

## 包装アーカイブス

# プラスチック包装の始まりと プラスチック包装・容器の多層 化技術の進展

## 1. プラスチック包装の始まり

プラスチック工業は、1869年米国のハイヤットによってセルロイドの製造が確立されたときに始まるといわれ、次いで1909年米国のベークライトによってフェノール樹脂の製造が確立された。それ以来、世界の大化学会社が競ってプラスチックの研究を行い、多くの種類のプラスチックが工業化されるようになった。

包装材料にプラスチックが使用されるようになるのは、1938年のカローザスによるナイロン発明以降で、本格的に使用されるのは、1950年代に入ってからである。

日本において、ガラス、紙、金属やわらなどの天然材料以外のもので、食品の包装に最初使用されるようになった材料としては、塩酸ゴムと防湿セロファンが挙げられる。塩酸ゴムは1938年グッドイヤー社が初めて包装材料としてPlio-filmの商品名で発売し、日本では1940(昭和15)年ごろからライフアン工業がライフアンという商品名で生産を始め、初期の魚肉ソーセージのケーシングとして使用されるようになった。

セロファンは1908年にフランスで工業化

されたもので、1922(大正11)年に日本へ輸入されるようになり、1928(昭和3)年に国産化された。防湿セロファンとしては、1927年に米国デュポン社によってニトロセルロース系塗布防湿セロファンが発明され、その後1931年にヒートシール性の防湿セロファン、1934年に耐水性防湿セロファンが開発された。日本では、1951(昭和26)年大日本セロファンが初めて防湿セロファン(塩化ビニル系)を工業化した。その後、米国デュポン社が1952年にガスバリア性に優れた塩化ビニリデン系防湿セロファン(Kコートタイプ)を開発、日本では1963(昭和38)年ダイセルが生産を開始した。この様に種々のタイプのセロファンが開発され、初期のフィルム包装に多用されるようになった。

包装材料として使用されるようになったプラスチック材料は、ポリ塩化ビニル(PVC)、塩化ビニリデン(PVDC)、ポリエチレン(PE)、ポリビニールアルコール(PVA)、ポリエステル、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ナイロン(NY)、ポリプロピレン(PP)など種類は多い。

PVCフィルムの製造は、1947年に始まった。水蒸気やガスのバリア性に優れた特性をもつPVCが包装材料として本格的に使用されるようになるのは、1958(昭和33)年頃無可塑塩化ビニルが開発されてからである。

PVDCは1939年米国のダウケミカル社によって工業化された。日本においては、1950

## 包装アーカイブス

(昭和 25) 年に呉羽化学が国産技術によって工業化し、次いで旭ダウが米国の技術を導入して工業化し、それぞれクレハロンとサランの商品名で上市された。フィルムとしては、1956 (昭和 31) 年ごろから生産され始め、魚肉用ケーシングとして多量に使用されるようになった。

PE は、1951 (昭和 26) 年に初めて輸入された。国内生産は、住友化学が英国 ICI 社の技術により 1958 (昭和 33) 年から高压法低密度ポリエチレン (LDPE) を生産開始したことに始まり、驚異的な発展をした。包装材料としては、まず LDPE がフィルムやブロー成形ボトル用として、また中低压法の高密度ポリエチレン (HDPE) は射出成形容器に使用されるようになった。

PVA は 1956 年ドイツで発明され、1962 (昭和 37) 年倉敷レイヨン (現クラレ) により世界最初のフィルムが生産されるようになった。PVA は酸素ガスバリア性が良好であるため、食品包装に使用されるようになった。しかし、耐水性に劣るため、エチレンと共重合することにより、この点を改良したエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) がクラレにより開発され、1969 (昭和 44) 年に「エバル」フィルムが上市された。EVOH フィルムは、PVDC フィルムに次いでフィルム包装のガスバリア材として多用されるようになった。EVOH は現在でも最も重要なガスバリア材である。

ポリエステルの一つであるポリエチレンテレフタレート (PET) は、米国デュポン社が工業化を始め、マイラーの商品名一躍有名になった。日本では 1957 (昭和 32) 年に英国 ICI 社より帝人と東洋レイヨン (現東レ) が技術導入し、繊維として工業化、フィルムは三菱樹脂がまず生産を始めた。包装材料としては、PET フィルムは印刷適性が良好であるため、印刷基材として最初に使用されるようになり、その後価格の低廉化によりブロー成形ボトル材料としても使用されるようになった。PET はブローボトル材料に非常に適しているため、需要量が急増した。

PS は 1957 (昭和 32) 年に旭ダウ、三菱モンサント両者が商業生産に入っている。PS は、まずフィルムが包装材料に利用されるようになり、スーパーマーケットの進展に伴い、シートから熱成形されたトレイがコンシューマーパックとして多用されるようになった。また、発泡 PS は輸送包装の緩衝材として重要な材料となる。

ナイロンについては、1951 (昭和 26) 年に東洋レイヨン (現東レ) が、次いで日本レイヨン (現ユニチカ) と宇部興産がナイロン 6 の生産を始めた。2 軸延伸フィルムは、1968 (昭和 43) 年、ユニチカが同時 2 軸延伸法のエンブレムを初めて生産開始し、その後、1970 (昭和 45) 年興人がチューブラー法のポニールの生産を始め、1975 (昭和 50) 年に東洋紡績が逐次 2 軸延伸法によるハーデンフィルム

## 包装アーカイブス

を開発している。2軸延伸ナイロンフィルム（ONY）は、強度があり、印刷適性が良好であるため、フレキシブル包材の基材として使用されている。

PPは1955年イタリアで発明され、1962（昭和37）年日本に導入されて同年、東洋レイヨンにより2軸延伸PPフィルム（OPP）が市販されるようになった。その後、三菱樹脂、東洋紡績と数多くのフィルムメーカーによって生産されている。OPPはフレキシブル包材の基材フィルムとして、あるいはセロファン

代替フィルムとして多用されるようになった。無延伸PPフィルム（CPP）はパウチ包材のヒートシール層（シーラント）として、またPP樹脂は、シートやボトル用材料としても重要なものとなっている。

以上のように、新しいプラスチック材料の工業化が行われると、その樹脂の優れた特性を応用して種々の包装材料への適用が行われてきた。

表1に、プラスチックフィルム包装と成形容器の国内における歴史年表を示す。

表1 日本におけるプラスチックフィルム包装・成形容器の歴史

1928	セロファンの国産化
1940	ライファン(塩酸ゴムフィルム) 上市(ライファン工業)
1947	PVCフィルム生産開始
1951	防湿セロファン(塩ビ系) 上市(大日本セロファン)
1952	PVC高周波ウェルダ―実用化
	PEのインフレーション製膜開始
	PEの射出成形(積水化学工業)開始
1954	味噌をPE袋で発売
	ポリセロ生産開始(藤森工業)
1956	クレハロン(PVDCフィルム) 上市(呉羽化学)
1957	PET樹脂の生産開始 帝人、東レは繊維として工業化
	三菱樹脂はフィルムを生産
1959	プラスチックシートの真空成形始まる
1960	クックインパウチ技術導入(東洋製罐)
1961	PVDCチューブ入りチーズ(六甲バター)
	ポリスチレンペーパー(PSP)の生産開始
1962	PVAフィルム上市(倉敷レイヨン)
	OPPフィルム上市(東洋レイヨン)
1963	PVDC系防湿セロファン上市(ダイセル)
	透明レトルトパウチ(PET/PE)完成
1964	PSPTレイによる精肉のブリパック(ダイエー)
1965	2軸延伸ポリスチレン(OSP)シート発売
1968	2軸延伸ナイロン(ONY)フィルム上市(ユニチカ)
1969	エパール(EVOH)フィルム上市(倉敷レイヨン)
	アルミ箔タイプのレトルトパウチ・ボンカレー登場
1978	PP/EVOH系シート成形容器(ラミコンカップ)登場(東洋製罐)
1979	スタンディングパウチ発売(東洋製罐、カナダドライ)
1985	PP/スチール箔系容器(ハイレフレックス)登場(東洋製罐)
1987	スパウトパウチ入り飲料(ゲーターレード)登場
1994	アクティブバリアトレイ(オキシガードトレイ)登場(東洋製罐)

## 包装アーカイブス

### 2. フレキシブル包装の進展

日本におけるフィルムによる食品のフレキシブル包装は、塩酸ゴム（ライファン）とセロファンによる包装から始まった。その後、PVC、PE、PP、PVDC、ナイロン、EVOHなどの各種プラスチックフィルムの開発が行われ、また押出コーティング、ドライラミネーション、共押出ラミネーションなどのラミネート技術の進歩により、多層フィルムを用いた食品包装技法が確立された。

#### 2.1 ガスバリア包装

フィルム包装はパウチ形態をとるのが一般的であるため、ヒートシール性のあるフィルムが必要である。ヒートシール材すなわちシーラントフィルムとしては、LDPE、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、無延伸PP（CPP）などが使用されている。印刷が必要な場合、印刷基材としてはPET、2軸延伸のPP（OPP）、やナイロン（ONY）のフィルムが追加されている。

真空包装、ガス置換包装、脱酸素剤封入包装、無菌（アセプティック）包装などのフィルム包装に必要な特性の中、ガスバリア性は非常に重要な要求特性である。このような包装では、ガスバリア材としてPVDCフィルム、EVOHフィルム、各種PVDCコートフィルム（Kコートフィルム）が使用されている。表2に、各種包装技法で適用されているガスバリア多層フィルムの構成と用途を示す。

最近の傾向として、環境問題から包材の脱塩素化が進んでいる。塩ビ（PVC）は、ボトル、シート成形容器などに使用されてきたが、現在ではPET系のものに代替している。PVDCも同じような状況で、PVDC系バリアフィルムの使用量が減少し、非PVDC系バリアフィルムがその分増加傾向にある。PVDC代替品としては、アルミナ系およびシリカ系の透明蒸着PETフィルム（表3）とPVAコートOPPフィルムである。PVAコートフィルムのガスバリア性は水分活性の高い環境では低下する傾向にある。しかし、最近ではナノコンポジットの技術を応用した高湿度でもガスバリア性が低下しない製品が実用化されている（表4）。

フィルムの多層化は、上述のラミネート技術により行われる。現在、EVOHとポリオレフィンの共押出フィルムが多くの加工メーカーから上市されており、ハムやソーセージなどの畜産加工品をはじめとして多くの加工食品の包装に多用されている。共押出ラミネーションでは、接着樹脂として無水マレイン酸変性ポリオレフィンが用いられている。

ベンゼン環を分子鎖内に含むMXD6ナイロン（メタキシリレンアジパミド）は、ナイロン6よりガスバリア性が良好で、共押出バリアフィルムなどとして1992年頃から用いられている。

表5に、EVOHとMXD6の共押出バリアフィルムの銘柄と材料構成を示す。

包装アーカイブス

表2 ガスバリア性フィルム包装の包装技法とパOUCH構成及び用途例

包装技法	要求特性	多層パOUCH構成例	主な用途
真空包装	ガスバリア性 防湿性 突刺強度	KOP/LDPE、ONY/LDPE、KONY/LDPE、PET/LDPE PET/EVOH/LDPE、ONY/EVOH/LDPE、NY/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE、PET/アルミ蒸着PET/LDPE	畜産加工食品（ハム、ソーセージ） 水産加工品（かまぼこ類）、生麺 カット野菜、緑茶、コーヒー
ガス置換包装	ガスバリア性 防湿性 低温ヒートシール性	KOP/LDPE、ONY/LDPE、KONY/LDPE、NY/MXD/NY/LDPE PET/EVOH/LDPE、ONY/EVOH/LDPE、NY/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE、PVAコートOPP/LDPE、アルミ蒸着PET/LDPE OPP又はPET/アルミ蒸着CPP、シリカ（アルミナ）蒸着PET/LDPE	切り節、スナック類、緑茶、コーヒー チーズ、ハム、ソーセージ 水産加工食品 和菓子、カステラ
脱酸素剤 封入包装	ガスバリア性 防湿性	KOP/LDPE、ONY/LDPE、KONY/LDPE、NY/MXD/NY/LDPE PET/EVOH/LDPE、ONY/EVOH/LDPE、NY/EVOH/LDPE OPP/EVOH/LDPE、シリカ（アルミナ）蒸着PET/LDPE	餅、和菓子、洋菓子 米飯、水産加工食品 珍味
アセブテイツク （無菌）包装	ガスバリア性	ONY/EVOH/LDPE、PET/EVOH/LDPE	スライスハム、餅
乾燥食品包装	ガスバリア性 防湿性	ONY/LDPE、PET/LDPE、OPP/LDPE KOP/LDPE、ONY/LDPE、KONY/LDPE、KPET/LDPE OPP/EVOH/LDPE、PET/EVOH/LDPE、NY/MXD/NY/LDPE PVAコートOPP/LDPE、シリカ（アルミナ）蒸着PET/LDPE	加工食品（シユーマイ、ギョーザ、ピラフ） 海苔、削り節、米菓、スナック インスタントラーメン、粉末食品
レトルト食品 包装	ガスバリア性 耐熱性	ONY/CPP、PET/アルミ箔/CPP、透明蒸着PET/ONY/CPP PET/アルミ箔/ONY/CPP、ONY/MXD/ONY/CPP	カレー、シチュエ、ミートソース ハンバーグ、ミートボール、米飯
飲料・液体食品 包装	ガスバリア性 自立性、非収着性	ONY/LDPE、KONY/LDPE PET/アルミ箔/LDPE、PET/1軸延伸HDPE/アルミ箔/CPP	液体スープ、ジュース

注1) LDPE：低密度ポリエチレン、CPP：無延伸ポリエチレン、OPP：2軸延伸ポリエチレン、PVDC：ポリ塩化ビニリデン、KOP：PVCコートOPP、NY：ナイロン、ONY：2軸延伸NY、KONY：PVDCコートKONY、PET：ポリエチレンテレフタレート、EVOH：エチレンビニルアルコール共重合体、PVA：ポリビニルアルコール、MXD：MXD67イオン（イオン交換樹脂）  
LDPEの代わりにLLDPE（線状低密度ポリエチレン）が多用されている。  
注2) 低温ヒートシール性が必要な場合、EVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）が使用される場合がある。  
また、耐熱性が要求される場合、CPPが使用される。

## 包装アーカイブス

表3 各種透明蒸着フィルム

メーカー	商品名	コーティング方法	基 材
凸版印刷	GL、GX	シリカ蒸着	PET
		アルミナ蒸着	PET、ONY、OPP
三菱樹脂	テックバリア	シリカ蒸着	PET、ONY、PVA
尾池パックマテリアル	MOS	シリカ蒸着	PET
大日本印刷	IB	シリカCVD	PET、ONY
		アルミナ蒸着	PET、OPP
東洋紡	エコシアール	シリカ/アルミナ2元蒸着	PET、ONY
東レフィルム加工	BARRIALOX	アルミナ蒸着	PET
麗光	フラインバリアー	シリカ蒸着	PET
		アルミナ蒸着	PET
東セロ	TL-PET	アルミナ蒸着	PET

表4 ナノコンポジット系樹脂コートバリアフィルム

メーカー	商品名	コーティング材	基 材
東セロ	A-OP AG, EXS	PVA系ナノコンポジット	OPP
ユニチカ 興人	セービックス コーバリア	PVA系ナノコンポジット	OPP、PET、ONY
		有機ポリマーハイブリッド	ONY
フタムラ化学 クラレ	NCX クラリスタ	ポリウレタン系ナノコンポジット	OPP
		PVA系ナノコンポジット(両面)	PET、ONY

表5 EVOHおよびMXD6の共押出バリアフィルムの銘柄と材料構成

バリア材料	メーカー	商品名	材料構成
EVOH	ゲンゼ	ヘプタックスHP	NY6/EVOH/NY6
		ヘプタックスOH	NY6/EVOH/NY6/LLDPE
	ユニチカ	エンブロンE	NY6/EVOH/NY6
	三菱樹脂	ダイヤモンドMF	NY6/EVOH/NY6
		スーパーニールE	NY6/EVOH/NY6
	クロリン化成	ハイラミナー-NVL	NY6/EVOH/LLDPE
	フタムラ化学工業	ECO-B	PP/EVOH/PP
MXD6ナイロン	ゲンゼ	ヘプタックスVP	NY6/MXD6/NY6
	ユニチカ	エンブロンM	NY6/MXD6/NY6
	三菱樹脂	スーパーニールSP	NY6/MXD6/NY6
	出光ユニテック	ユニアスロン	NY6/MXD6/NY6
	東洋紡	ハーデン-MX	NY6/MXD6/NY6

## 2.2 レトルトパウチ食品の開発と発展

各種の包装技法の中で、レトルト包装はレトルト食品という新しいジャンルを形成した

技法である。レトルト食品の研究は、米国において最初に開始され、1955年にイリノイ大学で本格的な研究が始まっている。その後、

## 包装アーカイブス

1959年に米国陸軍ネイティック研究所が軍用食としてレトルト食品の研究プロジェクトを発足させた。日本においては、1961（昭和36）年に研究が開始され、1963（昭和38）年にPET/PE構成の透明レトルトパウチが完成して、崎陽軒のシューマイパックに適用された。その後、1967（昭和42）年にPET/アルミ箔/PE構成の本格的なレトルトパウチが完成し、1969（昭和44）年レトルトカレーが商品化された。写真1に、その「ボンカレー」の外装カートンを示す。この初代の「松山容子バージョン」は、その後何度か復刻されており、現在も沖縄限定で販売されている。レトルトカレー市場には、他社もつぎつぎに参入した。その中で成功をおさめた製品は、1971年発売のハウス食品の「ククレカレー」である（写真2）。「ボンカレー」と「ククレカレー」は、現在も二大ブランドとして販売されている。

アルミ箔タイプのレトルトパウチの初期のシーラントとしては、耐衝撃性を向上させるためにエラストマーであるポリイソブチレン（PIB）をブレンドしたHDPEが使用されていた。しかし、このシーラントのヒートシール強度や耐熱性は十分でなかった。現在では、耐衝撃性、耐熱性に優れたエチレン・プロピレン・ブロック共重合体のフィルム化技術が確立され、この無延伸フィルム（CPP）が使用されている。



写真1 ボンカレーの外装カートン/①1969年発売当時の「ボンカレー」。②1999年に復刻発売された「ボンカレー」



写真2 1971年発売当時のククレカレー外装カートン

新しいタイプのレトルトパウチとしては、酸素吸収剤を応用したタイプのものや、ガスバリア材に透明蒸着PETフィルムを適用したのがあり、前者は写真3のような粥製品などに、後者は新しい「ボンカレー」などのカレー製品やリゾット製品に適用例が見られる（写真4）。透明蒸着PETフィルムを適用した電子レンジ加熱対応の写真4の「ボンカレー」は、2003年に発売された。

包装アーカイブス



写真3 酸素吸収性(アクティブバリア)レトルトパウチ(構成:PET/アルミ箔/鉄系アクティブバリア材「オキシガード」/CPP)

レトルトパウチは、平袋を紙のカートンに  
入れるタイプで始まったが、外装カートン無  
しのスタンディングパウチのタイプも多く商  
品化されている。

2.3 多層フィルムのラミネート技術の進展

(1) ドライラミネーション

多層フィルムが本格的に包装材料として使  
用されるようになったのは、セロハンとポリ  
エチレンの多層フィルムであるポリセロが  
1954年に開発されてからである。初めに適用  
されたフィルムのラミネート技術は、酢酸ビ  
ニル樹脂エマルジョンなどの水性接着剤を使  
用するウェットラミネーションであった。そ  
の後、1955年に有機溶系接着剤を使用したド  
ライラミネーション法によるポリセロが開発  
された。ドライラミネーションは、水性接着  
剤を使用するウェットラミネーションに対す  
る呼び方である。

水性接着剤を使用したラミネートフィルム  
は、耐水性が十分でない。一方、有機溶剤系  
接着材を使用したラミネートフィルムは接着  
強度が大であり、耐水性にも優れているため、  
プラスチックフィルムのラミネーション法と  
してドライラミネーション法が普及した。

ドライラミネーションは、図1に示すよう  
なラミネーターによって行われる。この方法  
では、有機溶剤に溶解した接着剤を基材フィ  
ルムに塗布し、乾燥オーブンに通して溶剤を  
蒸発させ、他のフィルムと加熱圧着される。



写真4 透明尾蒸着バリアPETフィルムを適用  
したレトルトパウチ製品例  
上:「ボンカレー」(大塚食品)の外装カートン  
とレトルトパウチ。  
下:「コレガリゾット」(ハウス食品)の外装パ  
ウチとレトルトパウチ。  
レトルトパウチの材料構成:透明蒸着 PET  
/ONY/CPP



## 包装アーカイブス

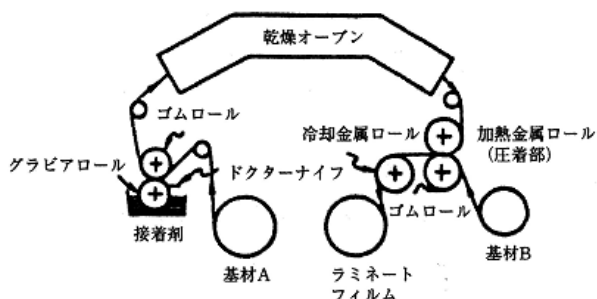


図1 ドライラミネーター

接着剤の塗布は、ロール表面に凹部（セル）があるコーティングロールを使用するグラビアコート方式によるのが一般的である。接着剤としては、OH基をもった主剤とNCOをもった硬化剤とを混合して用いる2液反応型のイソシアネート系（ポリウレタン系）接着剤が一般的に使用される。主剤としては、両末端にOH基をもつポリエステル、ポリエーテル、ウレタン変性ポリオールなどがある。

前述したレトルトパウチ食品は、120℃～135℃の熱水や蒸気によって殺菌されるため、接着剤には特に高い耐熱水性が要求される。このため、レトルト用接着剤の開発研究が行われ、1963年にPET/PE構成の透明レトルトパウチが完成した。その後、1967年にPET/アルミ箔/PE構成の本格的なレトルトパウチが完成した。レトルトパウチ用接着剤としては、主剤はポリエステルやエポキシ変性ポリエステルが適用された。硬化剤としては、トリレンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソ

シアネート（XDI）などが適用された。しかし、芳香族系のTDIは、反応性が高いが、モノマーに毒性の懸念があるため、現在は食品用としては使用されていない。

現在、ドライラミネーションの食品包装分野における用途としては、耐熱水性を生かしたレトルトパウチやボイル用が主要なものである。多層パウチのヒートシール強度は、層間のラミネート強度とも関係する。ドライラミネーションは高い接着強度が得られるため、高いヒートシール強度が要求される水物の用途にも適している。スナック食品用などの一般用には、後述する押出ラミネーションが広く用いられているが、PPは押出特性があまり良好でないため、ヒートシール層がPPの場合、ドライラミネーションが適用される。それ以外の用途としては、蓋材や深絞り構成などがある。

### (2) 押出ラミネーション

押出ラミネーションは、押出（エクストルージョン）コーティングとも呼ばれ、1960年代に米国から導入されて、PVDCコート（Kコート）セロハンとPEのラミネーションに適用された。その後、種々の基材とポリオレフィン系樹脂のラミネーションに適用されるようになった。

現在では、押出ラミネーションの方式としては、PE、PP、EVA、アイオノマーなどを、Tダイからフィルム状に熔融押出しを行い、フィルムが熔融状態にある内に基材と圧着後

包装アーカイブス

冷却することによりラミネートする押出コーティングと、基材と第2のフィルム間に溶融押出を行うサンドイッチラミネーションとがある。図2に、押出ラミネーションの装置の概略を示す。押出コーティング用の基材としては、PET、OPP、2軸延伸ナイロン、アルミ箔、紙などがある。サンドイッチラミネーションでは、これらの基材とPEやPPなどのシーラントフィルムの組み合わせが一般的である。

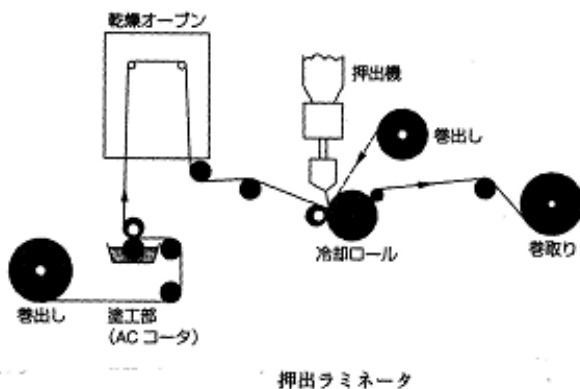


図2 押出ラミネーション装置

これら紙以外の基材フィルムと押出樹脂との接着を良好にするために、プライマー処理（アンカー処理）が行われるのが普通である。アンカー処理は、有機溶剤に溶解した有機チタネート系、ポリエチレンイミン、イソシアネート系（ポリウレタン系）のアンカー剤を基材表面に塗布して乾燥する方法がとられる。このようなアンカー処理によって基材表面の表面自由エネルギーが高められるが、良好な

接着強度を得るためには、押出樹脂表面の表面自由エネルギーも高める必要がある。

押出樹脂として多用されているLDPEの場合、305～320℃の樹脂温度で押出しを行い、溶融PEを空気酸化させることによって極性を導入する方法がとられる。図3に、押出し直後のPE表面のESCAスペクトルを示す。305℃以下では、PEの酸化は極微量であり、接着性は不良である。

アンカー剤がポリエチレンイミンの場合、ポリオレフィン分子鎖のカルボニル基の負に荷電した部分とポリエチレンイミンの正に荷電したイミノ基の間で双極子間の強い引き合いにより良好な接着が得られ、また同時にポリエチレンイミンは、被接着基材フィルムの表面の極性基との間で水素結合を形成して良好な接着性が発現される。

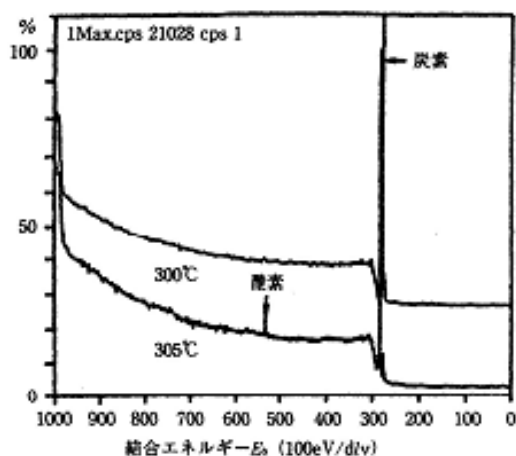


図3 押出溶融ポリエチレン表面のESCAスペクトル<sup>42)</sup>  
(樹脂温度 300℃、205℃)

## 包装アーカイブス

ポリウレタン系のプライマーとしては、各種グリコールと脂肪族または芳香族ジカルボン酸とからなるコポリエステルをポリイソシアネートと混合して使用する2液型が一般的で、ドライラミネーション用接着剤と同様のものをスムーズロールにより薄層の状態でのコーティングすることが行われている。

押出ラミネーションで得られる多層フィルムは、耐熱水性が十分でないため、レトルト用途には適用できないが、スナック食品をはじめ、乾燥食品を中心として多用されている。また、牛乳容器として使用されている紙カートンは、板紙にLDPEを押し出コーティングしたものが用いられている。

### (3) 押出ラミネーションによるレトルトパウチ材料の開発

アルミ箔／CPP系のレトルトパウチ用ラミネート材の製造には、ポリウレタン系接着剤を使用したドライラミネーション法が適用されている。しかし、中華調味料のように香辛料を多く含んでいたり、食酢を含む内容品の場合、ウレタン系接着剤を使用したラミネートフィルムでは、層間剥離（デラミネーション）が発生することが確認された。そこで、著者は、アルミ箔を基材とする押し出コーティング法で、アンカー剤を使用しないで、接着性の高いポリマーを適用する方法の検討を1977年に開始した。当時、代表的な接着性ポリマーとしては、5～10%のアクリル酸またはメタアクリル酸をエチレンと共重合した

EAA や EMAA, EMAA の金属イオン化合物（アイオノマー）などがあった。しかし、接着強度は十分でなく、レトルト殺菌に適用出来るレベルではなかった。そこで、当時 PE と EVOH の多層ボトルの接着樹脂として適用されるようになっていた無水マレイン酸変性ポリオレフィンに着目した。PP と EVOH 接着用の無水マレイン酸変性 PP も開発されていたが、押し出コーティング用のグレードはなかった。押し出特性の改良とコーティング法を種々検討した結果、無水マレイン酸変性 PP と押し出コーティング用 PP の共押し出ラミネーションを適用することでラミネート出来る結果が得られた。また、ラミネート後に PP の融点以上の温度で熱処理を行うと、非常に強い接着強度が得られる結果が得られた。図4に、12 $\mu$ m PET／9 $\mu$ m アルミ箔のドライラミネート品の基材と60 $\mu$ m の CPP フィルムの上に10 $\mu$ m の無水マレイン酸変性 PP／PP を共押し出した積層体を熱板によって温度と時間を変えて熱処理した場合のアルミ箔と変性 PP 間のラミネート強度を示す。ラミネート強度は、加えられた熱量が多いほど高くなっている。熱処理により、ラミネート強度が800g／15mm程度以上になると、耐熱水性が十分となり、レトルトパウチの材料として使用可能となった。押し出ラミネーションにより積層体を形成し、これをオープンにより熱処理を行って接着強度を高くするラミネーション法が確立され、この方法によるレトルト

## 包装アーカイブス

パウチ材料が、味の素の中華調味料「Cook Do」に採用された。

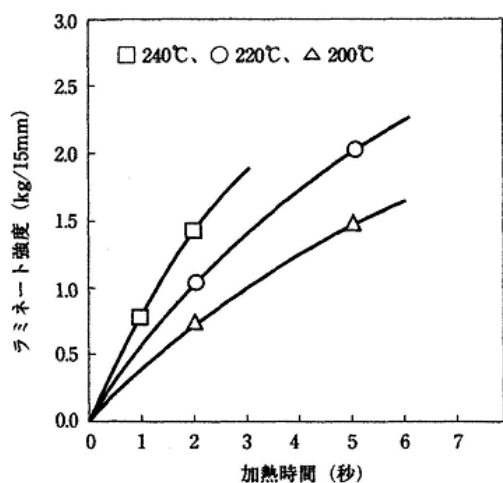


図4 アルミ箔と無水マレイン酸変性PP間のラミネート強度の熱処理条件による変化 (ヒートシーラー使用)

### 3. シート成形容器の種類と変遷

#### 3.1 プラスチックシート成形容器

Tダイを用いた押出法によって得られるプラスチックシートは、真空成形、圧空成形、プラグアシスト成形などの熱成形によりカップやトレイ状の容器に成形され、食品容器として多用されている。成形品の厚さの均一性は、真空成、圧空成形、プラグアシスト成形の順に良好となる。プラグアシスト成形には、シートの加熱条件の違いにより、熔融成形と固相成形の2種類があり、レトルト用容器には、熔融成形が、内容品が味噌などの加熱殺菌処理を行わない用途には、固相成形品が適用されている。

シート成形容器のタイプとしては、単層と多層に分かれる。単層の成形容器材料としては、ポリスチレン (PS) が最も多く使用されている。PS 成形容器の主要な用途は、精肉や鮮魚用のトレイ、青果物用のフードパック、インスタント食品用のトレイやカップ類である。このような PS 成形容器の需要は、流通革命によるスーパーマーケットの台頭と即席麺に代表されるインスタント食品の普及により急速に拡大した。

成形容器に使用されている PS シートには種々のものがあるが、精肉、鮮魚、水産加工品などのトレイに成形されているポリスチレンペーパー (PSP) は、日本では 1961 (昭和 36) 年に生産開始されている。精肉のプリパックは、1964 (昭和 39) 年にスーパーマーケットのダイエーにより始められている、また、青果物に使用されているフードパックやフルーツケースに成形される 2 軸延伸ポリスチレン (OPS) シートは、1965 (昭和 40) 年に発売されている。

日本では 1985 年頃、第 1 次電子レンジ食品ブームが起こった。電子レンジ食品の容器としては、PP 系のものが適用された。写真 5 に、1985 年頃の電子レンジ食品の製品を示す。ハウスの「レンジグルメ」は、非常にヒットして製品である。大塚食品の「ボントレイ」は、PP/PVDC/PP 構成のトレイが適用され、1987 年に発売された。

包装アーカイブス

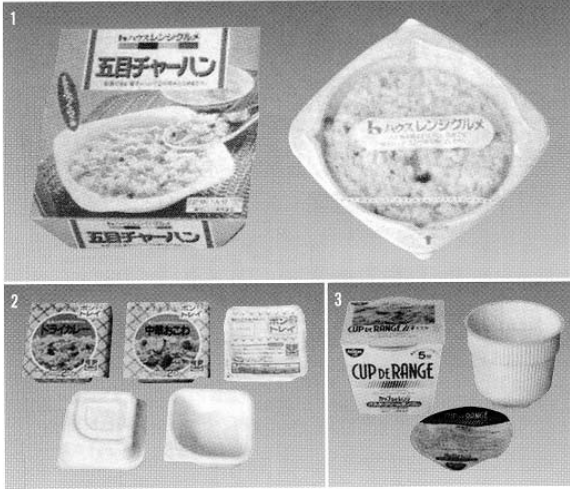


写真5 第1次電子レンジ食品ブーム(1985年頃～)時の製品／①ハウス食品「レンジグルメ」(PP)。②日清食品「CUP DE RANGE」(PP)。③大塚食品「ポントレイ」(PP/PVDC/PP)

調理食品の容器には、ガスバリア性が要求されるため、このような用途には多層成形容器が使用されている。ガスバリア性多層シート成形容器としては、1978(昭和53)に生産開始されたPP系のラミコンカップ(東洋製罐)がある。ラミコンカップは、図5に示すような材料構成で、ガスバリア材としてはEVOHが使用されている。ラミコンカップに用いられているPPとEVOHの多層シートは、共押出ラミネーションによって製造されているが、PPとEVOHは熔融接着性に劣るため、開発に当たり接着樹脂の検討が行われた。その結果、無水マレイン酸変性PPが選定された。

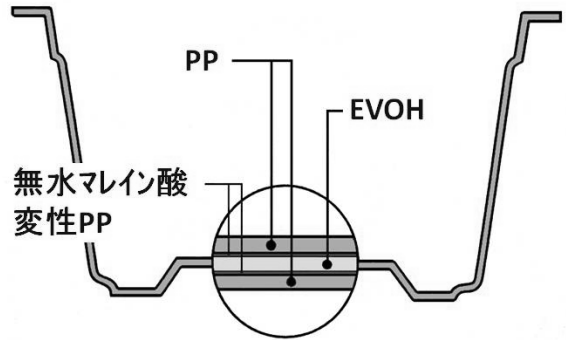


図5 「ラミコン」カップ(東洋製罐)の材料構成

共押出ラミネーションにおける層間の接着性は、樹脂の種類によって大きく異なる。表6に、共押出における樹脂間の接着性を示す。樹脂間の接着性は、それぞれの樹脂の凝集エネルギー密度の平方根である溶解度パラメータ(SP値)やSP値と比例関係にある臨界面張力( $\gamma_c$ )が目安となる。すなわち、SP値や $\gamma_c$ 値が似ているものどうしは互いに溶け合いやすく、接着性は良好である。表7に、代表的な樹脂のSP値と $\gamma_c$ 値を示す。PE、PPなどのポリオレフィンではSP値が小さい樹脂で、親油性である。一方、PVDCやナイロンなどのSP値は高く、分子に極性基を含んでいる。EVOHも極性基を含んでおり、SP値は高い。このため、表6に示されるように、ポリオレフィンとナイロン、PVDC、EVOHなどのガスバリア性樹脂との接着性は劣っている。したがって、PPとEVOHの接着樹脂として無水マレイン酸変性PPが選定されたのである。

包装アーカイブス

表6 共押しにおける樹脂素材間の接着性

素材の組合せ	接着性
LDPA/HDPE	◎
LDPA/LDPE	◎
EVA/HDPE	◎
EVA/LDPE	◎
アイオノマー/ナイロン	◎
アイオノマー/LDPE	◎
無水マレイン酸変LDPE/LDPE	◎
無水マレイン酸変HDPE/HDPE	◎
無水マレイン酸変PP/PP	◎
無水マレイン酸変LDPE/EVOH	◎
無水マレイン酸変HDPE/EVOH	◎
無水マレイン酸変PP/EVOH	◎
EVA/PVC	◎
アイオノマー/pp	○
EVA/PP	○
PE/PP	○
EVA/ナイロン	×
アイオノマー/ポリエステル	×
アイオノマー/PVDC	×
EVOH/PE	×
EVOH/PP	×
EVA/AN系ポリマー	×
PE/ナイロン	×
PP/PS	×

◎:非常に良好, ○:良好, ×:劣る

現在、味噌の容器としてラミコンカップは多用されているが、デザート食品などのトレート容器としても使用されている。写真6に、



写真6 ラミコンカップ(東洋製罐)  
構成 PP/EVOH/PP

PP/EVOH/PP 構成の「ラミコンカップ」(東洋製罐)を用いた製品を示す。PP/EVOH/PP 構成の容器は、無菌米飯の容器としても多用されている。

無菌米飯には、PP/EVOH/PP 構成のトレイを用いたタイプ、PP/EVOH/PP 構成のトレイと酸素吸収剤のエージレスを組み合わせたタイプ、さらに酸素吸収タイプのアクティブバリアトレイを使用したタイプがある。アクティブバリアトレイの「オキシガード」ト

表7 各種樹脂の溶解度パラメータ(SP値)と臨界面張力( $\gamma_c$ )

樹脂	SP値	$\gamma_c$ (dyn/cm)*
テフロン(PTFE)	6.2	22
ポリエチレン(PE)	8.1	31
ポリエチレン(PS)	9.2	33
ポリビニルアルコール(PVA)	—	37
ポリ塩化ビニル(PVC)	9.6	39
ポリ塩化ビニリデン(PVDC)	9.3	40
ポリエチレンテレフタレート(PET)	10.6	43
ナイロン(NY)	—	46

\* 測定温度:20℃

## 包装アーカイブス

レイ（東洋製罐）を用いた製品は 1994 年に上市された。写真7にその製品を示す。「オキシガード」は、写真8に示すようなホット販売用のカップにも適用されている。



写真7 還元鉄系アクティブバリア材を使用した「オキシガード」トレイ(東洋製罐)の無菌米飯



写真8 還元鉄系アクティブバリア材を使用した「オキシガード」カップ(東洋製罐)を用いたホット販売用コーヒー

ップやトレイが湯殺菌用あるいはレトルト容器として用いられている。アルミ箔にヒートシールコーティングしたタイプの成形容器は、ゼリーなどの湯殺菌用容器が主な用途である。

PP/アルミ箔系のレトルト容器は、昭和 50 年代には使用されていたが、現在は使用されていない。スチール箔は、アルミ箔より剛性があるために変形しにくい利点があり、PP/スチール箔/PP 構成の「ハイレトフレックス」(東洋製罐)が、1985 (昭和 60) に生産開始されている。写真9のようなベビーフード、おつまみ類、またデザート食品、などの容器として使用されて初め、現在もベビーフードの容器として定着している。



写真9 「ハイレトフレックス」(東洋製罐)の製品構成:PP/スチール箔/PP

### 3.2 プラスチック金属箔複合容器

アルミ箔やスチール箔とプラスチックフィルムとのラミネートシートから成形されたカ

包装科学研究所 葛良 忠彦

包装アーカイブス