



レトルト包材の開発の変遷（その1）

大塚 義昭

はじめに

まずは、「歴史からの発想」（堺屋太一）を紹介したい。

「歴史の教訓は不易である。」

「賢者は歴史に学び、愚者は体験に従う」

この格言の真意は、「賢明な人は、広く過去の事象を調べて原因を知り、多くを貫く原理を求める。だから、新しい現象にも参考になる学習ができる。愚かな者は、自分の見聞と体験だけに溺れ、成功には酔い痴れ、失敗には恐怖する。このため、失敗を次に役立てることができず、ひたすら成功体験を繰り返して破綻する。」ということで、実際、歴史の教訓は、それを原理として見る限り易ることがない。これは、「温故知新」であり、「歴史は繰り返す」ということである。「広く過去の事象を調べて原因を知り、多くを貫く原理を求める。」ということは、「過去のデータを真摯に見つめ、開発へ展開していく必要がある」という言葉に置き換えても良いと思う。従って、「変遷の歴史を知る」ということは、開発においても非常に重要であることは、言うまでもなく、「レトルトパウチの変遷の歴史を知る」ことは、レトルトパウチの、此れからの更なる進歩・発展に繋がると思われますので、レトルトパウチの開発経緯について述べてみたい。包装は、包装材料と被包装物が出会うところから始まり、包装材料と中身のお互いの特性を十分理解した上で、最高の効果を発揮するように包装を設計するのが包装メーカーに課せられた大きな役割であります。「包装」は、3つの機能（保護性、便利性、快適さ）を介して人間、流通、環境と接しています。「包装機械」は、包装の操作をより簡便にするものであり、包装中身の生産、流通上、非常に重要になってきています。包装に携わる人達にとっては、包装に望まれる機能、包装材料の特性及び中身の品質や特性を十分認識し、対応していくことが大きな責務であると考えます。包装の適正化は、各フィルムをラミネートすることによって、それぞれのフィルムの特性を発揮することが出来てはじめて、可能となります。その中で、レトルトパウチは、「*各種の高度な専門技術の結集の結果、確立された言わば総合技術の賜物である」と言えます。此のレトルトパウチの死命を制するのは、「接着剤と内面材である」と言っても過言ではありません。演繹的な結論を言えば、「優位性のある接着剤、優位性のある内面材は、レトルトパウチを制する」とも言えます。

*レトルトパウチにおける各種高度な専門技術とは、主に以下の4つの点が挙げられます。



1. 安全・衛生性の徹底追及

①身近にあって最も恐ろしいと言われるボツリヌス菌の完全死滅(その 500g で全人類が死滅すると言われる)

②衛生規格の 3 種の神器と言われる以下の規格に適合する。

- ・FDA (§ 177, 1390…)
- ・厚生省告 370 号(食品衛生法…)
- ・ポリオレフィン衛生協議会(PL 規格…)

2. ハード面の対応

①殺菌・容器包装に対するレトルト装置の確実性

(レトルトパウチやプラスチックカップのレトルト殺菌においては、缶詰の殺菌とは異なり、殺菌中に包装容器内の膨張が起こる。このため包装容器の変形・破損が発生し易くなり、それを防ぐために包装容器の内圧と加圧との差圧が常にゼロに近い状態を維持し、且つ均一な殺菌を施す)

②容器包装に対する充填密封装置の確実性(シールの安定化)

3. ソフト面の対応

①細菌・バクテリアの生育等への殺菌技術の適用

⇒細菌・バクテリアの生育と死滅等に対する殺菌技術の適用

②内容品(品質低下等)に対する殺菌技術の適用

4. 容器・包装の技術確立

①充填された内容品は、少なくとも 6 ヶ月以上の賞味期限を有し、品質低下のないという包装体を提供しなければならない。即ち、包材に酸素バリア性・水蒸気バリア性などの機能を保有させる。

②用途によって求められる機能(易カット性、透明性、電子レンジ適性、自立性等)を満たさなければならない。

③ハイレトルト対応可能な接着剤・内面材の確立

④FDA アプルーブ可能な接着剤・内面材の確立

まずは、「レトルト食品」の生い立ちから振り返ってみますと、

1. レトルト食品とは

レトルト食品とは西暦 1804 年に、ニコラ・アッペールにより加熱殺菌を応用した缶瓶詰法の原理が発明され、1810 年に食品の缶詰による加熱殺菌貯蔵法が確立された。また 1852 年には、フランスでレトルトの原型であるオートクレーブが発明され、蒸気圧利用の加圧加熱殺菌方法が確立された。以後、缶詰の殺菌には、レトルトが利用されるようになった。しかし、缶詰や瓶詰は、レトルトを用いて殺菌が行われてもレトルト食品とは呼ばれていない。レトルト食品とは、一般的解釈では、「缶、瓶を除く耐熱性



のある容器に充填し、次いで密封し、加圧加熱殺菌を施した加工食品」とされている。日本農林規格(JAS)ではレトルトパウチ食品と呼称しており、「プラスチックフィルム若しくは金属箔、またはこれらを多層に合せたものを袋状、その他の形状に成形した容器(気密性及び遮光性を有するものに限る)に調整した食品を詰め、熱溶着により密封し、加圧加熱殺菌したものをいう」と定義されている。即ち、気密性及び遮光性を有するものに限って、レトルトパウチと称することができます。

2. レトルトパウチ食品の歴史

日本におけるレトルトパウチ食品の歴史は、「ボンカレー」が商品化されたことに始まります。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た。その後、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を使用することを目的としてプロジェクトを発足させた。1969年には、レトルトパウチ食品(Lunarpak)が宇宙食としてアポロ11号に積み込まれ、使用されている。しかし、米国におけるレトルトパウチ食品の商業的な製品化は成功せず、軍用食としての使用のみでした。現在でも、その状況はそれほど変わりなく、パウチの商品は少なく、プラスチック容器のレトルト食品もさほど多くは見られません。

* 「ボンカレー」の開発-1968年(昭和43年) -

日本におけるレトルト食品の歴史は、大塚化学での約2年の研究開発期間を経て、1968年(昭和43年)2月12日に、大塚食品工業㈱より世界初の一般向けの市販レトルト食品として発売された。当初は阪神地区限定発売とされた。当時のレトルトパウチ(高压釜レトルトで高温加熱殺菌する為に食品を封入する袋)は、低压ポリエチレン/ポリエステル製の2層構造の半透明パウチを使用していた。半透明な2層の積層袋であったため、光と酸素によって風味が失われ、賞味期限は冬で3か月、夏で2か月と短かった。また商品の搬送では、強度不足で落下や振動に弱く破損が生じた。さらに、密封が不完全であったために袋のなかでガスが発生し、突然破裂することもあった。このため内側のポリエチレンとして、高密度ポリエチレンにポリイソブチレン(PIB)をメルトブレンドし、耐衝撃強度の改良を行った。またそのポリエチレンと外側のポリエステル間にアルミ箔を挟んで、ガスバリア性の改良を行った。空気遮断機能が向上し、光も遮断するようになった





め、賞味期限が3ヶ月から2年に延びた。

翌1969年（昭和44年）4月には、この改良版パウチで全国発売された。当時、テレビCMにはパッケージのモデルである女優の松山容子と俳優の品川隆二を起用されました。どこよりも早く、日本で誕生したレトルトカレー1968（昭和43）年、阪神地域限定でレトルトカレーが発売された。今やお馴染み「ボンカレー」（現大塚食品）である。1個80円で売り出されたレトルトカレーは、世界初となる市販レトルト食品であった。当時、カレー粉やカレー缶詰の普及が進み、メーカー間の競争は激しくなっていた。大塚食品工業㈱では、他社と違ったカレー商品を作りたいという思いからレトルト技術に着目した。袋詰めが長期保存ができ、調理はお湯で温めるだけという、これまでにないカレー商品ができないかと考えた。レトルト釜もなければ包装材もないゼロからの開発である。しかしスタートから2年後には販売にこぎつけたというから、保有技術の高さに加え、商品にかける思いは並大抵ではなかったのだろうと思われます。発売当初は、世にも珍しいレトルトカレーに商品の良さがなかなか理解されなかったようであるが、お湯で簡単に温めるだけでおいしく食べられる便利さと一度味わえばその良さはまたたくまに理解され、人気を博した。この商品をきっかけとして、その後多くのアルミパウチ商品が登場した。おかゆやスープ、シチュー、ゼリー飲料、ソース類など多彩な商品に使用されている。優れた特性を兼ねそなえたアルミ箔は今や、レトルト食品になくてはならない包装材として活躍しているのである。

*真空パックシウマイの開発-1967年(昭和42年)-

アルミ箔構成のレトルトパウチが登場する1年前の1967年に「崎陽軒シウマイの真空パック」が東洋製罐㈱との共同で開発され、上市された。パウチ構成は、PET/高密度ポリエチレンであり、120℃のレトルト殺菌が可能である。真空パック・・・「真空パック」という言葉は今や一般名称となっているが、崎陽軒が独自に発案したものだ。シウマイは生ものであるため、「遠くまでお土産に持って行きたい」



というお客様の声に応えられなかった。そこで、東洋製罐グループ総合研究所の特殊設備を利用して共同研究を開始した。常温で10日、5℃以下なら1ヶ月は保存可能、熱湯に5分で出来たての味。これによって、お土産用のほかに、遠方の店での販売も可能になった。このように、レトルトパウチの開発・実用化においてお客様が満足して頂くレトルトパウチを提供するためには、「安全・衛生性」、「密封性」、「殺菌の完全性」、「耐レトルト性」、「耐衝撃強度」、「外観」などにおいてその機能を十分に果たさなければならぬことは、言うまでもありません。



これらの特性・機能を十分に発揮させるためには、包材的には「内面材」と「接着剤」の開発にあると言っても過言ではありません。即ち、レトルトパウチの基本構成においてその死命を制するのは、「内面材」と「接着剤」にあると言っても過言ではありません。

3. 接着剤の開発経緯

此处では、まずは、接着剤の開発経緯について、安全衛生面と対比しながら、述べてみたい。当初のレトルトパウチ構成 PET/HDPE においてそのポリエチレンと外側のポリエステル間にアルミ箔を挟んで、ガスバリア性の改良を行った結果、空気遮断機能が向上し、光も遮断するようになったが、此处で、熱により伸縮するプラスチック材料とアルミ箔のように熱によって殆ど変形しない素材との接着性を強固にし、尚且つ濡れ性に優れた接着剤の技術確立が必要となった。接着性を強固にするためには、所定の分子量を有する接着剤である必要があり、また濡れ性を確保するためには、比較的分子量の小さい接着剤であること、即ち強固な接着性と濡れ性とは相反する対応であり、ポリエステルとアルミ箔との接着においては、濡れ性を重視し、比較的分子量の小さいエステル系接着剤で対応し、アルミ箔と高密度ポリエチレンとの接着においては、強固な接着性の確保を重視し、比較的分子量の大きいエステル系接着剤で対応した。従って、外側の接着剤のタイプと内側の接着剤のタイプとは、異なるのが一般的であった。内側の接着剤としては、ポリエステル系樹脂と脂肪族系イソシアネートの組み合わせであり、脂肪族系イソシアネートは、芳香族系イソシアネートより耐レトルト性が良かった。（この当時はまだTDI問題は起きていなかった）その後、レトルトパウチのハイレトルト対応へと進み、（120℃レトルト→135℃ハイレトルト）主剤：ポリエステル系樹脂+硬化剤トリレンジイソシアネート系(TDI)+第三成分（有機酸）の3液タイプの組み合わせであった。

米国（FDA）の動きを併せてみると、レトルトパウチと殺菌技術の開発は、東洋製罐株により行われたわけであるが、米国におけるレトルトパウチ食品の商業的な製品化についても、それと前後して早い時期から開発研究が行われきた。1969年には製品化できる状況にあったにも拘らず、一般消費者向けに発売されたのは、ずっと遅れて1979年、中華風料理をパックしたContinental Kitchens社によってであった。しかし、米国を初め欧州地区においても、その後レトルト食品は十分に育たなかった。このように海外でレトルト食品が商品化されなかった理由を見てみると、冷凍食品の普及（都市におけるコールドチェーンの整備）ということが、見逃せない。また、1974年には、Hormel社他数社がレトルト食品の販売許可を一旦取得して、製品化へ気運が高まっていたところへ、翌1975年春になってFDAが、「レトルトパウチに使われている接着剤は、加熱によって食品内に浸透する恐れがある」との疑問を提起した。その後、この解明に手間取り、最初の認可を1980年1月に取得する迄5年もの歳月を要した。

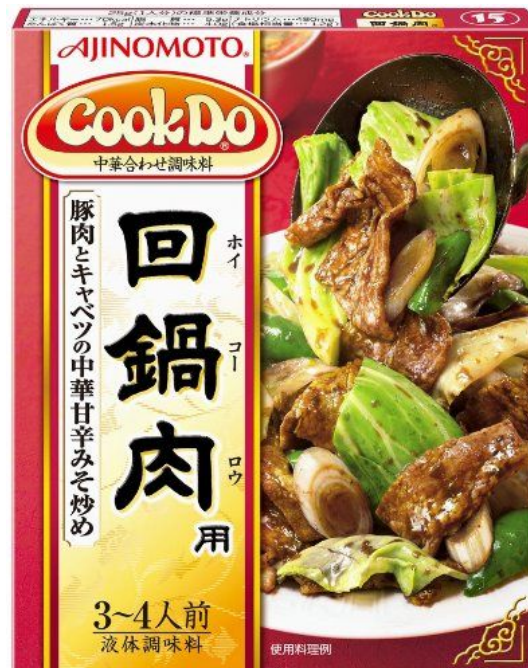


この間に食品業界の熱意はすっかり冷めてしまい、米国では上記時期までめぼしい動きが全く見られなかった。また、FDAの影響力の大きさからして、このことが世界的にもレトルト食品開発のブレーキとなった事実は否めません。現在レトルト食品に関して欧米においては、パウチは未成熟のまま1足飛びにカップ物へシフトしています。この辺の事情は、或いは食生活の違いが遠因としてあるように思われます。これに対して、韓国、台湾では、近年パウチものが急速に普及しており、国民性も深く関わっているかもしれません。なお、多くのレトルト食品が販売されている現在でも、売上高の3分の1以上はレトルトカレーで占められている。カレーには多くのスパイスが使われているために、レトルト臭と呼ばれる加熱不快臭が発生しても食感に影響しにくいということも、売上高の3分の1以上がレトルトカレーで占められている理由の一つである。

本来の目的であった軍用糧食としては、アメリカ軍、自衛隊では広く利用されているが、缶詰に比べて長期保存性に劣ることや、衝撃や破損に弱い、といった欠点があり、また、野戦用の携行食としては、「パッケージを直火で温めることができない（沸かした水で湯煎にかけるか、化学的加温剤が必要）」という難点があるため、軍用携行食としては世界的に見てそれほど普及はしていない。自衛隊でも、レトルトパウチと缶詰の携行食が併用されている。

そして、FDA がレトルトパウチの接着剤について疑問を呈していた期間、FDA アプローチに拘る日本の大手食品メーカー（大塚化学：ボンカレー、味の素㈱：Cook Do）では、接着剤の代替としてマレイン酸変性PP樹脂を使用したレトルトパウチで、製品化を図っていた。即ち、接着剤がFDA認可される迄、東洋製罐㈱において大塚化学向けレトルトパウチ(ボンカレー)では、PCL(Powder-Coating-Lamination)と称し、マレイン酸変性PP樹脂粉末の静電塗装による接着、また味の素㈱(Cook Do)では、ECL(Extrusion-Coating-Lamination)と称し、マレイン酸変性PP樹脂フィルムによる接着によって、FDA

認可を受けていた。その後、FDA 21CFR § 177, 1390 が制定され、レトルトパウチに使用される接着剤は、本規制に準拠することで認可されることとなった。





アメリカのFDAは昭和50年代前半、21CFR § 177, 1390 (250° F以上の温度で使用されるラミネート品)に、それまで許可されていたドライラミネートの接着剤(主剤と硬化剤)の硬化剤に用いられているTDI(トリレンジイソシアネート)の未反応TDIがレトルト殺菌中に加水分解して発がん性のあるTDA(トルエンジアミン)に変わる危険性があるということからアルミ箔の内側への使用を禁止した。1958年、食品添加物修正によって、デラニー条項(Delaney Clause)が制定され、これにより発がん性のある物質の食品への使用を禁止されている。此のデラニー条項により、内側の接着剤の硬化剤のタイプは、芳香族系より脂肪族系への変更を余儀なくされた。一般に脂肪族系は、芳香族系より反応速度が遅いためエージングの管理が特に重要になってくる。1990年代に入って、環境ホルモン(内分泌攪乱化学物質)の問題が浮上し、内分泌攪乱化学物質として70種類に及ぶ物質が疑われており、これらの中の1つとしてエポキシ樹脂の原料であるビスフェノールAが取り上げられた。エポキシ樹脂系の主剤は、更にエポキシフリーの接着剤へ変更せざる得ない状況となった。



4. FDA 認可の接着剤

FDA により 250° F (121°C) 以上の温度での使用が認められている接着剤

表-1 (21CFR § 177, 1390)

No	接着剤の構造	使用温度	水抽出クロロフォルム可溶分	FDA 登録項目
1	PP の無水マレイン酸 Adduct	135°C 以下	121°C×2hr 0.01mg/in ² 以下 135°C×2hr 0.013mg/in ² 以下	(c) (2) (iii)
2	ポリエステル・ウレタン 接着剤 硬化剤: IPDI (or XDI)	121°C 以下	121°C×2hr 0.01mg/in ² 以下	(c) (2) (IV)
3	ポリエステル・エポキシ・ウレタン接着剤 硬化剤: IPDI トリマー	135°C 以下	121°C×2hr 0.10mg/in ² 以下 135°C×2hr 0.10mg/in ² 以下	(c) (2) (V)
4	ポリウレタン・ポリエステル・エポキシ 接着剤 硬化剤: IPDI (or XDI)	135°C 以下	135°C×2hr 0.05mg/in ² 以下	(c) (2) (vi)
5	ウレタンポリオール 硬化剤: HDI	121°C 以下	121°C×2hr 0.01mg/in ² 以下	(c) (2) (IV)

(注) エポキシは、ビスフェノール A (または多価アルコール) とエピクロロヒドリンとの反応より得られる。



5. FDA 抽出試験の確認

接着剤は、規定の制限に従って、適合していることが必要である。すなわち、§ 177, 1390 において接着剤は、適合性の確認の過程で、抽出データが必要となる。§ 177, 1390 (C), (2), (IV)、§ 177, 1390 (C), (2), (V)に定められている抽出試験は、レトルト後に中身の食品に溶出してくる特定成分と抽出量の確認であるため、包材(ラミ状態)としての溶出試験の結果だけで、十分である。

<水抽出—クロロフォルム可溶分規制>

* 1 : § 177, 1390 (C), (2), (V)

121°C × 2hrs ⇒ 0.10mg/in²

135°C × 1hrs ⇒ 0.10mg/in² 以下

* 2 : § 177, 1390 (C), (2), (vi)

135°C × 1hrs ⇒ 0.05mg/in² 以下 (121°Cは、規制なし)

* 3 : § 177, 1390 (C), (2), (vi)

(シランカップリング剤)

121°C × 2hrs ⇒ 0.01mg/in² 以下

*接着剤 ⇒ § 175, 300 (b), (3), (vii) 収載の原料からなる。

6. イソシアネートの反応性

イソシアネート(硬化剤)タイプの種類別とその反応速度の相対的な比較について簡単にまとめたのが、表-2である。

表-2

ジイソシアネート	相対速度 NCO 1st	相対速度 NCO 2nd
2,4-TDI	4.2	5.0
2,6-TDI	1.6	2.4
MDI	2.0	1.8
XDI	5.0	3.0
HDI	4.2	4.0
IPDI	2.9	0.3
H12MDI	1.4	1.2

*イソシアネートタイプの種類別の硬化反応速度は、速い順から、以下の通りとなっている。

(速い) TDI > XDI > HDI > IPDI (遅い)



7. 一般的な接着剤の選定とその評価

7.1 内容物

① 酸性度

弱アルカリ (PH8 迄) は、エステルで対応可能である。強アルカリ (PH9 以上) は、エステルでは対応不十分である。

② 香料、香辛料、蒸散物質

硬化剤は、芳香族系が有利である。(しかし食品用途は、脂肪族がベターである)

③ 界面活性剤

界面活性剤が40%を超えるものについては、経時でラミネート強度が極端に低下する。

7.2 評価

レトルトパウチの経時による接着性の評価として、以下のような促進試験が確立されている。

(促進試験条件)

ワン-ワン-ワン・スープ (サラダ油/食酢/ケチャップ=1/1/1) を充填し、50°C-30 日の保存条件で保存して、デラミの発生が認められなければ、カレー等の食品については、データの的に常温で2年の保存が可能である。

8. デラミの発生とその原因

8.1 接着剤自体の能力の問題

① 使用条件が不適性である

接着剤の耐内容物性が劣る。すなわち、乳化作用の大きい香辛料などが添加されている内容物 (Cook Do などの調味料など) に対しての不適合。

② 耐熱性が劣る

一般にエーテル系の接着剤は、ボイルやレトルト殺菌などの加熱殺菌においては、所定の接着性が保持できない。

③ 経時劣化する

8.2 材料・基材自体の問題

① 材料・基材の濡れ性が悪い

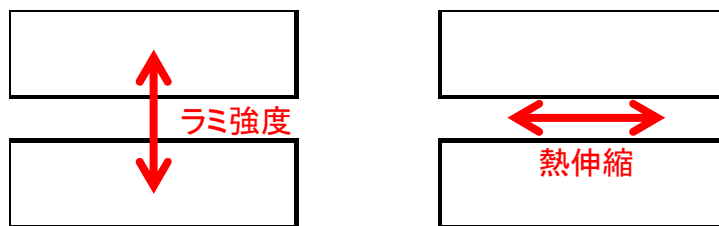
コロナ処理の状態が不十分であるなど。

② 材料・基材の耐内容物が不適性

一般にポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン は、酸、アルカリに対して優れた耐薬品性を示すが、サラダオイルなどの油に弱い。一方ナイロンは、酸に弱く、PET は、アルカリに弱い。

8.3 接着剤と材料・基材の組み合わせの問題

使用材料に対して接着剤が合わない。此処で接着性の良否を判定する場合、単純にラミ強度の大小で判断すると、大きな間違いを犯すことになります。例えば、アルミ箔とナイロンとのラミ強度は、一般に 10~15N/15mm 程度の高いラミ強度を示し、アルミ箔と PET とのラミ強度は、一般に 5~10N/15mm 程度のナイロンの半分程度の低いラミ強度を示します。しかし、120℃のレトルト加熱殺菌後では、アルミ箔とナイロンとの接着において高いラミ強度を有するにも拘わらず、アルミ箔と PET との接着の場合よりもデラミが発生し易くなります。これは、ラミ強度という垂直な接着力よりもレトルト加熱殺菌によるナイロンの伸縮による水平力の方が打ち勝つために起こる現象であると言えます。



このように、デラミは、単独の原因で発生する他、複合的、相互作用的な要因で発生するケースが多く見られます。適正な接着剤の選定にあたっては、接着剤の価格、安全衛生性、加熱殺菌条件などの使用条件、内容物適性、接着相手の材料の種類などの適性を考慮して選択しなければならないことは、言うまでもありません。

次回は、(その2) レトルトパウチの内面材の変遷について述べてみたい。

引用文献・出典

- (1) 「歴史からの発想」(堺屋太一)
- (2) 新包装技術便覧 (日本包装技術協会 1971)
- (3) レトルトパウチの熱間充填法に関する研究報告書 (東洋製罐(株)総合研究所)
- (4) 「レトルトパウチ食品品質表示基準」
(平成 12 年 12 月 19 日農林水産省告示第 1680 号) 第 2 条食品衛生法
「加圧加熱食品」による
- (5) 大塚食品公式 HP
- (6) 味の素公式 HP
- (7) 崎陽軒公式 HP