



## 「耐衝撃レトルト用CPPフィルムの展開」

東レフィルム加工株式会社 フェロー  
フィルム包装材料技術部 部長 松浦洋一

### 1. はじめに

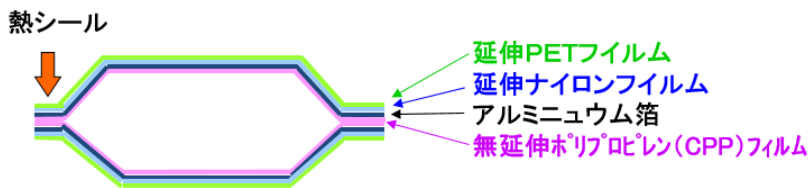
レトルト食品にはペットフードの様な小袋から業務用の大型袋まで様々な容量の物があり、輸送などの衝撃で袋が破袋しないことが必須である。レトルトパウチは無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルムを内面材としてアルミニウム箔や二軸延伸したナイロンフィルム、ポリエステルフィルムと貼り合わせたラミネート品で作られている。落下などの衝撃でパウチが破袋しないようにするためにはCPPフィルムの衝撃強度を上げる事が重要である。東レフィルム加工(株)ではこれまでレトルト用CPPフィルムの衝撃強度の改良を続けており、市場では弊社のZK207を広くお使いいただいているが、2016年には更に衝撃強度の優れるZK500を上市した。本稿ではレトルト用CPPフィルムの耐衝撃のメカニズムと、ZK500をベースに手切れ性を改良したZK500Rについてご紹介する。

### 2. レトルト食品包装用フィルム

レトルト食品は100℃を超える温度で加圧加熱殺菌したものであり、レトルト食品の包装は各種のプラスチックフィルムやアルミニウム箔などを貼り合わせたもので出来ている。一般的なレトルト食品の包装体は、二軸延伸のポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)、二軸延伸のナイロン6(ON)、アルミニウム箔(AL)、無延伸のポリプロピレンフィルム(CPP)を貼り合わせたラミネート品をヒートシールして製袋したものである(図-1)。

レトルト処理の温度が120℃以下の場合には低温雰囲気での衝撃強度に優れる直鎖状低密度ポリエチレン(L-LDPE)のフィルムを使われることもあるが、レトルト食品は食品衛生法でボツリヌス菌が死滅する120℃×4分(F値=4)以上の殺菌と定められている。L-LDPEは密度の高いものでも融点が127℃前後であることからレトルト殺菌時の耐熱性が十分でないことがある。

ポリプロピレン(PP)は、プロピレンを単独重合したホモPPの融点は165℃前後であり、エチレンなどを3~4%共重合したコポリマーPPの融点は140℃前後である。また後述するホモPPとプロピレン・エチレンゴムを原料の重合工程でブレンドしたブロックPPの融点は165℃前後である。レトルト処理の温度が120℃以下で透明性が必要な用途ではコポリマーPPをベースにして衝撃強度を改良したセミレト用CPPフィルムを使うこともあるが、135℃までのレトルト温度に対応しながら低温の衝撃強度に優れるブロックPPをベースにしたハイレトルト用CPPフィルムを使われることが多い。



#### CPPフィルムに求められる重要特性

- ①シール性……………23N/15mm以上(JAS規格)
- ②耐熱性……………135℃レトルト処理に耐えること
- ③耐衝撃性……………**実用上の落下(低温)で破袋のないこと**
- ④耐ブロッキング性……袋の開口性に問題がないこと
- ⑤味覚特性……………味覚・臭気良好なこと
- ⑥衛生性(PL、FDA)

(図-1 レトルト用パウチの構成と重要特性)

### 3. レトルト用CPPフィルム

CPPフィルムの融点は140℃～165℃であることから耐熱性が問題になる事は少ないが、低温で衝撃強度が低いという弱点がある。ポリプロピレンなどのプラスチックはポリマーの分子鎖の回転や振動(マイクロブラウン運動)が停止するガラス転移点という温度がある。環境の温度がガラス転移点より高い場合はしなやかで落下などの衝撃に強いが、ガラス転移点より低い場合は硬くて脆くなる。ポリエチレンテレフタレートはガラス転移点は70℃、ナイロン6は50℃、ポリプロピレンは0℃、ポリエチレンは-100℃前後である。ポリプロピレンは環境の温度が10℃以下になると衝撃強度が低下し始めるため、レトルト用のCPPフィルムでは低温での衝撃強度を改良することが必須となる。冬場の流通だけでなく、近年は液体スープや缶詰代替の業務用の大袋(1kg～3kg)が増えており、レトルト用CPPフィルムの衝撃改良は重要な課題であった。

### 4. 破袋のメカニズム

液体状の食品を充填したパウチが落下の衝撃を受けると瞬間的に袋の内圧が上がり、ヒートシール部には膨張方向の力がかかる(図-2)。CPPフィルムは押出機で熔融したフィルムを冷却ロールで急冷しているため、ポリプロピレンの結晶(結晶化度)は50%前後である。結晶部は硬くて脆いが、非晶部はしなやかであり、落下の衝撃を受けると非晶部にクレイズが発生することで衝撃を吸収すると考えている(図-3)。落袋の衝撃が強い場合や、衝撃が何回も繰り返されると、フィルム内部でクレイズが伝播し、貼り合わせたONやPETフィルムに破壊が伝播し、破袋に至る。

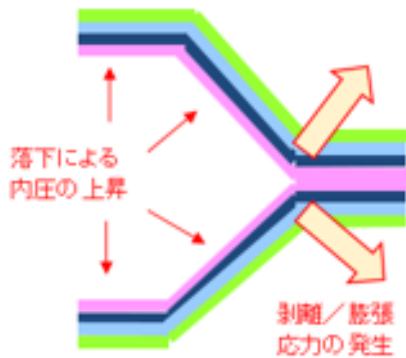
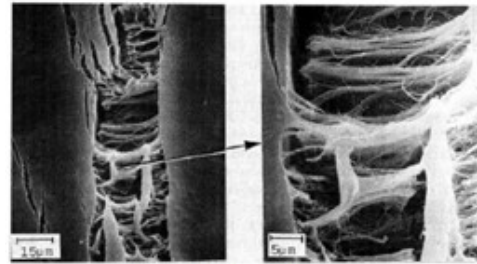


図-2 落袋時の力の伝播



クレイズの拡大写真

クレイズ ボイドとフィブリルから構成  
クラック フィブリルは存在しない

図-3 プラスチックのクレイズ

### 5. 低温衝撃の改良

環境の温度が10℃以下になるとポリプロピレンの非晶部も硬くて脆くなる。このためレトルト用のCPPフィルムでは低温下でも衝撃を吸収できるように低温でも柔らかいエラストマー (elastomer) を添加している。このエラストマーは主にエチレン系のゴムであるが、ポリプロピレンとは非相溶であるため、細かく均一に溶解混合することが難しい。ポリプロピレンにエチレン系のゴムをブレンドすると、ポリプロピレンのマトリックス (海) にゴムのドメイン (島) が分散した構造になっている。ゴムが増えると衝撃に強くなる反面、非相溶の成分が増えることでフィルム内部の凝集力が低下してシール強度が低下する。シール強度が強いと落袋強度も強いと思われるがちであるが、それは間違いである。

落下の衝撃はゴムが吸収しながらフィルム内部のPPとゴムの界面で凝集破壊し、破壊がドメインとドメインで伝播する。このため、ゴム (ドメイン) とゴムの距離であるリガメント長 (図-4) のコントロールが重要である。衝撃強度を上げるためにゴム成分を多くするとリガメント長が短くなり、フィルムの凝集力が低下してシール強度が低下する。シール強度を上げるためにはリガメント長を大きくした方が良いため、衝撃強度とシール強度はトレードオフの関係に近い。シール強度と衝撃強度のバランスを取るためにはドメイン成分を適度な大きさに均一に分散させることが重要である。

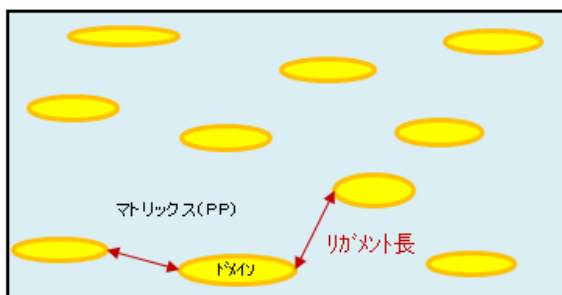


図-4 (ポリマーブレンドのモルフォロジー)

ドメイン成分を細かく均一な大きさで分散させるための考え方を紹介する。

- (1) 似たもの同士は良く混ざるという事を化学的に表したのが相溶性パラメーター (SP値) である。分子を構成する原子または原子団、結合型など構成グループのモル吸引力 ( $F_i$ ) からSP値 ( $\delta$ ) を計算する (図-5)。マトリックス成分とドメイン成分のSP値が近いとドメインが細かく分散しやすい。
- (2) 官能基を持たないオレフィン系のポリマーでは、一分子当たりの体積を回転半径の二乗で除した値として定義されるパッキング長 ( $l_p$ ) の方が、SP値よりも相溶/非相溶の関係とよく合うことがある (図-6)。
- (3) マトリックスになる樹脂とドメインになる樹脂を押出機で熔融混練すると、それぞれの樹脂の粘度の近い方が (粘度比が1)、スクリーンでの剪断がかかりやすく、ドメインが細かく分散しやすい (図-7)。

ポリマー		SP値
PET	ポリエチレンテレフタレート	12.0
PA6	ポリアミド6	11.3
PS	ポリスチレン	9.05
HDPE (d=0.96)	高密度ポリエチレン	9.12
LDPE (d=0.91)	低密度ポリエチレン	8.65
EVA (VA=5%)	エチレン酢酸ビニル共重合体	8.54
EVA (VA=30%)	エチレン酢酸ビニル共重合体	8.11
H-PP	ホモポリプロピレン	8.04
EPC (C2=4%)	エチレンプロピレン共重合体	8.06
H-PB	ホモポリブチレン	8.16
PTFE	4フッ化エチレン	5.7

$$\delta = \frac{\sum F_i}{V} = \frac{\rho \sum F_i}{M} \quad \text{式1}$$

$F_i$ :モル吸引力 [ $\text{cal}/\text{cm}^3$ ] $^{1/2}$ /mole]

$V$ :モル容積

$\rho$ :密度

$M$ :分子量

(図-5 相溶性パラメーター)

ポリマー		$l_p$
iPP	アイソタクチックポリプロピレン	1.92
aPP	アタクチックポリプロピレン	1.86
sPP	シンジオタクチックポリプロピレン	1.38
EPR	エチレンプロピレンラバー	1.26
PE	ポリエチレン	1.02
aPB	アタクチックポリブチレン-1	2.46
PIB	ポリイソブテン	2.04
1,4-PB	1,4ポリブタジエン	1.27
1,2-PB	1,2ポリブタジエン	1.56
1,4-PI	1,4ポリブタジエン	1.86

$$l_p = \frac{M/N_A \rho}{\langle S^2 \rangle} \quad \text{式2}$$

$M$ :分子量

$N_A$ :アボガドロ数

$\rho$ :熔融密度

$\langle S^2 \rangle$ :回転半径の2乗平均

$M/N_A \rho$ :1分子当たりの専有面積

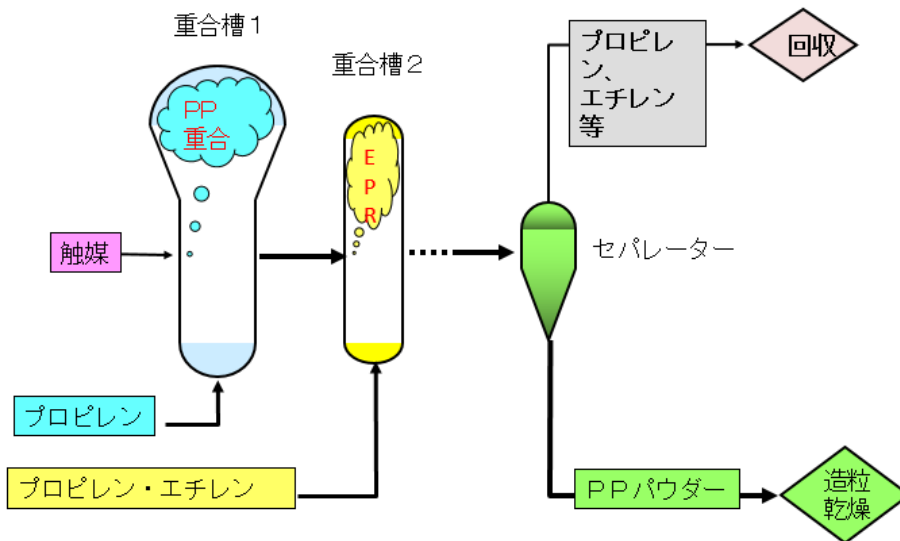
(図-6 パッキング長) 分子鎖の広がり目安

$$d = \frac{4\sigma}{\dot{\gamma} \times \eta_m} \times \left( \frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0.84} \quad \text{式3}$$

d:分散粒子径  $\sigma$ :界面張力  $\dot{\gamma}$ :剪断速度  
 $\eta_m$ :マトリックスの粘度  $\eta_d$ :ドメインの粘度  
 べき乗の値が、 $\eta_d/\eta_m > 1$ の場合は+0.84  
 $\eta_d/\eta_m < 1$ の場合は-0.84

(図-7 ドメイン粒子径の計算式)

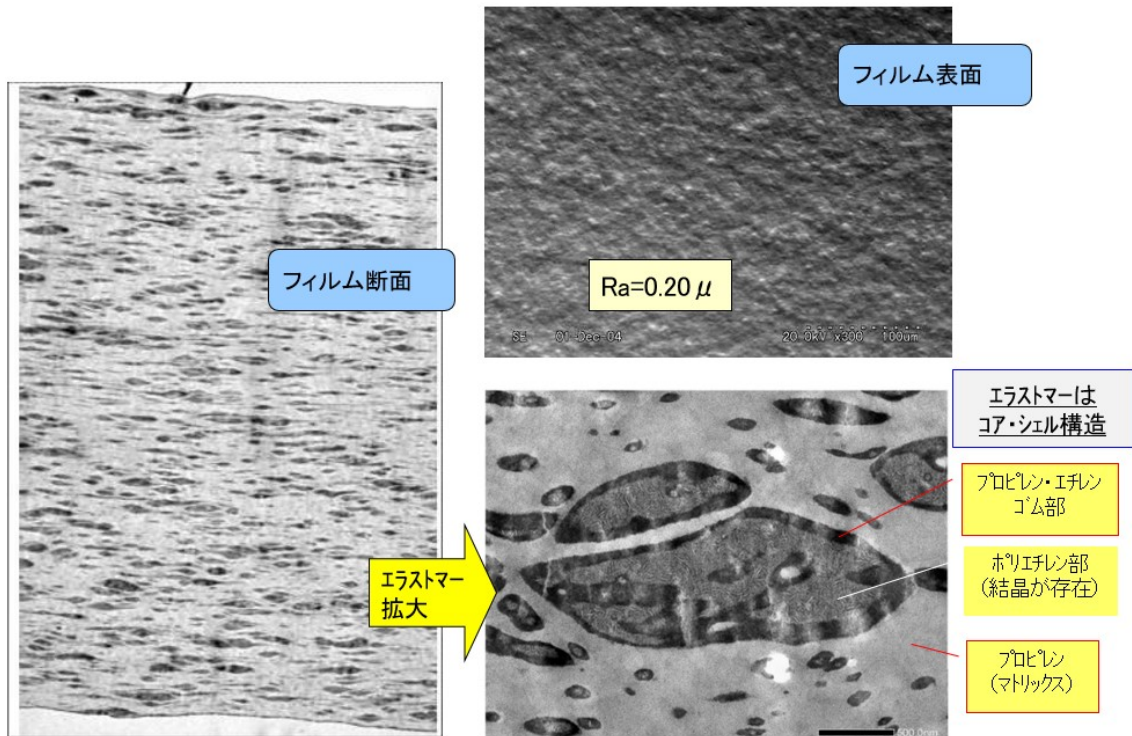
(4) ポリプロピレンの重合と併せてゴム成分も重合し、重合工程内でブレンド（リアクターブレンド）したものがブロックPPである（図-8）。それぞれの樹脂が重合で出来た粉末状の状態でのブレンドすることからゴムが細かく均一に分散しやすい。ブロックPPのマトリックスはホモPPであるため耐熱性が良く、ゴムが細かく分散していることからシール強度と低温での衝撃性のバランスに優れている。当社ではブロックPPをベースに更に改質材を加えて衝撃強度やゆず肌などの改良を行っている。なお、日本ではブロックPPと呼ばれているが、ブロック共重合はしていないので海外ではハイインパクトPPと呼ばれている。



(図-8 ブロックPPの重合)

図-9はブロックPPを使用したCPPフィルムのTEM（透過型電子顕微鏡）の写真である。非晶性のゴム部を電子線が透過しにくい物質で染色して撮影したものであり、ゴムが細かく分散しているのが分かる（色の濃い部分）。ゴムが横方向に伸びた形をしているのは製膜した時に流れ方向にかかる力（せん断力）によるものである。ブロックPPを使用したフィルムはゴム粒子の影響で表面に凹凸が生じ、曇りガラスの様に半透明である。ブロックPPのゴムを細かく観察するとゴム部は外

殻の部分であり、内部はポリエチレンのコア・シェル構造となっていることが分かる。



(図-9 ブロックPPフィルムのモルフォロジー)

## 6. 東レフィルム加工(株)のレトルト用CPPフィルム

東レフィルム加工(株)はレトルト食品が普及し始めた1970年代からレトルト用CPPフィルムを上市し、ブロックPPの改良やポリマーブレンド技術を用いて衝撃強度や「ゆず肌」の改良、電子レンジ加熱で蒸気が抜け易くする工夫などを行ってきた。

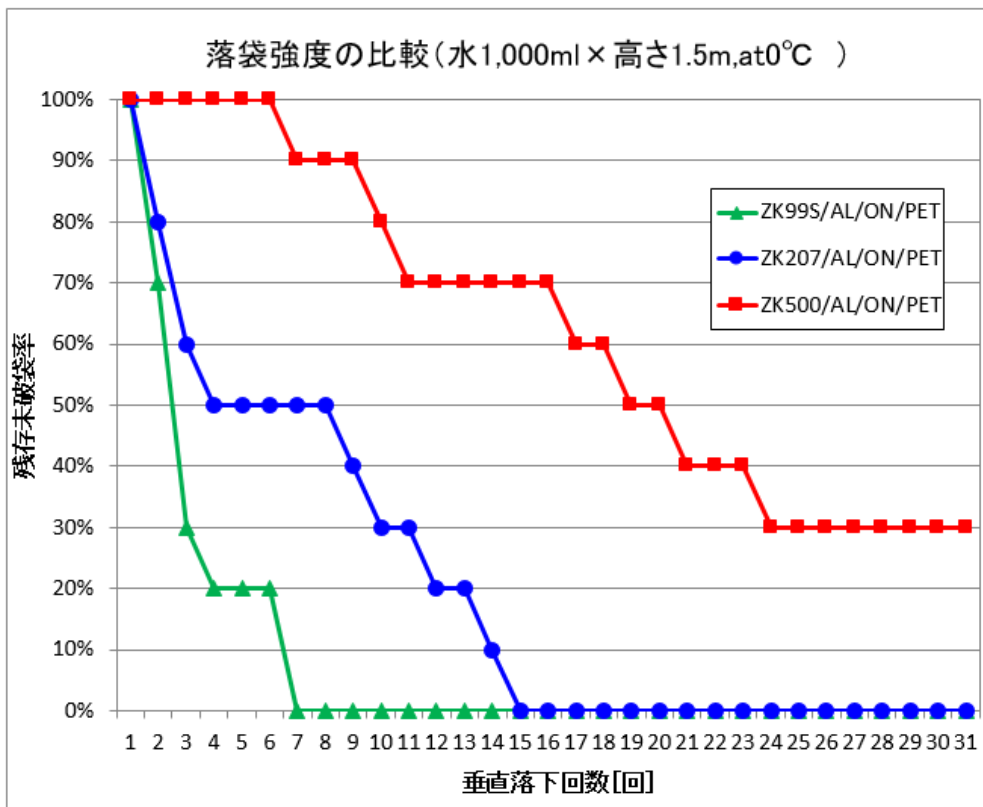
現在はブロックPPにエラストマーを添加し、衝撃強度とシール強度に優れたZK207が主力商品となっている。また、当社でブレンドするポリマーに適したブロックPPを原料メーカーに開発して頂き、ZK207よりも大幅に衝撃性を改良したZK500を2016年に上市した。

図-10はレトルトパウチで一般的な4層ラミネート構成であるCPP(70μm) / AL(9μm) / ON(15μm) / PET(12μm)のスタンディングパウチ10袋に水を1,000ml入れ、120℃で30分のレトルト処理後、0℃に3日保管保存し、1.5mの高さから袋を垂直にして落下させて何回で破袋するかを評価した結果である。汎用タイプのZK99Sは2回程度で半分のパウチが破袋し、ZK207は6回程度で半分が破袋、ZK500は20回で半分が破袋する結果であった。ZK500を開発した当初はZK207よりも衝撃性を優れるものの市場ニーズがあるのか疑問もあったが、最近では環境対応の包材が重要性になってきており、ZK500の耐衝撃性を活かしてCPPの薄膜化やラミネート構成のシンプル化でプラスチックの

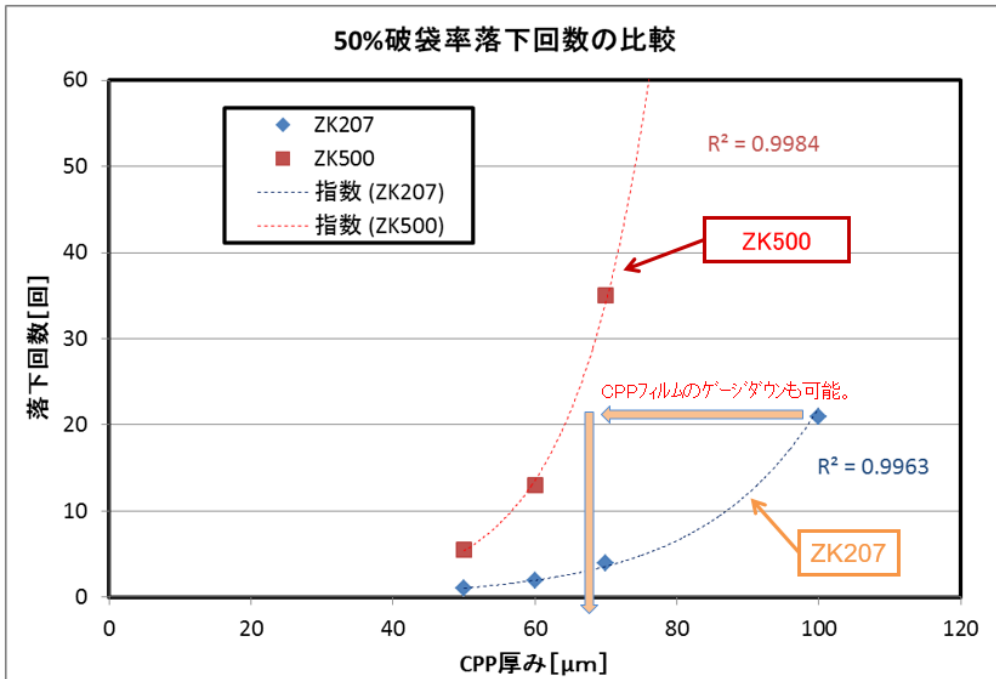
使用量を削減して環境負荷低減に貢献したいと考えている。

図-1 1は落袋強度のCPP厚み依存性のデータである。CPPフィルムの厚みが厚くなると落袋強度が上がる傾向であるが、厚みと落袋強度は正比例ではなく、二次関数的に強度が上がる傾向である。これは単純に厚み方向に破壊が伝播するのではなく、衝撃のエネルギーを面（二次元）や体積（三次元）で吸収するためと考えられる。このことからレトルトCPPの厚みを決める事は重要であるが、ZK500はZK207と比べて絶対強度が強いことから厚みを薄くしてもZK207と同等の落袋強度に出来ると考えている。

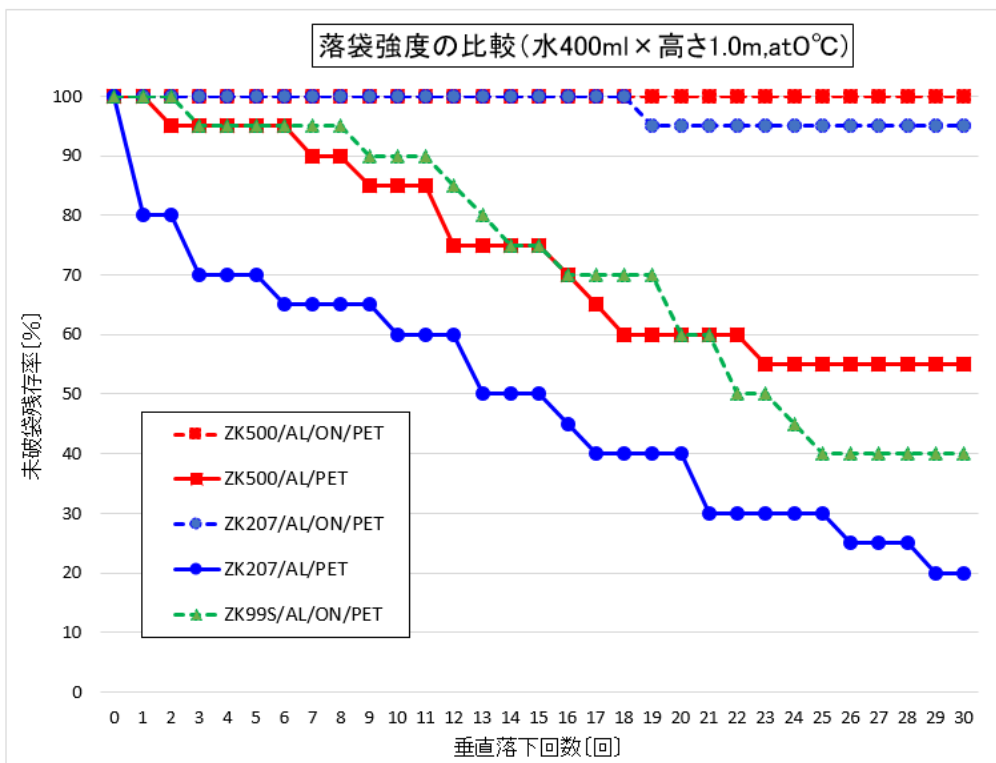
図-1 2はラミネートの構成を変えて落袋強度を比較したものである。レトルトパウチで一般的な4層ラミネート構成であるCPP(70 $\mu$ m)/AL(9 $\mu$ m)/ON(15 $\mu$ m)/PET(12 $\mu$ m)とONフィルムの無い3層ラミネート構成で比較した結果、ZK207の3層ラミネート品はZK99Sの4層構成より劣る結果であったが、ZK500であれば3層構成にしてもZK99Sの4層構成と同等の落袋強度であった。ONフィルムを抜くことによるピンホールや剛性低下の課題も考えられるが、用途や内容物などにあわせてCPPの薄膜化やラミネート構成のシンプル化することでプラスチックの使用量削減に貢献できれば幸いである。また最近ではバリア性に優れたPETフィルムも開発されており、究極のラミネート構成であるCPP/バリアPETの2層ラミネート構成のパウチが出来る様にZK500の更なる衝撃改良(ZK500X)も続けている(図-1 3)。



(図-10 落袋強度の比較)

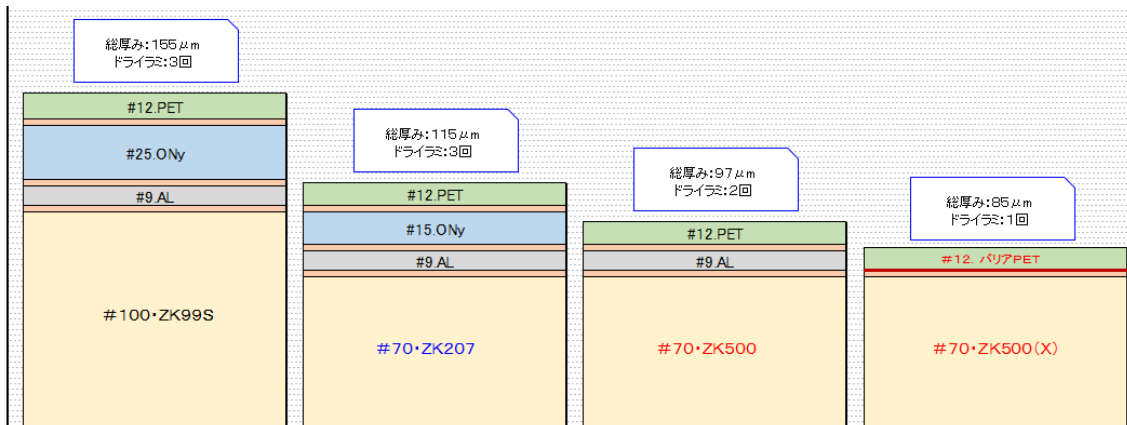


(図-11 落袋強度のCPP厚み依存性)





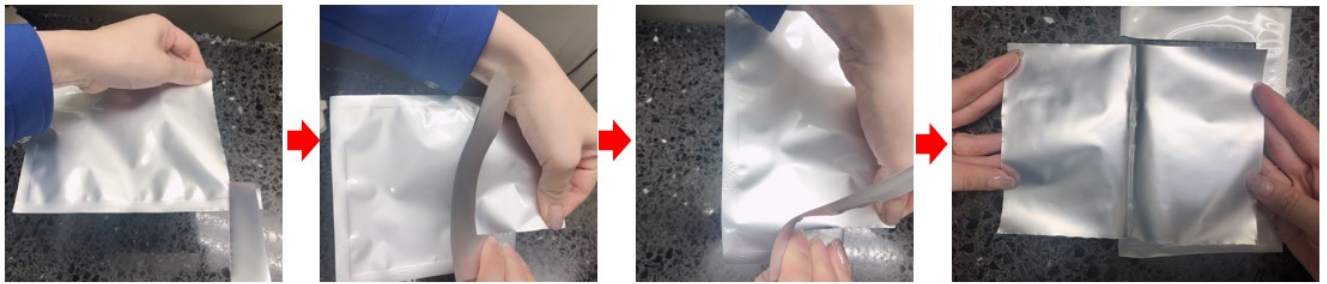
(図-12 ラミネート構成違いによる落袋強度の比較)



(図-13 レトルトパウチのラミネート構成例)

## 7. 易裂き性ZK500R

レトルト食品を使われる方の立場としては、パウチを開ける時の手切れ性を良くして欲しいとの要望がある。レトルト用のCPPフィルムは衝撃性を改良するためのエラストマーを添加しているために手切れ性は良くない。CPPフィルムとラミネートするフィルムやパウチの二次加工で手切れ性を良くする工夫もされているが、厚みが厚いCPPフィルムの手切れ性が悪いとパウチの手切れ性を良くするのは難しい。PPフィルムを一軸延伸して直進カット性を付与する検討を行ったこともあるが、延伸することによるポリマーの配向結晶化が起り、衝撃強度の低下やシール強度の低下、熱収縮が大きくなるなどの問題があった。もう一つの方法としてZK207をベースに結晶化度を上げる検討も行ったが、衝撃強度の低下が大きいため製品化できないと判断した。その後ZK207よりも大幅に衝撃強度の優れるZK500が出来たことから、ZK500をベースに結晶化度を上げる検討を行った結果、手切れ性と低温衝撃が両立したZK500Rを開発することが出来た。一軸延伸フィルムのような直進カット性は無いが、縦方向にも横方向にも切れるため、袋を開いて内容物を取り出す様な使い方でフードロスを少なくすることも出来るのではないかと考えている(図-14)。特徴のあるレトルト用CPPフィルムなので上手く利用して頂ければ幸いである。



① 袋の上部を引裂き      ② 縦方向に引裂き      ③ 更に横方向に引裂き      ④ 袋を観音開きにして中身を取り出し

(図-14 ZK500Rを使用したパウチの手切れ性)

## 8. 今後の展望

レトルト食品は常温で長期の保存ができ、食品衛生法で保存料や殺菌料が使われていないことから、環境に優しく安全な食品と考えている。 今後も食品メーカーやコンバーター、各素材メーカーの努力で更に環境負荷の小さい包装材料に進化していく事を期待する。

## 参考文献

- 1) Nello Pasquini 編著「ポリプロピレンハンドブック」
- 2) 山口政之、ポリプロピレン系ブレンドの構造と力学特性 (1999 年)
- 3) 高分子学会編 ポリマーアロイ 東京化学同人 (1981 年)
- 4) 秋山三郎、井上隆、西敏夫、ポリマーブレンド シーエムシー (1991 年)
- 5) Crist, Plastic Deformation Cahn et al., ed., Materials Science and Technology, Vol. 12, Structure and Properties of Polymers, Wiley-VCH, 1993.