レトルト可能なポリオレフィンシュリンクラベル

上原 英幹*

1. はじめに

シュリンクラベルとは、その名の通り容器にシュリンクさせて得られるラベルである。

シュリンクラベル付き容器製品の実用例としては、下記がある。

- ①PET ボトルに代表される飲料類
- ②容器入り食品類
- ③非食品容器類

また、そのフィルム素材としては、

- ①PS
- ②PVC
- ③PET
- ④PO (ポリオレフィン) 系

等が使用されている。

シュリンクラベル市場は、1995 年で 1 万 5 千トンと言われていたが¹⁾、近年の PET ボトル飲料の急成長もあり、2000 年で 2 万トンとも 2 万 5 千トンとも言われている^{2), 3)}。

今回、本稿で紹介するレトルト可能なシュリンクラベル (名称：ランディファイブ HS およびさらに高耐熱タイプ RC) は、ラベル付き容器の中に内容物が充填された状態で、レトルト殺菌が施される用途に使用可能なフィルムである。使用例としては、瓶や缶等の耐熱容器入りの乳飲料・コーヒー飲料・海産物・医薬品等がある^{4)~6)}。

2. レトルト用シュリンクラベルの加工工程

シュリンクラベルが容器に装着され、レトルト殺菌されて最終製品になるまでの工程について、飲料瓶を例に説明する (図 1)。

3. 必要性能

レトルト用シュリンクラベルに要求される性能は、下記である。

- ①収縮性
- ②耐熱性
- ③透明・光沢性
- ④フィルムの剛性

熱により、シュリンクすることによって、容器に密着させ

てラベルとしての機能を果たすため、収縮性能は当然必要とされる。しかしながら、容器に装着した際は、予備収縮程度であり、レトルト殺菌される際に同時にフィルムも完全にシュリンクされるため、PET ボトルに使用される場合のような低温収縮性は、要求されない。

耐熱性については、レトルト殺菌温度である 120℃～125℃ で 30 分に耐えられる事が必要である。殺菌処理時間短縮の意味から言えば、より高温に耐えることが望ましい。透明・光沢については、印刷によるディスプレイ効果を高めるために必要である。フィルムの剛性については、ラベルの装着をスムーズに行うために必要とされる。

上記必要物性を考慮し、また最近の環境問題も考慮した上で、PO 系であるポリプロピレン樹脂を主体とした多層構成とすることによってレトルト可能なシュリンクラベルの開発を行った。

4. 樹脂構成と成形方法

ポリオレフィンフィルムの樹脂構成は、前述した性能を満たす為、両外層を改質したポリプロピレンとし、芯層をポリエチレンとする多層構成とした。

ポリプロピレン (以下 PP と称す) の改質効果の検討結果およびポリエチレン (以下 LLDPE と称す) と PP との延伸性の違い並びに物性の違いについて調査した結果を紹

図 1 レトルト用シュリンクラベルの加工工程

* Uehara, Hideki
大倉工業(株) 機能製品本部加工技術センター
香川県丸亀市中津町 1515 (〒763-8508)
2001.8.29 受理

介する。

PPの延伸加工性および収縮性能改良の面から分子量の小さい非結晶性の樹脂（石油樹脂、テルペン樹脂等）のブレンドを検討した。石油樹脂、テルペン樹脂をブレンドすることによるポリプロピレンの改質効果については、原料の供給メーカーから報告されている^{7)~10)}。その中では、基本樹脂特性の改質として、動的粘弾性測定の結果、ガラス転移温度の上昇、ピカット軟化点および融解温度の低下が報告されている。さらに二軸延伸ポリプロピレンフィルムの改質効果として透明性の向上、剛性の向上、低温での延伸成形性の向上が詳細に報告されている⁸⁾。成形方法については、必要とされる収縮がフィルムの流れ方向に対して、横方向となるため、テンターの横一軸延伸製法とした。

まずPPの改質として、石油樹脂あるいはテルペン樹脂等をブレンドする効果について記載する。表1に水素化石油樹脂（荒川化学製アルコンP125）の性状と表2にPPの改質効果を紹介する。

表2からわかるように石油樹脂を添加することによって低温延伸性が向上することがわかる。添加量を増やすことによって、低温延伸性の改善効果も大きくなっている。ただし、実際には石油樹脂は粘着性があり、ブレンド比率をあまり多くすると押出時のブリッジ等の問題が発生する。われわれは、さらにテルペン樹脂についても同様な検討を行った。その結果、テルペン樹脂についてもほぼ同様な改質効果が得られた。

表3に水添テルペン樹脂（ヤスハラケミカル製）の性状と表4にそれをPPに添加した改善効果を紹介する。

表4からわかるように延伸温度で約25℃の低温延伸性の改善効果があった。その結果、低温での収縮性能が向上している。さらに、付随効果として、ヤング率（剛性）が向上している。これは、シュリンクラベルとしては、瓶等への装着性という意味で好ましい方向である。

図2、図3にこれらを延伸した時の、延伸倍率と延伸荷

重の関係について示す。これから見て、同一延伸温度で比較した場合、非結晶性の低分子成分をブレンドすることによって、延伸時の延伸荷重が低くなり延伸性が改善されていることが解る。これは結晶性が下がっていることとまた分子構造的に考えるとラメラ間のタイ分子の変形を行いやすくするワックスの役目を果たしているのではないかと考えられる。

次にポリプロピレンとポリエチレンの延伸性の違いおよび延伸後の物性の違いについて少し説明する。表5に示すように、ポリエチレンについては最低延伸温度がポリプロ

表3 テルペン樹脂の性状

色相(ガードナー)	30
軟化点(℃)	125
分子量(数平均)	700
ガラス転移点(℃)	68

表4 テルペン樹脂添加によるPPの改質効果

		1	2
		PP	PP +テルペン樹脂 20%
最低延伸温度	℃	90	65
収縮率(%)	80℃	-2/7	-7/16
	90℃	-6/15	-8/22
ヤング率(MPa)	MD	900	1100
	TD	1700	2000

上記は、最低延伸温度で延伸したサンプルの物性である。

<延伸条件>

引張速度：30 mm/min 予熱時間：2 min

原反厚み：300μ PP：ランダムコポリマー

延伸倍率：TD方向6倍

表1 水素化石油樹脂の性状

外観	無色透明粒状
色調(ハーゼン)	30
軟化点(℃)	125
比重(20℃)	0.999
屈折率(20℃)	1.535
分子量(数平均)	750

表2 シュリンク包装用PPフィルム延伸条件

水素化石油樹脂添加量(%)	延伸可能最低予熱温度(℃)
0	120
10	110
20	90
30	78

<延伸条件>

引張速度：50 mm/s フィルム厚み：40μ

予熱時間：3分 使用PP：ランダムコポリマー

延伸倍率：MD、TDともに5倍

図2 延伸倍率と延伸荷重 (PP)

図3 延伸倍率と延伸荷重 (PP+テルペン樹脂)

ピレンより少し高いにもかかわらず、収縮性が優れている。これは、樹脂構造の違いにより、受けたひずみの記憶効果が異なるためと考えられる。表4のポリプロピレンにテルペン樹脂をブレンドしたものよりもさらに収縮性能が優れている。しかしながら、ポリエチレンは融点が110～120℃とポリプロピレンと比較すると低いため、耐熱性が不十分であり、ヤング率（剛性）も低いためポリエチレン単体では、レトルト用シュリンクラベルとしての性能を満足させることは難しい。

以上の結果より、樹脂構成としてはポリプロピレン（ランダムコポリマー）に石油樹脂あるいはテルペン樹脂をブレンドした層を外層とし、ポリエチレンを芯層に使用して、

表5 PPとLLDPEの延伸効果の違い

		1	2
		PP	LLDPE
最低延伸温度	℃	90	95
収縮率(%) MD/TD	80℃	-2/7	-3/18
	90℃	-6/15	-6/39
ヤング率 MPa	MD	900	170
	TD	1700	160

上記は、最低延伸温度で延伸したサンプルの物性である。

<延伸条件>

引張速度：30 mm/min 予熱時間：2 min

原反厚み：300μ PP：ランダムコポリマー

延伸倍率：TD方向6倍 LLDPE：密度＝0.905 g/cm³

MI＝0.5/10 min

レトルト条件（120℃－30分）および収縮性能を満足させたシュリンクフィルム（商品名：ランディファイブ HS タイプ）を開発した。

さらに耐熱性を要求される用途のため、ホモポリプロピレンをブレンドし、収縮性能が少し悪くなるが高温でのレトルト（125℃－30分）にも使用可能なシュリンクフィルム（商品名：ランディファイブ RC）を開発した。

表6、図4に他基材との物性比較およびレトルト殺菌を行った結果を示す。また、図5にレトルト殺菌した後のサンプルの状態写真を示す。この結果、PSやPETについては、レトルト後にフィルムの白化が発生した。ランディファイブについては、低温収縮性はPSやPETに比較すると劣るが、レトルト用としては実使用上美麗に仕上がっている。図6に最近採用になったコーヒーの例を示す。

図4 各フィルム収縮特性

表6 他基材との物性比較およびレトルト試験結果

		1	2	3	4	測定方法
		ランディ ファイブ RC	ランディ ファイブ HS	PS	PET	
規格厚み(μ)		50	50	50	40	—
ヘイズ(%)		6.5	4.5	4.3	2.7	ASTM D 1003
グロス(%)		115	120	145	155	ASTM D 523
引張強度 (MPa)	MD	50	45	40	60	JIS Z 1702
	TD	130	125	70	150	
伸び (%)	MD	770	790	400	5	JIS Z 1702
	TD	40	80	100	40	
ヤング率 (MPa)	MD	750	700	1100	2000	JIS K 7127
	TD	1350	1200	1470	3900	
引裂荷重 (mN)	MD	520	1800	900	2300	ASTM D 1922
	TD	240	200	200	140	
滑り性	静	0.40	0.40	0.20	0.50	ASTM D 1894
	動	0.40	0.40	0.20	0.50	
レトルト試験	120℃	○	○	×	×	自社法 蒸気釜 30分
	125℃	○	△	×	×	

*1 他基材フィルムについては、市場でPETボトル用等に使用されているものを比較用とした。

<レトルト試験判定基準>

○：レトルト後、フィルムに異常なし

△：レトルト後、若干フィルムに緩み有り

×：レトルト後、フィルムに白化あるいは穴あき有り

図5 レトルト試験 (125°C-30 min) 結果

図6 採用例

5. おわりに

飲料容器については、現在 PET ボトルが主流である。われわれが開発したレトルト用シュリンクラベルについては主に瓶容器に使用される。資源保護の問題から使い捨てが見直されつつあり、リサイクルの問題もクローズアップされている。また、健康ブームから本物志向も増加しつつある中、缶臭や樹脂臭のない瓶容器が見直され、われわれが開発したレトルト用シュリンクラベルの市場が拡大することを期待している。

参 考 文 献

- 1) 包装タイムス 2001年5月7日 No.2025
- 2) Beverage Japan No.201, 4 (September 1998)
- 3) Beverage Japan No.202, 4 (October 1998)
- 4) Beverage Japan No.203, 33 (November 1998)
- 5) Beverage Japan No.225, 62 (September 2000)
- 6) Beverage Japan No.235, 6 July 2001)
- 7) 荒川化学(株) 荒川ニュース
- 8) 出光石油化学(株) 水添石油樹脂技術資料
- 9) トーネックス(株) 技術資料 エスコレッツ水添石油樹脂ポリオレフィンフィルムへの応用
- 10) YASUHARA CHEMICAL TECHNICAL BULLETIN