

## 包装アーカイブス

# 押出ラミネート包装に四半世紀携わって

## 1. はじめに

1945年<sup>1)</sup>に米国デュポンで発明されたポリエチレンの溶融押出法が押出ラミネート加工技術の幕開けとなり、紙、セロファン、アルミ箔などを基材に用いてヒートシールで密封できる軟包材として脚光を浴びた。その後、国内の高度経済成長に伴い急速な技術革新が見られ、デュポンの技術発明以来60有余年が経過した。今日に至る押出ラミネート包装の発展はラミネート機械とそれに使用する樹脂の開発が重要な礎をなす。また、それを完成に導く印刷、アンカーコート剤、フィルム加工技術、欠陥検知システム、充填包装システム、更には包材のデザインや評価技術、その他多くの複合技術として押出ラミネート包装は成り立っている。

筆者は四半世紀に亘り押出ラミネート加工技術と樹脂の開発、及び、顧客への技術サービスに携わって来た。押出ラミネート技術の沿革を纏めながら、体得した押出ラミネート技術を主に紹介する。

## 2. 装置と樹脂から見た国内における押出ラミネート技術の歴史

1945年 デュポンでポリエチレンの溶融押出法発明<sup>1)</sup>

1954年 押出ラミネート加工方法が国内に紹介される<sup>2)</sup>

1954年 藤森工業が自社製押出ラミネーター開発により試作開始<sup>3)</sup>

1955年 カイト化学が押出ラミネーター自社開発<sup>3)</sup>

1955年 モダンマシナリー発足、社長以下7名でスタート

1956年 米国イーガンより押出ラミネート装置が輸入され、藤森工業、スーパーバック、巴川製紙、東洋製罐が導入<sup>1)</sup>

1960年 南千住製作所がイーガンと技術提携、大日本印刷、東洋製罐などに国産機納入<sup>1)</sup>

1962年 東芝機械、斎藤鉄工、日東機械、東京技研、富士プラなどラミネーターメーカー続出<sup>2)</sup>

1964年 三井ポリケミカルがアイオノマー樹脂「サーリン」、及びEVA樹脂「エルボックス」を輸入販売開始

1965年 モダンマシナリーがイーガンと技術提携、スリーステージスクリー仕様押出機発表

武蔵野機械設計事務所(現ムサシノキカイ)がラミネーター発表<sup>2)</sup>

タンデムラミネーター(藤森工業自社開発)による生産開始<sup>3)</sup>

春日電機が高周波コロナ放電利用の「表面処理装置」を完成<sup>4)</sup>、

三井ポリケミカルがEVAを国産化、

## 包装アーカイブス

- 商標を「エルボックス」から「エバフレックス」に変更
- 1966年 住友重機械が押出ラミネーター一号機を自社開発<sup>5)</sup> 三共ポリエチレンへ納入
- 1968年 城北精工所がTダイ専門メーカーとして発足
- 1969年 カイト化学がタンデムラミネーターを設置<sup>5)</sup>
- 1970年 モダンマシナリーが国内初の共押ラミネーターを完成<sup>1)</sup>
- 1971年 日本テトラパックが御殿場工場を建設、大型ラミネーターを設置<sup>2)</sup>
- 1972年 城北精工所がノートリング用Tダイを開発
- 1973年 国内初のトリプルラミネーターが設置される
- 1974年 南千住製作所が押出ラミネーターから撤退、モダンマシナリーが全ラインを一括製作開始<sup>6)</sup>
- 1976年 三井ポリケミカルがイージーピール樹脂「CMPS」を販売開始
- 1977年 三井石油化学がLLDPE「ウルトゼックス」上市
- 1981年 住友重機械がコンピューター制御システムを導入、三共ポリエチレンへ設置
- 1982年 モダンマシナリーが国内メーカーと共同でコンピューター制御システム「MACS-1」を開発
- 「MACS-2」を1985年に上市<sup>2)</sup> 東邦樹脂へ設置
- 1982年 三井ポリケミカルが酸コポリマーEMAA樹脂「ニユクレル」を輸入販売開始
- 1984年 三井ポリケミカルが三井デュポンポリケミカルへ社名改め、翌年EMAA、アイオノマーを全面国産化
- 1987年 ソフタル日本がオゾン処理機を生産販売
- 1988年 ササクラがヒートパイプ式冷却ロール製造開始<sup>4)</sup>
- 1991年 自動搬送システム付きラミネーターの導入始まる<sup>1)</sup>
- 1995年 メタロセンPEの企業化が始まる（1998年頃までに樹脂メーカー各社が企業化）
- 1995年 セラミック溶射されたTダイが住友重機械のラミネーターに搭載される
- 1995年 住友重機械が自動偏肉調整ダイ<sup>5)</sup>を上市 開発に7年
- 2001年 硬化クロームがノンパウダー用冷却ロール発表<sup>4)</sup>
- 2003年 住友重機械モダン発足

### 3. 押出ラミネート加工技術について

この技術のキーワードは“如何に「高速」で上手く「接着」させるか”に尽きる。高速加工と接着は樹脂の開発に負うところが大ではあるが、一方で加工技術からの改善無

## 包装アーカイブス

くしてこの二つを最適化させることは不可能であり、謂わば、樹脂と加工技術は車の両輪として押出ラミネート包装に携わる者はその知識を修得することが必須である。

### 3.1 高速加工について

#### 3.1.1 加工速度の現状

1960～70年代の経済成長に伴い機械仕様は200～250m/分迄向上し、現在でも軽包装ラインの標準的仕様となっており、一般には100～200m/分で加工されている。押出ラミネートは他のラミネートより高速加工が可能で、一部には軽包装の薄層量産ものは400m/分<sup>1)</sup>にまで達している。欧米では20年前には既に紙ラインの速度が600m/分<sup>1)</sup>を超え、更に高速化されて来ている。

#### 3.1.2 樹脂の選定

高速で加工するには、熔融弾性が小さく、流動性の大きい樹脂の選定が重要となる。前者はSR (Swelling Ratio)、後者はMFR (Melt Flow Rate) が樹脂物性の判断指標となる。但し、2種以上の樹脂がブレンドされている場合のSRは相溶性に応じて大きく変動するので注意を要する。

#### 3.1.3 加工条件の影響

##### 1) 加工温度 (樹脂温度)

一般的には加工温度は高い方が高速加工性は優れるが、接着、シール性、臭気等を考慮

すると樹脂分解直前のギリギリの温度で加工するのがベストとなり、装置の特徴も考慮した最適温度の選定が非常に重要となる。シーラントの場合はシール性や臭気、サンド層の場合は接着性が温度設定の決定要因となる。

##### 2) ディッケル調整

好適な樹脂選定が前提となるが、一方でTダイのディッケル調整如何では最高加工速度が大きく変動する。即ち、熔融膜の耳部の厚みを厚く調整すると加工速度は増速出来るが樹脂のロスが大きくなり、薄く調整すると膜切れし易くなる。加工速度と樹脂ロスは相反する関係にあり、包材コストを考慮したコンバーターの選択に依る。

##### 3) ダイリップヒーター (LH)

LHの活用効果も見逃せない。LHはダイ出口付近に半ば埋め込まれた丸棒タイプとダイ外壁に設置する板状タイプがあり、樹脂温度へ与える影響は前者が大きい。LHの影響を弊社試験機で見ると、設定温度290℃、加工幅500mm、樹脂厚み20μm、加工速度80m/分、吐出量45kg/hrの場合、板状LHでは5℃、丸棒LHでは10℃の樹脂温度アップを夫々確認しており、ダイ直下の樹脂温度を一定にしてもLHを使用した方が加工速度は少なくとも数十m/分は改善される。通常、ダイ出口の樹脂温度は接触式温度計で測定されるが、厚み方向の温度分布を無視した平均温度として

## 包装アーカイブス

測定される。樹脂温度が一定であっても LH を使用した方が膜表面の温度が高く維持されることに依り優れた加工性を齎すと推考されるが、厚み方向の温度分布は興味大なるも測定が難しく未確認である。一部のコンバーターではシリンダーヘッドに設置されている温度計の指示値で樹脂温度とするケースがあるが、ヒーターの影響を受け易く、必ずダイ出口の樹脂温度を測定して品質管理しなければならない。

#### 4) エアーギャップ (AG)

加工性への AG の影響も大きい。弊社試験機によると、膜切れを生じるドロウダウン値は AG110mm で 195m/分の樹脂が AG220mm では 400m/分と大幅に向上した。AG が大きいとネックインが大きくなり、耳部が厚くなることも影響している。通常、AG は固定したまま加工しているコンバーターが多いが、希望する加工速度と接着を考慮した最適 AG で加工すべきで、ボタン操作で簡単に AG 調節が可能な装置が望ましい。高 AG 下では樹脂温度が少々下がっても接着への影響は小さい。それは、AG が大きいと T ダイから出た瞬間に流れ方向に生じた樹脂の配向ひずみが緩和され、貼合界面のストレスが小さくなることで接着維持に寄与していると考えられる。

#### 5) 熱安定性に劣る特殊樹脂の加工

熱安定性に劣る特殊樹脂は加工温度と滞留時間の影響を受け易い。EMAA の様な架橋タイプの樹脂は流れ性低下による耳切れを、PP

やポリエステルのような分解性樹脂では低分子量化し耳揺れや厚みムラを引き起こす。LDPE の場合は高温加工するほどに加工性は良くなるが、酸濃度が高い EMAA、EAA は加工温度が高くなると分子間での架橋反応が一部生じ、逆に流動性が低下する。加水分解し易いポリエステル系樹脂の場合は水分管理が極めて重要となり、通常 50ppm 程度まで乾燥したものを使用する。樹脂が架橋や分解を生じると加工性のみならず幅方向の偏肉問題が生じ易くなったり、流動性が低下した樹脂が長時間滞留すると加工後のページが困難化しブツの発生原因にもなるので、樹脂の特徴をよく理解し、最適条件で加工することが重要である。

以上、加工条件によって高速加工性は大きく変化し、それを操作する現場オペレーターの操作手腕に依るところが大きく、コンバーターによって加工速度が異なる所以でもある。

### 3.2 接着について

#### 3.2.1 接着性に優れた樹脂選定

極性基を有するモノマーが共重合、或いはグラフト重合された樹脂は、極性を有する基材に対して良好な接着を発現する。EMAA やアイオノマーは分子骨格にランダム共重合されたメタクリル酸(MAA)を有している為に接着に優れる。

## 包装アーカイブス

### 3.2.2 加工条件の影響

#### 1) 樹脂温度

使用される樹脂は無極性である PE の使用量が LLDPE を含め圧倒的に多い。接着の基本は基材側と熔融樹脂の夫々の表面に極性を付与することである。無極性樹脂の場合は高温加工による酸化が重要となる。Tダイから出た後の AG 内で赤外線ヒーターによって樹脂温度を数十度上げることも可能であるが、単に温度を上げるのみでは化学的接着力の向上は期待できない。AG 内での酸化は押出機内で樹脂が多少分解する位よく練っておかないと瞬時の酸化反応は生じ難い。筆者の実験によると、PE を押出機内 295℃で押出直後に赤外線ヒーターで 330℃程度まで上げて AC 処理した PET への接着は向上せず、樹脂表面の極性基も増えなかった。一方、この技術は熔融粘度を大幅に下げることが可能であるので紙や不織布等への物理的接着向上には有効である。また巻取り直前で 40～50℃で加熱するとラミネートロールは長時間温度が保持されるのでエージングルームでの後工程の省略にも活用できる。

#### 2) 加工速度

加工速度を上げて行くと一般には接着強度は低下する。樹脂の酸化不足と配向ひずみが大きくなることに依ると考えられる。特に PE の場合は酸化不足による強度低下が顕著となる。酸化の影響が小さい EMAA でも加工速度

アップに伴い強度が低下する。弊社のテスト機によると、AG110mm、樹脂温度 290℃、樹脂厚み 20 $\mu$ m において EMAA のアルミ接着を調べたら、流れ方向の接着強度は 80m/min 以下では低速になる程低下し、80m/min 以上では高速化する程強度低下した。剥離フィルム間にラミネートされた樹脂自身の伸びを調べると、流れ方向は 80 から 200m/min へ上げると 25%伸びが低下し、アルミ接着は 30%強度低下した。一方、幅方向の伸びは低下せず、アルミ接着も変化しなかった。流れ方向は樹脂の配向ひずみに関与し、80m/min 以下では樹脂が冷却されて強度低下したと推考される。

#### 3) 表面処理

シーラント使用ではシール強度の低下や酸化臭が発生するため高温加工が出来ない。その場合、オゾン処理などで強制酸化が必要となる。接着不良はシール性、引裂き性への影響が大きく、各種表面処理技術の活用が不可欠となる。実用化されている一般的な表面処理技術には基材側へはコロナ、フレイム、プラズマ、プライマー（AC 剤）処理、熔融樹脂へはオゾン処理がある。樹脂温度が低いと基材側だけの表面処理では接着強度が不足するケースが多い。コロナ処理されたプラスチックフィルム等への接着は AC 剤とオゾン処理の併用が最大効果を発現する。例えば、PET、アルミ箔に対して、低温加工の EVA であっても併用処理により十分な接着強度が

## 包装アーカイブス

得られる。2液反応タイプのAC剤を使用する場合は稀にAC剤が樹脂層へ拡散移行することがある。低分子量成分が多かったり、主剤と硬化剤のバランスが悪いと未反応硬化剤がシーラント表面へ移行し硬化した結果、シーラ不良を生じたことがある。シーラ不良の原因究明には、まず溶解性が高い溶剤でシーラント表面をふき取り、シーラ強度の回復状況を見れば簡単に表面汚染か否かが判る。

プラスチックフィルムへのコロナ処理は過剰処理するとフィルム表層に生成した低分子量成分等の影響で濡れは向上しても接着強度が大きく低下することがある。剥離試験中に急激な強度低下と共に剥離面が白化する現象をOPPやPET等のフィルムで経験する。剥離面を分析するとフィルム表面が筆り取られた様に荒れ、樹脂表面には筆り取られたフィルムが検出される。コロナの過剰処理によってフィルム表層にWBL(Weak Boundary Layer)層が形成されたことに起因する。

金属表面へのコロナ処理も接着向上に寄与し、今では一般化しているが、引き裂き性改良を希求する多くのコンバーターへ紹介してきた。金属箔製造時には圧延油が用いられるが、包材で多用される軟質アルミ箔は圧延後、炉内で焼鈍時に油分は除去されるが極微量の油分が残存している。ラミネート加工時にアルミ箔表面に軽く指を触れると徐々に油分が付着してくることから残油の存在が知れる。この残油の接着への影響は通常は殆ど無視し

得るレベルであるが、残油量が増加すると影響を及ぼす。過去に接着に問題を有していたアルミ箔の表面元素分析(XPS)を実施した結果、正常品よりC元素が多く検出され、圧延油の影響が示唆された。また、紙/PE/AL基材が作成後に経時すると、アルミ表面の濡れ性低下と共にその基材への接着強度が低下する状況を経験するが、その場合のアルミ表面を元素分析するとC元素濃度の経時的上昇が見られ、紙からの汚染物質の影響を知ることが出来る。この様に圧延油、及び紙やPE等他基材との接触によって汚染されたアルミ箔に対して、コロナ処理は汚染物質を逸散し接着の改善に効果を発揮する。

極性樹脂であるアイオノマーやEMAA等では極性基材へは良好な接着を発現する。これらは高温エージングにより更に接着が向上するが、樹脂の極性基が基材側へ配向することに依るもので高温程効果が大きい。接着力向上は引き裂き性改良にも有効である。特殊EMAAを用いればコロナ処理のみで、或いはオゾン処理の併用で様々な基材にノーACでも接着が可能となる。

### 3.2.3 共押出

ラミネート技術は多層化することで材料の長所を活かし短所を補う複層化技術である。複雑化して行くラミネートを一工程で仕上げの為にシングル→サンドラミ→タンデム→トリプル、更には共押出へと装置の技術変遷を

## 包装アーカイブス

経て来た。

共押出技術を活用することで単層ラミでは不可能な様々な用途展開が期待される。例えば、低凝集力或は層間剥離シーラント、バリア包材、AC 剤フリーの低環境負荷包材、包材コストダウン、工程簡略化、等等アイデアが尽きない。使いこなせば商品の差別化には有用なツールとなるが、活用出来ないと宝の持ち腐れと化すばかりか他の生産へも影響を与えるので、導入に当たっては十分な事前検討を要する。新鋭機を導入したものの使いこなせず取り外したケースさえある。

最近導入される新機は大手コンバーターを主体にダイ内合流型の共押出しタンデムラインが増加の傾向を示している。

### 4. 押出ラミネート包装へ活用される弊社樹脂の沿革

1960年に三井ポリケミカルとして発足以来、昨年50周年を迎えた。今もミラソンの名で知られる高圧法LDPEで操業を開始し、その後EVA（エチレン・酢酸ビニル共重合体）、「CMPS」、EMAA（エチレン・メタクリル酸共重合体）、EAA（エチレン・アクリル酸共重合体）、EEA（エチレン・アクリル酸エチル共重合体）、アイオノマー、特殊接着性樹脂、ポリエステル系樹脂等、汎用から離れた特殊化が進み、これ等の全ての樹脂が押出ラミネート包装へ活用されて来ている。

#### 4.1 EVA

EVAは最も歴史が古いエチレン共重合体で1965年に国産化された。低温シール性、シール強度、破袋強度、夾雑シール性、耐ピンホール性に優れ、かつてはLDPEを代替する高機能樹脂として液体、粉体の自動充填包装やプリントラミ等に多用されていたが、1995年以降に現れたメタロセン触媒に依るLLDPEへシフトした。押出ラミネートへは低温接着用途へVA33%までの実績を残すがVA6~20%が多用されている。それ以上になると離ロール性、滑り、ブロッキングの対策が必要となってくる。240℃を超えると樹脂が分解し、発生した酢酸によるTダイの腐蝕がそれまでのLDPE用装置で多発していた。EVAの加工装置は酸ポリマーであるEMAAやEAAと同様に耐蝕仕様が必須である。

#### 4.2 「CMPS」

「CMPS」はイージーオープンシール材として1976年に乾燥菓子の容器蓋材として市場に受け入れられて以来、各種用途向けに多くのグレードを開発してきた。CMPSはコンパウンド技術の集大成であり、相当量の配合実験を積み重ねて確立されている。現在、市場規模が最大のカップ麺用CMPSの市場投入は1980年に遡る。当初PSP、EPSの発泡PSカップ用にエンドやコンバーターの細かなニーズに応え4グレードで展開していたが、その後、アルミ接着機能を付与したCMPSを開

## 包装アーカイブス

発し、両発泡 PS 容器へ受け入れられている。  
CMPS の用途は広範多岐に亘っている。

### 4.3 EMAA、EAA

EMAA は 1985 年にアイオノマーと同時に全面国産化され市場展開が加速するが、国産化された当初は問題も多く、中でも耳が不安定で高速加工性が劣り、コンバーターへは可なり迷惑をお掛けした思いが懐かしく回顧される。その後、加工性が劣る原因やそのメカニズムが解明され、汎用グレードでも 150～200m/分、また 5 $\mu$ m で 400m/分が可能な接着性に優れた特殊グレード開発にも成功している。中間層やシーラントとして用いられ、接着性、低温シール性、夾雑物シール性、耐内容物性、ホットタック性、耐ピンホール性、等の特徴が各種包装に活用されている。

EAA 樹脂も基本的には EMAA と共通点が多い。高 AA 濃度グレードは接着性や低温シール性を活かして耐内容物金属接着や粉体高速充填用途等に使用されている。

### 4.4 アイオノマー

アイオノマーは 1964 年にデュポン社が「サーリン」の商標で販売を開始し、1965 年に輸入開始、1978 年に一部国産化、1985 年に「ハイミラン」の商標で全面国産化された。EMAA の特徴に加え、ホットタック性、耐ピンホール性が更に優れ、引裂き性、耐突き刺し性、耐摩耗性、光学性、耐油性等、包材としては

他に類を見ない優れた特徴を有しており、固形物入り粉スープ、サニタリー用品、お茶漬、液体紙容器、消毒綿、ポテトチップ、カバーフィルム、チョコレート、その他改質剤として広範に実績を残している。Zn、Na、K 等の金属イオンを含む為、加工時には樹脂の吸湿に注意を要する。かつて、PE との共押ラミ加工で目ヤニを生じ、原因と発生メカニズム解明、樹脂改良に 2 年近く苦労した。高酸 EMAA でも目ヤニを経験したことがあるが、高温加工する押出ラミネートの場合、樹脂の水分管理が目ヤニ対策に奏功することを学んだ。20 年前のことである。

## 5. おわりに

押出ラミネート包装が 1950 年代に出現以来 60 年、国内の目覚ましい技術進歩はアジア諸国に対して常にリードしてきたが、近年、中国、韓国、台湾、インドネシア、タイ等へは国内同様、或はむしろ優れた装置も輸出されており、安価な原材料や人件費で押出ラミネート技術が向上していくと国内企業は今後益々厳しい環境下に晒されるであろう。技術大国日本の地位を維持していくには装置メーカー、樹脂メーカーが高機能・高品質で差別化していく他無い。特殊樹脂に特化してきた弊社としては、今後、装置メーカーやコンバーターとも今まで以上にコワークしながら、新しい樹脂の開発に注力し、押出ラミネート包装の発展に貢献し続けていきたい。

## 包装アーカイブス

### <参考資料>

- 1) コンバーティングのすべて 加工技術研究会 1993.6.30 発行
  - 2) ラミネーターの歴史 モダンマシナリー社内資料
  - 3) 包装タイムス 座談会「軟包装の原点を振り返る」2003年1月13日号
  - 4) 該当企業のホームページより
  - 5) 住友重機械プラスチック機械事業部 30年誌
  - 6) 30年のあゆみ モダンマシナリー社誌
- 三井・デュポンポリケミカル株式会社  
テクニカルセンター 包材グループ  
鈴木 直純