

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4597034号  
(P4597034)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.

F 1

**B 3 2 B 27/30 (2006.01)**

B 3 2 B 27/30

A

請求項の数 6 (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-314526 (P2005-314526)                  (22) 出願日 平成17年10月28日 (2005.10.28)                  (65) 公開番号 特開2007-118418 (P2007-118418A)                  (43) 公開日 平成19年5月17日 (2007.5.17)                  審査請求日 平成19年8月24日 (2007.8.24)</p>	<p>(73) 特許権者 594146180                  中本パックス株式会社                  大阪府大阪市天王寺区空堀町2番8号                  (74) 代理人 100085109                  弁理士 田中 政浩                  (72) 発明者 佐々木 仁                  神奈川県川崎市川崎区川中島1丁目23番                  15号                  (72) 発明者 奥出 誓一                  大阪府大阪市天王寺区空堀町2番8号                  中本パックス株式                  会社内                  審査官 前田 知也</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性グラビア印刷が施された耐熱基材層とシーラント基材層、又は水性グラビア印刷が施された耐熱基材層とシーラント基材層とこれらの層の間に積層された中間基材層からなる積層材であって、レトルト殺菌時に耐熱基材層及び中間基材層から溶出する物質を遮断する溶出物遮断層が、該耐熱基材層又は中間基材層のシーラント層側に積層されるとともに、該溶出物遮断層が、耐熱基材層又は中間基材層にコートされたポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層であり、該耐熱基材層、中間基材層、シーラント基材層間に接着性樹脂が積層され、熱ロールを接触させて接着性樹脂層の融点以上に加熱するとともに、ニップロールで圧着して耐熱基材層とシーラント基材層又は耐熱基材層と中間基材層とシーラント基材層とを貼合したことを特徴する積層材。

10

【請求項2】

酸素ガスバリアー層を有することを特徴とする請求項1記載の積層材。

【請求項3】

前記接着性樹脂層が、エチレン - 不飽和カルボン酸無水物 - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体又はエチレン - ビニルエステル共重合体であり、かつ中間基材層、シーラント基材層より低融点であることを特徴とする請求項1又は2記載の積層材。

【請求項4】

前記接着性樹脂層が、エチレン - 不飽和カルボン酸無水物 - 不飽和カルボン酸エステル

20

共重合体、エチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体及びエチレン - ビニルエステル共重合体のいずれかと、融点100以上のポリオレフィンとの2成分からなり、該融点100以上のポリオレフィン成分が70wt%以下であり、かつ中間基材層、シーラント基材層より低融点であることを特徴とする請求項1又は2記載の積層材。

【請求項5】

前記接着性樹脂層が中間基材層、シーラント基材層より低融点である不飽和カルボン酸無水物を含むエチレン系共重合体と、分子内に複数の水酸基を含む化合物と、金属塩との3成分からなり、該分子内に複数の水酸基を含む化合物成分が5～50wt%、金属塩成分が0.01～20wt%であることを特徴とする請求項1又は2記載の積層材。

【請求項6】

水性グラビア印刷を施された耐熱基材層とシーラント基材層、又は水性グラビア印刷を施された耐熱基材層とシーラント基材層とこれらの層の間に積層された中間基材層とを配し、レトルト殺菌時に耐熱基材層及び中間基材層から溶出する物質を遮断するポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層からなる溶出物遮断層を、該耐熱基材層又は中間基材層のシーラント層側に配するとともに、各基材層間に接着性樹脂層を配し、耐熱基材層側を熱ロールに接触させて接着性樹脂層を融点以上に加熱するとともに、シーラント基材層側をニップロールで押圧し、各基材層を接着性樹脂層で接着することを特徴とする積層材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水性グラビア印刷で印刷を施された耐熱基材層とシーラント基材層、又は水性グラビア印刷で印刷を施された耐熱基材層とシーラント基材層とこれらの中間に積層した少なくとも1層又は複数層の中間基材層とを配し、熱貼合により接着した積層材及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱基材層や中間基材層のシーラント基材層側に溶出物遮断層を設け、各基材層間に接着性樹脂層を介し、熱ロールで接着性樹脂の融点以上に加熱して貼合した積層材及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、食品の包装材料に用いられる積層材は、その最外層に耐熱基材層が積層されるとともに、最内層にシーラント基材層が積層されており、この耐熱基材層には、商品名の表示や、説明文、デザイン効果等によりその商品価値を高めるために印刷が施されている。また、一般に、耐熱基材層が単独で用いられることは少なく、他の積層基材層と積層した状態で用いられている。

【0003】

耐熱基材層に印刷を施すには、油性グラビア印刷によって行なわれており、また、耐熱基材層に積層基材層を積層するには、押出しラミネート法や油性ドライラミネート法が代表的で、一般的に普及し広く使われている。押出しラミネート法は、耐熱基材層の印刷面に溶剤に溶かしたイミン系、ウレタン系等のAC(アンカーコート)剤を塗工し、乾燥させた後、積層基材層を押出して積層する方法であり(例えば、非特許文献1参照)、油性ドライラミネート法は、耐熱基材層の印刷面に溶剤に溶かしたポリウレタン系接着剤等を塗工し、乾燥させた後、積層基材層を圧着させて積層する方法である(例えば、非特許文献2参照)。

【0004】

しかしながら、近年、油性インキの溶剤の持つ印刷作業時の悪臭、油性ドライラミネート作業時の悪臭、健康に対する作業環境、爆発の危険性、積層材の残留溶剤臭、工場周辺の環境を汚染させる問題、CO<sub>2</sub>削減に対する問題、溶剤は全て揮散させるので溶剤資源の無駄使いの問題、さらに、下記の法規に対応するために、水性グラビア印刷や水性ドライラミネート法に移行しつつある(例えば、特許文献1～4参照)。

【0005】

10

20

30

40

50

消防法改正(1990年)

グラビアインキの指定数量変更

第2石油類(500L) 第1石油類(200L)

大気汚染、悪臭防止法改正(1994年)

キシレン、トルエン、酢酸エチルイソブタノール等が追加

労働安全衛生法(1995年)

トルエンの作業環境濃度の変更100ppm 50ppm

製造物責任法(1995年)

印刷物残留溶剤量の低減要望

PRT法(2001年)

トルエン、キシレン等特定化学物質の排出量と廃棄物に含まれる移動量届けの義務化

炭化水素類排出規制(2001年、埼玉県生活環境保全条例)

炭化水素類500kg/日又は揮発性物質5000kg/月使用の製造所 除

去率80%以上の処理設備

【0006】

【非特許文献1】「ラミネート加工便覧」昭和53年9月15日発行初版、編者、荒木正義、発行所加工技術研究会、p25~32

【非特許文献2】「ラミネート加工便覧」昭和53年9月15日発行初版、編者、荒木正義、発行所加工技術研究会、p14~18

【特許文献1】特許第3249223号公報

【特許文献2】特開2001-30611号公報

【特許文献3】特開2002-96448号公報

【特許文献4】特開2005-48046号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、水性ドライラミネート法は、材料費、エネルギー費、加工費、貼合後40~60の温度で3~4日間エージングする必要がある、保管場所等の問題があった。

【0008】

また、水性ドライラミネート法によって積層された積層材は、耐熱、耐水性から使用出来る温度はボイル殺菌までであり、加熱しない食品やボイル食品までは適用できるが、より高温処理されるレトルト殺菌には適用出来ないものであった。したがって、レトルト殺菌用包装材料に用いる積層材は、油性ドライラミネート法で積層せざるを得ないものである。しかしながら、油性ドライラミネート法には、上述した溶剤の問題点の他、レトルト殺菌用包装材料においては、以下に記載するような問題点があった。

【0009】

すなわち、油性ドライラミネート法は、従来ポリウレタン接着剤の硬化剤として用いられていた反応の速い芳香族のトルエンジイソシアネートが、米国FDAによってレトルト殺菌中に発癌性のあるトルエンジアミンに変わる危険性があることから禁止され、反応の遅い脂肪族系のイソシアネートに変更されたことから、未反応物質が多くなるものであった。このような未反応物があると、120を超えるレトルト殺菌中では、常温(20)の $10^4$ 倍の加速条件になるためシーラント基材層を透過して中身食品中に溶出し、異味・異臭の原因となり、食品安全衛生上も好ましいものではない。また、油性ドライラミネート残留溶剤も同様にシーラント基材層を透過して中身食品中に溶出するので、同様に、異味・異臭の原因となり、食品安全衛生上も好ましいものではない。

【0010】

このような溶出物の一つの目安である日本薬局法14改正、プラスチック製医薬品容器試験法の溶出物試験では、油性ドライラミネート法で積層された積層材は、パウチに作製して蒸留水を充填し121で1時間加熱した後、室温まで冷却した蒸留水の紫外部最大

10

20

30

40

50

吸光度が、波長220～240nmの区間では0.08以下、波長241～350nmの区間では0.05以下の規制値よりはるかに大きい値となるものであった。

【0011】

また、レトルト殺菌用食品包装材料では、親水基を持つPETフィルムやO-NYフィルムを用いると、レトルト殺菌中に加水分解を起こし、その加水分解物がシーラント基材層を透過し中身食品に溶出するものであった。

【0012】

本発明は以上の問題点に鑑みてなされたもので、印刷された耐熱基材層とシーラント基材層又は印刷された耐熱基材層と中間基材層とシーラント基材層とを、水性ドライラミネート法や、溶剤を必要とする押出しラミネート法やドライラミネート法を用いずに積層できるようにした積層材を提供することを目的とする。

10

【0013】

また、レトルト殺菌用包装材料に用いた場合であっても、レトルト殺菌中に加水分解した分解物が、シーラント基材層を透過して中身食品に溶出するのを防止できる積層材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上述した課題を解決すべく鋭意研究をした結果、水性グラビア印刷で印刷を施された耐熱基材とシーラント基材層、又は印刷を施された耐熱基材層、中間基材層及びシーラント基材層の各基材層の間に、各基材層に接着する接着性樹脂層を介し、熱ロールで接着性樹脂の融点以上に加熱すれば直接熱貼合出来ることを見出し本発明を完成するに至った。

20

【0015】

また、レトルト殺菌用包装材料においては、耐熱基材層又は中間基材層にレトルト殺菌中に加水分解した溶出物を遮断する溶出物遮断層を設ければ、加水分解した溶出物がシーラント基材層を透過して中身食品に溶出することなく、異味・異臭を与えることなく食品安全衛生性に優れた積層材になることを見出し本発明を完成するに至った。

【0016】

請求項1に係る積層材は、水性グラビア印刷が施された耐熱基材層とシーラント基材層、又は水性グラビア印刷が施された耐熱基材層とシーラント基材層とこれらの層の間に積層された中間基材層からなる積層材であって、レトルト殺菌時に耐熱基材層及び中間基材層から溶出する物質を遮断する溶出物遮断層が、該耐熱基材層及び中間基材層のシーラント層側に積層されるとともに、該溶出物遮断層が、耐熱基材層又は中間基材層にコートされたポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層であり、該耐熱基材層、中間基材層、シーラント基材層間に接着性樹脂が積層され、熱ロールを接触させて接着性樹脂層の融点以上に加熱するとともに、ニップロールで圧着して耐熱基材層とシーラント基材層又は耐熱基材層と中間基材層とシーラント基材層とを貼合したことを特徴として構成されている。

30

【0018】

請求項2に係る積層材は、請求項1において、酸素ガスバリアー層を有することを特徴として構成されている。

40

【0020】

請求項3に係る積層材は、請求項1又は2において、接着性樹脂層が、エチレン-不飽和カルボン酸無水物-不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体又はエチレン-ビニルエステル共重合体であり、かつ中間基材層、シーラント基材層より低融点であることを特徴として構成されている。

【0021】

請求項4に係る積層材は、請求項1又は2において、接着性樹脂層が、エチレン-不飽和カルボン酸無水物-不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体及びエチレン-ビニルエステル共重合体のいずれかと、融点100以

50

上のポリオレフィンとの2成分からなり、該融点100以上のポリオレフィン成分が70wt%以下であり、かつ中間基材層、シーラント基材層より低融点であることを特徴として構成されている。

【0022】

請求項5に係る積層材は、請求項1又は2において、接着性樹脂層が中間基材層、シーラント基材層より低融点である不飽和カルボン酸無水物を含むエチレン系共重合体と、分子内に複数の水酸基を含む化合物と、金属塩との3成分からなり、該分子内に複数の水酸基を含む化合物成分が5～50wt%、金属塩成分が0.01～20wt%であることを特徴として構成されている。

【0024】

請求項6に係る積層材の製造方法は、水性グラビア印刷を施された耐熱基材層とシーラント基材層、又は水性グラビア印刷を施された耐熱基材層とシーラント基材層とこれらの層の間に積層された中間基材層とを配し、レトルト殺菌時に耐熱基材層及び中間基材層から溶出する物質を遮断するポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層からなる溶出物遮断層を、該耐熱基材層又は中間基材層のシーラント層側に配するとともに、各基材層間に接着性樹脂層を配し、耐熱基材層側を熱ロールに接触させて接着性樹脂層を融点以上に加熱するとともに、シーラント基材層側をニップロールで押圧し、各基材層を接着性樹脂層で接着することを特徴として構成されている。

【発明の効果】

【0025】

請求項1に係る積層材においては、接着性樹脂層を積層し、熱貼合により接着しているため、油性ドライラミネート法における残留溶剤の問題や未反応物の問題がなく、中身食品に異味・異臭を与えることのない食品安全衛生性に優れた積層材を得ることができ、またコストダウンを図ることができる。また、レトルト殺菌中に耐熱基材層又は中間基材層が加水分解した溶出物を遮断する溶出物遮断層により、加水分解した溶出物がシーラント基材層を透過して溶出するのを防止することができるので、中身食品に異味・異臭を与えることのない食品安全衛生性に優れた積層材を得ることが出来る。さらに、耐熱基材層とシーラント基材層又は耐熱基材層と中間基材層とシーラント基材層とを容易に熱貼合することができる。

【0026】

請求項2に係る積層材においては、酸素ガスバリア層により積層材に酸素ガスバリア性を付与することができる。

【0028】

請求項3に係る積層材においては、特定組成の接着性樹脂層を用いることにより、シーラント基材層に損傷を与えることなく確実に各基材を熱貼合することができる。請求項4に係る積層材においては、特定組成の接着性樹脂層を用いることにより、レトルト殺菌用包装材料における121の加熱にも耐え得る耐熱性を得ることができる。請求項5に係る積層材においては、特定組成の接着性樹脂層を用いることにより、レトルト殺菌用包装材料における121の加熱にも耐え得る耐熱性を得ることができる。

【0030】

請求項6に係る積層材の製造方法においては、水性グラビア印刷で印刷された耐熱基材層とシーラント基材層又は水性グラビア印刷で印刷された耐熱基材層と中間基材層とシーラント基材層とを容易に熱貼合することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

本発明の積層材は、耐熱基材層に水性グラビア印刷で印刷した基材層とシーラント基材層又は耐熱基材層に水性グラビア印刷で印刷した基材層と中間基材層とシーラント基材層の各基材層の間に接着性樹脂層を介して熱貼合によって積層するものである。

【0032】

耐熱基材層としては、PETフィルム、OPPフィルム、O-NYフィルム、PENフ

10

20

30

40

50

フィルム、PCフィルムが好ましい。また、酸素ガスバリアー層を積層することができ、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコートされたPETフィルムやOPPフィルムやO-NYフィルム、PVCコートされたPETフィルムやOPPフィルムやO-NYフィルム、Al蒸着されたPETフィルムやOPPフィルムやO-NYフィルム、 $Al_2O_3$ 蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、 $SiO_x$ 蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、 $(SiO_x + Al_2O_3)$ の2元蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルムが挙げられ、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層、PVCコート層、Al蒸着層、 $Al_2O_3$ 蒸着層、 $SiO_x$ 蒸着、 $(SiO_x + Al_2O_3)$ の2元蒸着層が酸素ガスバリアー層となる。

**【0033】**

10

積層材をレトルト殺菌用包装材料に用いる場合は、親水基を持つPETフィルムやO-NYフィルムの加水分解物の溶出を遮断する溶出物遮断層を積層することが好ましい。例えば、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコートされたPETフィルムやO-NYフィルム、Al蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、 $Al_2O_3$ 蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、 $SiO_x$ 蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、 $(SiO_x + Al_2O_3)$ の2元蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルムを挙げることができ、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層、Al蒸着層、 $Al_2O_3$ 蒸着層、 $SiO_x$ 蒸着層、 $(SiO_x + Al_2O_3)$ の2元蒸着層が溶出物遮断層(なお、上述した酸素ガスバリアー層でもある)となる。

**【0034】**

20

耐熱基材層の厚みは5~50 $\mu m$ が好ましく、10~30 $\mu m$ がより好ましい。厚みが5 $\mu m$ より薄いと、印刷時のテンションによって切れたり作業性が難しくなる。また、50 $\mu m$ より厚いとコスト的に割高となる。例えば、PETフィルムは12 $\mu m$ 、OPPフィルムは20 $\mu m$ 、O-NYフィルムは15 $\mu m$ 及び25 $\mu m$ が量産されておりコスト的にも安いので好ましい。

**【0035】**

耐熱基材層は水性グラビア印刷で印刷が施されている。水性グラビア印刷であるので、各種法規制、作業時の悪臭対健康、爆発の危険性、工場周辺の環境汚染、CO<sub>2</sub>削減、資源の無駄使い等に対応するだけでなく、食品容器として最も重要な残留溶剤による溶剤臭がない。

30

**【0036】**

水性グラビア印刷に用いる水性グラビアインキは、水(70~80%)と有機溶剤(エタノールやイソプロピルアルコールやプロピルアルコールの混合物20~30%)とを混合した溶剤(50~80%)に、顔料(10~30%)とビヒクル(10~20%)とを分散させたインキである。水性グラビア印刷に用いる版胴は、油性グラビア印刷の版胴と同じ、ヘリオ彫刻(スタイラス角度130度)によるスクリーン線数が200線未満、版深が35 $\mu m$ 以上のものを用いる。印刷された耐熱基材層は次の乾燥工程で乾燥される。水性グラビアインキの蒸発潜熱は水が多いため油性グラビアインキの4~5倍でありそれだけの熱量が必要である。

**【0037】**

40

乾燥工程における風量は、油性グラビア印刷の乾燥の風量と同様に40~70 $m^3/min$ とし、効率的に熱量を加えるため80~150の熱風で乾燥させる。熱風の温度は高ければ高い程熱量を与えられ印刷スピードも上げることが出来るが、温度が高くなるにつれて装置等に奪われて損失する量も多くなるので、印刷スピードに合った適正な熱風温度を適宜設定することが好ましい。

**【0038】**

油性グラビア印刷と略同様の120 $m/min$ 印刷スピードであれば、熱風温度は120位が適切である。乾燥された印刷フィルム(耐熱基材層、以下同様)は熱風の熱で温度が上昇して伸びており、そのまま次の色の印刷工程で印刷すると印刷ズレが起こるので、略その印刷ユニット内の印刷時の温度まで冷却工程で冷却される。

50

## 【0039】

冷却工程においては、乾燥工程で印刷用フィルムに付与された熱量を消去し、各ユニットにおける印刷工程での印刷用フィルム温度を略同一となるようにする。冷却はフィルムの印刷面のみ冷却することも出来るが、印刷面と同時に反対面も冷却することが好ましい。フィルムの両面を冷却することにより、効率よく冷却することが出来、印刷速度を落とすことなく次の印刷工程においてフィルムの温度を所定の温度まで低下させることが出来る。

## 【0040】

フィルムの印刷面と反対面とを冷却するには、例えば、印刷面は冷風と冷却ロールにより冷却し、反対面は冷却用液体を塗布後、冷風を吹き付けて冷却用液体を気化させ、その蒸発潜熱によって冷却することができる。このように冷却用液体を用いて冷却することにより、簡単な構造で効率良く冷却することができる。

10

## 【0041】

冷却用液体は、蒸発潜熱で熱を奪うものであるから、蒸発潜熱が大きいこと、沸点が低く蒸気圧が高くて気化しやすいこと、ムラなく塗布するために表面張力が小さいことが求められ、このような冷却用液体は、1種類又は2種類以上の液体を混合した混合液体で調製することができる。例えば、低級アルコールのメタノールやエタノール単独でも良いが、蒸発潜熱を大きくしたい場合には、蒸発潜熱の最も大きい水を主体とし、水とどのような割合でも溶け合い、水に不足している気化し易さと表面張力とを補う補助液体との混合液体を用いることが出来る。

20

## 【0042】

冷却用液体の塗布は、略均一に塗布できる手段であれば特に限定されず、例えば、霧吹き状に吹き付けても、ロールを介して塗布してもよいが、モルトンロール(金属ロールの全面に布を巻いたもの)の布に冷却用液体を浸み込ませて、冷却ロール上のフィルムにモルトンロールを接触させることにより塗布することが、簡単な装置で均一に塗布できるので好ましい。

## 【0043】

冷却用液体を塗布した面には、冷風を吹付けて冷却用液体の気化を促進させる。冷風を吹付けることにより、冷却用液体の塗布面の周囲の気相から冷却用液体の蒸気を取り除かれるので、気化が促進されるものである。この段階で、多少の塗布した冷却用液体が残っていても、その後の搬送ライン上で気化し、同時にフィルムを冷却しながら次の色の印刷時までには完全に気化が終了し、フィルムの温度は前の印刷工程における印刷時の温度まで下がっている。

30

## 【0044】

シーラント基材層としては、LDPEフィルム、LLDPEフィルム、LLDPE/HDPPE共押しフィルム、PPフィルム等が挙げられるが、この限りではない。積層材をレトルト殺菌用包装材料に用いる場合は、HDPE/LLDP共押しフィルムやPPフィルムが好ましい。

## 【0045】

シーラント基材層の厚みは、積層材の用途によって決められるが、一般に、25~200 $\mu$ mが好ましく、30~150 $\mu$ mがより好ましい。厚みが25 $\mu$ mより薄いと、シールが不確実になったり、内容物が重い場合は破袋したりする。また、200 $\mu$ mより厚いと、袋が硬くなったり、コスト高にもなる。例えば、30g以下の食品用の小袋では30~50 $\mu$ mが好ましく、1kg以上の重袋用や10~20kgのバッグインボックスの内装用には120~150 $\mu$ mが好ましい。

40

## 【0046】

耐熱基材層とシーラント基材層との間に各種機能を付与した中間基材層を積層することができ、中間基材層を積層することにより、積層材に各種機能を付与することができる。この機能としては、もみによるピンホール耐性や、突刺強度、落下耐性等の物流強度や、酸素ガスバリアー性や、加水分解物の溶出遮断機能がある。

50

## 【0047】

もみによるピンホール耐性や突刺強度、落下耐性等の物流強度を付与する場合は、O-NYフィルムが好ましく、特に、15 $\mu$ mや25 $\mu$ mのO-NYフィルムが量産されているのでコスト的に好ましい。

## 【0048】

酸素ガスバリアー性を付与する場合は、Al箔、EVOHフィルム、PANフィルム、PVDCフィルム、MXD-6NYフィルムが好ましい。また、酸素ガスバリアー層を積層することもでき、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコートされたPETフィルムやOPPフィルムやO-NYフィルム、PVDCコートされたPETフィルムやOPPフィルムやO-NYフィルム、Al蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、SiO<sub>x</sub>蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、(SiO<sub>x</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の2元蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルムを挙げることができ、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層、PVDCコート層、Al蒸着層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着層、SiO<sub>x</sub>蒸着層、(SiO<sub>x</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の2元蒸着層が酸素ガスバリアー層となる。

10

## 【0049】

積層材をレトルト殺菌用包装材料に用いる場合は、耐熱基材層において説明したのを同様に、溶出物遮断性を付与することが好ましく、溶出物遮断性を付与する場合はAl箔が好ましい。また、溶出物遮断層を積層することもでき、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコートされたPETフィルムやO-NYフィルム、Al蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、SiO<sub>x</sub>蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルム、(SiO<sub>x</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の2元蒸着されたPETフィルムやO-NYフィルムを挙げることができ、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層、Al蒸着層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着層、SiO<sub>x</sub>蒸着層、(SiO<sub>x</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の2元蒸着層が溶出物遮断層となる。

20

## 【0050】

中間基材層は1層又は複数層積層することができ、複数層積層した場合は、複数の機能を積層材に付与することができる。

30

## 【0051】

本発明の積層材にガスバリアー層を積層することができる。ガスバリアー層のガスバリアー性は、内容物の食品によっても異なるが、0.1~5.0ml/m<sup>2</sup>・D・atmである。

## 【0052】

ガスバリアー層としては、上述したように、Al箔、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層、PVDCコート層、Al蒸着層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着層、SiO<sub>x</sub>蒸着層、(SiO<sub>x</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の2元蒸着層を挙げることができ、中間基材層として配置したり、耐熱基材層及び中間基材層にコート又は蒸着により積層する。

40

## 【0053】

本発明の積層材に溶出物遮断層を積層することができる。溶出物遮断層は、レトルト殺菌用包装材料等に用いる場合のように高温に加熱する時、親水基を持つPETフィルムやO-NYフィルムの加水分解物の溶出物を袋内部に浸入するのを防止するためのものである。溶出物遮断層としては、Al箔、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層、Al蒸着層、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着層、SiO<sub>x</sub>蒸着層、(SiO<sub>x</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の2元蒸着層を挙げることができる。

## 【0054】

溶出物遮断層は、耐熱基材層や中間基材層のシーラント基材層側に積層する必要があり、複数の中間基材層を有する場合は、シーラント基材層に最も近い中間基材層に積層すれば、耐熱基材層及びその他の中間基材層には必ずしも積層する必要はない。

50

## 【0055】

耐熱基材層、中間基材層及びシーラント基材層は、接着性樹脂層により熱貼合で接着されている。接着性樹脂層は中間基材層、シーラント基材層より低融点であることが好ましい。中間基材層、シーラント基材層と同融点又は高融点であると接着のためにより高温まで加熱する必要が生じ、ロールへの融着を生じたりシーラントが熔融して切れてしまう恐れがある。このような接着性樹脂としてエチレン - 不飽和カルボン酸無水物 - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体及びエチレン - ビニルエステル共重合体が挙げられる。

## 【0056】

また、積層材がボイル食品用やレトルト殺菌用包装材料として耐熱性が要求される場合がある。このような場合には、エチレン - 不飽和カルボン酸無水物 - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、又はエチレン - ビニルエステル共重合体のいずれかと、融点100 以上のポリオレフィンとの2成分からなり、融点100 以上のポリオレフィンの成分が70wt%以下である樹脂組成物を用いることができる。このような樹脂組成物を用いることにより、121 の滅菌温度に耐えられる耐熱性を獲得することが出来る。また、融点100 以上のポリオレフィンの成分が70wt%を超えると、接着強度が弱くなるので好ましくなく、50wt%以下とすることがより好ましい。

10

## 【0057】

不飽和カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水エンデイク酸、ドデニセル無水コハク酸があるが、この限りではない。不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチルがあるが、この限りではない。

20

## 【0058】

ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルがあるが、この限りではない。

## 【0059】

上述した共重合体におけるモノマーは、エチレンとの共重合体において2種以上を混合して用いることができ、これらの化合物とエチレンとの共重合体は、2種以上を併用することもできる。

30

## 【0060】

融点100 以上のポリオレフィンとしては、例えば、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレンがあるが、この限りではない。

## 【0061】

また、接着性樹脂としては、シーラント基材層より低融点である不飽和カルボン酸無水物を含むエチレン系共重合体と、分子内に複数の水酸基を含む化合物と、金属塩との3成分からなり、該分子内に複数の水酸基を含む化合物の成分が5~50wt%、金属塩の成分が0.01~20wt%の樹脂組成物を用いることができる。このような樹脂組成物を用いることにより、接着性樹脂内部で架橋反応を起こすので、必要となる耐熱性を得ることができる。

40

## 【0062】

分子内に複数の水酸基を含む化合物の成分が5wt%未満であると、架橋反応が起こらずまた、また、50wt%を超えると接着性が低下するので好ましくない。金属塩の成分が0.01wt%未満であると、架橋反応速度を促進することが出来ず、また、20wt%を超えても、より以上の促進効果は得られず、コストと樹脂強度の面から好ましくない。

## 【0063】

50

分子内に複数の水酸基を含む化合物としては、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体部分ケン化物、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリンがあるが、この限りではない。

【0064】

金属塩としては、例えば、ラウリン酸リチウム、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸アルミニウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸カリウム、ミリスチン酸アルミニウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ナトリウム、アイオノマーがあるが、この限りではない。

10

【0065】

接着性樹脂層には、必要に応じて各種添加剤を添加することができる。添加剤としては、酸化防止剤、スリップ剤等があげられるがこの限りではない。

【0066】

接着性樹脂層の厚みは、1  $\mu\text{m}$  ~ 40  $\mu\text{m}$  が好ましく、3  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  がより好ましい。厚みが1  $\mu\text{m}$  未満であれば、均一に介在させることが難しく、また、厚みが40  $\mu\text{m}$  を超えても、より以上の接着強度は上がらずコストが高くなるだけである。

20

【0067】

基材層がPPフィルムの場合、接着性樹脂はPEベースであるので、接着性樹脂層との一体化が弱いようであれば、接着性樹脂層に10 ~ 30%のPPを添加すると強固に一体化させることが出来る。なお、LDPEフィルム、LLDPEフィルムの場合には特に必要は無い。

【0068】

接着性樹脂層を各基材層間に介在させる方法としては、例えば、Tダイを用いて押出して介在させる方法、ダイコーターを用いて基材層にコートする方法がある。シーラント基材層としてLDPEフィルム、LLDPEフィルム、LLDPE/HDPE共押し出しフィルム、PPフィルムを用いる場合、シーラント基材層を作製する際に、接着性樹脂層/LDPE層、接着性樹脂層/LLDPE層、接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層、接着性樹脂層/PP層の2種2層又は3種3層の共押し出し方法で介在させることが出来る。

30

【0069】

接着性樹脂層をTダイを用いて押出して介在させるには、例えば、図1に示す装置を用いる。すなわち、耐熱基材層11及び中間基材層又はシーラント基材層12を繰り出すとともに、Tダイ13から接着性樹脂14を押出し、ニップロール15、16でニップして仮接着した積層材17を得る。

【0070】

積層材を熱貼合するには、例えば、図2に示す装置を用いる。すなわち、接着性樹脂層とシーラント基材層とが共押し出し法で一体化に形成された接着性樹脂層/シーラント基材層の場合、接着性樹脂層/シーラント基材層の積層体22の接着性樹脂層面22aの表面に30 ~ 80  $\text{w} \cdot \text{分} / \text{m}^2$  インラインコロナ処理を行いながら繰り出すとともに、水性グラビア印刷による印刷層が形成された耐熱基材層21の印刷面21aを接着性樹脂層面22aと合わせるように繰り出し、ニップロール23でニップしながら加熱ロール24で加熱し、次いで冷却ロール25で冷却する。これにより接着性樹脂層/シーラント基材層の積層体22と耐熱基材層21とが熱貼合され、耐熱基材層/印刷層/接着性樹脂層/シーラント基材層からなる積層材26が完成する。

40

【0071】

また、Tダイ法で仮接着された積層材の場合は、仮接着積層材を接着性樹脂層・シーラ

50

ント基材層 2 1 と同様に繰り出し、そのままニップロール 2 3 でニップしながら加熱ロール 2 4 で加熱し、次いで冷却ロール 2 5 で冷却し、これにより加熱貼合された積層材 2 6 が完成する。

【 0 0 7 2 】

なお、加熱貼合して接着強度が弱い場合には、耐熱基材層、中間基材層、シーラント基材層の接着性樹脂層と接触する面に、予めコロナ処理を  $30 \sim 80 \text{ w} \cdot \text{分} / \text{m}^2$  施しておくことにより強固な接着強度を得ることが出来る。

【 0 0 7 3 】

本発明による積層材の代表的な層構成を以下に記載する。

耐熱性基材層 / 溶出物遮断・酸素ガスバリアー層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / シーラント基材層 10

耐熱性基材層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / 中間基材層 ( 溶出物遮断・酸素ガスバリアー層 : A 1 箔 ) / 接着性樹脂層 / シーラント基材層

耐熱性基材層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / 中間基材層 / 接着性樹脂層 / 中間基材層 ( 溶出物遮断・酸素ガスバリアー層 ) / 接着性樹脂層 / シーラント基材層

耐熱性基材層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / 中間基材層 / 溶出物遮断・酸素ガスバリアー層 / 接着性樹脂層 / シーラント基材層

【 0 0 7 4 】

本発明の積層材は、食品、医薬品等の各種包装材料に利用することができ、例えば、せんべい、菓子等の乾燥食品、竹の子水煮、山菜等の農産加工食品、ハム、ソーセージ等の食肉加工食品、タレ、ドレッシング類等の調味料、カレー、おかゆ、中華の素等のレトルト食品等の包装材料に利用することができ、特に、レトルト殺菌用パウチ等の高温に曝される包装材料に好適である。 20

【 実施例 】

【 0 0 8 4 】

[ 実施例 1 ]

レトルト包装材料用として酸素ガスバリアー性と加水分解物の内部への透過を防止する溶出物遮断性とを付与した積層材を作製した。

【 0 0 8 5 】

( 耐熱基材層 / 酸素ガスバリアー・溶出物遮断層 / 印刷層の作製 - 水性グラビア印刷 ) 30  
版胴にヘリオの彫刻で彫られた ( スタイラス角度  $130$  度、スクリーン線数  $175$  線、版深  $42 \mu\text{m}$  ) グラビアロールを、富士機械 ( 株 ) 製 5 色のグラビア印刷機「 FM 5 S タイプ化」にセットし、大阪インキ ( 株 ) 製水性インキ「 EXP 17009 」を大阪インキ ( 株 ) 製希釈剤 ( 水  $15\%$ 、イソプロピルアルコール  $25\%$ 、メタノール  $30\%$ 、エタノール  $30\%$  ) を用いて

墨 ( 顔料濃度  $8\%$ 、粘度ザーンカップ NO. 3 で  $16$  秒 )

藍 ( 顔料濃度  $10\%$ 、粘度ザーンカップ NO. 3 で  $17$  秒 )

赤 ( 顔料濃度  $10\%$ 、粘度ザーンカップ NO. 3 で  $16$  秒 )

黄 ( 顔料濃度  $10\%$ 、粘度ザーンカップ NO. 3 で  $16$  秒 )

白 ( 顔料濃度  $18\%$ 、粘度ザーンカップ NO. 3 で  $17$  秒 ) 40

のインキを調製した。

耐熱基材層と酸素ガスバリアー・溶出物遮断層が一体となったポリ ( メタ ) アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーがコートされたクレハ化学 ( 株 ) 製 PET フィルム「ベセーラ ET 110R」を用いた。PET 層が耐熱基材層であり、ポリマーコート層が酸素ガスバリアー・溶出物遮断層であり、墨 - 藍 - 赤 - 黄 - 白の順で水性グラビア印刷を行った。印刷スピードを  $120 \text{ m} / \text{min}$ 、各ユニットの乾燥工程での風量を  $60 \text{ m}^3 / \text{min}$ 、乾燥温度を  $120$  とした。次の冷却工程では印刷層側に  $30$  の冷風を吹きつけ、次いで  $30$  の冷却ロールで冷却した。また、同時に水 (  $70\%$  ) とメタノール (  $30\%$  ) の混合液体を布に浸み込ませたモルトンロールを冷却ロールに接触させ、PET 層 ( 耐熱基材層 ) に混合液体を塗布した。次いで塗布直後に冷風ノズルから冷風を  $0.8 \text{ m}^3 /$  50

minの風量で混合液体塗布面に吹きつけ、液体を気化させて冷却を行った。PET層の温度は前の印刷工程における印刷時の温度まで下がっていた。

【0086】

〔接着性樹脂層/シーラント基材層の作製〕

住友重機械工業(株)製押し機(型式EX-9032、口径90mm L/D=32、吐出量200kg/hr(時間))を用いて、日本ポリエチレン(株)製のエチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体「RB-3240」75%と、エポキシ含有量10%のHDPEのマスターバッチ10%と、HDPE15%とを混合した接着性樹脂を投入し、280の押し温度で押し出し、昭和電工プラスチックプロダクツ(株)製HDPE層/LLDPE層の積層フィルム「LR-124」(60μm)のLLDPE層に、接

10

【0087】

〔熱貼合による積層材の作製〕

熱貼合は図2に示す装置を用い、下記に記載した加工条件で行った。あらかじめ印刷層に50w・分/m<sup>2</sup>のコロナ処理を施したPET層/印刷層の積層体(21に相当)を繰り出すとともに、接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層の積層体(22に相当)を繰り出し、その接着性樹脂層に50w・分/m<sup>2</sup>のインラインコロナ処理を行いながら接着性樹脂層と印刷層とを合わせ、ニップロール23で押圧しながら熱ロール24でPET層/印刷層のフィルム側から加熱する。そして反転ロール29で反転した後、冷却ロール25、25で冷却し、PET層/ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層/印刷層/接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層からなる積層材を作製した。

20

加工速度; 75m/min

加熱ロールの温度; 150

積層材の加熱ロール接触距離; 70cm(0.56秒接触)

ニップ圧; 20kg-cm

【0088】

〔レトルト殺菌〕

作製した積層材を用いてHDPE層を最内層とし内寸14cm×18cmのパウチを作製し、蒸留水250mlを充填(250ml/14cm×18cm×2=0.5ml/cm<sup>2</sup>)し、121、1時間のレトルト殺菌を行った。

30

【0089】

〔レトルト殺菌後の外観〕

レトルト殺菌後のパウチの外観を目視観察した。その結果、デラミもなく、印刷も退色等の異常もなく全く正常であった。

【0090】

〔異味・異臭の官能試験〕

レトルト殺菌を行った蒸留水を5名のパネラーで味わい、異味・異臭の判定をした。結果を表1に示す。

40

【0091】

【表1】

	異味	異臭
判定	無味、蒸留水と同じ	無臭、蒸留水と同じ

【0092】

〔UV吸光度試験〕

日本薬局法14改正「溶出物試験」に準じてレトルト殺菌を行った蒸留水の紫外部吸収

50

スペクトルを、株式会社日立サイエンスシステムズ製「U-1100型日立レシオビーム分光光度計」で測定した。結果を表2に示す。

【0093】

【表2】

UV吸光度(-logT)

波長	220nm	230nm	240nm	250nm	260nm	280nm	300nm	330nm	350nm
-logT	0.015	0.013	0.009	0.009	0.006	0.003	0.001	0.001	0.000

-logTが小さく、PETの加水分解による溶出物がポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層によって遮断されていることが確認された。

【0094】

〔ラミネート強度試験〕

作製した積層材を15mm巾に切断し、接着部分を手で剥離し、剥離した部分の双方を定速引張試験機のチャックに固定する。初期チャック間を50mmとし、300mm/minの引張速度で未剥離部分を水平に保ちながらT型剥離を行ってPET/ポリマーコート層とLLDPE層間のラミネート強度を測定した。結果を表3に示す。

【0095】

【表3】

	レトルト前	レトルト後
ラミネート強度	剥離不可	剥離不可

試験の結果、ラミネート強度が極めて大きいことが確認された。

【0096】

〔酸素ガスバリアー性〕

レトルト殺菌前後の酸素ガスバリアー性をMOCON社製、酸素透過度測定器「OX-TRAN(登録商標)、MODEL2/21」を用い、温度30、湿度80%RHの条件下で測定した。結果を表4に示す。

【0097】

【表4】

	レトルト前	レトルト後
酸素ガスバリアー性	2.0ml/m <sup>2</sup> .D.atm	0.30ml/m <sup>2</sup> .D.atm

レトルト殺菌の前後において酸素ガスバリアー性が大きいことが確認された。また、レトルト殺菌によって酸素ガスバリアー性が向上している

【0098】

〔比較例1〕

実施例1と同様に、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーがコートされたクレハ化学(株)製PETフィルム「ベセーラET110R」を用いたが、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマー層を外側に、PET層を内側(シート基材層側)に配置した。その他の層構成は、実施例1と同一である。すなわち、印刷層/ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層/PET層/接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層からなる積層材を作製した。

【0099】

〔UV吸光度試験〕

実施例1と同様にレトルト殺菌し、その後、実施例1と同様にUV吸光度試験を行った

。結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 5】

波長	220nm	230nm	240nm	250nm	260nm	280nm	300nm	330nm	350nm
-logT	0.034	0.037	0.048	0.047	0.016	0.011	0.005	0.001	0.001

試験の結果、 $-\log T$ が大きく、240～250nm近辺に極大吸収を持つPETの加水分解物が、接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層を透過して蒸留水に溶出していることが確認された。

10

【 0 1 0 1 】

〔実施例 2〕

〔耐熱基材層/印刷層-水性グラビア印刷〕

耐熱基材層として、東洋紡績(株)製PETフィルム「エスベットT4102」(厚さ12 $\mu$ m、巾1000mm、2000m巻、片面コロナ処理)を用い、実施例1と全く同様にして水性グラビア印刷を行った。

【 0 1 0 2 】

〔中間基材層との積層〕

中間基材層として、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコートされたクレハ化学(株)製O-NYフィルム「ベセーラAR」を用い、前記水性グラビア印刷されたPET層と接着性樹脂を介して積層した。

20

【 0 1 0 3 】

積層は図1の装置を用いて行った。あらかじめ印刷層とO-NY層とに50w・分/m<sup>2</sup>のコロナ処理を行い、PET層/印刷層の積層体(11に相当)を繰出すとともに、O-NY層/ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層の積層体(12に相当)を繰出し、実施例2と同一の接着性樹脂を押し機13から280で押ししながら、印刷層とO-NY槽とを接着性樹脂と接するようにして積層して、PET層/印刷層/接着性樹脂層/O-NY層/ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマー層からなる積層体を作製した。この積層体は、熱による圧着がされていないので、仮接着の状態である。

30

【 0 1 0 4 】

〔接着性樹脂層/シーラント基材層の作製〕

実施例1と同一である。

【 0 1 0 5 】

〔熱貼合による積層材の作製〕

熱貼合は図2に示す装置を用い、下記の加工条件で行った。あらかじめPET層/印刷層/接着性樹脂層/O-NY層/ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層からなる積層体(21に相当)のポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層に50w・分/m<sup>2</sup>のコロナ処理を行い、ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層を、接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層からなる積層体(22に相当)の接着性樹脂層と合わせるように繰出し、実施例2と全く同様に操作して、PET層/印刷層/接着性樹脂層/O-NY層/ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層/接着性樹脂層/LLDPE層/HDPE層からなる積層材を作製した。

40

加工温度; 50m/min

加熱ロールの温度; 150

積層材の加熱ロール接触距離; 70cm(0.84秒接触)

ニップ圧; 20kg-cm

【 0 1 0 6 】

〔レトルト殺菌〕

50

実施例 1 と全く同様にレトルト殺菌を行った。

〔レトルト後の外観〕

実施例 1 と同一の結果であった。

〔異味・異臭の官能試験〕

実施例 1 と同一の結果であった。

〔UV 吸光度試験〕

実施例 1 と全く同様にして測定した。結果を表 6 に示す。

【0107】

【表 6】

波長	220nm	230nm	240nm	250nm	260nm	280nm	300nm	330nm	350nm
-logT	0.017	0.016	0.014	0.010	0.007	0.003	0.001	0.000	0.000

10

-logT が小さく、O-NY の加水分解による溶出物がポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層によって遮断されていることが確認された。

【0108】

〔ラミネート強度試験〕

実施例 1 と全く同様にしてラミネート強度を測定した。結果を表 7 に示す。

【0109】

【表 7】

	レトルト前	レトルト後
PET/インキとO-NY間のラミネート強度	剥離不可	剥離不可
O-NY/ポリマーコートとシーラント間のラミネート強度	剥離不可	剥離不可

20

試験の結果、ラミネート強度が極めて大きいことが確認された。

【0110】

〔酸素ガスバリアー性〕

レトルト殺菌前後の酸素ガスバリアー性を測定した。結果を表 8 に示す。

【0111】

【表 8】

	レトルト前	レトルト後
酸素ガスバリアー性	2.1ml/m <sup>2</sup> .D.atm	0.28ml/m <sup>2</sup> .D.atm

30

レトルト殺菌の前後において酸素ガスバリアー性が大きいことが確認された。また、レトルト殺菌によって酸素ガスバリアー性が向上している。

40

【0112】

〔比較例 2〕

実施例 2 と全く同じ耐熱基材層、中間基材層、シーラント基材層、接着性樹脂層を用い、中間基材層のポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコートされた O-NY フィルム「ベセーラ AR」が反対になるように積層した他は、実施例 2 と同一である。すなわち、PET 層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / ポリ(メタ)アクリル酸系ポリマー・糖類の混合ポリマーコート層 / O-NY 層 / 接着性樹脂層 / LLDPE 層 / HDPE 層からなる積層材を作製した。

【0113】

〔UV 吸光度試験〕

50

実施例 1 と同様にレトルト殺菌し、その後、実施例 1 と同様に UV 吸光度試験を行った。結果を表 9 に示す。

【 0 1 1 4 】

【表 9】

波長	220nm	230nm	240nm	250nm	260nm	280nm	300nm	330nm	350nm
-logT	0.046	0.045	0.051	0.049	0.015	0.010	0.004	0.001	0.001

試験の結果、 $-\log T$  が大きく、240 ~ 250 nm 近辺に極大吸収を持つ O - NY の加水分解物が、接着性樹脂層 / LLDPE 層 / HDPE 層を透過して蒸留水に溶出して来ていることが確認された。

【 0 1 1 5 】

[ 実施例 3 ]

[ 耐熱基材層 / 印刷層の作製 - 水性グラビア印刷 ]

実施例 3 と同一である。すなわち、PET フィルムに水性グラビア印刷を行なった PET 層 / 印刷層からなる積層体である。

【 0 1 1 6 】

[ 中間基材層との積層 ]

中間基材層として、酸素ガスバリア層であるとともに溶出物遮断層でもある東洋アルミ (株) 製 A1 箔 (厚さ 9  $\mu\text{m}$ 、巾 1000 mm、長さ 2000 m) を用い、前記 PET 層 / 印刷層の積層体と接着性樹脂を介して積層した。積層は図 1 の装置を用いて行った。あらかじめ印刷層に 50 w · 分 /  $\text{m}^2$  のコロナ処理を行った積層体 (11 に相当) を繰出すとともに、A1 箔 (12 に相当) を繰出し、日本ポリエチレン (株) 製のエチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体「RB - 3240」(75%) と、エポキシ含有量 10% の PP のマスターバッチ (10%) と、PP (15%) とを混合した接着性樹脂を、住友重機械工業 (株) 製押出し機「型式 EX - 9032」(口径 90 mm L / D = 32、吐出量 200 kg / er) (13 に相当) に投入し、280 で押し出しながら、コロナ処理された印刷層及び A1 箔層を接着性樹脂と接するように積層し、PET 層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 (15  $\mu\text{m}$ ) / A1 箔層の積層材 (17 に相当) を作製した。この時点では熱が足りないので積層体は仮接着の状態である。

【 0 1 1 7 】

[ 接着性樹脂層 / シーラント基材層の作製 ]

モダンマシナリー (株) 製、3 種 3 層の共押し出し機 (主押し出し機 90 mm、副押し出し機 50 mm) 2 基を用い、主押し出し機に PP (サンアロマー (株) 製「PF - 380A」) を投入し、副押し出し機の一方に日本ポリエチレン (株) 製のエチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体「RB - 3240」(75%) と、エポキシ含有量 10% の PP のマスターバッチ (10%) と、PP (15%) とを混合した接着性樹脂を投入し、押し出し温度 260 で共押し出しを行い、接着性樹脂層 (5  $\mu\text{m}$ ) / PP 層 (55  $\mu\text{m}$ ) の積層体を作製した。

【 0 1 1 8 】

[ 熱貼合による積層材の作製 ]

熱貼合は図 2 に示す装置を用い、下記の加工条件で行った。PET 層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / A1 箔層の積層体 (21 に相当) を繰出すとともに、接着性樹脂層 / PP 層の積層体 (22 に相当) を繰出し、その接着性樹脂層に 50 w · 分 /  $\text{m}^2$  のインラインコロナ処理を行いながら A1 箔層と合わせ、実施例 1 と全く同様に操作して、PET 層 / 印刷層 / 接着性樹脂層 / A1 箔層 / 接着性樹脂層 / PP 層からなる積層材を作製した。

加工速度 ; 50 m / min

加熱ロールの温度 ; 190

積層材の加熱ロール接触距離 ; 70 cm (0.84 秒接触)

ニップ圧 ; 20 kg - cm

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 9 】

〔 レトルト殺菌 〕

実施例 1 と全く同様にレトルト殺菌を行った。

〔 レトルト後の外観 〕

実施例 1 と同一の結果であった。

〔 異味・異臭の官能試験 〕

実施例 1 と同一の結果であった。

〔 UV 吸光度試験 〕

実施例 1 と全く同様にして測定した。結果を表 1 0 に示す。

## 【 0 1 2 0 】

10

## 【 表 1 0 】

波長	220nm	230nm	240nm	250nm	260nm	280nm	300nm	330nm	350nm
-logT	0.018	0.017	0.014	0.010	0.006	0.003	0.001	0.000	0.000

-logT が小さく、PET の加水分解による溶出物が Al 箔層によって遮断されていることが確認された。

## 【 0 1 2 1 】

〔 ラミネート強度 〕

実施例 1 と全く同様にしてラミネート強度を測定した。結果を表 1 1 に示す。

20

## 【 0 1 2 2 】

## 【 表 1 1 】

	レトルト前	レトルト後
PET/インキとAl箔間のラミネート強度	剥離不可	剥離不可
Al箔とシーラント間のラミネート強度	剥離不可	剥離不可

## 【 0 1 2 3 】

〔 酸素ガスバリアー性 〕

30

レトルト殺菌前後の酸素ガスバリアー性を測定した。結果を表 1 2 に示す。

## 【 0 1 2 4 】

## 【 表 1 2 】

	レトルト前	レトルト後
酸素ガスバリアー性	0.1ml/m <sup>2</sup> .D.atm	0.1ml/m <sup>2</sup> .D.atm

## 【 0 1 2 5 】

〔 比較例 3 〕

40

溶出物遮断層のない例として、耐熱基材層に油性グラビア印刷で印刷し、中間基材層として O-NY 層を用い、シーラント基材層に HDPE 層 / LLDPE 層を用い、それらの貼合を油性ドライラミネート法で貼合した例を示す。

## 【 0 1 2 6 】

PET フィルム ( 12 μm ) に、サカイクス ( 株 ) 製油性インキ「ラミオールマーク III」を用い、スタイラス角度 130 度、スクリーン線数 175 線、版深 42 μm の版胴で墨、藍、赤、黄、白の順で油性グラビア印刷を行った。この印刷層と中間基材層の O-NY 層 ( 15 μm ) とを大日精化 ( 株 ) 製の油性の 2 液硬化型ポリウレタン接着剤でドライラミネートを行って、PET 層 / 印刷層 / ポリウレタン接着剤層 / O-NY 層の積層体を作製した。

50

## 【0127】

さらに、この積層体のO-NY層と、HDPE層(7 $\mu$ m)/LLDPE層(53 $\mu$ m)のシーラント基材層のLLDPE層とを油性のドライラミネート法で貼合して、PET層/印刷層/ポリウレタン接着剤層/O-NY層/ポリウレタン接着剤層/LLDPE層/HDPE層からなる積層材を作製した。

## 【0128】

〔UV吸光度試験〕

実施例1と同様にレトルト殺菌し、その後、実施例1と同様にUV吸光度試験を行った。結果を表13に示す。

## 【0129】

## 【表13】

波長	220nm	230nm	240nm	250nm	260nm	280nm	300nm	330nm	350nm
-logT	0.288	0.191	0.130	0.093	0.030	0.015	0.005	0.001	0.001

試験の結果、-logTが極めて大きく、PETの加水分解物、O-NYの加水分解物、ポリウレタンの未反応物(未硬化)が、O-NY層、LLDPE層、HDPE層を透過して蒸留水に溶出して来ていることが確認された。したがって、食品安全衛生性上も、医薬上でも好ましいものではなかった。なお、日本薬局法14改正「プラスチック製医薬品容器試験法の溶出物試験」の規制は、以下の通りである。

UV吸光度(-logT)

波長220~240nm区間；-logT 0.08以下

波長241~350nm区間；-logT 0.05以下

## 【図面の簡単な説明】

## 【0130】

【図1】本発明による積層材の接着性樹脂層を基材層間に介在させる装置の概略図。

【図2】本発明による積層材を熱貼合する装置の概略図。

## 【符号の説明】

## 【0131】

- 11：耐熱基材層
- 12：シーラント基材層(中間基材層)
- 13：押し出しダイ
- 15、16：ニップロール
- 17：積層材(仮接着)
- 21：耐熱基材層
- 22：接着性樹脂層・シーラント基材層の積層体
- 23：ニップロール
- 24：加熱ロール
- 25：冷却ロール
- 26：積層材(熱貼合)

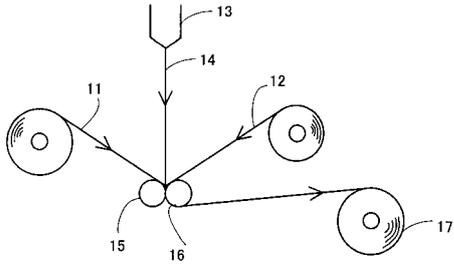
10

20

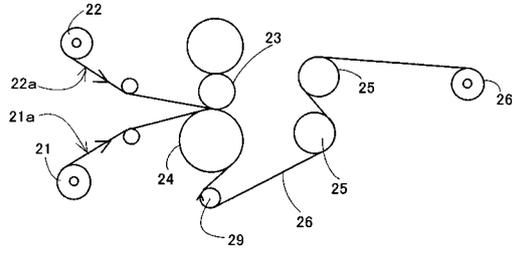
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-326335(JP,A)  
特開2004-189968(JP,A)  
特開2004-322554(JP,A)  
特開2005-280749(JP,A)  
特開2005-075351(JP,A)  
特開平07-165942(JP,A)  
特開平10-128923(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 - 43/00