多層共押出コーティング用接着樹脂

重 本 博 美*

1. はじめに

プラスチック成形品に高機能性を付与するために、各樹脂の特長を組み合わせる多層成形が広く普及してきた。例えば、水分バリア性の高いプラスチックと、酸素バリア性の高いプラスチックを積層することによって、水に強く、軽量で食品を長期に保管できるプラスチック包材が生まれ、従来ガラス瓶や金属缶が使用されていたかなりの市場を代替することができるようになった。このような高機能プラスチック包材開発の背後には、様々な樹脂を積層して成形できる多層成形機の開発とともに、材料面で互いに接着しない異種材料を熔融状態で接着する、接着性樹脂の開発があった。本稿では、押出ラミネーション用の接着性樹脂(三井化学㈱アドマー®)の最近の銘柄開発について紹介する。

2. 接着樹脂アドマーの構造と接着原理

接着樹脂アドマーは、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンに極性基をグラフト反応で導入した材料である (Fig.1)。接着樹脂は熔融状態で極性材料の表面を濡らし、導入された極性基が、熔融時に熱反応により極性材料と水素結合や化学結合して接着

Fig.1 Chemical structure of ADMER™

* Shigemoto, Hiromi
三井化学㈱ ポリマー市場開発センター アドマー G
市原市千種海岸 3 (〒 299-0108)
1998.4.10 受理

力が発現する。また、ポリオレフィンとは接着樹脂の分子のからまりあいにより接着する。このように接着樹脂の接着原理は、濡れと化学反応という2つの要素に基づいているので、多層成形時に接着樹脂と極性樹脂が熔融時に合流してから冷却固化されるまでの熱エネルギーと双方の樹脂が押しつけられる圧力により、接着力は支配される。すなわち、接着力は極性材料と接着樹脂が接触している間の温度、時間、圧力によって支配され、これが、成形条件に依存しているといえる。われわれはこれを接着の3要素と呼んでいる (Fig.2)。

3. 押出コーティング技術の新展開

紙やアルミ箔の上に LDPE (高圧法ポリエチレン) を押出コーティングする技術は従来から知られており、このようにしてコーティングされた紙カートンは飲料用包装容器として広く用いられている。この押出コーティング技術が、近年新しい展開を見せている。

a. バリヤー機能付与

内容物の保存期間 (シェルフライフ) を高めるために、また内容物の香りを保持し、外からの異臭の移行を阻止するために、紙カートンの上に EVOH や PET、ナイロン等の高バリアー性樹脂を張り合わせたり、コーティングするような包装が生まれてきた。このような高バリアー包装には、従来はアルミ箔を入れた構成が用いられていたが、アルミ箔は焼却しても残るため、環境問題意識の高まりから敬遠される傾向に

Fig.2 Factors of thermal reaction

ある。

b. 無溶剤化

異種フィルムを張り合わせるのに、従来は溶剤タイプの接着剤を用いて張り合わせることが多かったが、大気汚染が深刻化してきたため、環境規制が強化されて溶剤を大気中に放出することができなくなり、専用の回収設備を設置する必要が生じてきた。

c. 経済性

押出コーティング技術は、薄肉高速成形が可能であり、生産性が高いため、生産ロットが大きくなると大幅なコストダウンにつながる。

このような市場環境を背景に、多層共押出コーティングの技術が開発されてきた。しかしながら、これまで新しい成形技術に適応できる接着性樹脂が開発さ

れていなかった。接着樹脂アドマーのような官能基をグラフトした接着性樹脂は熱反応で接着力が発現するので、ボトルやシート成形といった熱量の十分に与えられる成形方法では良好な接着力を示すのに対して、最も高速で薄肉成形である押出コーティングでは熱量が十分でなく、最も接着力を発現しにくい (Fig.3)。

4. 接着樹脂アドマー®のアプローチ

押出コーティング用アドマー設計の困難さは、2点ある。1つは低い熱エネルギーで十分な接着力を発現させなければならないこと、もう1つは、アンカー剤を使用しない OPP 基材のような無極性の基材にも接着させなければならないことである。これらの課題に対する回答として、三井化学は新しいコンセプトの接着樹脂を設計した。

新しい銘柄設計にはロングランできる加工性と、接着力を向上させるため、結晶性の低いポリオレフィン (プラストマー) を原料とすることとした。それに “Wetting and Anchor (濡れと投錨)” 効果と称して、接着樹脂の接着 3 要素の濡れ性を最大限に引き出す工夫をした (Fig.4, Fig.5)。この技術をもとに設計した新開発銘柄を、2 層共押出ラミネーターで成形した結果を Table 1 に示す。プラストマーベースの銘柄はアルミニウムのような極性材料のみならず、OPP などの非極性の基材へも接着を可能にした。

SE 810 は室温では高い接着力を示すものの、ほとん

Fig. 3 Adhesive performance

Fig. 4 Concept of new type ADMER (wetting & anchor effect)

Fig. 5 Development of new type adhesive resin

Base film	Plastomer type		PE type
	SE810	SE800	AT800
MFR (190°C)	6.3	4.9	1.5
T _m (°C)	40	65	110
Aluminum foil	6.3	4.9	1.5
BO-EVOH	4.1	2.0	1.0
BO-PET	3.6	0.5	0.1
BO-PP	4.2	1.0	0.2

Adhesive strength : N/15mm

Fig. 6 Experiments of coextrusion coating (coextrusion coating system)

Fig. 7 Composition of lamination test

Fig. 8 Temperature dependence of SE 800 and SE 810

ど結晶構造をもたないため、高温雰囲気では融解してしまい、機械強度が低下するので、接着力も低下してしまう。一方、SE 800 はある程度結晶構造をもつので、ある程度の雰囲気温度までは接着力を維持している (Fig. 8)。これは、ホットフィルが必要な包材用途にも適応できる可能性を示している。

プラストマータイプの銘柄はいろいろな基材と(共)押出ラミ成形で接着できるので、非常に適応範囲が広い。熱処理のかからない食品包装材料や、乾物類の包装に最も適していると言える。

5. その他の共押出コーティング銘柄

上記に説明してきたプラストマータイプの他にも、接着樹脂アドマー®はコーティング用銘柄をラインアップしている。1つはEVOH 共押出コーティング用銘柄

Fig. 9 ADMER for coextrusion coating

柄であり、加工性の要求に応じて、高速薄肉成形可能なLLDPE銘柄と、ネックイン特性の良好なLDPE銘柄を用意している。EVOHは酸素バリア性、香気バリア性に優れた材料であるものの、高温での成形が困難な材料である。アドマー®はEVOHの加工温度領域で成形でき、しかも良好なラミ加工性を与える。アドマー®とEVOHを共押出コーティングすることで、酸素バリア性の高い板紙ができ、オレンジジュースの紙容器などに展開されている。

またPPコーティング用銘柄は、アルミニウムの上にコーティングした後、再加熱して接着力を発現させるタイプの銘柄であり、CPPとアルミニウムの張り合わせに使用できる。PPタイプであるので、融点が高く、レトルト殺菌にも耐えられる包材を提供できる (Fig. 9)。

6. ま と め

従来のLDPE単層押出ラミネーションを技術発達させたバリア樹脂を含む共押出ラミネーションは、欧米で急速に普及している。“高速薄肉ラミ成形により高機能性フィルムを製造することで低価格、高性能を実現させた”ことが成功のポイントであった。

参 考 文 献

- 1) Shigemoto, H., Kawachi, H. and Terashi, Y.: *Tappi Conference '96 Sept.*