

東レフィルム加工の高機能フィルム

東レフィルム加工（株）

福島加工フィルム開発部 部長 寺西正芳

フィルム包装材料技術部 部長 松浦洋一

I. 高機能ハイバリアフィルム「バリアロックス®」

1. はじめに

プラスチックフィルム基材の表面に反応性蒸着により数十 nm の膜厚で酸化アルミニウム（アルミナ）層を形成したフィルムはその優れた性能が市場で認められ、食品の包装材料をはじめ工業材料や医薬包材分野などで幅広く使用されている。

現在、上市されているアルミナ蒸着フィルムはアルミナ蒸着層の上にコーティング層を積層したコートタイプが主流であり、ガスバリア性の向上と共に印刷性や耐擦過性を付与している。

2. 蒸着膜形成方法

一般的に蒸着用途に用いられるプラスチックフィルムは PET、OPP、ナイロン、CPP が幅広く用いられるが、アルミナ蒸着はガスバリア性の安定性及び耐熱性から、主に PET 基材が使用される。

蒸着薄膜を形成する真空蒸着機は蒸着金属の種類、蒸着膜の膜厚、蒸着フィルムの使用用途、及び要求特性により、その使用設備は変わる。基本的に蒸着機は真空排気系、蒸発源系、フィルム搬送系及び制御系の4つの系から構成される。気相成長法による蒸着薄膜製造方法は物理的堆積法（PVD）と化学的堆積法（CVD）に分けられる。アルミナ蒸着に関しては PVD 方式による連続巻取式の真空蒸着法を用いるのが一般的である。図1に代表的な PVD 方式による真空蒸着装置の概略図を示す。

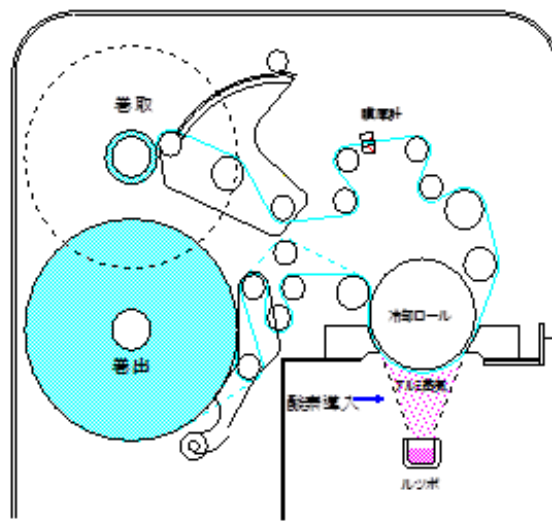


図1 包装用蒸着機概念図



3. バリアロックス®代表物性

アルミナ蒸着タイプは、スナック等の乾燥食品やボイル・レトルト食品といった用途や要求されるガスバリア性によってタイプ選択される。表1に現在上市している代表的なレトルト対応グレードのガスバリア性を示す。

VM-PET1011 SB-R2 は、未処理時に酸素透過率 $0.1\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 、水蒸気透過率 $0.2\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ のハイバリア性を有すると共に従来のセミレトルトタイプではガスバリア性および密着力低下懸念があった 135°C のハイレトルト用途においても、優れた性能を維持する。

表1 レトルト処理前後のガスバリア性

項目	条件	VM-PET1011HG-CR (セミレトタイプ)	VM-PET1011SB-R2 (ハイレトタイプ)
酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)	未処理	1.0	0.1
	120°C, 30分処理後	1.3	0.1
	135°C, 30分処理後	—	0.1
水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)	未処理	0.6	0.2
	120°C, 30分処理後	1.0	0.2
	135°C, 30分処理後	—	0.3
ラミネート強度 (N/15mm)	未処理	3.5	5.5
	120°C, 30分処理後	3.0	5.0
	135°C, 30分処理後	—	5.0

※測定サンプル構成 : #12VM-PET/#150Ny/#60CPP

※測定条件 : 酸素透過率 MOCON法 $23^\circ\text{C} \times 90\% \text{RH}$
水蒸気透過率 MOCON法 $40^\circ\text{C} \times 90\% \text{RH}$

一般的にアルミナ蒸着層は両性酸化物であり、酸でも塩基でも反応を起こす。酸性・アルカリ水溶液に浸漬した場合はイオン化し溶解する欠点がある。食品包装材料として考えた場合、漬物などの酸性食品やコンニャクなどのアルカリ性食品の影響を受け、アルミナ蒸着層の浸食によるガスバリア性劣化や密着力が低下する懸念が生じる。同欠点对応策として、VM-PET1011 SB-R2 は基材フィルムとアルミナ蒸着層間の密着強度を固有技術にて飛躍的に向上させると共に蒸着層上に形成するコーティングに関しても耐酸・耐アルカリ性を考慮した処方設計を行う事により、表2に示すように食酢充填においても安定した密着強度を保持出来る製品となっている。過去、アルミナ蒸着膜を用いた食品包装材料では内容物のPH影響により浸食され、デラミやガスバリア性劣化といった不具合に繋がるケースも散見されたが、本タイプでは同リスクが極めて低い。



表2 食酢充填によるボイル、レトルト適性

項目	条件	VM-PET1011SB-R2 (ハイレトタイプ)	
		#60CPP貼合	#40LLDPE貼合
酸素透過率 (cc/m ² ・day)	未処理	0.1	0.1
	90℃, 60分処理後	0.1	0.1
	135℃, 30分処理後	0.1	—
水蒸気透過率 (g/m ² ・day)	未処理	0.2	0.2
	90℃, 60分処理後	0.2	0.3
	135℃, 30分処理後	0.3	—
ラミネート強度 (N/15mm)	未処理	5.5	3.5
	90℃, 60分処理後	5.0	3.5
	135℃, 30分処理後	5.0	—

※測定サンプル構成 : #12VM-PET/#150Ny/#60CPP or #40LLDPE

※測定条件 : 酸素透過率 MOCON法 23℃×90%RH
水蒸気透過率 MOCON法 40℃×90%RH

※内容物 : 食酢 (pH=2.3)

また、PET等の有機フィルム上に無機物であるアルミナ蒸着膜を形成する為、引張や屈曲といった応力によりガスバリア性が劣化するといった従来課題についても表3に示すようにVM-PET1011SB-R2は改善を図っている。

表3 応力によるガスバリア性変化

項目	条件	VM-PET1011HG-CR (セミレトタイプ)	VM-PET1011SB-R2 (ハイレトタイプ)	VM-PET1011HG-CW (乾物限定タイプ)
ゲルボ適性 (酸素透過率/水蒸気透過率)	未処理	0.8/0.4	0.1/0.2	0.5/0.4
	30回	2.0/0.6	1.1/0.3	1.8/0.5
	50回	4.5/2.1	1.2/0.4	3.5/1.5
引張り性 (酸素透過率/水蒸気透過率)	未処理	0.8/0.4	0.1/0.2	0.5/0.4
	3%	1.0/0.6	0.1/0.2	0.7/0.6
	5%	2.0/1.0	0.1/1.0	1.5/1.0

※ガスバリア性 : 酸素透過率(cc/m²・day)/水蒸気透過率(g/m²・day)

※測定サンプル構成 : VM-PET/#150Ny/#60CPP

※測定条件 : 酸素透過率 MOCON法 23℃×90%RH
水蒸気透過率 MOCON法 40℃×90%RH

4. バリアロックス®の今後展望

バリアロックス®は省資源化等の環境問題への取り組みや電子レンジ対応製品の増加を背景に食品・飲料包装材料を主体とした実績を拡大した。新製品であるVM-PET1011SB-R2は優れた酸素・水蒸気遮断性と共に①高密着強度 ②耐酸性 ③耐応力(引張・屈曲) 適性を有しており、アルミ箔や缶、ガラス瓶からの代替需要に対応すると共に食品包材用途以外への展開も視野に入れ、更なる拡大を図る。

II. ポリマーブレンドによる無延伸フィルムの開発

我々が生産販売している無延伸フィルムは、様々な樹脂や添加剤をブレンドしたり複合積層をすることによって、市場のニーズに合わせてたり、これまで無かったような特性を付与している。

今回は、イージーオープンフィルムやレトルト食品包装で用いられるシーラントフィルムの技術と製品群をご紹介します。

1. イージーオープンフィルムの技術

(1) イージーオープンフィルム (EP) の種類

EPは大きく分けて3種類の剥離形態があり、その特長や用途によって使い分けられている。

凝集剥離タイプは剥離強度が調整し易く、界面剥離タイプは様々な被着体に接着し、層間剥離タイプは封緘強度が得られやすい、という特長がある。

剥離形態	凝集剥離タイプ	界面剥離タイプ	層間剥離タイプ	
使用用途例	レトルト食品、医療用途など	ポーションゼリー、もずくなど	ゼリー、無菌米飯惣菜など	
当社タイプ名	7601(PE),9501(PP)	7603B,7603MS	GR01,GR02	
剥離形態				
剥離写真				
特徴	ピール強度調整	○	△	○
	剥離痕	有	無	無(有)
	レトルト対応	○	×	×
	被着体	PP,PE	PP,A-PET,PS,etc	PP,PE
	封かん強度調整	×	×	○

図2 各剥離タイプの特徴

(2) 凝集剥離 EP の剥離強度 (凝集力) のコントロール

今回は、ポリマーブレンドで剥離強度をコントロールする凝集剥離タイプについて説明する。

当社 EP の 7601E シリーズは、紙の表面にポリエチレン樹脂を貼り合わせた紙容器用の蓋材用に開発したタイプであり、紙とポリエチレンの界面が剥がれない適度な密封性や、良好な剥離外観、紙容器の接合部の段差が埋まりやすい流動性の樹脂選択、配合について検討している。

剥離強度を左右する以下の因子について以下の検討を行なった。

- ①接着成分 (ポリエチレン) の分子量/粘度 (MFR)

- ②凝集力を低下させる非相溶成分の相溶性 (SP 値)
- ③非相溶成分の添加量
- ④第三成分 (剥離感改良材) の添加量
- ⑤フィルム (各層) の厚み

ピール強度を下げる非相溶成分を多くすると剥離強度は下がるが (図 3)、剥離外観を改良する第三成分を増やすと剥離強度が上がってしまう (図 4)。

また、紙容器の段差が埋まりやすくするためにフィルムの厚みを厚くすると剥離強度が上がってしまう (図 5)。

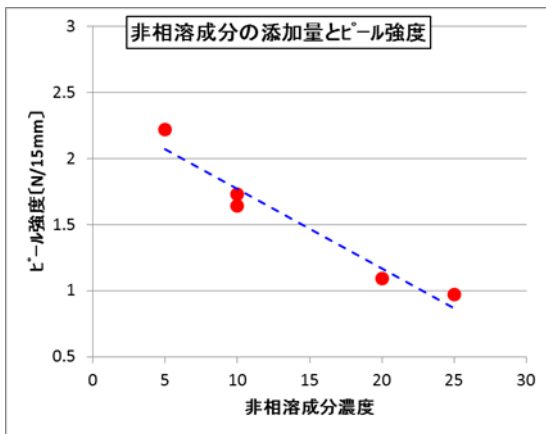


図 3 非相溶成分の量と剥離 (ピール) 強度

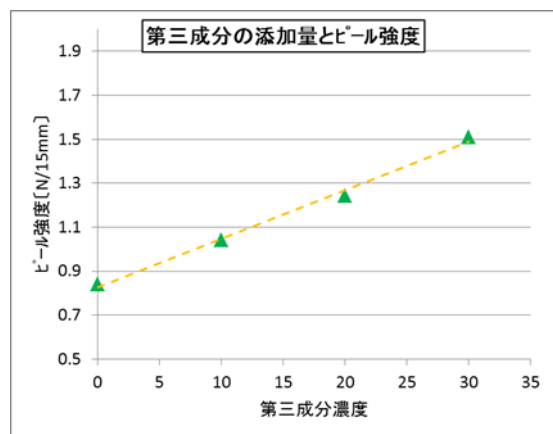


図 4 第三成分の量と剥離 (ピール) 強度

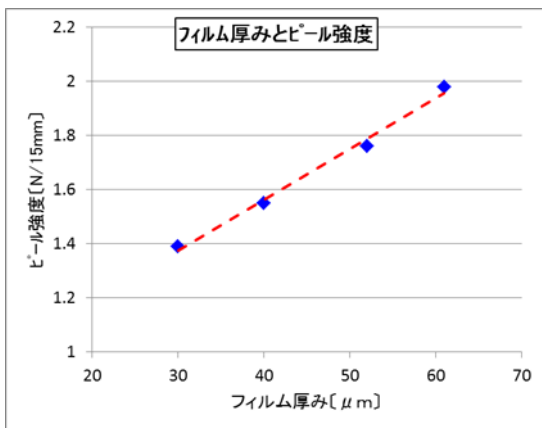


図 5 フィルムの厚みと剥離 (ピール) 強度

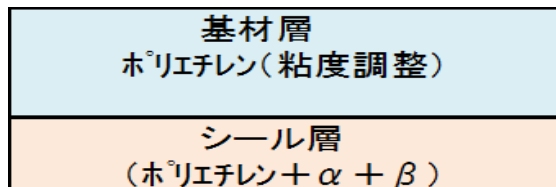


図 6 7601E のフィルム構成

これら剥離強度が低くなる因子や高くなる因子を組み合わせることで目的の（任意の）剥離強度にコントロール出来る様に、多変量解析を行なった。

変数名	偏回帰係数	標準偏回帰係数	F 値	T 値	P 値	判定
定数項	1.04		40.2507	6.3443	3.25E-08	**
m/c	0.142	0.1517	3.7463	1.9355	0.0576	
計算MFR	-0.00855	-0.1945	6.7119	2.5907	0.0120	*
非相溶成分	-0.0384	-0.5668	66.7744	8.1716	2.50E-11	**
第三成分	0.0138	0.2206	9.3833	3.0632	0.0033	**
ペ-ス層厚み	0.0148	0.3851	21.4468	4.6311	2.00E-05	**
ピ-ル層厚み	0.0336	0.1897	5.4415	2.3327	0.0230	*

●ピ-ル強度 [Kg/15mm] = 1.04 + 0.142 × mc - 0.00855 × MFR - 0.0384 × 非相溶成分 + 0.0138 × 第三成分 + 0.0148 × ペ-ス層厚み + 0.0336 × ピ-ル層厚み

表 4 多変量解析（重回帰分析）

製膜マシン（m/c）の因子は有意な結果ではなかったが、これは他の因子の寄与率が大きかったため、有意な結果にならなかったものと考えられる。

レトルト用 CPP のように、出来るだけ相溶系の樹脂を組み合わせる場合は、製膜マシンの因子が相対的に大きくなり、マシン間差が問題になることがあるので、注意が必要である。

7601E シリーズは、この解析結果を元に、剥離強度の異なる 3 タイプを開発し（図 7）、その後もお客様のニーズに合わせたタイプを開発している。

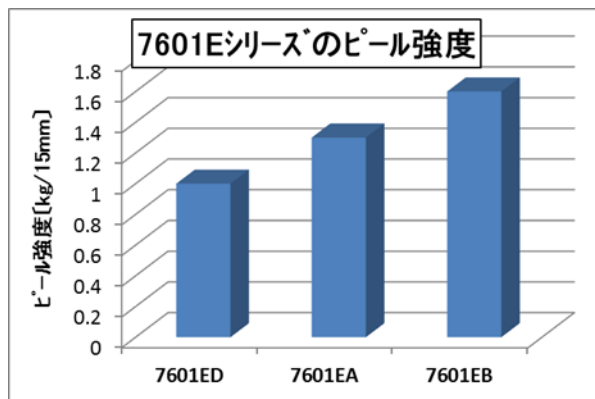


図 7 7601E シリーズの剥離強度

今回ご紹介したのは剥離強度の重回帰分析の解析例であるが、目的変数を、衛生試験で求められる「ヘキササン抽出量」に替えて解析し、改良検討に事にも使うことも出来る。



2. レトルト食品包装用フィルムの技術

(1) レトルト食品包装用 CPP フィルムの種類

ポリプロピレン樹脂はポリエチレン樹脂と比べて融点が高い事から、耐熱性は優れるが、低温で衝撃強度が低いのが弱点である。

レトルト用のポリプロピレンフィルムは、低温での衝撃強度を改善するために、エラストマー（ゴム）を添加したり、ポリプロピレンの重合時にエラストマーをブレンド（リアクターブレンド）したブロックコポリマーを使用したりしている（表5）。

エラストマーはポリプロピレンと完全に相溶しないため、シール強度の低下が起こり易い。

シール強度の保持や、レトルト後のユズ肌の発生を防ぐためには、エラストマー成分の分散をコントロールすることが重要な技術である。

そのためには、①ブロック PP の樹脂設計 ②エラストマーの選択 ③相溶化材の活用を行っている。

	耐熱L-LDPE	セミレトCPP	ハイレトCPP
主原料	L-LDPE ($d \leq 0.94$)	エチレン・プロピレンランダムコポリマー	ブロックコポリマー (ハイインパクトPP)
融点	$\leq 127^{\circ}\text{C}$	$\approx 140^{\circ}\text{C}$	165°C
透明性	○	◎	△
低温シール性	◎	○	△
耐熱性	△ ($< 120^{\circ}\text{C}$)	○ ($\leq 120^{\circ}\text{C}$)	◎ ($\leq 135^{\circ}\text{C}$)
耐寒衝撃性	◎	△	○

表5 各レトルト用フィルムの特徴

(2) レトルトパウチの要求特性とレトルト用 CPP フィルム

レトルト CPP フィルムは、パウチの最内層に用いられ、以下の特性が重要であるが、その中でも低温下での耐衝撃性が特に重要である。

- 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・臭気が良好なこと
- ⑥衛生性（PL、FDA）

(3) ハイレトルト用 CPP フィルム

当社では、レトルト食品が市場に出始めた頃よりレトルト食品用に CPP フィルムの開発と改良を続けており、現在は表 6 にあるグレードを展開している。

今回は、ポリマーブレンドによる低温下での耐衝撃性の改良や、透明性の改良、ユズ肌の改良について説明する（表 6）。

項目	タイプ			ZK99S	ZK100	ZK207	ZK500
	特徴			標準タイプ (強シール強度)	透明ハイレト (ユズ肌良好)	高性能タイプ (ハイインパクト)	次世代高性能 (新製品)
外観特性	ヘイズ[%]			60	15	39	53
	表面粗さ [SRa]	EC面	μm	0.22	0.14	0.19	0.24
nEC面		μm	0.22	0.13	0.19	0.23	
物理物性	摩擦係数	(EC/nEC)	静	1.0	0.8	0.9	1.0
			動	0.9	0.8	0.8	0.9
	ヤング率 [MPa]		MD	680	770	740	500
			TD	610	640	580	360
	破断強度 [MPa]		MD	46	47	50	55
			TD	40	40	38	40
	破断伸度 [%]		MD	820	790	760	920
			TD	880	900	900	1000

表 6 ハイレトルト用 CPP フィルムグレード

ZK99S は、ブロックコポリマーの特長を活かしたヒートシール強度の高いグレードで、海外にも広く展開している（図 8）。

図 9 は、高温雰囲気下のヒートシール強度の低下を調べたデータで、電子レンジで蒸気を抜くようなパウチを設計する場合、内圧の上昇にあわせてヒートシール部の抜けやすさを選択することも可能である。

ZK100 は、ブロックコポリマーに相溶化材を加え、エラストマーを微分散させており（図 10）、透明性が良く、食品の油分によるユズ肌を改善する特長がある。（図 11）

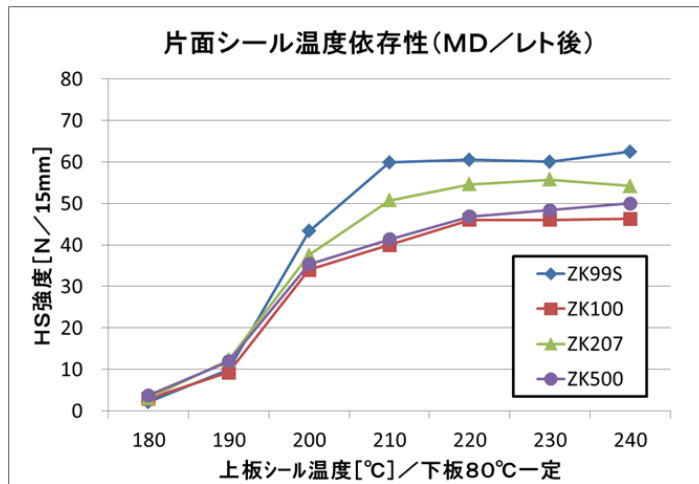


図8 各ハイレトルト用 CPP グレードのヒートシール性

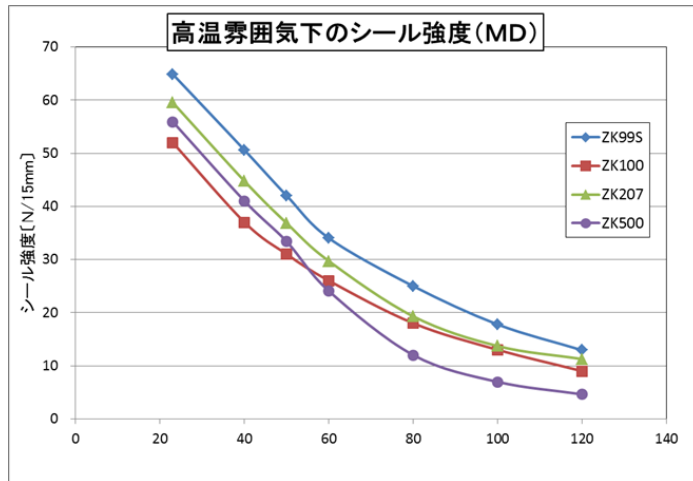


図9 高温雰囲気下のヒートシール強度の低下

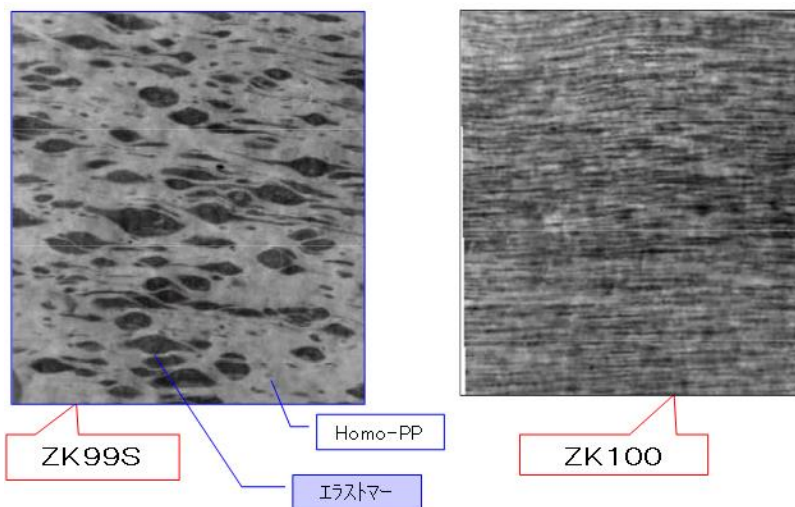


図10 ZK99S と ZK100 のモルフォロジーの比較

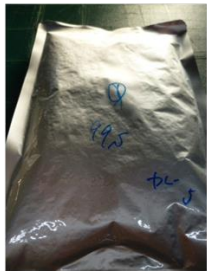

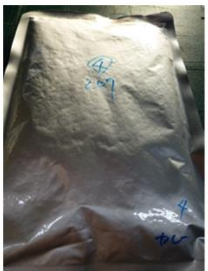
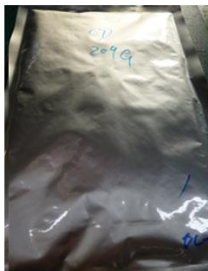
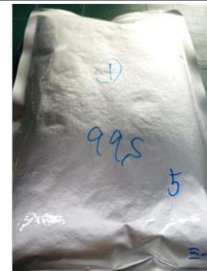

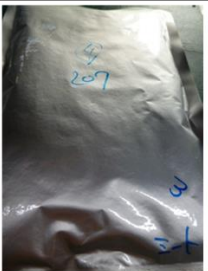

		ZK99S	ZK100	ZK207	ZK500
カレー	写真				
	官能試験	5	1	4	1
ミート	写真				
	官能試験	5	1	3	1

図 1 1 ユズ肌の比較（官能試験：良い 1 ⇔ 5 悪い）

ZK207 は ZK100 の知見を活かし、ヒートシール強度や落袋強度などを改良し、総合的に性能のバランスを取ったグレードで、現在、当社の主力グレードになっている。ZK500 は更に相溶化材の技術を進化させ、その相溶化材を添加することを前提にしたブロックコポリマーを開発し、その組み合わせで、ZK207 を大幅に超える低温衝撃性の改良を実現している。

低温衝撃性を改良したブロックコポリマーでも直鎖状低密度ポリエチレン（L-LDPE）の低温衝撃性には及ばないレベルであったが、ZK500 は L-LDPE を超える低温落袋強度を実現することが出来た（図 1 2）。

このことにより、これまで使用するのが難しかった業務用の大型袋（缶詰代替）や、ラミネート構成の変更（CPP フィルムのゲージダウン：図 1 3、二軸延伸ナイロンフィルム）のゲージダウン）も可能である（図 1 4）。

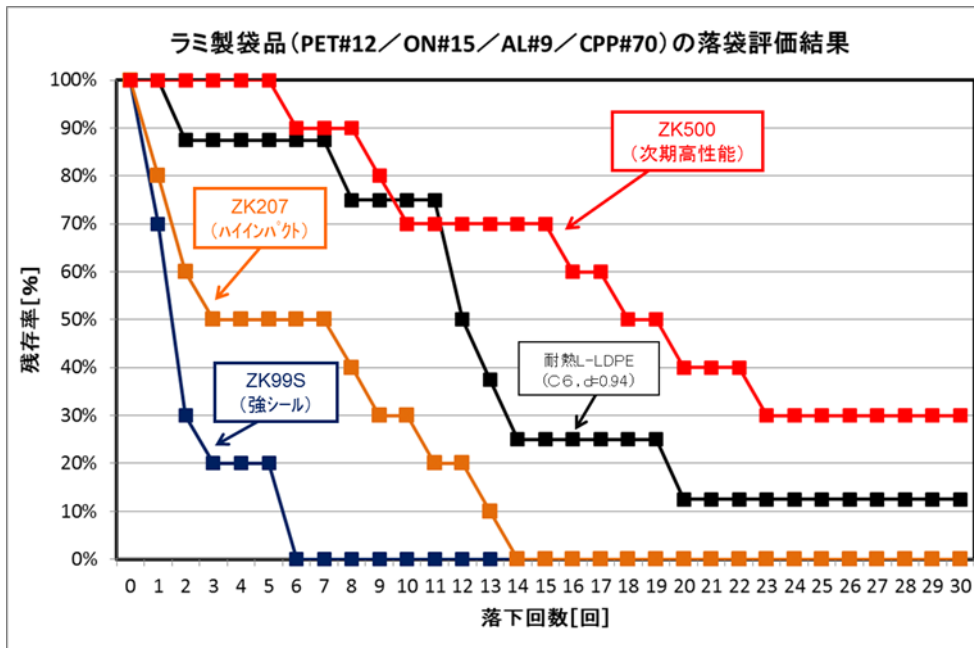


図 1 2 落袋強度試験

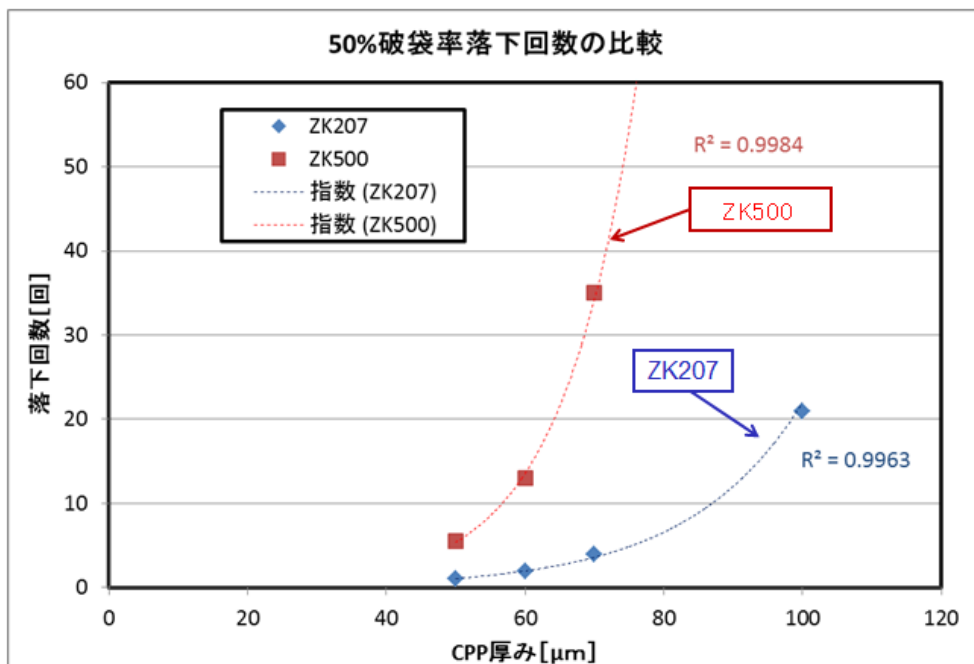


図 1 3 落袋強度の CPP 厚み依存性

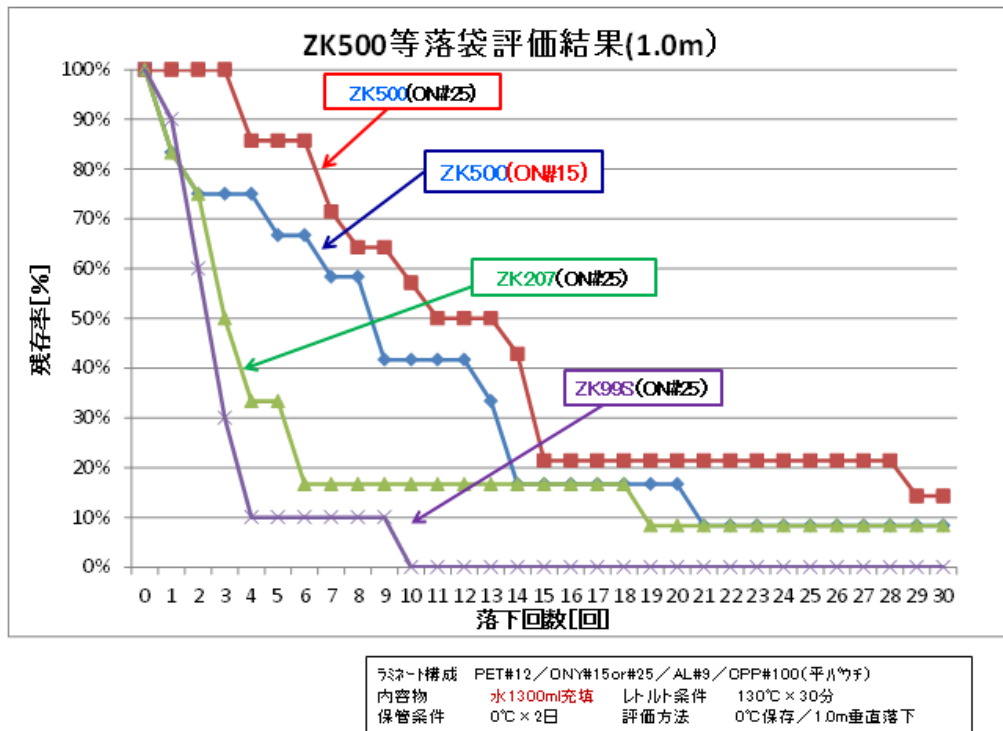


図14 延伸ナイロンフィルムの薄膜検討

(4) セミレット用 CPP フィルム

セミレット用 CPP フィルムは透明性が良く、低温ヒートシール性も良いのが特長であるが、低温での耐衝撃性が劣るのが欠点であった。

開発品の 9951 は、ZK500 の技術をセミレット用に展開し、これまでのセミレット用 CPP のレベルを大幅に超える低温衝撃性を実現する事が出来た(表7, 図15, 図16)。

項目	タイプ 内容 特徴		3951 既存セミ用 透明 低温シール	9951 セミ用開発品 透明・低温シール ハイインパクト ノンパウダー対応	ZK207 既存ハルト用 ハイインパクト
	外観特性	ヘイズ	【%】	6.7	2.0
物理物性	ヤング率【MPa】	MD	580	500	680
		TD	520	460	560
	摩擦係数 (EC面/nEC面)	静	0.12	0.10	0.90
		動	0.08	0.06	0.80
	破断強度 【MPa】	MD	46	53	54
		TD	33	42	38
破断伸度 【%】	MD	700	740	730	
	TD	800	860	870	

表7 セミレット用 CPP グレード

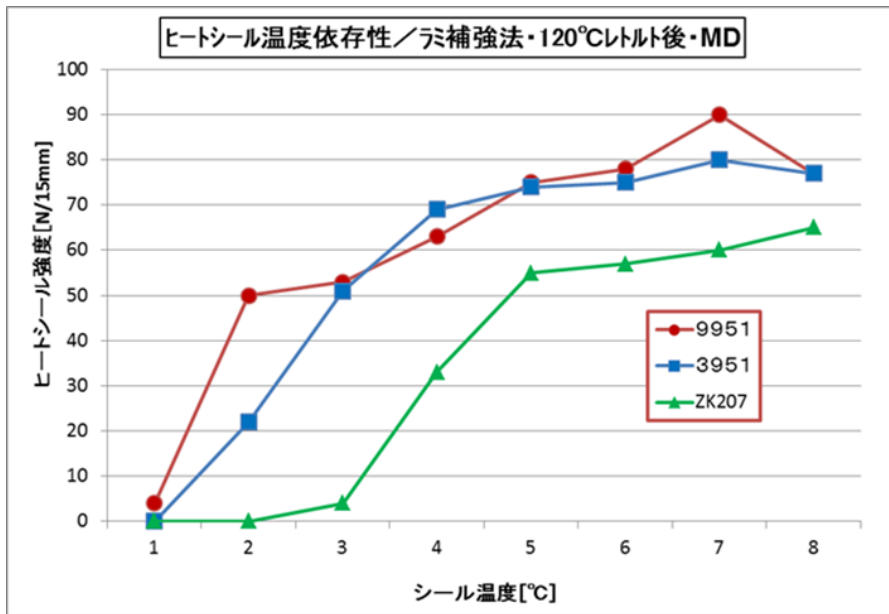


図 1 5 ヒートシール性の比較

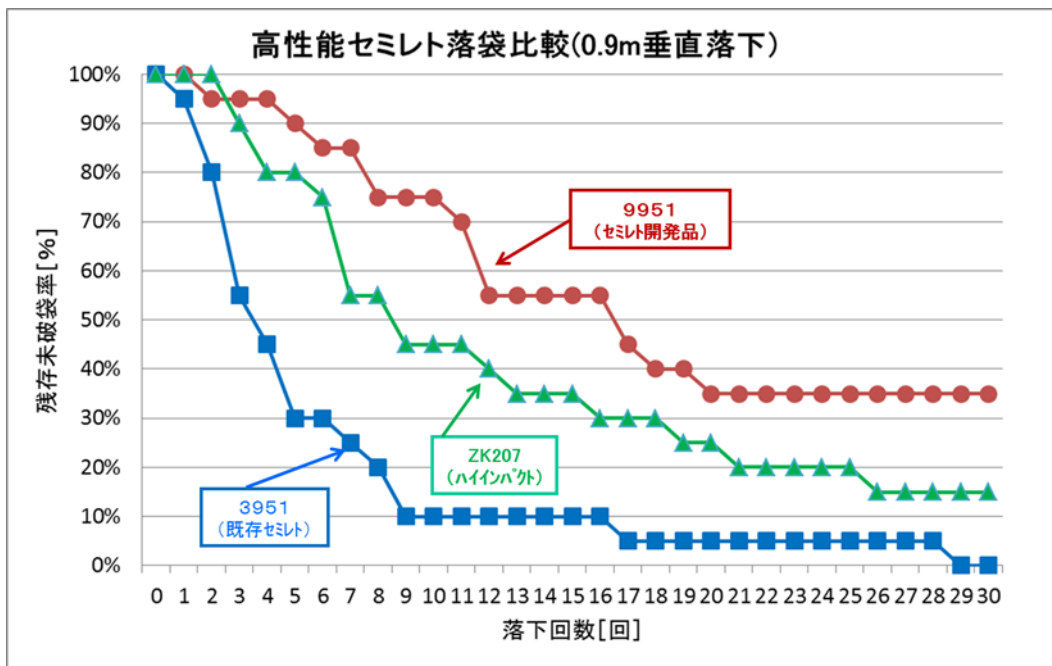


図 1 6 落袋強度試験 (CPP 単体)

また、透明性の良いセミレト用 CPP フィルムは、易滑り性やブロッキング防止の目的で有機滑剤を添加しているが、ドライラミネートのエイジングにより滑材がフィルム内部や接着剤に吸着されることにより滑り性が悪くなることが課題であった (図 1 7, 図 1 8)。

9951 は 3951 と同じ一般的な滑剤を使用しているが、樹脂の組み合わせにより、高温

でも滑剤が吸着されにくい特長を持たせることが出来た（図19，図20）。
この事により、ラミネート後の粉振りをしなくても易滑性を保持することが出来ると考えている。

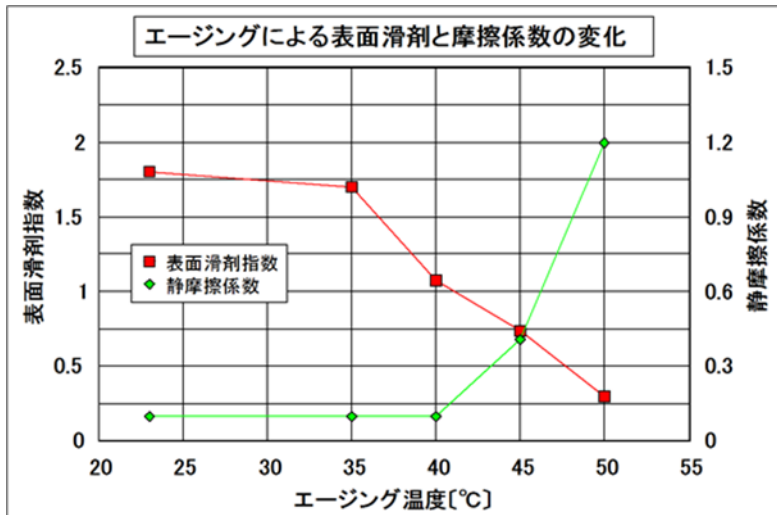


図17 エージング温度と表面滑剤量および摩擦係数の変化

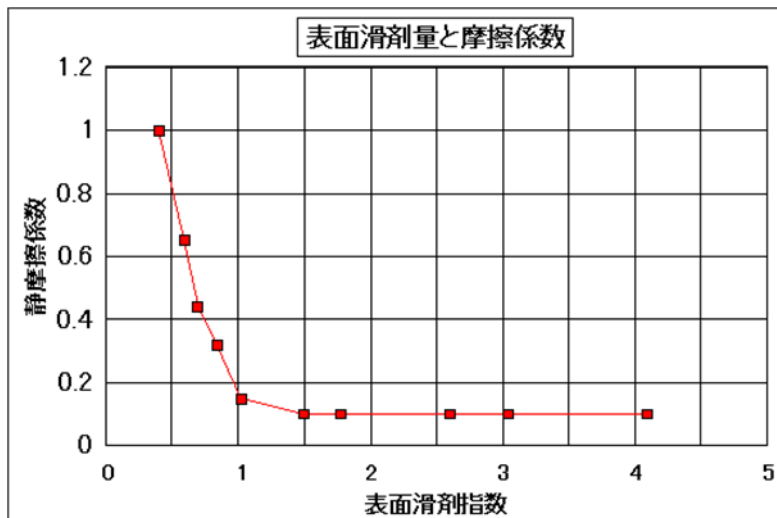


図18 表面滑剤量と摩擦係数の関係

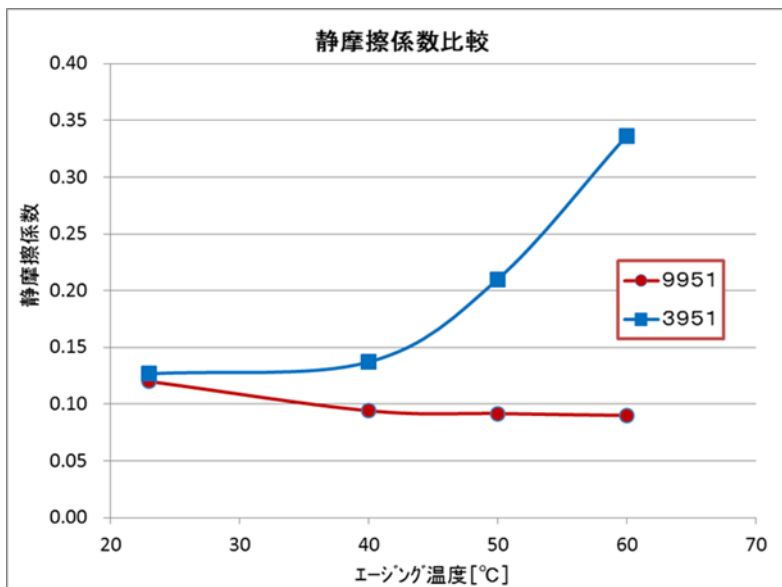


図 1 9 3951 と 9951 の摩擦係数変化の比較

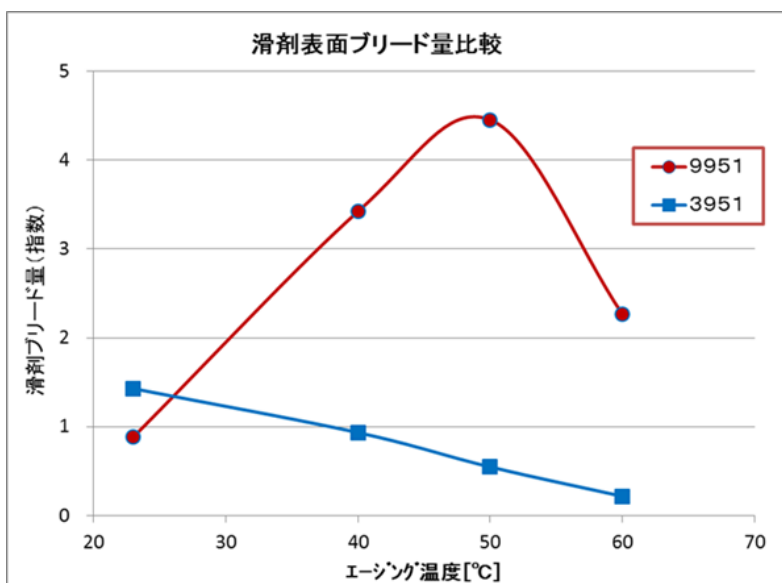


図 2 0 エージングによる滑剤ブリード挙動の比較

(5) 今後の展望

樹脂ブレンドの技術を活かして低温での衝撃強度を大幅に改良したハイレトルト用 ZK500 やセミレトルト用 9951 を展開することにより、これまで CPP フィルムでは実用出来なかった大袋の用途での使用、破袋率の低減、ラミネート構成材見直し（ゲージダウン）などに活用頂けるものと考えている（図 2 1）。

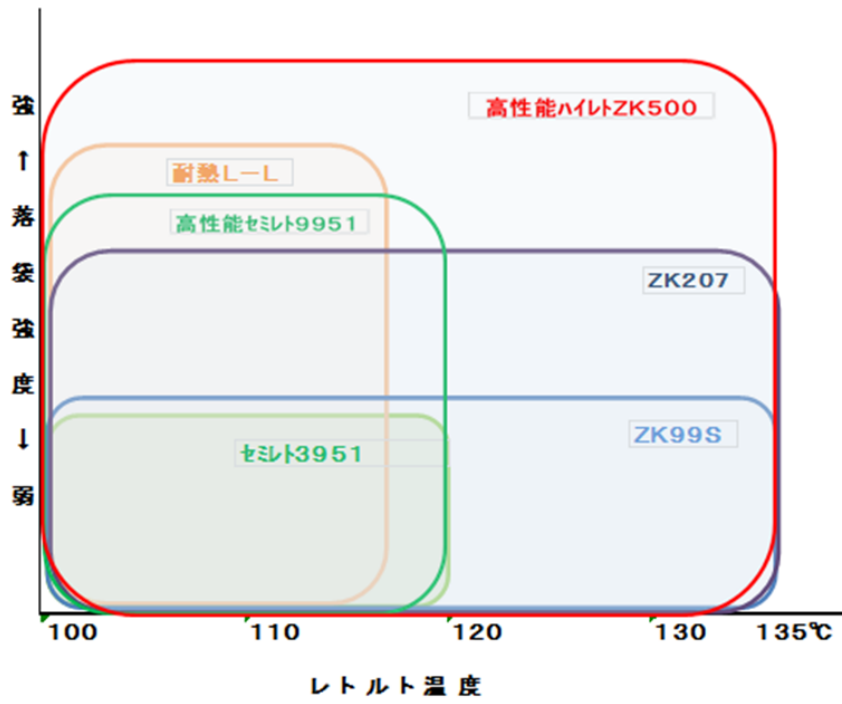


図 2 1 レトルト CPP (開発品) の耐熱性と落袋強度の位置づけ