

押し出しコーティング成形に於ける

オゾン処理技術について

1. はじめに

押し出しコーティング成形技術は 1945年にDU PONT社(アメリカ)で開発されてから今日まで食品包装材料や工業用材料の生産に幅広く利用されている。

押し出しコーティングに利用される樹脂は、当初の高圧法低密度ポリエチレン(HPLDPE)をはじめとしてエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、アイオノマー(IO)、ポリプロピレン(PP)、高密度ポリエチレン(HDPE)、低圧法低密度ポリエチレン(LLDPE)などに広がっている。

成形技術も、HPLDPEなどで低臭の成形品を得るため非接着面の酸化を防ぐ方法や低温でも接着面だけを積極的に酸化する方法が提案されている。

オゾン処理技術は後者に属す成形技術であり、押し出しコーティングする樹脂膜の酸化不足で生ずる各種基材との接着不足の改善に有効である。

即ち、低臭製品を得るために低温(300℃以下)で成形するHPLDPEや、酸化防止剤を含有する樹脂(HDPE, PP)、押し出し温度が制限される樹脂(EVA, LLDPE, VLDPE)の基材(紙、アンカー処理したフィルム)に対する接着力発現に利用できる。

2. オゾンについて

(1) オゾンの存在

オゾンは成層圏以上の高層大気中に多く含まれ、紫外線の地表到達を防いでおり、エアスプレーや冷媒として使用されるフロン剤がオゾンを分解することが近年話題になっている。

地表付近にもオゾンは存在している。オゾンを分解するばい塵などが極めて少ない海岸沿いや、高山の早朝などで微量(0.05ppm以下)検出されるほか、光化学オキシダントの主成分(約8割)としてしばしば0.1ppmを越える量が検出される。

その他、電気溶接、コロナ放電処理、紫外線ランプ使用作業では多量のオゾンが生成している。

(2) オゾンの性質

- ①オゾンは不安定であり、容器に保存して実用に供する事は困難である。
- ②20℃での半減期は約1.2時間。
- ③400℃では0.1秒で完全に分解して酸素になる。
- ④活性炭に接触すると 常温下で直ちに反応する。
- ⑤弗素に次いで酸化力が強く殺菌、除色、除味、除臭、などの効果がある。
- ⑥微青色ガスで生臭い臭いを有す。
- ⑦アルカリ、油に可溶で水には難溶。

オゾンの基礎物性

基礎物性	単位	物性値
分子式	—	O ₃
分子量	—	48
比重	g / l	2.1 (於0℃)
沸点	℃	-111.9
融点	℃	-193
臨界温度	℃	-5 -12.1
臨界圧力	atm	92.3 54.6
溶解度	ml / 100ml	49.4 (対H ₂ O)

(3) オゾンの用途

①上水処理

1906年南仏ニース市を初めとして300個所以上の都市上水道で、殺菌、有害物質の除去に利用されている。

②廃水処理

シアン、フェノールなどを含む廃水の処理。

③下水処理

BOD、CODの減少に利用されている。

(4) オゾンの毒性

オゾンはきわめて有害で、刺激性のあるガスである。濃度によっては短時間で急性の作用を与えることもあり、長時間で影響を生ずることもある。

従ってオゾンを取り扱うには室内の換気を十分にし、常時環境オゾンを監視するなどの方法でかんきょう(0.1ppm)の保全に努める必要がある。

濃度と急性毒性の関係を次葉の表に示す。

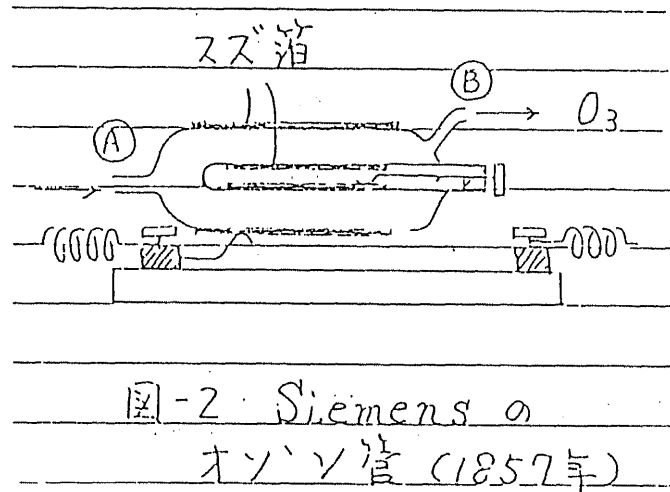
オゾンの衛生危険性

濃度 (ppm)	時間	急性毒性
0.02 - 0.05 0.06	(数秒で)	特有の臭いがわかる。 慢性肺疾患患者の換気能影響なし。
0.1 0.2 0.1 - 0.3	(数分 数十分)	許容濃度 ACGIH時間荷重平均値 慢性気管支炎の有症率が増えない。 鼻、咽喉の刺激がある。喘息患者の発作 回数の上昇あり。
0.23	長時間	の暴露でオゾン発生職場労働者に慢性 気管支炎などの有症率が増す。
0.2 0.6 - 0.8	(3時間以上で) (2時間で)	夜間視力減退。 胸痛、咳、呼吸困難、気道抵抗の増加、 肺ガス交換能の低下。
1 - 2 10	(1 - 2時間で) (数十分で)	疲労感、頭重など。神経障害。 呼吸困難、肺水腫、昏睡状態になる事も ある。
15 - 20	(約2時間で)	肺水腫で死亡が起こることもある。
1000	(数分で)	死亡が起こることがあるのは1000 ppmを越えたレベルである。

文献；労働衛生 第18巻、第9号、45-48頁「オゾンの毒性と安全管理」主要化学品1000種
毒性データ特別調査レポート267頁

3. オゾン発生機について

オゾン発生機の基本は1857年にS I E M E N Sが考案したオゾン管にある。二重ガラス管の外管の外側、内管の内側にスズを蒸着して電極とし、これに5_25kVの交流電圧をかけ、無声放電させる。全体を冷却し、(A)から乾燥した酸素を送り込むと(B)から数%のオゾンが得られる。



市販されているオゾン発生機の構造や、付属設備については別紙 ”オゾンによるプラスチックの表面処理；新ラミネート加工便覧、p. 821”を参照下さい。

4. オゾンの利用法

押しだしコーティングに於て、オゾンを利用することは、かなり以前から行なわれており、ポリエチレンラミネート製品を低臭に仕上げる一つ的手段として用いられていた。

押しだしコーティングに於ける接着力は、基材に対する ”濡れ” と ”ポリエチレン表面の酸化度” に関係していることは良く知られていることである。

”押し出しコーティング用低密度ポリエチレン；新ラミネート加工便覧、p. 159”を参照ください。

この事からも解るように、押しだしコーティングに於けるオゾンの利用法は、

樹脂の酸化が足りない時にこれを補ってやることに尽きるといえる。

即ち、オゾンは、以下のような場合に有効に利用することができる。

① 臭気の少ないラミネート製品を作りたい場合。

ポリエチレンを300℃以下で押し出す場合、樹脂膜の酸化が不足して接着力が出ない事を補う。

② 酸化防止剤を含有する材料をラミネートする場合。

HDPE, LLDPE, PP 等をアンカー処理した基材に接着させたい場合には、オゾンが有効に働く。

また、紙に対するこれらの樹脂の接着を上げたいときにも利用できる。

③ 押し出し温度が制限される場合。

EVA (240℃以下), LLDPE (300℃以下) 等押し出し温度に制限があり、樹脂表面の十分な酸化が得られないとき、オゾンによって基材と接着する樹脂面を強制的に酸化させ、良好な接着を得ることが出来る。

④ 高速成形する場合。

短いエアギャップのまま200m/min. 以上の高速成形をする場合、不足する酸化を補うことが出来る。

従って、酸化不足以外の理由による接着不良を改善するためにはオゾンを利用する事は出来ない。