包装用フィルムの積層, 接着, コーティングの問題点

堤 陽 太 郎*

1. はじめに

スーパーマーケットの発達は食品包装の進歩といっても過言でないほどあらゆる食品が急速に包装化されつつある。食品包装材料の供給が他と比して一分野を画しているのは種々の食品の適性に応じた材料を選び特定の印刷を施して短期間に安価に大量生産を行なう必要があるからである。内容食品のバラエティに対処するためにコーティングおよび積層(ラミネート)した複合素材を多品種(時には一万種にも及ぶ)を準備しておかねばならぬ。

印刷性の良いセロハンに保護性の良いポリエチレン(PE)を積層したセロポリが実用化されて以来十数年間にインスタント食品用として目ざましい発展を示した。セロハン/PE(斜線は積層の略)は互に不足した性能を補った代表的透明包装として賞用されているが、包装には decoration と protection の二目的があり、どちらかといえばこれは decoration 的要素が強く、カン・ビンヅメの有する保護性能はなくその範囲は乾燥物(dry pack)の域を出ない。

一方塩化ビニリデン(PVDC)チューブによる魚肉、ハム、ソーセージの包装の成功が諸外国に例を見ない湿性殺菌包装のフィルムによる可能性を示し、この刺激により他のフィルムまたは積層物が密封性、耐熱性、強度、輸送性、保存性、衛生性を要求される水物(wet pack)と称する包装にカン・ビンヅメを一目標として開発されるようになった。みそ、漬物、煮豆から酒、おでん、中華料理にまで及んでいる。

包装の基本素材はセロハン、紙、アルミハクの三種でポリエステル、塩ビなどの透明フィルムをセロハンの部類と見なして、この三者間を接着剤とかPEで積層することにより多品種の包装材料ができることになる。

2. 積層加工法

2枚の薄いフィルムを積層して包装機能を高める加工

* Yôtarô TSUTSUMI 東洋製罐東洋鋼板総合研究所副研究員

A View on Lamination and Coating of Flexible Packages

積層食品包装

法は大別して次の4種になる。

- Extrusion coating (Poly lamination)
- Dry lamination (Solvent type lamination)
- Wet lamination (Glue lamination)
- Wax lamination (Hot melt lamination)

方法 a. はEコートともいって第1図のように加熱混練されたPEをTダイと称する細いスリットから押出し、手前から送られたフィルムと圧着し冷却後巻取る方法である。簡便で厚みの調節も楽なためPEの積層に最も広く用いられており専用品種のPEの年間消費量は4万tに及んでいる。フィルムはセロハンが圧倒的に多い。

b. の典型的な例を第2図に示す。1枚のフィルムに溶剤可溶の接着剤を塗布後乾燥器に通じ他のフィルムと圧着する形式で接着剤は塩酢ビ、アクリル、アミド、ゴム系が使われる。積層せずに巻取の場合をコーティングという。

c. は水溶性糊料(デンプン、カゼイン、酢ビエマルジョンなど)をアルミハクに塗布し直ちに紙と圧着し乾燥する方法で水分蒸発の必要から一方のフィルムは紙のごとき気孔性材料でないといけな。たばこ、菓子類に使われる。

d. は b. の方法と原理的には同じであり、ただ接着剤の代わりに加熱浴で溶かしたワックスを塗布する点異なる。耐水性、防湿性を付与することができる。以前

第1図 PE のエクストルージョンコーター

第2図 ドライラミネーター

はパラフィンワックスとマイクロワックスのブレンドが中心であったが最近 エチレン-酢ビ共重合物が使われている。

3. Extrusion coating による積層

基材に PE を 300°C 前後で接着する方法で用途に応じた樹脂が使われる。第3図に世界の E コート品種の密度 (d) とメルトインデックス (MI) をあげた。紙の場合は接着しやすいので一般により速く、より薄い方向 (d 小, MI 大) にあるがセロハンの場合は繊維のからみ合いによる接着力は望めないので高温かつプライマーと称するテトラアルキルチタネート重合物をあらかじめ表面に塗布しておく。MI 4~7 程度で高温安定性の良い品種を使うのが普通である。高温にて押出すと第4図でわかるように表面にかなりの $>CO$ 基が発生している。プライマーがセロハン表面で加水分解して 0.1μ の酸化皮膜をつくり表面活性を高めていることと相まって接着すると考えられる。

水物包装には耐熱水性、耐油性と耐衝撃性の相反する性質 (第3図) が要求され PE のみでは解決できない。

第3図 ラミネート用ポリエチレンの品種特性

第4図 ポリエチレン押出しフィルム表面の ATR 法による IR スペクトル

したがってプライマーも Ti 系以外にポリエチレンイミン、イソシアナート系へ、セロハン基材も尿素メラミン含浸処理からセルロースのグラフトなどによる改質が試みられている。表面を塩ビ、硝化綿で防湿加工する工程で硬化性物質をブレンドしたり^{11,12}耐水性の良い PVDC に変えて PE の弱点を防湿膜の側からも防いでいるのが現状である。

4. 通気性の低下

プラスチックの有する酸素透過度 (O_2TR) は一般にかなり大きく肉、果実、発酵食品など保存中変色、変質を起こす。食品の保存は 1~2 日か数カ月以上かの両極端で (販売機構にもよる) O_2TR も PE のごとく大きい PVDC のごとく低い whichever で中間は意味が少ない。かなり満足に使われる PVDC フィルムに変色性内容品を入れて 1 カ月程度であり、ケチャップ、塩辛などはさらに低い O_2TR が必要である。その限度は明らかでないがガラス程度までの必要はなく、食品自身の変色、変質速度と見合う点までで良いであろう。 O_2TR を 10 以下と見て第1表を見ると湿度依存性のあるセルロース系を除くとコーティング用 PVDC が有望である。フィルム用と違い無可塑で PVDC 含量が 90% 以上のものである限り経済的厚み (1~3 μ) で低い O_2TR が得られる。共重合相手は AN またはアクリル酸エステルでも良く PVDC 含量に依存しているようである。含量 95% 以上ではさらに低い値が期待できそうで興味がある。今 PE に γ 線共存照射すると純 PVDC がかなりグラフトする¹³が、必ずしも表面にコートされず第2表の AN グラフトの例¹⁴でわかるごとく内部に拡散してしまいせいぜい充テン効果が見られる程度であるので現在のところ 100% PVDC の O_2TR の予想がたたない。グロー放電により高真空中でモノマーを金属表面上に重合

第1表 積層フィルムの酸素透過度 (O₂TR)

フ ィ ル ム	厚 み μ/μ	酸素透過度(cc/m ² · 24 hr. 1 atm diff., 27°C)
PE (高一低密度)	50	1000—3500
普通セロハン/PE ^{*1}	22/50	50—100
PVDC コートセロハン/PE	25/50	0—20
PP/セロハン/PE	12/22/40	100
ポリエステル/PE		118
PVDC フィルム	36	24
ポリエステル/PVDC	12/3	46 (PVDC, 80%)
	12/3	20 (PVDC, 90%)
	12/10	1 (PVDC, 90%)
セロハン/ビニロン/PE	20/20	> 8
ソーダガラス ^{*2}	100	10 ⁻³ (700°C)
バイレックスヘリウム	100	10 ³ (25°C)
鉄—水素	10	10 ⁹ (700°C)

*1 セルロース系の O₂TR は高湿度下では大きい

*2 ガラス・鉄の透過については文献 3) 参照

第2表 ポリエチレンフィルム γ 線照射下 グラフトによる酸素透過係数 P の変化³⁾
P×10⁹cc—STP·cm²·sec. cmHg; 30°C

グラフト(%)	アクリロニトリル	ビニルピリジン
0	6.94	6.94
1.4	5.73	—
20.8	3.23	—
31.3	2.24	—
34	—	2.33
60	—	0.57

付着する試みがある⁶⁾ がプラスチックに試みると新しい可能性が生れるかもしれない。

5. 透湿性の低下

PE, PP は透湿性の点ではかなり低く乾燥食品に広く使われている。ワックス および ワックス-ゴム系のコーティングも防湿には有効で最近ではワックスにエチレン-酢ビ共重合物をブレンドしたものが低い透湿度を有するといわれている。包装用アルミハクは一般に 7~15 μ と薄いためほとんど積層して使われるがそれでも第3表のごとくかなり透湿する。一方 PVDC は透湿性も低く乾燥食品にも有利である。粉末スープなど低透湿度と耐油性を要する向きにはエマルジョン PVDC をアルミ/紙の上に塗布する。第5図のエアナイフコーターで空気をスリットから塗布面に吹付けて均一に厚く (10 μ) 塗れる。水溶性であり高速であるので低コストであり 2 度塗りしたものはピンホールもなく透湿度は非常に小さい。

プラスチックでは透湿度 3 程度が最も低く、完全防湿は期しにくいアルミハクでも多層にしない限り 0 にな

第3表 積層フィルムの透湿度 (WVTR)

フ ィ ル ム	厚 み μ/μ	透湿度 (g/m ² ·24 hr) 40°C; 90 % R. H.
PE (高-低密度)	50	3—50
普通セロハン/PE	22/50	10—15
PVDC コートセロハン/PE	25/50	6—7
ポリエステル/PE (高-低密度)	12/50	3—9
セロ/ワックス/セロ (各 PVDC コート)	24/10/24	6
アルミハク/紙	7/50	1.2

第4表 新しい難透過性フィルムの比較⁸⁾

フ ィ ル ム	H ₂ O	O ₂	N ₂	CO ₂
	g-mil/ m ² ·24 hr	cc(STP)-mil/m ² · 24hr·atm		
ACLAR 33C	0.39(38°C 90%)	109 (24°C)	—	250 (24°C)
サ ラ ン	3.1 (38°C)	13~16 (23°C)	1.9~2.5 (23°C)	47~71 (23°C)
ポリエチレン 低 密 度	217 (25°C)	14,300 (30°C)	5,000 (30°C)	65,000 (30°C)
中 密 度	51~62 (25°C)	5,400 (30°C)	1,700 (30°C)	19,000 (30°C)
高 密 度	28~34 (25°C)	2,800 (30°C)	850 (30°C)	11,000 (30°C)
CAPRAN 77C (ナイロン 6)	300~310 (38°C, 90%)	40 (24°C)	14.0 (24°C)	150 (24°C)
ポリフッ化ビニル	43 (23°C)	50 (23°C)	3.9 (23°C)	170 (23°C)
ポリフッ化ビニリデン	—	59	14.0	23
ポリエステル	68~155 (39°C)	110~120 (24°C)	16 (24°C)	390 (24°C)
M-マイラー (サランコート ポリエステル)	—	4.7~ 15.5	—	—

1. エアナイフ, 2. カウンターロール (スチール),
3. コーティングロール第5図 エアナイフコーティング⁷⁾

らず取扱でかなり変化するのでむしろプラスチックの方が安定しているという。アメリカ ACC 社で開発した Aclar は第4表のごとく 0.4 で最も低く plastic foil と呼ばれている。フッ素化合物で高価であるが Aclar/nylon/PE の積層が宇宙食包装に使われているようである。

6. ヒートシールによる接着

プラスチック積層物が食品包装に比較的容易に受け入れられたのはヒートシール性にあるともいえる。これは第6図に示すように上下から加熱板で加圧熔融させるもので PE は最も適応性のあるフィルムである。原理は単純であるが熔融、拡散、融着、固化の過程が0.5秒以内に完結しかつ接着強さが材料強度に近い所までない限りシール部で破損する。フィルムそれ自体が接着剤であり、包装能力と接着能力とを同時に兼ねなければならない。図にてAをセロハン、Bを PE とすると A-B 間はすでに積層によって接着しているので B-B 間のみを考えれば良いが実際は複雑である。B-B 間の接着に必要な条件は A-B 間で不必要な変化を与える。すなわち A-B 間は接着層の再熔融による未固化、熱劣化、シー

第6図 積層フィルムのヒートシールによる接着

第7図 12μ ポリエステル/PE-ラミネートの熱劣化 (圧力 2 kg/cm², 時間 1 秒)

ル板への粘着による再接着力の低下などではなく離現象が起こる。さらにA自身の収縮、脱水、アニーリングによる結晶化（延伸フィルムなど）とA上のオーバーコート、インクの変化がある。シール時に起こるAの変化は高温加圧下のため通常考えられるより激しい。第7図にポリエステル/PE のシールによる材料変化をあげたが1秒で劣化する。180°C ではもとの材料強度と同じ程度であるが 220°C では 14%になる。これを単に熱風で劣化させると 180°C では 1000 時間以上を要する。

7. 熱硬化性接着剤の応用

包装機能向上のため異質材料の接着が重要となる。さらにヒートシール条件で変化しない 200°C 以上の耐熱性材料が必要となる。紙、アルミハクのごとく印刷が表面にある場合シールはく離を起こさないオーバーコート材料の開発は必至であろう。耐熱材料は耐薬品性（油・酢・化粧品）の良い場合が多く有利である。しかし通常の加工機の乾燥機長さを 10m, 速度を 50~100m/分とすると 10 秒前後の条件しか与えられないことになる。温度の方はプラスチックはもとより紙・アルミ素材でも 120°C が限度であろう。このような制限下では乾燥中に硬化してしまうか、巻取ったあとと放置するかしかない。今までの熱硬化型の硬化条件をまとめると第5表のごとなるがフィルムに適用させるには今少し工夫がいるようである。

最近紙のオーバーコート材として酸触媒による二液性アミノアルキッド系の耐熱コート材が開発された。普通 135°C, 15 秒の条件のものが高温空気流 (260°C) 下で 1~2 秒で硬化が完了するという。後者の例として Desmodur/Desmophen 系の利用で巻取後放置で完結させる考え方も出始めている。フェノール-エポキシ系も良い触媒があれば金属塗装技術が容易にとり入れられるようになるであろう。

8. 耐熱性の総合的向上

ポリエステル/PE で袋のままお湯に入れて温めてから食べる boilable pouch や 120°C の高温完全殺菌がで

第5表 各種硬化性塗膜生成条件比較

系	エポキシ	フェノール	アミノアルキッド	尿素-メラミン	有機チタン	イソシアナート
主用途	金属接着	カン用塗料	金属・紙用塗料	セロハンアンカー、化粧紙	セロハンプライマー	プラスチック・金属接着剤
触媒	アミン・ポリアミド	一般に無触媒	酸	酸	水	水・アルコール・アミン
条件	常温, 4 日 100°C, 30 分	200°C, 10 分 150°C, 10 分 (有機チタン)	120°C, 30 分 (無触媒) 120°C, 2 分	80°C, 5 分 (セロハン) 100°C, 5 分 (化粧紙)	瞬間	常温, 3 日 100°C, 2 時間

きる retort pouch の開発が進められこれらが新しい調理殺菌食品に利用され始めている。さらに袋のカンヅメ化への試みとしてアルミハクを使ったポリエステル/アルミ/PE の foil can⁹⁾ はフィルム・インク・接着剤の高温高圧下 (120°C, 2 kg/cm²) の強度の向上への総合開発に待つところが大きい。

最近食品の風味を損わずに殺菌する方法として高温短時間殺菌 (140°C, 1 分以内) とか無菌充テン (>200°C 瞬間) といった食品加工法が進んでいるが包装の耐熱性への要求もさらに高度のものになるであろう。アメリカでは宇宙開発の産物として出た素材を使って天火で焼ける bakable な包装の可能性も論じ始められている。

9. お わ り に

インスタント食品に代表されるプラスチック食品包装は通気性、透湿性、耐熱性および強度に本質の問題があ

るようであるがより良い素材・接着剤・オーバーコート材の開発により単なる decoration から脱皮しかなりカン・ビンヅメの領域に接近して来た。中味が見える、軽い、使いやすい、などの点から見るとむしろプラスチックの方が便利であり今後の新しい食品加工技術の進歩と相まって進歩のテンポが速められることと信じている。

文 献

- 1) 特公昭 35-17590
- 2) 特公昭 37-3464
- 3) F. J. Norton: *J. Appl. Phys.*, 28, [1], 34 (1957)
- 4) S.H. Pinner, V. Wycherley: *Plastics*, 503 (1957)
- 5) A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc: *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, [11], 159 (1960)
- 6) J. E. Sandford: *The Iron Age*, 75 (July 16, 1964)
- 7) 堤陽太郎: 工業材料, 14, [10], 19 (1966)
- 8) 堤陽太郎: *Plastics Age*, 11, [10], 43 (1965)
- 9) 堤陽太郎: 日本食品工業学会誌, 11, [6], 249 (1964)

接 着

—理論と応用—

改訂増補版完成

改訂増補にあたっては、座右の書としても役立つよう規格編に重点をおくとともに、利用者へ便利のため総索引をも新たに追加、資料編も新しい製品の紹介をいたしました。

体裁 A5 判 890 ページ

上製函入美装本

定価 2800 円 発売所 丸善株式会社

▶お問合せは 高分子学会 会員課 バックナンバー係
電話 東京 (03) (543) 3771 (代表)

〔内 容〕

I 理論篇

総 論	東工大・日大	金丸 競
分子間力と接着	小林理研	押田 勇雄
帯電と接着	富士フィルム	竹中 治夫
ぬれと接着	東京都立大理	佐々木恒孝
単分子膜法による接着試験	お茶の水女大	立花 太郎
界面化学と接着	東大	山口文之助
金属表面と接着	日本電気	服部 浩彦
分子構造と接着	京大化研	辻 和一郎
接着と化学構造 (合成の立場から)	京大工	岡村 誠三
化学結合による接着	東大工	岩倉 義男
接着の動力学	京工大	古川 淳二
接着のレオロジー	東京都立大理	岡 小天
接着の力学	阪工理	小島陽之助
試験法	前東工大	故 井上 幸彦

II 応用篇

総 論	慶大工	荒井 漢吉
木材の接着 (I)	林業試	堀池 清
〃 (II)	農工大	堀岡 邦典
ガラスの接着	大日本ガラス	関野 政一
金属の接着	日立	福村 勉郎

プラスチックの接着	セメダイン	芝崎 一郎
ゴムと繊維の接着	藤倉ゴム	占部 誠亮
ゴムと金属の接着	明治ゴム	進藤吉三郎
プラスチックと金属の接着	東芝	間中 和夫
ポリエステルによる接着	理研合成樹脂	秋田 務
エポキシ樹脂による接着	小西儀助商店	沖津 俊直
合成樹脂エマルジョンによる接着	高分子化学工業	桑原富士雄
アイソトープの接着への応用	竹原化成	新保 正樹
粘着テープ (I)	積水化学	上野 透
〃 (II)	ニチバン	前田邦夫, 遠山三夫
各種工業分野における接着の応用	日大工	長井 潤

III 規格篇

第 1 章	接着強度の試験法
第 2 章	接着剤の試験法
第 3 章	木材の接着に関する規格
第 4 章	ゴムの接着に関する規格
第 5 章	粘着テープに関する規格

IV 資料篇

接着関係諸会社製品紹介

索 引