



レトルト包材の開発の変遷（その2）

大塚 義昭

はじめに

前回の記述では、「歴史からの発想」（堺屋太一）から「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」、すなわち「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」という格言を紹介しましたが、「新しい現象にも参考になる学習ができる」という「温故知新」が少しでもお役に立つことが出来ればとの思いで、綴りました。

更に引き続いて「レトルト包材の開発の変遷」について記述していきたいと思えます。繰り返し述べさせて頂きますと、「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。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發揮することが出来てはじめて、可能となります。本稿では、レトルトパウチの一般構成及びレトルトカップの概略を述べると同時に併せてレトルトパウチを構成する内面材として汎く使用されているポリプロピレンに焦点を当てて改めてポリプロピレンの材質に関わる特性及びその材質が引き起こす注意点を取り上げていきたい。

1. レトルト食品包装材料

レトルトパウチ食品包装は、内容品を充填して密封後、レトルト釜によって 100～135℃の温度で加熱殺菌される。100～120℃の温度の間の殺菌温度のものは通常レトルト(若しくは 100～115℃の温度の間の殺菌温度のものはセミレトルト)、135℃の温度の殺菌温度のものはハイレトルトと呼ばれている。レトルトパウチは、高温の蒸気や熱水で殺菌されるので包材には耐熱性が求められ、殺菌温度の違いにより選択する材料も異なってくる。レトルトパウチには、アルミ箔をガスバリア材として用いた遮光タイプと透明タイプがあるが、透明タイプの場合、ガスバリア性の確保が必要である。



1.1 アルミ箔タイプ

現在使用されているレトルトパウチは、10年位前迄は80%以上がアルミ箔タイプのものでも占められていたが、現在は、かなり脱アルミ化が進んでいる。嘗てアメリカのコンチネンタル・キャン社(当時)から技術供与を受けて東洋製罐(株)が開発・実用化を果たしたレトルトパウチ(アルミ箔を含む)の当初の材料構成としては、 $12\mu\text{m}$ PET/ $9\mu\text{m}$ AL/ $70\mu\text{m}$ HDPE という構成であった。内面のHDPEには、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)がブレンドされていた。しかし、この内面材は、耐熱性や抽出性などの点で十分に満足できる材料ではなかった。現在では、耐衝撃性、耐抽出性に優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体のフィルム化の技術が確立されて、プロピレン-エチレンブロック共重合体の無延伸フィルムが使用されている。また、アルミ箔もゲージダウンされて、その材料構成は $12\mu\text{m}$ PET/ $7(6)\mu\text{m}$ AL/ $70\mu\text{m}$ CPP 構成となっている。レトルトパウチの各層間の接着には、主剤がポリエステル或いはポリエステルウレタン(嘗てはエポキシ変性ポリエステルもあった)で、硬化剤がジイソシアネートのウレタン系接着剤を用いたドライラミネーションが一般に適用されている。ラミネート強度は、アルミ箔タイプの場合、 $6\sim 10\text{N}/15\text{mm}$ 程度である。

しかし、アルミ箔とCPPの間の接着強度は、内容品の影響を受けて低下する場合がある。これはレトルト中に内容品がCPP層を透過してくるためであり、内容品に酢酸やある種の香油などが含まれていると層間剥離(デラミネーション)を起こす場合がある。このような内容品の場合には、無水マレイン酸変性ポリプロピレンが接着剤として使用される。或いは、アルミ箔とCPPの間にPETまたはナイロン層を設ける場合がある。アルミ箔タイプのレトルトパウチの形状は一般に平袋である。この場合、化粧箱といわれる通常紙のカートンに2次包装されている。この紙カートンを省略し、ディスプレイ性を良くするために、スタンディングタイプのレトルトパウチも使用されている。

1.2 透明タイプ

透明パウチは、内容品が見えるという点で商品価値がある。アルミ箔を使用していないので、光の透過の影響などで食品のシェルフライフが短くなる傾向にある。このために透明レトルトパウチの使用量は比較的少なく、用途も限定されていたが、最近では紫外線・可視光線のカットインキなどの使用により、用途が広がってきている。透明レトルトパウチで、多く使用されている構成は、Nylon/ CPP、Nylon /LLDPE 構成である。その他、PET/Nylon /CPP、蒸着 PET/Nylon /CPP、蒸着 PET/Nylon /LLDPE などの構成のものが使用されている。嘗ては、内面材がPEのパウチは、殺菌温度が比較的低い用途に限られていたが、最近では耐熱性の高い LLDPE が開発されて、 $115\sim 120^\circ\text{C}$ 殺菌のレトルト用途にも使用されている。



1.3 業務用タイプ

業務用レトルトパウチ食品は、現在では、全生産量の 20%以上生産されており、年々増加の傾向にある。用途としては、外食産業向けと病院などの医療関係向けがある。通常、内容量 500g 以上の大型パウチが使用される。内容量が大きいと、パウチの強度が必要となる。このため、補強層を追加した 4 層構成のパウチが使用される。最も一般に使用される構成は、PET/ONY/アルミ箔 /CPP である。内容量は、500g、1kg、2kg、3kg、5kg などがあり、形態は平袋とスタンディングパウチがある。補強層を追加した 4 層構成のパウチは、かつては、PET/アルミ箔 /ONY/CPP 構成であった。しかし、現在は以下の理由から、PET/ONY/アルミ箔 /CPP 構成が主流である。夏場などナイロンが吸湿すると、製袋シール時或いは充填シール時にそのシール加熱によってナイロンに含まれている水分が蒸発し、その水蒸気がアルミ箔に遮蔽されて、アルミ箔の内側部分に留まり、発泡現象を引き起こし、シール不良という問題が発生するケースが見られた。そこで、ナイロンをアルミ箔の外側に配置した構成、即ち PET/ONY/アルミ箔 /CPP 構成において、シール時にナイロンに含まれている水分が袋の外側へ蒸散できるようにし、発泡現象の発生がみられないという工夫がなされた。此处で、気を付けなければならないことは、シール強度において PET/ONY/アルミ箔 /CPP 構成のシール強度は、PET/アルミ箔 /ONY/CPP 構成のものに比較して 2/3 程度に低下するということである。これは、シール強度の数値は、アルミ箔部分を境界としてアルミ箔よりも内側部分の材料全体の材料強度が、シール強度の数値として決まってしまうということである。つまり PET/ONY/アルミ箔 /CPP 構成のシール強度は、CPP だけの材料強度によるシール強度となるが、PET/ONY/アルミ箔 /CPP 構成のシール強度は、ナイロンと CPP を合体した材料強度によるシール強度として発揮される。しかし、このシール強度の大きさの差は、物流面における耐衝撃強度に対しては、ほとんど影響を与えないことが認められている。

1.4 ハイガスバリア性多層プラスチック容器

ハイガスバリア性多層シート成形容器としては、1978 年に開発された「ラミコンカップ」/東洋製罐・東罐興業がある。ガスバリア材としては、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)である「エバール」/クラレを使用しており、材料構成は PP/接着樹脂/EVOH/接着樹脂/PP である。カップ成形は、共押し出しシートの熱成形で行われているが、PP の融点以下の温度で成形する固相成形(SPPF)と、融点以上の温度に加熱して成形する通常の熱成形(真空、圧空成形)及び固相成形と真空成形との中間温度で成形する熱板成形とがある。SPPF 法は、透明性及び強度に優れているが、高温で熱収縮が生じるため、レトルト用としては真空成形品が使用されている。「ラミコンカップ」は味噌やゼリー、果実などのデザート食品などの容器として多用されているが、レトルト用としては、各種調理食品、電子レンジ食品の分野で用いられている。



2. レトルト包装用内面材 PP

現在レトルトパウチの内面材としては、ポリプロピレンが最も多く使用されている。

2.1 ポリプロピレンの分子構造とその生い立ち
ポリプロピレンとはプロピレンを重合させたポリマーであり、プラスチックの分類を表す略号は PP で、リサイクルマーク (SPIコード) は 5 番である。ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンとともに四大プラスチックの一つである。プロピレン $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ の重合した重合体 (ポリマー) で、ポリ 4-メチルペンテン-1 に次いでいちばん軽いプラスチック (比重 0.90) で、軟化点も高く、加工性も良い。代表的な熱可塑性樹脂の一つである。—

プロピレンは、一個の不斉炭素原子を有しているため、立体規則性を有する。(*CH₃ ⇒ d,l-立体配位) 立体特異性重合は、ビニル重合で主鎖の不斉炭素原子の D と L (右旋性と左旋性) の配置、あるいは主鎖に二重結合をもつ重合体 (ポリマー) の幾何異性 (シスとトランス) のような分子の立体的な配列に規則性をもつようなポリマーをつくる重合反応をいう。一般的なラジカル重合では 1 分子中の各不斉炭素原子の左右の配列は不規則であった。1955 年に立体規則性重合の例がイタリアのナッタによって見出された。プロピレンの重合で、TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ (ツィーグラ-ナッタ触媒) の不溶性複合触媒を用いて、従来得られなかった高結晶性、高分子量の立体規則性重合体を合成した。このポリマーはアイソタクチックポリマーといい、炭素-炭素を結ぶ結合の上または下の一方向だけの位置に揃って側鎖の置換基 R を見出す。上と下の方向に交互に R をみるような配置をシンジオタクチック、上と下に見出す割合は不規則だが長い高分子が全体として半分ずつという場合の配位をアタクチックとよぶ。一般的な重合体の配置はアタクチックである。また二重結合を 2 個含む化合物の重合ではシスとトランスの幾何異性体も生じる。この立体規則性ポリマーの生成を支配するのは触媒の性質による。高分子の立体規則性は、種々の材料特性と密接に関連する。たとえば、アタクチックポリプロピレンの融点は 100℃程度であるが、アイソタクチックに制御されると、融点が 165℃程度まで向上する。近年、触媒技術の向上に基づき、シングルサイト触媒と呼ばれる均一系の錯体触媒が数多く開発され、さまざまな立体規則性ポリマーの合成が可能になってきている。アイソタクチックのポリプロピレンは、優れた物性をもっている。この優れた特性は立体規則性 (tacticity) が高い程、より発揮される。立体規則性 (tacticity) を表す尺度としてアイソタクチックインデックス (I.I.指数) が用いられ、かつて実用可能レベルとして 96%以上の I.I.指数を確保するというので、工業的に生産されてきた。我が国における PE および PP の工業化は、第 2 次大戦後の 1952-53 年に見出された Ziegler-Natta(ZN)触媒は Ti や Zr 等の遷移金属化合物とアルキル Al 化合物の組み合わせからなり、低温、低圧下でエチレン、プロピレンを重合させることができる正に画期的な触媒であった。この触媒により、1956 年にはヘキスト社が独で HDPE を、1957 年にはモンテカチニ社が伊で PP を相次いで共にスラリー重合法で工業化した。一方、戦争により壊滅的な打撃を受けた我が国の化学工業会社は欧米で目覚ましい発展を遂



げていた石油化学に注目し、欧米の化学会社から先を争うような形で最新の技術を導入し、化学工業の急速な復興、発展と近代化を図っていった。1958年には、住友化学がICI法高压ラジカル触媒LDPEを、三井石化がZiegler触媒法HDPE（Zieglerから直接に特許の国内独占実施権を得た旧三井化学が三井石化にサブライセンス）をと、我が国ではLDPE、HDPEがほぼ同時期に企業化がスタートした（1959年、昭和油化がZN触媒法とは異なるフィリップス法を導入しHDPEを工業化）。一方PPに関してはPEとは異なり、高い立体規則性（isoPP）が必要でNattaの見出した三塩化チタン触媒系以外に有力な触媒がなく俗に「モンテ参り」と揶揄された激しい導入競争の末、Nattaの協力を得てPPを工業化していた伊モンテカチニ社から三井、三菱、住友系3社がそれぞれライセンスを得て、HDPEに遅れること約4年後の1962年にほぼ時を同じくして別々に工業化した。ポリエチレンに比べ優れた耐熱性、透明性、剛性を有し急速に需要を拡大していった。従って、ZN触媒は、我が国においては先ずHDPEで独占的に三井石化1社が、次いでPPでは上記3社がその使用を開始し、これら各社は先発の利を享受することとなった。三井東庄、三菱、住友のPPグレードが何れもノーブレンという同一名称になっている所以である。なお、ポリプロピレンは一時夢の繊維と言われ、三井東庄、三菱油化、住友化学が競って当時造語にもなった「モンテ参り」を繰り返して三社三様に同社から夢の繊維を目指して技術導入し話題になった。しかしポリプロピレンで作られたシャツが試着後3ヶ月でボロボロになる事実が発覚し繊維には不向きであることが判明したため各社は急遽市場を繊維から成型品に変更せざる得なく、はからずもポリプロピレンは夢の繊維ではなくなってしまった。ポリプロピレンの耐候性と染色性が悪い点が致命傷となり結局、ポリプロピレンは特殊な用途にしか繊維としては利用されず殆どが成型品で、一部ポリエチレンを補完する用途にフィルムとして利用されている。ポリプロピレンは汎用樹脂の中では最も軽い樹脂で比重は0.9以下であり、水に浮くことから海上ブイや一体成形のボートに利用され、とくに最近自動車の軽量化のニーズに応じてポリスチレン系樹脂に変わって自動車部品に採用されつつある。ポリプロピレンは成型時に樹脂の流れの方向に分子鎖が揃う性質により耐屈曲性が優れることから蝶番の無い一体成形の箱などに使われる。樹脂の流れの方向に分子鎖が揃う性質は、フィブリル化（fibrillation）すなわち「紐」になり易いということで、PP紐に利用されている。PPのフィブリル化（fibrillation）し易い性質は、製袋のカッティング時に刃の切れ味が悪いと「ヒゲ」が出易いという問題を引き起こすことにも繋がっている。



2.2 ポリプロピレンの特性

分子量、分子量分布及び立体規則性や結晶化度に依存する。立体規則性や結晶化度が高い程、硬さや剛性は増加するが、逆に衝撃強度や透明性は低下する。しかし、ポリプロピレンの単独重合体(ホモポリマー)では、これらの物性を変えるにも限界がある。そこで、他の単量体との共重合が行われる。現在、多く製造されているのは、エチレンとの共重合体で、ランダム共重合体とブロック共重合体がある。ランダム共重合体は、エチレンの含量が多くなる程、結晶化度が低くなり、衝撃強度や透明性が増し、融点も低下するので、主として低温ヒートシール性と高い衝撃強度や高透明性を要求される分野に使用される。ブロック共重合体は、ポリプロピレン部及びポリエチレン部が夫々結晶するので、全体的には非晶部が少ないため、剛性は単独重合体と大差なく、しかもポリエチレンや EP-R の衝撃強度の強さが加味される。即ち、ブロック共重合体は、剛性を保持しながら、衝撃強度を上げる手段として用いられるが、透明性は低下する。現在では、レトルトパウチに使用される内面材として、耐衝撃性、耐抽出性に優れたプロピレン-エチレンブロック共重合体のフィルム化の技術が確立され、プロピレン-エチレンブロック共重合体の無延伸フィルムが使用されている。嘗て昭和40年代のプロピレン-エチレンブロック共重合体は、車のバンパー等に使用される程の耐衝撃強度を有することが認められていたが、フィルム化はかなりの困難を極めた。プロピレン-エチレンブロック共重合体は、海-島構造、すなわちポリプロピレンという海にいくつかのポリエチレンという島が浮いている状態であり、更にポリエチレンの島の周囲には EP-R が張り付いている状態を形成している2相構造であり、まさにブツ等が発生し易い構造であると言える。プロピレン-エチレンブロック共重合体のフィルム化への開発・実用化当時のフィルム外観は、今では吃驚する程の数多くのフィッシュ・アイなどの発生がみられた。

2.3 各メーカーにおけるブロックポリプロピレンの樹脂設計とその樹脂設計に由来する特徴

ただ単にブロックタイプのポリプロピレンと言っても、各メーカーによってその分子構造やモルフォロジーが異なります。従って、各メーカーによってブロックタイプのポリプロピレンの夫々の特徴において大きな差異がみられます。以下に各メーカーのブロックタイプのポリプロピレンの特徴の一例を挙げますが、メーカーによっては必ずしもずばり当て嵌まる特徴とは限らず、夫々の組み合わせの特徴を有する場合があります。



(1)メーカーA社の場合

①樹脂設計

プロピレンリッチのゴム(EP-R)組成で、EP-R含有量は比較的が多いが、扁平状のファインな海-島構造をとっているため、PP/EP-R/PEでの密着が良い。ゴム(EP-R)の分子量は高くはない。

②樹脂設計に由来する特徴

密着が良いため、レトルト後のシール強度は低くないが、ゴム含有量が多いためにブロッキングし易い。アンチブロッキング剤などの添加、或いはフィルム表面の結晶化を上げてブロッキングを防止することが必要となってくる。性能面での総合バランスは優れている。

(2)メーカーB社の場合

①樹脂設計

エチレンリッチのゴム(EP-R)組成で、EP-R含有量は比較的少なく、バルクな海-島構造をとっているために(重合段階で多量のゴムが入り難いために)、EB-R(エチレン-ブテン-1コポリマー)を後添加している。ゴム(EP-R)の分子量は高い。

②樹脂設計に由来する特徴

EB-Rを後添加しているため、レトルト後のシール強度の低下が大きい。EB-Rはレトルト時、特に油の存在下で結晶性が崩れるため、シール強度の低下を招く。EB-Rは後添加であるため、多くの量のEB-Rを含有させることが可能となるので、衝撃強度は高いものとなる。

(3)メーカーC社の場合

①樹脂設計

エチレンリッチのゴム(EP-R)組成で、EP-R含有量は上記2社の中間であり、ややバルクな海-島構造になっている。ゴム(EP-R)の分子量は高い。

②樹脂設計に由来する特徴

ゴム(EP-R)含有量が結果的に最も少ないために、衝撃強度はやや劣る。結晶性が高く、且つ均一な結晶構造を有しているため、耐ブロッキング性は良好である。レトルト後のシール強度の低下が少ない。また、レトルト後の柚子肌の発生が少ない。

(4)メーカーD社の場合

①樹脂設計

ゴム(EP-R)の含有量は少なく、バルクな海-島構造になっている。EP-R(エチレン-プロピレン・コポリマー)を後添加して、耐衝撃性を改良した樹脂グレードもある。

②樹脂設計に由来する特徴

ゴム(EP-R)含有量が最も少ないために、衝撃強度はやや劣る。EP-Rを後添加したグレードは、レトルト後のシール強度の低下が著しく、レトルト後にシール強度が



22.5N/15mm 未満に低下するケースもある。

2.4 ポリプロピレンの結晶

アイソタクティックポリプロピレンの結晶には、 α 、 β 、 γ 、 δ の各結晶変態と擬六方晶変態（スメチカ晶）とが知られている。

① α 変態

単斜晶系で、融点以上に加熱されますと最も普通に出来る。

② β 変態

β 変態の融点は 145～150℃で、 α 変態よりも低く、この温度以上に熱処理されますといったん融解してから α 変態へ再結晶化する。

③ γ 変態

γ 変態は低分子量で、分子の移動度が高い時に得られるが、分子量の高い試料でも、350気圧以上で生成し、5,000 気圧では殆ど γ 変態のみになる。

④ δ 変態

δ 変態はシンジオタクティックポリプロピレンの結晶と見られており、無定形部の多い試料に見られますが、通常のアイソタクティックポリプロピレンには殆ど見られない。

⑤ 擬六方晶変態(β' 変態)

タクティシティ(立体規則性)の良い試料を急冷、或いは冷延伸した場合には擬六方晶系即ちスメチカ構造が生成される。この構造は不安定で 70℃以上の熱処理で α 変態に固相転移する。擬六方晶系は急冷フィルムに良く見られる構造であるが、表面は急冷されて擬六方晶だが、内部は単斜晶(α 変態)になる場合がある。因みに、レトルトの加熱処理により擬六方晶が生成して、一部は残存する場合がある。擬六方晶の有無の確認(DSCで検出可能)により、レトルト処理の有無の確認が出来る。擬六方晶が生成されると、硬さや剛性は低下するが、衝撃強度や透明性が向上し、物性に大きな影響を及ぼすことになる。つまり、レトルト処理によって、衝撃強度が向上する場合がある。

2.5 レトルト後に発生する柚子肌

(柚子肌の発生原因)

内容物及び殺菌条件の影響によって柚子肌の発生程度が異なることが確認されている。レトルトパウチを常温において不均一系の内容物(水/油等の非相溶性混合物)を充填してレトルトすると、殺菌中に乳化した(相溶一体化した)内容物がパウチ内面材に浸透して(乳化によって油性物質が水性物質を強引に引き込んで)、内面材 P P に非相溶である水性物質が押し込まれた格好になり、内面材の厚み方向に歪み(膨潤差)を生じて柚子肌現象を引き起こすものと推定される。



①内容物の種類による柚子肌の発生

単独の内容物では柚子肌は発生しない。例えば内容物が油だけでは柚子肌は発生しない。特に内面材と類似(分子)構造を持たない系(アルコール等)が含まれ、更に香辛料等が含まれる場合には懸濁化(乳化)を促進させ、柚子肌が顕著となる。

内容物がカレーの場合、非相溶性であるカレー色素(ターメリック)は不均一に点在(吸着)され易い。

②レトルト条件による柚子肌の発生

<殺菌方式>

熱水、熱水シャワー、スチームにおいて、どの殺菌方式が柚子肌の発生程度が良いかは、一概には言えないが、熱水式がベターな場合がある。

<殺菌温度>

温度は高い方がより発生し易い。(特に 120℃以上において顕著である)

<殺菌時間>

時間は長い方が発生し易い。(程度は少ない)

③包材仕様による柚子肌の発生

柚子肌の発生程度は同じでも、包材構成によって柚子肌が目立たなくなる。すなわち、4層品の方が3層品よりも、目立たない。

④内面材の種類による柚子肌の発生程度

ポリプロピレンの方がポリエチレンよりも発生し易い。(120℃レトルトにおいて)

⑤内面材の厚みによる柚子肌の発生程度

内面材の厚みが厚い方がベターである。50 μ m の厚みの内面材の方が、70 μ m の厚みの内面材よりも細かい柚子肌の発生が目立つ。

⑥接着剤の種類による柚子肌の発生

接着剤の種類による差があるが、程度は比較的小さい。

(柚子肌対策)

柚子肌は、レトルト時内容物がパウチ内面材に浸透し、不均一な膨潤を引き起こすことで、発生するものと考えられる。従って、内面材の結晶化の向上と結晶化状態の均一化を図り、不均一な膨潤状態の発生を抑えることが、柚子肌発生の抑止効果が十分あると考えられる。



3. レトルトパウチのシール強度

【ヒートシールの3要素】

ヒートシールは温度、時間、圧力の3条件が不可欠の要素であり、1つでも欠けるとヒートシールは成立しない。

①温 度

加熱シールバーをフィルムの外面に当て、熱伝導により溶融軟化に必要なもので、ある温度範囲内で温度上昇に伴い、シール温度が急激に上昇し、以降飽和点に達する。

②時 間

シール時間の増加に伴い、最初は急速に、その後はゆっくりとシール強度が増大し、以降は一定限界に達する。

③圧 力

最初は急激にシール強度が増大し、以降は殆ど変わらない。これは、圧力の増加はそれ程シール強度に影響を与えず、2枚のフィルムの完全な接触を得るためにいくらか圧力が必要なのである。

以上のように十分なシール強度を得るためには、温度、時間、圧力の3条件の正確な設定が必要なわけである。ヒートシールにおいては、表面層が加熱シールバーと直接接触するため、シールバーへの溶着付着の危険性がある。これは、作業性を非常に損なうものであり、通常これを防止するために加熱バーにテフロンコートしたガラス布が被覆される。また、ラミネートフィルムの基材としてもシール層に比べて融点の遥かに高い材料が用いられるのが通例である。しかしながら、それでも加熱バーの温度には当然上限があり、最低シール時間も制限されることになり、通常のシール工程では0.5~1.5秒が限界である。シール温度は積層フィルムの組み合わせによって異なり、レトルトパウチの適正シール温度は180~240℃である。また、シール圧力は3~4kg/cm²が通常用いられている。

【低温ヒートシール性】

シーラントフィルムは低温でシールできるほど、自動包装機適性や作業性が良くなる。自動包装機では、包装スピードのアップ、ロスの低減が為される。また、袋の仕上がりも綺麗になる。フィルムがどの程度の低温シール性をもつか、ヒートシール曲線を作成して比較すれば分かり易い。ポリプロピレンを内面材とするレトルトパウチは、低温シール性は良好とは、言えない。



【ホットタック性】

縦ピローの重量物自動包装で、シール直後、シーラント樹脂が熔融状態でもシール強度があり、内容物充填時の圧力衝撃にもシール部が剥離しない性質をホットタック性があると言う。また、横ピローでもガス充填包装におけるフラッシュガスの圧力によるシール部の剥離防止のためにホットタック性が要求されることもある。一般に熔融したときの樹脂の粘着度が高いものほど、ホットタック性が良いと言う。ポリプロピレンを内面材とするレトルトパウチは、ホットタック性が良いものの、低温シール性が良好ではないので、低温シール性が要求され、且つホットタック性を要求される自動包装充填用途には、使用されていません。

【夾雑物シール性】

包装時にフィルムの内面（シール部）に内容物である液体、粘体物、粉末などが付着してもシール性が低下しにくく、安全に密着シールができる性質を夾雑物シール性に優れていると言う。ポリプロピレンを内面材とするレトルトパウチは、夾雑物シール性は、良好ではない。

【シール不良の原因】

ラミネート品のシール部を剥離した場合、何処の箇所でフィルムが剥がれている(破れている)のかによってシール部自体の問題でないこともある。

(1)シール条件

シール強度は、温度×圧力×時間の3要素によって決定される。3要素の1つでも適切でなければ、高いシール強度は得られない。

- ①シール加熱温度が高過ぎると、表面のフィルムが熱劣化を起し、エッジ切れが発生し、結果的にシール強度が低下する。
- ②シール加熱温度がある程度高く、且つ圧力が高過ぎると、シール強度が低下する。内面材のポリプロピレンは、低密度ポリエチレンに比べて分子量分布が狭いので、シール加熱温度がある程度高くなるとメルトフローが大きくなり、シール痩せという現象を引き起こすからである。

(2)接着強度

ラミネート品のシール部を剥離した場合、接着層から容易に剥がれるようであれば、接着不良の問題である。

①接着剤に起因するもの

不適切な接着剤、硬化不良、塗布量不足

②インキに起因するもの

不適切なインキ、印刷部の接着強度が低い

③コート層に起因するもの

PVDC コート品のコート層や蒸着フィルムの蒸着層の密着強度が低く、この部分より剥



がれる。

(3)シーラントの問題

シール層で2枚のフィルムのシールされた部分が、2枚のフィルム夫々に剥離された時は、本当のシール不良の問題である。

①シール面の濡れ張力が高い

コロナ処理の裏移りなどによる。

②添加剤のブリードアウト

長期間保存した製品などは、帯電防止剤・滑剤などの添加剤がブリードアウトしてシール強度を低下させる。

③シール部分の汚染

・加工工程のロールなどが汚れていて、シリコンが微量付着していてもシール強度が低下する。

・内容物の付着

・散粉(ニカリコ)の付着量が多い。

④押し出し樹脂の表面酸化

押し出しラミネートする溶融樹脂の温度が高過ぎると、樹脂が酸化され、シール強度が低下する。

④厚み不足

シーラント層の厚みが薄い。

【各種熱溶着シール方法】

一般的に単体フィルムでは、フィルムの熱溶着温度や熱溶着時の分解性、更に誘電体損失を考慮して決められ、熱溶着温度が低く、熱溶着温度範囲が広く、且つ熱溶着時の分解が起こり難いフィルムは、外部加熱方式に適している。外部加熱方式は、ヒートシールとインパルスシールとに区分され、また内部加熱方式は超音波シールと高周波シールとに区分される。サランフィルム(PVDC)は、熱溶着時に分解が起こり易いため、ヒートシールには適さず、誘電体損失が大きいので、高周波シールに適する。尚、延伸フィルム(2軸延伸 PET, ONY 等)は、シールによる再結晶化が不可能なため、熱溶着シールによる密封は不可能である。



(1) ヒートシール(Heat seal)

最も一般的な方法で、一定温度に加熱した熱版を重ね合わせたフィルムに圧着してシールする。構造、原理が簡単であり、レトルトパウチやカップ・蓋材のシールに最も多く使用されている。一般的な欠点としては、熱溶着後、溶着物から加熱体を離す時に、溶着物は半溶融か溶融状態にあるため、引き剥がされ易い。

対策として、

- (i) シールバーをテフロンコートにする。
- (ii) 両面加熱により低温、低圧でシールを施す。
- (iii) 低温で2段シールを行う。
- (iv) 緩衝膜としてテフロン、テフロンコーティンググラスウール(30~100 μ m)を使用する。

(2) インパルスシール(Impulse seal)

インパルスシールもヒートシールと同様に外部から熱を与えてシールを行う方法である。ただ、ヒートシールと根本的に異なる点はシールバーが連続的に加熱されているのではなく、バーに取り付けられた発熱体(ニクロムリボン)に瞬間的に電流を流すことにより、発熱が起こり、電流が切れた後、冷却が行われ、加圧が開放され、シールが完了する。レトルトパウチの真空包装に一部採用されているが、ヒートシールに比べ、ニクロムリボンの交換等保守点検が多く、長期耐久性が劣る。

<長所>

(i) ヒートシールと異なって溶着後、溶着物と加熱体とが離れる時に溶着物の温度が融点以下に冷却される。すなわち、半溶融か溶融状態になっていないため、引き剥がされ難い。

(ii) 比較的薄いフィルム(50 μ m以下)に適する。

<短所>

(i) 加圧、加熱、冷却工程を要するため、熱溶着に要する時間が長い。

(ii) ニクロム線に瞬間的に大電流を流すため、しばしばニクロム線が部分的に加熱したり、切断したりして保守点検が大変である。⇒ニクロムリボンを厚くして熱容量を大きくし、瞬間的に高温になることを抑える。高圧力・低電圧・長時間に設定する。



(3)高周波シール(High frequency seal)

①誘電加熱シール(Dielectric heating seal)

プラスチックのように電流が流れない誘電物質の誘電損を利用した加熱方法であるため、従来の加熱が物質の表面からの熱伝導を利用したのに比べ、根本的な相違がある。一般的にいて、誘電物質は電気の不良導体であると同時に、熱的にも不良導体と考えられるものが多く、外部から物質の表面に、いかに早く、いかに多くの熱エネルギーを加えても、表面から内部への熱伝導は表面温度と熱伝導率で決まるエネルギーしか伝わらないので、それ以上のエネルギーは無駄である。

これに反して誘電加熱では、電界さえ一様であれば、物質自身の分子運動によって発熱するのであるから、表面と内部の区別がなく、一様に発熱し、加えたエネルギーに比例していくらでも早く加熱することが出来る。実際には、周囲の条件によって、表面から熱放散を生じることが多いので、物質内部の方が温度上昇が大きくなり、誘電加熱は内部加熱であるとも言われている。このシール方式は設備が高価であること、材料に制約があることが欠点である。シール可能な材料としては塩化ビニル(PVC)、塩化ビニリデン(PVDC)が代表的なもので、レトルト食品の包装容器には使用されていない。

<長所>

- (i) 加熱していない電極を通して熱が逃げるので、インパルスシールよりも理想的に冷却される。
- (ii) 接合面がきれいで、接着力が大きい。

<短所>

- (i) 設備費が高い。
- (ii) スパークにより、接着しない場合がある。
- (iii) 異物、電極平行度、精度により全面が加熱されない場合がある。

②誘導加熱シール(Induction heating seal)

このシール方式は包材構成中にアルミ箔のような電氣的導体が含まれていることが必要である。ヒートコイルに流れる高周波電流によって発生した高周波磁界が導体に作用して、渦電流が誘導され、導体の電気抵抗により、ジュール熱が発生し、加熱される。また、被加熱物が導体でなくとも強磁性体の場合には、ジュール効果とヒステリシス効果の両方の発熱が加わるため、効率良い加熱が出来る。このようにシールの被着体の一方には電氣的導体または強磁性体でなければならない。高周波誘導加熱シール方法に影響を及ぼす因子は、

- (i) 加熱コイル形状またはシール面形状
- (ii) 発振時間、印加電圧 (→シール強度)
- (iii) 加熱コイルの加圧力 (→シール強度)

<用途>

チューブ蓋材、ホットメルト蓋材等。



(4)超音波シール(Ultrasonic seal)

工具ホーンの先端を2枚のフィルムに押し付け、超音波振動させると、接合面の接触解離の相互衝突に起因する摩擦発熱効果などの作用で接合面が集中的に加熱されて、瞬間的に溶着される。プラスチックの熱溶着はヒートシールのようなフィルム表面からの熱伝導方式は厚物では困難になり、また高周波誘電加熱シール方式のように誘電損の大きい一部のプラスチックにしか適用出来ない。しかし、超音波シールは、超音波振動による内部発熱を利用しているため、厚物にも薄物にも適用出来、全ての熱可塑性プラスチックの溶着が可能である。しかし、装置が高価であることや、接着速度に限界があるなど欠点もあり、いまだレトルトパウチには採用されていない。

<長所>

- (i)超音波の作用で、接合界面だけが溶融・溶着するので、製品の変形や内容物の変質がない。
- (ii)直接振動させるため、シール面の種類の汚れをはじき飛ばす効果がある。
- (iii)材質の制約がない。

<短所>

- (i)装置が高価である。
- (ii)騒音(キーンという音)がある。
- (iii)点接着であるため、広い面積のシールは不均一になり易い。

【ヒートシールの原理】

各種シール方式の中で、一般に装置が簡単で安価であり、また寿命も長いという利点を持つヒートシール法が多く用いられている。レトルト食品の容器・包装のシールは、この方式が殆ど採用されている。ヒートシールによる結合は、フィルム表面からシール界面までの熱の伝導及びシール材の熱溶融、そして更に融着の過程によって行われる。従って、シール材の熱伝導性、熱溶融性、自着性といったものが主要なヒートシールにおける因子となる。

(1)熱伝導性

ヒートシールによる方法は、加熱シールバーの熱をシール界面まで伝導することにより、シールがなされるので、この熱伝導性が重要な因子となる。一般に高分子物質の伝熱機構は分子の熱運動の伝播によって行われ、また結晶も金属結晶やイオン性結晶と構造的に異なることから、その熱伝導率は金属或いは金属酸化物と比べて非常に低く、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{cal/sec/cm}^2/^{\circ}\text{C/cm}$ 程度である。熱伝導率の測定は困難であることから、公表されている数値は少ないが、代表的なものを表1に示す。ポリエチレンにおいては、密度が大きくなる程、熱伝導率が増す傾向にある。この熱伝導率は、フィルムの厚みとともにシールの速度を決めるものである。熱伝導率Kは一般的には $3 \sim 12 \times 10^{-4} \text{cal/sec/cm}^2/^{\circ}\text{C/cm}$ であり、単位の温度勾配に沿って、単位断面積を横切って単位時間に流れる熱量を表す。



- (i) 圧力の効果は少ない。
- (ii) 分子量に比例する。
- (iii) 温度に依存する。密度が高い方が大きい。
- (iv) 結晶化度が低いと小さい。通常の加工範囲では、30%変化する。
- (v) 配向方向に伝導する。ポリマーの主鎖に沿って伝導する。

表1 材料の熱伝導率

材料	cal/sec/cm ² (°C/cm)×10 ⁻⁴	材料	cal/sec/cm ² (°C/cm)×10 ⁻⁴
LDPE	8	Nylon-6	6
MDPE	10	PVC	3~7
HDPE	11~12	アルミ ニウム	5,440
PP	3	鉄	1,730
PET	9	銅	9,220

(2) 熱溶解性

通常の低分子物質では、低温から高温になるにつれて、固体→液体→気体となり、その間に融点や沸点が認められるごとく、高分子化合物においても変態現象が認められる。この現象は分子構造、結晶構造、分子量の大小等によって異なる。プラスチックのヒートシール可能な温度は、その種類によって異なるが、その時の熔融粘度はほぼ一定で、約108ポイズと言われている。一方、熔融粘度と分子量の関係では、分子量が大きくなると粘度が増加し、ヒートシール温度は高くなる。結晶化度も熔融粘度に影響を与え、結晶化度の高いポリマーは、融点付近で急激に軟化し、ヒートシールに適した流動性の得られる温度範囲が狭い。ヒートシールに適した(ゴム)弾性率は、ゴム状弾性域と言われ、106.4~106.7dyne/cm²の間である。プラスチックの融解は、低分子物質と異なり、広い温度範囲に亘って起こるが、ポリマーの融点とは、結晶の融解が開始する温度であると定義される。低分子物と異なって、固体→液体へ変化する温度ではない。ヒートシール温度は、シール時間やフィルムの厚さによって差があるが、融点よりも高いのが普通である。



4. ポリプロピレンの一般的性質

(長所)

- ① 密度が 0.90g/cc であり、LDPE よりも軽い。
- ② 防湿性、耐水性に優れている。
- ③ 無色、無臭であり、衛生性に優れている。
- ④ 高温耐クリープ性に優れている。
- ⑤ 剛性に優れ、腰が強い。
- ⑥ 耐薬品性、耐ストレスクラッキング性に優れている。
- ⑦ 耐折性に優れている。
- ⑧ 焼却しても、炭酸ガスと水になり、無害である。

(欠点)

- ① ホモポリマーは、特に低温力学特性が劣る。
- ② 耐候性が劣る。
- ③ PE よりも熱分解し易い。
- ④ 酸素、香気などの透過性が大きい。

「引張り強度(剛性)」

ホモ PP>ブロック PP>ランダム PP

「耐衝撃強度」

ブロック PP>ランダム PP>ホモ PP

「透明性」

ランダム PP>ホモ PP>ブロック PP



終わりに

改めて包装（packaging）の基本的な働きは、「内容物の保護」、「取扱いの利便性」、「情報の提供」の3大機能にあると言えます。食品の基本的特性をそのままに、安全で衛生的に、かつその食品の特長を損なわずに消費者の手にお届けするために、プラスチックの容器包装がお役に立つわけです。【レトルト包装】とは、加工食品を日持ちさせるためには、殺菌して初期の有害雑菌を減らすとともに、食品の品質を低下させる酸素、光や水分から遮断できるように包装で保護することが必要になります。加工食品を気密性および遮光性を有する容器または袋に充填し、加圧加熱殺菌したものをレトルト食品といい、その包装をレトルト包装といいます。言い換えれば、包装（packaging）の基本的な働きとしての「内容物の保護」、「安全・衛生性の確保」を徹底させた究極の包装がレトルト包装であると言えます。レトルト包装に携わる者にとって、陰ながら社会に少なからず貢献しているものと、自負せざるを得ません。最後にマタマ・ガンツの言葉で閉めたい。

Live as if you were to die tomorrow.

Learn as if you were to live forever.

明日死ぬかのように生きなさい。

永遠に生きるかのように学びなさい。

次回は、（その3）レトルトパウチ（各種基材）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) 有機合成のための触媒反応 103、檜山爲次郎・野崎京子編著 (東京化学同人)
- (8) 野原, 高分子化学 15, 105(1958)
- (9) Matsuoka, J. Polymer Sci. 57, 569(1962).
- (10) 小野木重治訳著(化学同人), 高分子の力学的性質(1965)