いもかけぬ業界からの提案もあり、一つの特性の持つ広い応用性に気付かされた

包装アーカイブス

ことも多々あった。真空断熱板や気球の材料、床暖房用パイプ、など数々の面白い開発がおこなわれた。

これら用途に展開されている例を一覧にしてご参考に供したい⁴⁾。

4. EVOHの技術的位置づけ

1992年に刊行された「化学企業の動向と戦

略」⁵⁾によると、バリアー材料エバールの発明が、戦後日本の化学技術ベスト10として紹介されているのはたいへん興味深い。(表6)

バリアー性という特性が、機能材料の重要な分野を占める代表として認知されているであろう。

バリア材の研究に没頭していた当時、このレポートにはたいへん力を貰った記憶がある。

表5 バリア性を利用した応用分野の拡大と多様化

大分類	中分類	小分類	区分*	機能	実例	使用されるバリア材料	
包装分野	食品包装	酸素	A	内容食品の酸化による変質を防止し、味覚を保持(主要な初期目的)	けずりかつお	EVOH・蒸着	
					マヨネーズボトル	EVOH	
					ケチャップボトル	EVOH	
		二酸化炭素	B	炭酸飲料からの炭酸ガスの抜けるのを防ぎ、シェルフライフ賞味期限を保持	炭酸飲料ボトル	PET	
					炭酸ガスの吸着を強く防止するためには、非吸着性のバリア材を複合する	炭酸飲料特に小型ボトル	PET、EVOH、蒸着
					さらに酸素バリアを必要とする場合は、ハイバリア材の複合	お茶・ワイン・ビール・日本酒	PET、EVOH、蒸着
	フレーバー	AB	内面からの炭酸ガスの吸着ロスを防ぎ、外面からは酸素の侵入を防ぐ	ビール	PET、EVOH、蒸着、MXD6		
				内面からの香味成分の透過吸着ロスを防ぎ、外面からは酸素の進入を防ぐ	ジュース、ワサビなど	EVOH、ナイロン	
				内部のヘリウムガスの逸散を防ぎ、風船や飛行船などの浮力の低下を抑制	バルーン、ガスホルダー	蒸着EVOH	
	非食品包装	アンモニアなど	B	コロストミーバッグなど、排泄物の臭気を外部に出さないうで接着性をよくする	コロストミー・オストミーバッグ	PVDC(医薬品包装)	
					酸素空気	A	酸素の侵入を防ぎ、金属がさびるのを抑制
		酸素	A	酸素の侵入を防ぎ、医薬品の品質劣化を防止	医薬品PTP包装など	AL(医薬品包装)	
有機蒸気					B	内用薬品の昇華揮散を防ぎ、流通過程での目減りを防ぐ	防虫剤1次包装
農薬		B	あるいは機能低下を防止	化粧品、農薬	EVOH、MXD6、ナイロン		
非包装分野	建築・床暖房	酸素	A	パイプ中への酸素の侵入を防止——システムに使用の鉄製部品の腐食防止	床暖房パイプ	EVOH	
	真空断熱版	空気	A	壁面材料を通しての空気の侵入を遮断し、真空度を維持して断熱効果向上	冷蔵庫の壁面	EVOH	
	建築・壁材	可塑剤	B	塩ビ製壁紙から、可塑剤がマイグレーションして生ずる汚染を防止	壁紙	EVOH	
	衣料	有機溶剤	A	有機溶剤・毒性製品などを扱う製造現場で、作業者の皮膚などの損傷を防止	手袋・衣料、複合繊維	EVOH、PVDC	
	医療用具	血液成分	AB	人工透析膜、膜材料	人工腎臓、透析膜	EVOH、PVA	
	環境関係	炭化水素	B	自動車用の燃料が外界に揮散するのを防ぎ、環境への負荷を低減。軽量化	ガソリンタンク	EVOH	
		フロン	B	冷蔵庫などの配管の代替フロンの外界への揮散防止。オゾン層の破壊防止	フロンパイプ	EVOH	

* 区分A 外部からの低分子の侵入を遮断 区分B 内部から低分子の逸散を防止

包装アーカイブス

表6 戦後日本の化学技術ベスト10

部門	技術開発の内容
原料	① ブタジエン抽出蒸留法の開発(GBP 法)
化成品	② 直接酸化法によるアクリル酸・メタクリル酸の製造
ポリマー	③ ポリエチレンおよびポリプロピレン用重合触媒とプロセス開発
	④ 「エバール」(エチレン-ビニルアルコール共重合体)の開発
	⑤ 人工皮革の開発
医・農薬 ファイン	⑥ 合成ピレスロイドの開発
	⑦ 高脂血症治療薬メバチロンの開発
その他	⑧ 食塩電解用含フッ素イオン交換膜の開発
	⑨ 炭素繊維の開発
	⑩ 排煙脱硝プロセスの開発

5 EVOH がバリア材として成功した技術的
観点

5.1 ガス透過機構

ガスの透過は、まずフィルムの高圧側表面にガスが吸着し、フィルムの中を拡散して裏面から脱着するという現象である。したがってバリア性を持つためには、ガスと高分子の親和性が低く、高分子中を拡散しにくいことが必要となる。拡散がしにくいためには、高

分子材料の構造・透過する低分子の特性・環境条件等によって影響される。

ガス透過機構の詳しい点^{6) 7) 8)}は今回省略するが、高分子の側面から簡単に言うと、結晶性が高いこと、自由体積が少ないこと、分子間結合の強いこと、分子の動きにくいこと等があげられる。簡単なその例は表7に記した。

表7 高分子構造因子のガス透過性に及ぼす影響

表-7(1) T_gの影響

ポリマー	T _g	PO ₂
PE	-113	7510
PP	-13	4140
PVAC	28	910
PET	75	96

表-7(2) 凝集エネルギー密度

ポリマー	CED	PO ₂
PE	66	7510.
PS	85	6730.
PVC	94	142.
PAN	180	1.6
PVA	220	0.1

表-7(3) 結晶化度および配向

ポリマー	結晶化度	PO ₂ 湿潤時	PO ₂ 乾燥時
PET	10	196	
	30	96	70
	45	57	39
PS	—	6730	5950

表-7(4) 自由体積

ポリマー	自由体積	PO ₂
PS	0.176	6730.
PMMA	0.138	259.
PAN非晶	0.080	1.6
PAN結晶	0.030	0.06

PO₂: : ml・mil/m²・day・atm

包装アーカイブス

5.2 共重合により結晶性すなわちバリア性を低下させずに加工性を改良できたこと

PVA・PVDC・PAN という 3 大バリア樹脂は、当然のことながらこの条件におおよそなっている。所がこれらの樹脂はすべて熱分解温度と融点が近接しており、熱溶融成形に際してほとんど不可能かあるいはできても非常に熱安定性が悪い。

それでは押出成形や共押出成形というもつとも主要な加工に対応できない。従って融点の低下を期待してどの樹脂も共重合による内部可塑化の方向を探った。

その結果最適な組み合わせとして、PVDC では塩化ビニル等との共重合、PAN ではメチルメタクリレートなどの共重合で実用化した。が、いずれも共重合によって結晶性が崩れてしまい結果的に加工性は改善されたけれどもバリア性は激減した。それに対して、エチレンを共重合した PVA(=EVOH)は共重合によって結晶性を損なわず、かつ共重合割合のすべての領域にわたって結晶性を保ち、バリア性を劣化させなかった。⁹⁾ (図1) すなわち溶解性を付与してもなお優れたバリア性を示すことができた。したがって共重合組成によって種々の応用に適する材料を選択することができる。このことは EVOH の持つハイバリア性、次に述べる熱安定性の良好さと相まって、各種の加工に適応できるという利点となり他バリア材に対して優位な点となった。

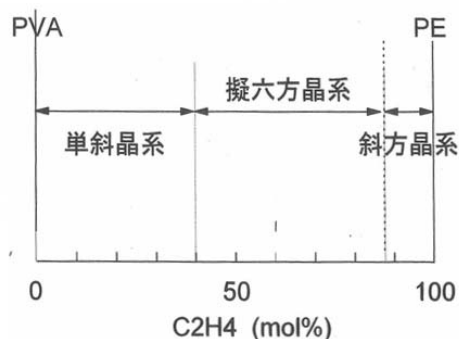


図1 エチレンとビニルアルコール共重合と結晶系

なおクラレ特許への制約から、エチレンの代わりにプロピレンを共重合させた所もあったが、やはりそれは結晶性を維持することができず、結局エチレンに回帰したと言われている。

5.3 PVA の湿度依存性の驚異的な改善

PVA は親水性であるために高湿度下でのバリア性が低下し、100%RH 下では最高の特性を発揮できなかった。

その点についてもエチレンの導入は飛躍的な改善につながった。疎水性でその結晶格子の大きさがビニルアルコールのそれとほぼ同じであるエチレンの導入は透湿性、吸湿性を大幅に減じ高湿度下でのバリア性を飛躍的に改善した。

エチレンを導入すればその割合に応じて疎水化が期待できるがその分バリア性発現成分である OH 基の割合は減少し PVA よりバリア

包装アーカイブス

性の低下することが危惧される。

ところが表8に示すように、ごく低湿度ではOH量の減少分だけ透過量が増えるが、絶対値が小さいので無視できる。高湿度領域でのバリア性改善は極めて著しく、実用湿度領域でのバリア性は最高の品質を有することが実証された。この傾向を図2に示した。

5.4 最良の熱安定性

共重合によって最適化した3つのバリア材の熱安定性を比較すると、図3の様に押し出機内の粘度変化がEVOHは最も少ない。

バリア材以外のポリマーに比べるとやや不安定ではあるが、バリア材の加工においてはこれ以上の安定な材料はないので、共押出材

表8 エチレンを共重合した EVOH の融点と高湿度バリア性

樹脂		融点	P _{O2} (CC/m ² ·day·atm)				透湿度
			湿度 %RH				
EVOHは	エチレンモル%		0%RH	65%RH	95%RH	100%RH	
PVA		230	0.1	1	100	1000以上	190
EVOH	33 mol%	185	0.2	1	2	40	50
	44 mol%	165	0.4	2	5	20	30

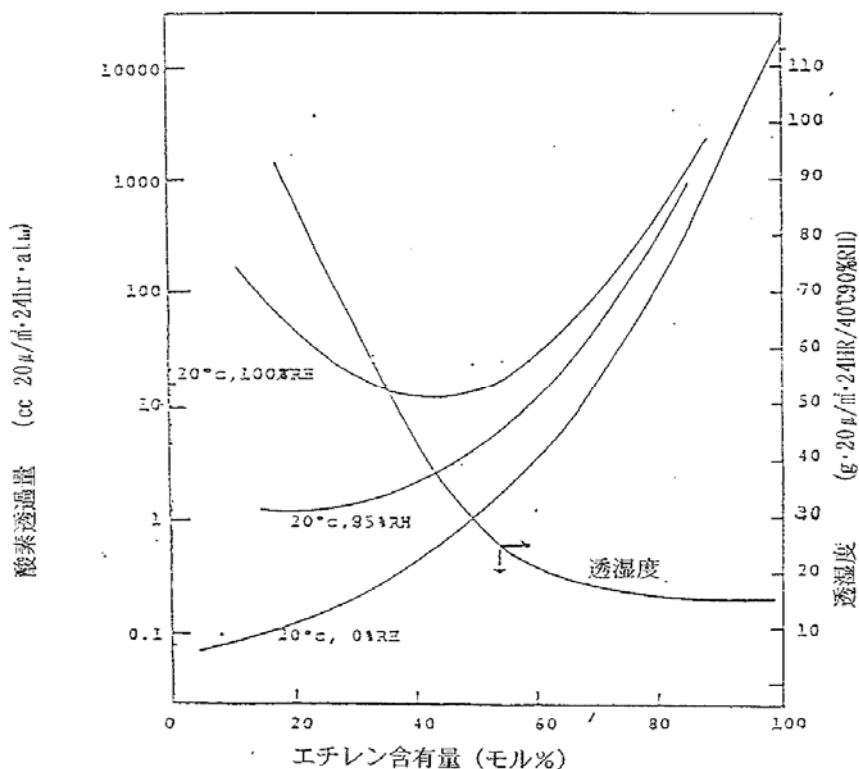


図2 エチレン-ビニルアルコール共重合体の共重合比とバリア性など

包装アーカイブス

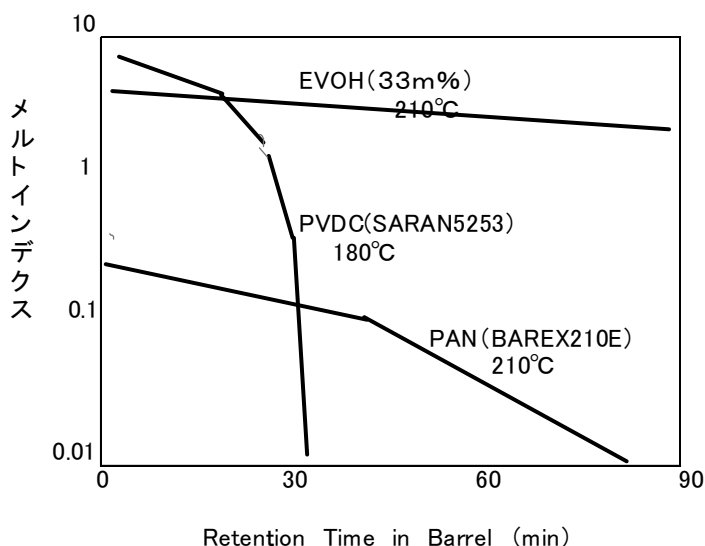


図3 EVOH・PVDC・PANの熱安定性

料としてたいへん使いやすい。

5.5 特許的な優位性

前述したように DuPont との特許公開の時期で優位に立っただけではなく、多くの出願に支えられた独自技術の保護が順調に進んだことも一要素である。開発の初期においてはまだこの分野の認識が広く行き渡っていなかったから、樹脂製造・加工技術・用途開発・樹脂の改質等全分野をカバーできた。

そして先行開発者であったために EVOH 利用者はすべてクラレとの共同開発的な側面をもてたことが、スムーズな製品開発につながったと言える。

5.6 透過量の少ない材料の評価技術を独自に考案して開発に寄与した

発明の初期においては、ガス透過量が小さすぎて既存の測定機では評価ができなかった。そこで自社内で測定器を開発して正確な製品評価を可能にすることができた。

また EVOH の様にバリア性に湿度依存性のあるものでは、湿潤時の透過量の評価が重要であるが、これも当時は不可能であった。この点は大学と共同で酸素電極法を編み出し、最初の湿度依存性を明確にできた。共重合比の異なる素材の湿度の影響を調べることができ、利用環境に合致した製品の設計や用途に最適な組成の製品設計に大いに寄与することができた。

現在ではガス透過量の湿度依存性を測定できる機器も汎用化されているのはご承知のとおりである。

包装アーカイブス

5.7 開発した材料(この場合 EVOH)を有効に使えるようにするための周辺技術と共に歩んだこと。(共押出技術。接着性樹脂の登場。深絞り技術。真空包装・ガス充填包装。他多くの周辺技術の貢献があった)

EVOH の最初の用途の一つはマヨネーズボトルである。多層ボトルの製造技術が実際に初めて活用されたのである。ブロー成形は古くからあったが、それを多層で成形するいわゆる共押出技術はちょうどその頃実用化された。これはどちらが先ということではなく、ともに二つ以上の技術が融合して新しい製品を生む、という典型であろう。

異種樹脂、特に汎用のポリオレフィンと EVOH は共押出しても接着性が無く共押出技術だけでは実用化できない。これも EVOH との共押出を可能にするべく各社の研究によって接着性樹脂が市場化された。これなどは一つの有用な素材が出現した時にそれを利用可能とする技術が確立されるものの一例であろう。EVOH はその先駆者的役割を担うことができた。

5.8 PVA 工業との共存

先に述べたようにクラレは PVA 工業で既に基礎を築いていた。バリア樹脂としては、PVA の誘導体とも言える EVOH が、親である PVA よりも優れた特性を持つにいたったわけである。ところが実は EVOH の企業化に先立って、かつお節業界がバリア包装に着目して

いた。そのニーズに対応する為にクラレは食品包装としてバリア性を発揮できる特殊な PVA フィルムを開発して市場に先行投入を図ったのである。EVOH の完成と共に、まず PVA フィルムからの置き換えによって市場を確保した。新製品にとって最初の市場が確保されるのはたいへん心強いものである。

製造面から言っても PVA 工業との共存の意味は実に大きい。その後 DuPont をはじめとして国内外で 5・6 社が生産を企画したが、いずれも結局撤退して、現在の EVOH 生産メーカーは、最終的には大規模な PVA プラントを持つメーカーのみである。現在ではクラレの食品包装用特許は既に切れており、他社の進出は問題が無くなっている。

5.9 技術以外の環境の貢献

食品流通機構の変化が、バリア包装の必要を促進したことは前に述べた。まさに市場が立ち上がるタイミングで商品化された意味は大きい。研究は遅すぎでは勿論駄目だが、早すぎて失敗に終わったテーマというのものもあるように思われる。もし EVOH の発明が 20 年早かったら、バリア包装の市場はなく EVOH は冬眠せざるを得ないことになったであろう。早すぎなかったことも幸運といえることができるか。

6. 企業化後の発展に貢献した事柄

今まで EVOH の誕生によって、また初期開

包装アーカイブス

発にとって貢献した技術的なことがらを述べた。それと共に、製品化後の発展にとっても EVOH の持つ特性が有利に働いた事柄も枚挙にいとまがない。いくつかを例示してみる。

6.1 環境問題

1990 年代に入ると地球環境問題が浮上した。これは二つの面でバリア材業界に変化をもたらせた。

一つはバリア材料自体の不適切性である。有力バリア材料である、PVDC の塩素問題はその典型であろう。ビニリデンコートフィルムは日本のバリアフィルムとして一番大きな市場を持っていたが、かなりの量が代替されていった。それに対して EVOH は問題ない材料ということでむしろ幸運な材料として位置づけられた。それだけでなく代替品の開発に際して新しい技術創生の起爆剤ともなった。とりわけ共押出適性の優れた材料として選択されることも多かった。

もう一つは、地球環境を汚染することを防ぐための用途が台頭したことである。環境問題解決への機能の発揮といえようか。フロンガスの揮散によるオゾン層の破壊防止、自動車燃料などの揮散防止、などは話題をさらった。

6.2 海外への進出

初期の用途はかつお節に始まり、漬物、みそ、水産練り製品、辛しワサビなど、いわば

日本の伝統食品が多い。日本人の繊細な味覚がそうさせたものであろう。しかしひとたびバリア包装の利点を実感した海外での熱い眼差しは、徐々に海外での需要を増していった。特にアメリカのそれは大きな期待となっていた。

EVOH の企業化後約 10 年、1982 年に開催されたアメリカでの包装講演会 CoEx82 に、初めて EVOH の技術を米国に紹介した。たまたまその任にあたった筆者の講演に対して 39 社からの質問が発せられたのは、いかに彼らの関心が高まっていたかを示すものだろう。

そして 1983 年、NPC 社との合弁で現地生産を企画し、1986 年から米国での生産を開始した。完全に日本技術の輸出であり、当時の経済雑誌は「日本の技術海を渡る」という記事を掲載した。

最初の建設ではアメリカ人らしい考え方から、一気に年産 1 万トン規模のプラントを完成させた。市場は急速度で拡大しつつあったけれども日本のプラントの当時 5000 トンにも満たなかったことを考えると、いかに彼地の需要が大きかったかを物語る。数年にして 10000 トンの販売を達成した。

そしてここでも幸運が待っていた。当時の為替レートが ¥200/\$ 台でどんどん円高となり、日本からの輸出は非常に困難になっていたその頃ちょうどプラントは完成したのである。

日本市場は製造開始後 8 年の 1980 年に

包装アーカイブス

1000 トンを達成したが、米国は 1982 年に、欧州市場は 1987 年にそれぞれ 1000 トンを達成した。1995 年時点で米国は 10000 トン、日本と欧州はそれぞれ 5000 トンの市場に拡大された。

現在では 10 万トンの市場となって、実に多くの分野にバリア材料の利用が進んでいる。2003 年には「世界が買う日本発 No. 1 技術」としてあらためて紹介されている¹⁰⁾。

6.3 初期のバリア包装界をめぐる状況

最後に 1990 年ごろまでのバリア業界の状況を EVOH 中心ではあるが以前整理したものを載せてご参考に供したい。表 9 には EVOH を取り巻く状況と他のバリア材を、表 10 には関連する周囲の技術状況と用途の拡大状況とそれに伴う必要技術、などを簡単に記した。これを補足して充実させることを望みたい。

表9 エバール周辺状況と市場・他のバリア材料

年次	エバール事業	他社の事業化動向	市場	バリア業界
1971以前	1960頃研究開始			1965 PVDC
1972	企業化			
	未延伸フィルム			
	樹脂		日本 130トン	
1973			その他 10トン	Kコートフィルム
1974				
1975				
1976	増設			PVCボトル多層化へ
1977				
1978	一軸延伸フィルム			
1979				
1980		日本合成企業化	日本市場1000トン達成	
				PAN
1981				PET
1982	増設		米国市場1000トン達成	酸素吸収材
1983	エバールカ社設立			PAN一旦撤退
				押出用サラシ
1984		昭和電工事業化		MXナイロン
1985	二軸延伸フィルム	ソルベイ事業化		非晶ナイロン
				バリアPET
1986		昭和電工撤退		
1987	エバールカ生産開始		欧州市場1000トン達成	PAN再登場
1988	この間クラレ エバールカ	DuPont事業化		
1989	増設	AtoChem・日合事業化検討	米国市場急増	液晶樹脂 無機物蒸着
1990				
1991	エバールカ100%クラレへ	ソルベイ撤退		
		AtoChem・日合撤退	市場	
1992	KEG設立		日本 米国 欧州	
1993		DuPont撤退	5000 10000 5000	

包装アーカイブス

表10 エパール発展過程の周辺技術的側面

年次	周辺技術の状況	エパール製品の多様化		確立技術	用途の拡大
		フィルム	樹脂	新製品化・加工技術 利用技術	新用途開発 特性の多面的応用
1971以前	ラミネート・積層 真空包装			樹脂製造 製膜技術	
1972	ガス充填包装			バリア性他特性の把握	
1973	共押出技術 ボトル	EF-F	F101		けずりかつお マヨネーズ
1974				溶液コート	各種伝統食品
1975				共押出	ケチャップ
1976	接着性樹脂 塩ビモノマー問題	EF-E	E105	熱成形性	食用油 非食品
1977	共押出技術一般			多層品の構成設計	化粧品 農薬
1978	シート		G110		
1979	チューブ	EF-H			
1980	フィルム		K T	熱成形性改良 延伸技術	加工畜肉等 内容食品拡大
1981	無菌充填包装		F104	共押出コート	
1982	脱酸素剤		H101	インフレ製膜	
1983				回収リサイクル	
1984	熱成形の進歩		FZ	レトルト利用技術	
1985		EF-XL	L	バリア改良	非食品分野拡大
1986				PETボトル	床暖房 壁紙
1987	共押出コート	EF-HF		建材用	フレーバー分野
1988	共射出技術		GF	柔軟樹脂 BIB	レトルト用途
1989	蒸着	EF-HS	S	ポリマーアロイ	
1990	共延伸技術			保香性 内層用	非包装分野 バルーン
	廃棄物			非包装用途	メディカル
1991	地球環境問題			対応研究開発	生分解性樹脂
1992	省資源	EF-RT		物性の高度化研究	自動車
		EOP	J	熱成形	断熱材
1993			SOFT	レトルト	衣料 医療

7. まとめ

今回はアーカイブということで技術的なデータを余り使わずに物語として記述した。バリア材料の、そしてその中心に成長したEVOHの、萌芽の時代から最盛期に至る期間をこのプロジェクトに参画できたことの幸いを思いつつも、ただの思い出話にならないように気をつけたつもりではある。しかし読者のお叱りを受けるかもしれない。お許しを願

うのみである。

たぐいまれな素材に恵まれた開発作業であったと思うが、と同時に運にも恵まれた。

開発が成功した技術的理由と恵まれた幸運を表11に示してまとめとする。今回は樹脂の特徴からのアーカイブに終わってしまい、用途にかかわる製品のアーカイブが不十分な記述になったことをお詫びしたい。

日本人は味の繊細さを愛でて和食の美を創

包装アーカイブス

表 11 EVOH が成功した理由

技術的要素	幸運と言えること
共重合によって	PVAの基盤があったこと
結晶性を失わない	塩素などを含まない樹脂
熱安定性の確保	環境問題
特許の早期確立	為替レート
周辺技術との融合と整合	開発のタイミング

り出した。同時にそれを包むことにも機能と美を重んじた。竹で酒を酌み、竹の皮で食べ物を包むのはバリア包装の根本であったのだろう。そういう気風が、ほとんどのバリア技術が世界に先駆けて日本が先行していることと繋がっているかもしれないと思う。この分野での技術的優位を今後も続けていきたいものである。

<引用文献>

- 1) 猪狩恭一郎、山陽新聞コラム「一日一題」、2006年12月9日付および16日付

- 2) 松本昌一、1933年高分子夏季大会
- 3) M.Salame, ACS Polymer Reprints, **8**, 137 (1967) その後まとめたものが
M.Salame, FuturePack85, proceeding, 119 (1989)
- 4) 渡邊知行、技術情報協会講演
- 5) 化学企業の動向と戦略、No.8、科学技術特許調査会編 (1992)
- 6) 仲川勤、”包装学基礎講座”[5]、日本包装学会 (2003)
- 7) 猪狩恭一郎、繊維機械学会、**55**、476 (2002)
- 8) 井村編、ガスバリア付与技術、東レリサーチセンター (2003)
- 9) 赤羽・望月、高化、**28**、570 (1971)、
松本・中前、高化、**28**、610 (1971)
- 10) MonthlyTakarajima/Oct.2003

バリア材料研究会 猪狩 恭一郎