ガスバリアー性包材†

田 中 偉 業

(クラレ・ポパールエバール事業本部)

1. はじめに

プラスチック容器が金属罐やガラス瓶に代わって食品用として使用されるには食品の品質保護のため酸素ガスバリアー性を有することが必須である。そのプラスチック容器は多様化する保存食品の増加に加えて流通の円滑化、商品の美観性等により量的に増大する傾向にある。一方、最近の地球環境問題の高まり、バブル経済の崩壊によりプラスチック包材は軽量化を含めて質的見直しを迫られている。

筆者は永年、ガスバリアー性高分子の代表であるエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) を含む新しいバリアー材料の研究開発を行ってきた。ここでは著者らの最近の開発を中心に周辺の技術を含めて紹介する。また、以前から包装容器のシミュレーションによる設計がなされ、バリアー材の選択に役立っている。一部、これを紹介することによって、バリアー材の意味と今後のあり方について述べてみたい。

2. ガスバリアー性レジンおよびフィルムの進展

ガスバリアー性レジンに関するポリマー構造とバリアー性に関する理論的考察は 1989 年の ACS のシンポジウムで取り上げられ、そのときの内容が成本⁽¹⁾になっているので、これを参考にしたい。ここでは、過去に実用化されたガスバリアー材または開発されて注目されている材料について述べる。

まず実用化され、広く使用されているレジン、フィルムを簡単に述べる。高分子の分子相互間の作用が大きく、高分子がリジッドで動きがとれないものは一般にガスを透過し難い。したがって、極性基の多い高分子や立体的に動きづらい構造の高分子はガスバリアー性材料となる。表 1 に主な高分子の酸素透過量 P_{O_2} ($cc \cdot 20 \mu m /$

$m^2 \cdot 24 h \cdot atm$) を示すが、このなかでポリビニルアルコール (PVA), EVOH, ポリ塩化ビニリデン (PVDC) 系, ポリアクリロニトリル (PAN) 系は 10 以下であり、代表的なバリアー性高分子である。PVDC, PAN の単独重合体は本来 1.0 以下であるが、成形時の熱安定性の悪さ、脆弱な皮膜の性状により実用性に乏しく共重合体が製品化されている⁽²⁾。PVA に関しては延伸フィルムのみがバリアーフィルムとして実用化されている。EVOH に関しては後述する。その他にメタキシリレンジアミンとアジピン酸の結晶性ポリアミド、イソフタル酸-テレフタル酸-1,6-ヘキサレンジアミンの非晶性ポリアミドが実用化されている。 P_{O_2} は 20°C 65% RH で 5~25 の値であり、ナイロン 6 に比べて向上している⁽³⁾。ポリエステルではナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールの縮合体である PEN が P_{O_2} 20~40 であり PET の約 1/3 である。一般に 9~20 μm の層厚として使用するには P_{O_2} が 5 以下、望ましくは 2 以下であり、上記のものは高バリアーの域には達していない。

ガスバリアー性高分子の開発には大きく 2 つの流れがある。1 つは、エンジニアリングプラスチック、耐熱性高分子、液晶高分子等のリジッドな高分子研究の範疇として進められている流れである。たとえばビスフェノールグリシジルエーテルを原料とする硬いエポキシレジンが高バリアーの透明な材料となる⁽⁴⁾。クラレで開発している液晶高分子ベクトラフィルムの P_{O_2} は 0.7 である。しかし、これらの材料は一般に脆く成形温度も高いため、バリアー材として使用するときには一工夫が必要である。もう 1 つの流れはポリエステル、ポリアミドの範疇としての開発である。ポリエステルでは PEN のほか、イソフタル酸共重合非晶性ポリエステルの Tg 上昇、エチレングリコール成分の一部を芳香族ジオールに変えた共重合 PET の研究、ポリアミドでは先に述べた芳香族ポリアミドのほか、4-ナイロン等の研究がその例である。これらは、EVOH, PVDC にバリアー性は劣るが機械的

† Gas Barrier Materials for Packaging.
Yoshinari TANAKA (Eval R & D Department of
Poal & Eval Division, Kuraray Co., Ltd., Osaka
710)

表 1 高分子材料の酸素透過量の目安

材 料	透過量 (P_{O_2})*
低密度ポリエチレン	10,000
高密度ポリエチレン	5,000
ポリプロピレン	4,000
2軸延伸ポリプロピレン	2,900
硬質ポリ塩化ビニル	240
2軸延伸 PET	80
2軸延伸ポリエチレンナフタレート	80
2軸延伸ナイロン6	50
ポリアクリロニトリル系	6~15
ポリ塩化ビニリデン系	1~4
エチレンビニルアルコール	0.3
ポリビニルアルコール	0.2

* 単位: $\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$ (圧力差 1 気圧で 1m^2 当り 24 時間に $20 \mu\text{m}$ 厚のフィルムを透過する cc 数)。

物性に優れた面があり、単層硬質容器としての可能性がある。

新しいバリアーフィルムは後加工技術の革新によって生れつつある。その1つはシリカ、アルミナの透明蒸着フィルムで近年になって SiO_x が均一にコートされた P_{O_2} が $0.5 \sim 2.0$ ($\text{cc} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{h} \cdot \text{atm}$) の高バリアー性フィルムが製造できるようになった⁽⁶⁾。とくに最近、蒸着方法に関して多くの検討がなされており、問題視されていた割れも改良されつつあり、期待される。次に注目されるのは、ナイロン/EVOH/ナイロンの共押出共延伸フィルムで EVOH の $5 \mu\text{m}$ 以下の皮膜を形成でき、 P_{O_2} は約 2.0 である。この種の製品がすでに国内3社から市販され始めた。さらに著者らが開発中の薄膜共押出コートフィルムも期待できる。OPP, ナイロン, PET フィルムに $3 \sim 4 \mu\text{m}$ の EVOH をコートしたフィルムは P_{O_2} が $1 \sim 2$ である。多くの用途展開が考えられる。

3. EVOH の新規レジンおよびフィルムの開発

EVOH はエチレンがランダムに共重合されながら、PVA に比べて結晶性の低下が小さい珍しい高分子である。これは PVA に比べて成形しやすく、しかも酸素透過性の小さい材料として有用であることに結びつく。実際に EVOH のように P_{O_2} が 1.0 以下で成形しやすいものは少ない。そのため、年々使用量は増加している。

しかし内容的にはこの数年で非常に変わり、用途に合うよう差別化した銘柄が多く使われるようになった。たとえばレジンに関しては耐屈曲性を改良した柔軟タイプ、シート成形後、容易に深絞りしカップを作りやすいタイプ、レトルトによるバリアー性低下を小さくしたタイプ、多層シュリンク用に適したタイプ、押出成形のロングラン性を改良したタイプ等を開発した^(6,7)。EVOH の単層フィルムに関してはヒートシール性改良タイプ⁽⁸⁾、レトルト用⁽⁹⁾、製袋時に問題になる耐熱性を改良したタイプ等、用途に広がりができるように多銘柄化した。

4. ガスバリアー包材の設計

バリアーレジン、フィルムは他の基材と複合化して有用なバリアー包材となる。包装容器を設計し加工するにも、この多層体の設計が重要である。ここで、バリアー材の有り方を明らかにするためにもバリアー包材設計の要点およびシミュレーションの試みについて述べてみたい。

一般に食品、果汁等には、ある温湿度条件下で、ある期間のシェルフライフを得るための許容酸素濃度および水の吸収または放出限界濃度があり、半経験的な値を与えられている。水は完全に遮断できるとして、酸素許容濃度のみに着目して発案容器の形状から多層構成のなかのバリアー層の最低厚みが計算できる。

たとえば、渡辺⁽¹⁰⁾によれば、100% オレンジジュース

表 2 シミュレーションによるシェルフライフの推算値*1

ボトルの構成	0.5l ボトル			1.5l ボトル		
	PET 330 μm	PET/E/PET*2 150/30/150	PET/E/PET 200/30/100	PET 330 μm	PET/E/PET 150/30/150	PET/E/PET 200/30/100
22°C, 65% RH	7.6	32.5	45.9	11.6	49.9	72.2
22°C, 80% RH	7.6	17.2	21.6	11.6	26.3	33.7
29°C, 80% RH	5.1	10.0	12.5	7.7	15.2	19.5

*1 数値は週を示す。接着性樹脂層の厚み効果は無視した。

*2 層構成: PET/E/PET はボトル層壁の構成で、PET (内側)/EVOH/PET (外側) を意味する。数値は厚さ (μm)。

表 3 EVOH 共押出多層容器の構成と用途例

形態	構 成	特 徴	用 途
ボ ト ル	LDPE/EVOH/LDPE	ガスバリアー性 スクイズ性	マヨネーズ, ケチャップ, ジャム, チョコレートスプレッド
	HDPE/EVOH/HDPE	ガスバリアー性	マヨネーズ, ケチャップ, ジャム, マーマレード, ドレッシング, 食用油
	LDPE/EVOH/PP	耐 油 性	ソース, コーヒー, ジュース, シンナー, 徐光液
	PP/EVOH/PP	剛 性	
	HDPE/EVOH	耐有機溶剤性	農業
チュー ブ	PET/EVOH/PET PC/EVOH/PC	ガスバリアー性 透 明 性	炭酸飲料水 ベビーフード
	LDPE/EVOH/LDPE	保 香 性 耐有機溶剤性 スクイズ性	香辛料, フルーツソース, 練歯磨, 化粧品, コーキング剤, トナー, エンジンオイル
罐	PP/EVOH/PP	ガスバリアー性 耐 熱 性	トマトソース, ミートスパゲッティ
	PP/EVOH/PP	ガスバリアー性	味噌, ジャム, のり佃煮, カレールー, コーンスープ, コーヒー (固体)
	HIPS/EVOH/LDPE	透 明 性	レーズンパウダー, ナチュラルチーズゼリー, チョコレートケーキ, 水ようかん
	PVC/EVOH/EVA	耐 熱 性 保 香 性	フルーツソース, ヨーグルト, プリン, スライスハム
	紙/HIPS/EVOH/LDPE 紙/EVOH/LDPE	ガスバリアー性 印 刷 性	ジャム, マーマレード
BIB	LDPE/EVOH/LDPE LLDPE/EVOH/LLDPE	ガスバリアー性 耐ピンホール性	清涼飲料水, 清酒, ワイン 現像液
フ ィ ル ム	LDPE/EVOH/EVA EVOH/PA/IO EVOH/LDPE PA/EVOH/IO LDPE/PA/EVOH/IO PP/EVOH/PP/EVA	ガスバリアー性 深 絞 性 シュリンク性	味噌, スライスハム, 漬物, 生肉

用の味覚を 32°C, 2 カ月変化させないようにするには 2 カ月間の容器の酸素透過度を 1 ppm 以下に抑えなければならぬとしてバリアー層厚を計算している. 250 ml のカ ッ プ の層構成を PE (300 μm)/バリアー層/PS (500 μm) とした場合, EVOH (P_{O_2} ; 0.5) で 85 μm , PVDC (P_{O_2} ; 0.8) で 135 μm であった.

著者らは EVOH 多層体の容器についてレトルト後の酸素導入量およびシェルフライフを予測できるコンピューターソフトを開発した. たとえば, 30 mm の深さ, 上蓋直径 130 mm, 底板直径 110 mm のカ ッ プ で PP/接着材/EVOH/接着材/回収材/PP (194 μm /25/51/25/381/81) の厚さのものを 120°C, 60 分レトルト後 20°C に保存した場合, 52 週間後の酸素累積量は 4 ppm である⁽¹¹⁾. これに対し同じ厚みの 760 μm の C-PET 単層では 21 ppm になる. EVOH のバリアー性の効果が顕著

である.

炭酸飲料用ボトルとして PET/EVOH/PET 構成の多層ボトルの開発を進めるために 15% 炭酸ガス消失までのシェルフライフの推算を行った (表 2)⁽⁶⁾. そのシミュレーションのため PET, EVOH の炭酸ガス溶解量, 透過量の基礎データはあらかじめ実験により求めた. この推算によれば, 22°C, 65% RH では PET 単層 (330 μm) の 1.5 l ボトルのシェルフライフが約 12 週に対して, PET/EVOH/PET (200 μm /30/100 外側) は 6 倍の 72 週に延びる.

多層バリアー容器および包材の設計ができれば, あとは成形加工法を考えれば良い. バリアーレジンは共押出成形によってボトル, シート (カップ), フィルム (主に袋物), チューブの多層体となりバリアーの機能を発揮する. 表 3 には押出成形品と内容食品との関係を示して

表 4 EVOH フィルム (エバール®) ラミネート品の構成と用途例

形態	構成	特徴	用途
単体	エバールフィルム	防曇性 CA効果	ブロッコリー, 春菊, スィートコーン 豆もやし
ピロー袋 三方袋	OPP/エバール/LDPE OPP/エバール/EVA PET/エバール/EVA ON/エバール/LLDPE エバール/LLDPE, エバール/EVA エバール/CPP	ガスバリアー性 保香性 透明性	鯉削り節, 味噌, 漬物, 珍味, 煮干 生節, スモークドサーモン, ラーメン 添付スープ, 辛子酢味噌, だし入り味噌, マヨネーズ, ケチャップ, 日本茶, 烏龍茶, レギュラーコーヒー, バウムクーヘン, 餅
ガゼット袋	エバール/ON/EVA OPP/エバール/EVA エバール/LLDPE, エバール/EVA	ガスバリアー性 透明性	味噌, 漬物, カステラ, ワッフル フレンチパイ, 日本茶, 烏龍茶
シート成形	CN/エバール/IO CPP/エバール/EVA PET/エバール/LDPE CPP/エバール/CPP, PC/エバール/CPP PS/エバール/CPP	ガスバリアー性 熱成形性	スライスハム, スライスベーコン サラミソーセージ, 薄切りハム, 蒲鉾, チーズ, レーズンバター, 味噌, カレールー, 佃煮, プリン, ゼリー, 水ようかん, ジャム, 芳香剤

いる。またバリアーフィルム, エバール® (クラレの EVOH の商標) のドライラミネートの複合体については表 4 に示すごとく多くの用途に使用されている。

5. ガスバリアー材料に求められること

有用なガスバリアー材はバリアー性能だけではなく、容易に成形加工できることが重要である。現在, EVOH が広く使われるのも, 成形加工しやすいように少しずつ変えていったことと, EVOH に合う加工技術のソフトが蓄積されたからである。これからの新規なバリアー材は EVOH との比較で, その有用性を見出すことができよう。たとえば, EVOH は高湿度下では P_{O_2} が大きくなる。したがって高湿下の領域では EVOH のバリアー性に優る成形しやすいバリアー材が期待される。

今後, バリアー包材はリサイクル, 焼却の容易さが問われ選択の基準に加わる。軽量化はすでに進んでいる。食品加工のグローバル化, 流通の変化, 内容食品のシェルフライフの見直し等によってプラスチック容器は再度設計の見直しに迫られるであろう。そのために, すべてのバリアー材に関してバリアー性に加えて種々の特性を十分に把握することが重要である。包装設計に自由度を与えうるバリアー材ほど有用である。

6. おわりに

EVOH 以外の新規なガスバリアー材料の開発を行い, 目新しいポリエステル, ポリアミド, 液晶高分子を見出

し, 成形性, 皮膜特性, 経済性等を評価したが目標のものを得るに至らなかった。これからも継続して新しいガスバリアー材の発掘に努める。同時に, 再度 EVOH の可能性に関して広く見直し, 用途に適合したレジンおよびフィルムの開発を進め, 今後の容器設計の多様化に応えたい。食品バリアー包材の開発が少しでも食生活の豊かさに寄与できれば幸いである。

- (1) W. J. Koros ed.: in "Barrier Polymers and Structures," ACS Symposium Series 423, American Chemical Society, Washington, D. C., 1990.
- (2) 田中偉業: 新素材技術国際会議要旨集, 神戸, 9月, 1989, pp. 130—134.
- (3) 田中偉業: 「コンバーティングのすべて—過去から未来へ—」, 加工技術研究会, 東京, 1993, pp. 94—100.
- (4) J. E. White: *Polym. Prepr.*, **34** (1), 2—3 (1993).
- (5) P. Mopleston: *Mod. Plast. Int.*, August, 22—25 (1992).
- (6) 田中偉業: ジャパンフードサイエンス, **28**, 49—58 (1989).
- (7) 猪狩恭一郎: *PACKPIA*, **1993**, 36—43 (1993).
- (8) 本石靖夫: ジャパンフードサイエンス, **29**, 65—72 (1990).
- (9) 本石靖夫, 小田英昌: ジャパンフードサイエンス, **30**, 73—78 (1991).
- (10) 渡辺晴彦: *Food Packag.*, **1988**, 46—56 (1988).
- (11) Y. Ozeki: World Congress of Food/Technology, Toronto, Sep. 29—Oct. 4, 1991.