

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4100484号
(P4100484)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B 3 2 B 15/085 (2006.01)

B 3 2 B 15/08 1 O 3 A

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-606422 (P2000-606422)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月19日(1999.3.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1999/001379
 (87) 国際公開番号 W02000/056542
 (87) 国際公開日 平成12年9月28日(2000.9.28)
 審査請求日 平成17年12月27日(2005.12.27)

(73) 特許権者 000229232
 日本テトラパック株式会社
 東京都千代田区紀尾井町6番12号
 (74) 代理人 100088111
 弁理士 清水 正三
 (72) 発明者 池之谷 正克
 東京都千代田区紀尾井町6番12号 日本
 テトラパック株式会社内

審査官 平井 裕彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 包装用積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも積層面にポリオレフィン層を有する最内フィルム、アルミニウム箔、ポリオレフィン・ラミネーション層及び、繊維質キャリア層からなる長尺の包装用積層体を、下記工程から製造することを特徴とする積層体の製造方法。

(a) 該最内フィルムの該積層面に、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体及びアイオノマーから選ばれる少なくとも1の接着性樹脂で被覆する工程、

(b) 該最内フィルムの接着性樹脂被覆面に、ドライラミネーション用接着剤を用いて若しくはアンカーコート剤を塗布してアルミニウム箔を貼り合わせる工程、

(c) アルミニウム箔を貼り合わせて得られた長尺の積層物をリール状に巻き取り、エージングして保管する工程、

(d) 保管されていたリールから積層物を引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電で処理する工程、及び

(e) コロナ放電処理されたアルミニウム箔面に、熔融ラミネーション用樹脂の押出ラミネーションを施して繊維質キャリア層を積層する工程。

【請求項 2】

該最内フィルムのポリオレフィンが、汚染物を含まないか、低減した含有量を含むことを特徴とする請求項 1 記載の積層体の製造方法。

【請求項 3】

10

20

該最内フィルムのポリオレフィンが、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率(SR)及び20～50μmの層厚の特性パラメータを有することを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項4】

ドライミネーション用接着剤が加温食品品質維持剤を含有し、該加温食品品質維持剤がアスコルビン酸若しくはアスコルビン酸塩及び/又は、ビタミンEであることを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項5】

ドライミネーション用接着剤層中に実質的に均一に分散している微小な層状珪酸塩及び、アスコルビン酸若しくはアスコルビン酸塩及び/又はビタミンEである加温食品品質維持剤を含有することを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【請求項6】

該リール状積層物を、15～30の常温で、48～72時間、エージングして保管することを特徴とする請求項1記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

包装用積層体を製造する方法に関し、より詳細には、自動販売機などで販売されている温められた液体食品を充填・包装するための容器(若しくはカートン)製造用積層体であって、酸素(ガス)バリア性層が配置されると共に、加温食品品質維持剤を含有する積層包装材料の製造方法に関するものである。

背景技術

柔軟性に富んだ包装積層材料は多年にわたって液体食品を包装するために用いられてきた。牛乳、ジュース、清酒、焼酎、ミネラルウォーター及びその他飲料のための包装容器は、例えば、繊維質基材(例えば、紙など)/プラスチック積層体に折目線が付けられたウェブ状包装材料を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形し、チューブ状に成形された包装材料内に被充填物を充填し、チューブ状包装材料の横断方向に横線シールを施し、先ず、クッション形若しくは枕状の一次形状に成形し、包装材料が帯状の場合は一定間隔に個々に切断し、折目線に沿って折畳んで最終形状に成形される。その最終形状には、ブリック状(平行6面体)の他、四角を越える多角柱状、六角柱状、八角柱状、10角柱状、4つの3角形の面を持つ四面体形状などがある。繊維質基材の材料は厚手の紙であることが多い。

更に、ゲブルトツプ状(屋根型)の紙製包装容器では、紙製包装材料を所定の形状に裁断し、容器縦方向にシールしたブランクスを得、充填機内でブランクスの底をシールした後上部開口から牛乳、ジュース又はその他の飲料の被充填物を充填し、上部をシールして得られる。これらの包装材料には、その表面に包装容器製品の外観デザインが印刷される。

従来の紙包装容器製品に用いられている積層包装材料は、低密度ポリエチレン(LDPE)/印刷インキ層/紙基材層(繊維質キャリア層)/LDPE/アルミニウム箔(Al層、ガスバリア層)/LDPE/LDPE、LDPE/印刷インキ層/紙基材層/LDPE/LDPE、印刷インキ層/LDPE/紙基材層/LDPE/LDPE、また、LDPE/印刷インキ層/紙基材層/LDPE/Al/ポリエステル(PET)等が知られており、現在も実際に汎用されている。

上記の包装用積層体は、一般的に、紙基材層の原紙ロールを印刷機に運び、原紙面に印刷し印刷済み用紙を再度ロール状に巻き、次いで押出ラミネーターに送り、押出機から溶融ポリオレフィン(例えば、LDPEなど)を原紙面に押し出し、原紙の他にガスバリア層(アルミニウム箔など)がある場合、ガスバリア層との間にもラミネート・コーティングを施して製造する。上述のようなガスバリア層を積層したり、更に、他の機能的層を付加する場合、一挙にすべての層をラミネートするのではなく、部分的な積層体を別途、それ

10

20

30

40

50

ぞれ調製して一旦ロール状にし、これらの部分的な積層体を更に積層して最終的な積層体を得ている。

しかしながら、ここで用いられているLDPEは、高圧法低密度ポリエチレンであり、高圧法低密度ポリエチレンに含まれている低分子量成分が一旦ロール状にした状態で反対面の積層すべき面に移行して、更にその積層面に他の部材層を積層しようとしても良好な接着性が保証されない。しかも、この低分子量成分が容器化・充填後の紙容器内の内容物に移行し、長期に保存する場合内容物の味覚が変化する。

これに対して、包装用積層体の最内層に線形低密度ポリエチレン(LLDPE)を使用する紙容器用積層体が提案されている(特開昭62-78059号、特開昭60-99647号公報など)。衝撃強度、引き裂き強度、低温脆性、ヒートシール強度、ホットタッグ性などに非常に優れているからである。しかし、上記LDPEの問題点を解決する方法を示していない。

10

これに対して、包装用積層体の最内層にメタロセン触媒を用いて重合したエチレン-オレフィン共重合体(いわゆる、メタロセンPE、mLLDPE)を使用する紙容器が提案されている(特開平7-148895号、特開平8-337237号、特開平9-29868号、特開平9-52299号、特開平9-76435号、特開平9-142455号、特開平9-86537号、9-76375号公報など)。このメタロセンPEは、低温シール性、フィルムの加工性及び分子量分布が狭いことによる衛生性に良好であり、容器に応用できることが知られている(WO93/08221号、雑誌"プラスチック"44巻1号60頁、雑誌"化学経済"39巻9号48頁、雑誌"プラスチック"44巻10号83頁)。しかしながら、メタロセンPEが低分子量成分の低濃度性を有しているにしても、実際の包装用積層体の製造工程における種々の工程条件の全てにおいて、必ずしも、包装用積層体の構成層間の接着強度を実用的なものまで向上させることができない。

20

液体食品が、例えば、柑橘類のフルーツジュースなどである場合、香料、風味などの保香性の他、酸素バリア性が必要となる。この液体食品は、カーターの器壁を通して酸素が貫通し、そのためにそれらの栄養学的価値を失ってしまう。カートンへの酸素の浸入を低減して、ビタミンCのような栄養素の劣化を最小にするため、ラミネート(積層体)材料にはアルミニウム箔層を追加することが通常である。

アルミニウム箔はバリア材料としては有効であるが、それを使用することは環境上の懸念を誘起するとしてアルミニウム箔にかわる実際的な代替物を開発する種々の試みがなされてきた。それは、すぐれた酸素、ガスおよび芳香バリア特性を備えつつ、しかも使用後に容易に廃棄可能なものである。

30

アルミニウム箔にかわる代替として紙容器用包装材料に無機酸化物の蒸着層を用いることが従来から提案されている(実公平5-28190号、特表平8-500068号、特開平6-93120号公報)。このようなガス(酸素)遮断性を有する包装材料により、保香性若しくは品質保持性を有する紙容器を提供することができる。しかしながら、無機酸化物の蒸着層面とラミネート用接着剤や樹脂との接合性が良好ではなく、実際の包装用積層体の製造工程における種々の工程条件の全てにおいて、必ずしも、包装用積層体の構成層間が実用的接着強度を有していない。

上記のような包装積層材料に加えて、従来から、包装体内部に存在する酸素、あるいは外部から透過、浸入してくる酸素により、中身食品が酸化劣化したり、あるいは微生物が繁殖することを防止するために、包装体内部の酸素を除去する手段が講じられている。例えば、L-アスコルビン酸と第一鉄イオン化合物を混練した合成樹脂を包装材料に使用して酸素を除去する技術(実公平4-39241号公報)、アスコルビン酸(誘導体)と反応促進剤の遷移金属化合物とを混合した接着剤層を備えることにより製造時の酸素吸収剤の熱劣化を防止し更に酸素吸収剤のブリードアウトを防ぐ包装材料(特開平6-190960号公報)、基材シート上の接着剤層に脱酸素剤及び/又は吸湿剤を散布・付着させその上に保護層被覆して製造時の酸素吸収剤の熱履歴を防止し更に酸素吸収剤のブリードアウトを防ぐ包装材料(実開昭60-10768号公報)などである。

40

しかしながら、従来の中身製品の品質保持を目的とする包装材料において、加温して保管

50

、販売される液体食品、例えば、コーヒー飲料、ウーロン茶などに対して、適切な品質保持用包装材料が提案されていない。すなわち、上述の従来技術では、例えば、酸素吸収剤として多種のものが列挙されているが、数週間、数ヶ月の間、加温状態で自動販売機やホットチャンバー内で保管・販売展示される場合に適切な包装材料、特に紙（繊維質）製の包装材料について示唆されていない。まして、層間の剥離がなく包装用に良好な積層体の製造方法を開示していない。

本発明は、上述の背景に基づきなされたものであり、その目的とするところは、層間の剥離がなく包装用に良好な積層体の製造法を提供することを目的とするもので、特に、数週間から数ヶ月の間、加温状態で自動販売機やホットチャンバー内で加温して保管、販売される液体食品、例えば、コーヒー飲料、ウーロン茶などの中身製品の品質保持を目的とする層間接着強度が良好な包装積層材料を提供することであり、また、積層包材製造において容易に、効果的にかつ効率的にコンバーティングできる包装用積層体の製造方法を提供することである。

10

発明の開示

上記課題は、本発明による積層包装材料の製造方法により解決される。すなわち、少なくとも積層面にポリオレフィン層を有する最内フィルム、アルミニウム箔、ポリオレフィン・ラミネーション層及び、繊維質キャリア層からなる長尺の包装用積層体を、下記工程から製造することを特徴とする積層体の製造方法である。

（a）該最内フィルムの該積層面に、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体及びアイオノマーから選ばれる少なくとも1の接着性樹脂で被覆する工程

20

、
（b）該最内フィルムの接着性樹脂被覆面に、ドライラミネーション用接着剤を用いて若しくはアンカーコート剤を塗布してアルミニウム箔を貼り合わせる工程、

（c）アルミニウム箔を貼り合わせて得られた長尺の積層物をリール状に巻き取り、エージングして保管する工程、

（d）保管されていたリールから積層物を引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電で処理する工程、及び

（e）コロナ放電処理されたアルミニウム箔面に、熔融ラミネーション用樹脂の押出ラミネーションを施して繊維質キャリア層を積層する工程。

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、最内フィルムのポリオレフィンが、低分子量成分及び添加剤などの汚染物を含まないか、低減した含有量を含むことを特徴とするものである。

30

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、最内フィルムのポリオレフィンが、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900～0.915の平均密度、88～103のピーク融点、5～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び20～50μmの層厚の特性パラメータを有することを特徴とするものである。

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、ドライラミネーション用接着剤が加温食品品質維持剤を含有し、加温食品品質維持剤がアスコルビン酸若しくはアスコルビン酸塩及び/又は、ビタミンEであることを特徴とするものである。

40

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、ドライラミネーション用接着剤層中に実質的に均一に分散している微小な層状珪酸塩及び、アスコルビン酸若しくはアスコルビン酸塩及び/又はビタミンEである加温食品品質維持剤を含有することを特徴とするものである。

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、リール状積層物を、15～30の常温で、48～72時間、エージングして保管することを特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、包装用積層体は、少なくとも積層面にポリオレフィン層を有する最内フィルム、ドライラミネーション用接着剤層、アルミニウム箔、ポリオレフィン・ラミネーション層及び、繊維質キャリア層からなる長尺ものである。

50

この発明において、上記ポリオレフィン層を有する最内フィルムは、ポリオレフィンの単独フィルム若しくはポリオレフィン層を含む積層フィルムである。ここで、ポリオレフィンとしては、ポリエチレン（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、線形低密度ポリエチレン、いわゆるメタロセンPEなど）、ポリプロピレン（ホモポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体など）、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1等がある。好ましくは、ポリエチレン、より好ましくは、低密度ポリエチレンやメタロセンPEであり、この発明に好ましい態様においては、メタロセンPEである。

この発明において用いることができる繊維質キャリア層（紙基材）としては、通常、クラフトパルプから作られ、優れた強度と低吸水性が求められる。その種類として、晒紙（FBL）、未晒紙（UBL）、晒と未晒との抄き合わせ紙（DUPLEX）、クレーコート紙及び多層抄き合わせ紙（MB）などがあり、本発明においていずれでもよい。

この発明の積層包材を積層するために用いられるポリオレフィン・ラミネーション層は、低密度ポリエチレン、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し特定の特性パラメータを有するLLDPE、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）及びアイオノマーから選ばれたものからなる。このLLDPEは、紙基材（繊維質キャリア）層とバリア層との間の接着性熱可塑性材料層として働き、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.890～0.925の平均密度、88～103のピーク融点、10～20のメルトフローインデックス、1.4～1.6のスウェリング率（SR）及び10～25μmの層厚の特性パラメータを有するものである。このLLDPEの使用により、包材製造の際の押出積層特性及びそれによるコンバーティング特性が優れているので、包材積層の製造が非常に良好に行うことができる。

この発明におけるアルミニウム箔は、ガスバリア層であり、例えば、5～10ミクロン厚のアルミニウム箔である。アルミニウム箔以外のガスバリア層を、必要に応じて、別途に含めることができる。

ガスバリア層、その他の積層構成層と接着性を高めるために、エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）や、エチレン-メタクリル酸ビニル共重合体の分子間を金属イオンで架橋したアイオノマー（IO）の合成樹脂を用いて、これらの製膜層を接着層として積層することもできる。その層の厚さは、10～50μ程度の接着剤層を利用するのが好適であり、好ましくは、接着剤層は、層厚10μ～18μのEVA又はIOである。

この発明による紙容器用包装用積層材は、最外樹脂層がまだ積層されていないセミマテリアルの外側表面に設けられた印刷によるインキ層若しくは、シール性を有する外側樹脂層の外側表面に形成されたインキ層を少なくとも含むことができる。インキは、フレキシ印刷用水性若しくは油性のインキ、グラビア印刷用の油性インキ、オフセット印刷用の硬化性インキなどがあり、この発明の好ましい紙容器用包材の態様において、インキ層が、このインキ層と接着するアンカー剤層に含まれる成分と一部共通の成分（例えば、イミン系など）を含む。

この発明において、包材外側表面に積層された熱可塑性材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン系共重合体などのポリオレフィン系樹脂であり、従来から用いられていた低密度ポリエチレン（LDPE）の他に、内容物に対する耐性（耐油性、耐酸性、耐浸透性など）に優れた線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレンやポリエチレンを含む共押しフィルムなどである。

この発明において、包装用積層体の製造方法は、（a）最内フィルムの積層面に、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体及びアイオノマーから選ばれる少なくとも1の接着性樹脂で被覆する工程、（b）最内フィルムの接着性樹脂被覆面に、ドライラミネーション用接着剤を用いて若しくはアンカーコート剤を塗布してアルミニウム箔を貼り合わせる工程、（c）アルミニウム箔を貼り合わせて得られた長尺の積層物をリール状に巻き取り、エージングして保管する工程、（d）保管されていたリールから積層物を引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電で処理する工程、及び（e）コロナ放電処理されたアルミニウム箔面に、溶融ラミネーション用樹脂の押出ラミネーションを施して繊維質キャリア層を積層する工程からなる。

この発明の製造方法における工程 (a) にいて、最内フィルムの積層面に、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体及びアイオノマーから選ばれる少なくとも 1 の接着性樹脂で被覆する。エチレン - アクリル酸共重合体のアクリル酸の含有量及び、エチレン - メタクリル酸共重合体のメタクリル酸の含有量は、 5 ~ 15 重量 % が好ましく、メルトフローレート (MFR) が、それぞれ、好ましくは 5 ~ 10 g / 10 分 (荷重 2 . 16 Kgf / cm³、温度 190) である。

この発明において、ポリオレフィン面への接着性樹脂の被覆は、例えば、ウエットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ共押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、溶融接着性樹脂をポリオレフィン・フィルム面に塗布する方法、逆に溶融ポリオレフィンを接着性樹脂・フィルム面に塗布する方法、その他等で行うことができる。接着性樹脂の被覆厚は、積層体の用途などにより適宜変更することができるが、2 ~ 20 μ、好ましくは、5 ~ 15 μである。

この発明の製造方法における工程 (b) にいて、最内フィルムの接着性樹脂被覆面に、ドライラミネーション用接着剤を用いて若しくはアンカーコート剤を塗布してアルミニウム箔を貼り合わせる。

ドライラミネート法を利用する場合は、その際の接着剤層を構成する接着剤としては、具体的には、ドライラミネート等において使用される 2 液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができ、上記ドライラミネーション用接着剤を用いて、最内フィルムの接着性樹脂被覆面にアルミニウム箔を貼り合わせる。

また、アンカーコート剤を用いる場合、例えば、イソシアネート系 (ウレタン系)、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等のアンカーコート剤を使用することができ、アルミニウム箔面に塗布して最内フィルムの接着性樹脂被覆面にアルミニウム箔を貼り合わせる。

この発明の製造方法における工程 (c) にいて、アルミニウム箔を貼り合わせて得られた長尺の積層物をリール状に巻き取り、エージングして保管する。積層物がリール状に巻き取られる結果、保管スペースが狭くすることができ、後工程での処理・作業の効率化を図ることができる反面、アルミニウム箔面が直接に最内フィルムの最内面と接触して最内フィルムから汚染物質 (例えば、低分子量成分、残留触媒など) がアルミニウム箔面に移行する恐れがある。

好ましい態様において、リール状積層物を、15 ~ 30 の常温で、48 ~ 72 時間、エージングして保管する。この態様では、比較的に低温で保管され、アルミニウム箔面への汚染物質の移行速度を抑えることができ、短時間にすることで、最小限の接触・汚染とすることができる。この発明において、上記のように常温、短期とすることもできるが、より高温、長期にエージング・保管も可能であり、この発明により製造工程の工程条件を広範囲に変更可能になる。

この発明の製造方法における工程 (d) にいて、保管されていたリールから積層物を引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電で処理する。

本発明においては、更に積層を行う際に、コロナ処理をアルミニウム箔表面に施す。必要に応じて、オゾン処理等の追加処理を施すことができる。

この発明の製造方法における工程 (e) にいて、コロナ放電処理されたアルミニウム箔面に、溶融ラミネーション用樹脂の押出ラミネーションを施して繊維質キャリア層を積層する。

この発明において用いることができるラミネーション用樹脂としては、例えば、ポリエチレン (例えば、メタロセンPEを含む)、エチレン - オレフィン共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブテン、ポエイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブ

10

20

30

40

50

レン、エチレン - メタクリル酸共重合体、あるいはエチレン - アクリル酸共重合体等のエチレンと不飽和カルボン酸との共重合体、あるいはそれらを変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、その他等を使用することができる。

この工程において、繊維質キャリア層には、このキャリア層以外にインキ層、金属蒸着層、金属蒸着支持フィルム、最外熱可塑性材料層などの積層構成層を含んでもよい。

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、ドライラミネーション用接着剤若しくはアンカーコート剤が加温食品品質維持剤を含有し、加温食品品質維持剤がアスコルビン酸若しくはアスコルビン酸塩及び/又は、ビタミンEである。

この態様では、加温食品品質維持剤を含有した接着剤の層が存在し、この接着剤は、例えば加温食品品質維持剤が水溶性のものである場合は、水性溶媒による希釈が可能な接着剤を使用することが好ましい。具体的には、ドライラミネート用接着剤（例えばポリエステル系、ポリウレタン系、ポリイミン系、ポリエステルポリウレタン系の1液または2液の接着剤）や、アンカーコート剤（例えばウレタン系、ポリウレタン系、ポリイミン系、ポリエステルポリウレタン系の1液または2液のアンカーコート剤）、ドライラミネート用アンカーコート剤として、例えば、シリコン系、速硬化型ウレタン系、エポキシアミン系などが使用できる。

この接着剤（アンカーコート剤を含む）には、包装積層材料の内層側に、加温中にガスバリア性層を透過してきた空気、品質阻害物などをブロックし、液体食品中に溶解していた空気などを吸い上げる加温食品品質維持剤を含有する。加温食品品質維持剤としては、鉄系あるいは酵素系酸素吸収物質、ポルフィリン環を有するキレート化合物、有機化合物と反応促進剤とからなる酸素吸収物質（有機化合物が、アスコルビン酸またはその誘導体、あるいは脂肪酸のいずれかからなり、反応促進剤が遷移金属化合物からなるもの、有機化合物が、ポリカルボン酸またはサリチル酸キレートの遷移金属錯体のいずれかからなり、反応促進剤が、還元剤としてのアスコルビン酸であるものなど）は、好ましくなく、この発明の好ましい態様において、アスコルビン酸若しくはアスコルビン酸塩及び/又は、ビタミンEが好ましい。

上記接着剤への加温食品品質維持剤の含有方法は、加温食品品質維持剤が十分に分散されるものであれば、任意の方法を採用することができる。具体的には、樹脂の粉末や他の担持体に溶液化した加温食品品質維持剤を吸着させたり、加温食品品質維持剤を、ガスの透過が可能な材料を用いてマイクロカプセル化して、接着剤またはその溶液に混練するか、あるいは分散させる方法が例示できる。なお、接着剤が2液のものである場合は、主剤または硬化剤のいずれか一方または両方に、加温食品品質維持剤を含有してから、主剤と硬化剤を含有する方法も可能であるが、主剤と硬化剤を含有した後、加温食品品質維持剤を含有する方法が好ましい。この方が、接着剤の接着能を損なわないで済むからである。

加温食品品質維持剤の接着剤・アンカーコート剤への含有量は、目的とする吸収能により異なるが、接着剤に対して加温食品品質維持剤1～50重量%とすることが好ましく、より好ましくは、5～20重量%である。これより少ないと、ガス吸収能が著しく低く、他方、これより多いと接着剤の接着能に支障が生じるためである。

加温食品品質維持剤のアンカーコート剤への混合・混練は、40℃を超える高温を避けることが好ましく、常温、例えば、10℃から35℃、好ましくは、15℃から30℃の温度条件下で行うことが好ましい。

本発明における好ましい態様では、接着剤層中に実質的に均一に分散している、微小な層状珪酸塩を含有する。好ましくは、接着剤層中に、平均粒径が1～80ミクロンの範囲内にあり、かつ300ミクロン以上の粒径を含まない層状珪酸塩を0.1～10重量%含有し、層状珪酸塩は、層間距離が50オングストローム以上に実質的に均一に分散している包装材料である。

この態様において、微小な珪酸塩の層状とは、例えば、一辺が0.002～1μm、厚みが6～20nmの物質の一単位を示すものである。層状珪酸塩の層間距離とは、層状珪酸塩の平板の重心間の距離をいう。そして層状珪酸塩が均一に分散するとは、層状珪酸塩がボ

10

20

30

40

50

リアミド中に分散した際、その50%以上が塊を形成することなく一枚一枚に分離し、互いに平行および/またはランダムに、100以上の層間距離を保って分子状に分散している状態をいい、より好ましくは、層状珪酸塩の70%以上がこのような状態にあることを指す。

このような層状珪酸塩の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成される層状フィロ珪酸鉱物を例示することができる。

本発明の好ましい態様において、Na、K、Li及びCaを除く金属イオン（例えば、Ag、Zn、Co、Cd、Cuから選ばれた金属イオン）又はその金属化合物を層間に有する層状珪酸塩（粘土鉱物）を用いることができる。この層状珪酸塩自体が、緑膿菌、大腸菌、黄色ブドウ球菌などの種々の微生物に対して優れた抗菌性を備える。従って、この層状珪酸塩を含有する包装積層材料にもこの抗菌性が付与される。

10

この抗菌性層状珪酸塩の製造方法において、例えば、水膨潤性粘土鉱物を、Ag、Zn、Co、Cd、Cuから選ばれた金属の水可溶性塩を、水、例えばメタノール、アセトンなどの有機溶媒などに溶解したものに分散させ、得られる沈殿物を分離、洗浄、乾燥して金属イオンを含む抗菌性層状珪酸塩を得ることができる。また別の方法では、上記の分散液にアルカリ溶液を滴下して得られる沈殿物から金属水酸化物を有する抗菌性層状珪酸塩を得ることができる。

層状珪酸塩の配合量は、接着剤に対して0.05~15重量%が好ましく、0.1~10重量%がさらに好ましい。層状珪酸塩の配合量が0.05重量%未満であると酸素バリア性、ストレスに対する耐久性、保香及び品質保持性などの改良効果が低いので好ましくない。

20

この発明の積層体の製造方法の好ましい態様において、最内フィルムのポリオレフィンが、狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレンを少なくとも含有し、0.900~0.915、好ましくは0.905~0.910の平均密度、88~103、好ましくは93~103のピーク融点、5~20のメルトフローインデックス、1.4~1.6のスウェリング率（Swelling Ratio, SR）及び20~50 μ m、好ましくは20~30 μ mの層厚の特性パラメータを有する。

このような線形低密度ポリエチレンとしては、例えば、メタロセン触媒を用いて重合した狭い分子量分布を有する線形低密度ポリエチレン（mLLDPE）を少なくとも含有するブレンドポリマーがある。このmLLDPEとしては、例えば、二塩化ジルコノセンとメチルアルモキサンの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキサンとの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・オレフィン共重合体を使用することができる。メタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。

30

mLLDPEの樹脂として、具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エポリュー」、米国、エクソン・ケミカル（EXXONCHEMICAL）社製の商品名「エクザクト（EXACT）」、米国、ダウ・ケミカル（DOWCHEMICAL）社製の商品名「アフィニティー（AFFINITY）」、商品名「エンゲージ（ENGAGE）」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・オレフィン共重合体を使用することができる。

40

本発明において、上記特性パラメータを示す限り、mLLDPE樹脂以外の樹脂を使用することができる。また、mLLDPE単独では上記特性パラメータを得ることが難しいので、他のポリマー成分をブレンドすることができる。

ここで、「他のポリマー」とは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン系共重合体などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂であり、従来から用いられていた低密度ポリエチレン（LDPE）の他に、内容物に対する耐性（耐油性、耐酸性、耐浸透性など）に優れた線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレンやポリエチレンを含む共押出しフィルムなどである。

ブレンドされる低密度ポリエチレンの密度としては0.91~0.93 g/cm³である

50

。分子量としては $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ 、メルトフローレイト (MFR) としては $0.1 \sim 20 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である。なお、基本的には無添加のものを使用するが、用途に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、アンチブロッキング剤、難燃化剤、無機および有機充填剤、塗料、顔料等の各種添加剤を適宜、添加することもできる。

実施例

< 実施例 1 >

低密度ポリエチレン (住友化学工業製、商品名スミカセン L718H) とエチレン - アクリル酸共重合体 (三菱化学製、商品名ポリエチ A221M) とをインフレーション法により共押出して、長尺フィルム積層物 (ポリエチレン層 30μ / エチレン - アクリル酸共重合体 10μ) を得る。直ちに、長尺フィルム積層物のエチレン - アクリル酸共重合体面に厚さ 9μ のアルミニウム箔を、ポリウレタン系接着剤 (大日本インキ化学工業製、商品名 LX-747A / KX-75) で貼り合わせて、引き続き、リール状に巻き取る。リール状の積層物を、40 で4日間、接着性樹脂の硬化のためにエージングして保管する。上記ポリウレタン系接着剤には、加温食品品質維持剤のアスコルビン酸が添加されている。次いで、保管されていたリールから積層物を引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電 (ピラー社製コロナ放電処理機、出力 $15 \text{ W} / \text{m}^2$) で処理する。

コロナ放電処理工程に下流に設けられたラミネータにおいて、長尺の積層物のコロナ放電処理されたアルミニウム箔面に、溶融低密度ポリエチレンを高温の Tダイから押し出して、印刷された原紙のロールから引き出された原紙の印刷反対裏面と押出ラミネーションを施して積層する。このラミネータにおいては、同時に、原紙印刷面にも溶融した低密度ポリエチレンが押し出して防水性・最外熱可塑性樹脂層が形成する。

得られた包装積層材料について、アルミニウム箔面と長尺フィルム積層物 (ポリエチレンフィルム) との接着強度を、JIS K6854 に則り (引っ張り速度; $50 \text{ mm} / \text{分}$) 測定する。その結果の接着強度は、 $1.0 \text{ Kg f} / 25 \text{ mm}$ である。この強度は、実用上、十分な接合力を示している。これに対して、アルミニウム箔面をコロナ放電処理せずに上記包装積層材料を製造した場合の接着強度は、 $0.2 \text{ Kg f} / 25 \text{ mm}$ であり、実用上不十分なものである。

得られた包装積層材料に、折目線を付け、この包材を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形し、チューブ状に成形された包材内に被充填物 (液体食品) を充填し、チューブ状包材の横断方向に横線シールを施し、先ず、クッション形の一次形状に成形し、一定間隔に個々に切断し、折目線に沿って折畳んでブリック状 (平行6面体) 最終形状に成形する。

液体食品が緑茶の場合、 $60 \sim 75$ 、 $60\% \text{ RH}$ の条件で保存したところ、3週間後及び2ヶ月後の内部液中の酸素濃度の増加が観られない。また、黴などの異物の発生がなく、食味、風味・香りの低下、その他の異常は認められない。同様に、液体食品がコーヒー飲料の場合も、同様の評価の結果は良好である。黴などの異物の発生がなく、風味・香りの低下、その他の異常は認められない。

< 実施例 2 >

ポリウレタン系接着剤に代えて、加温食品品質維持剤の L - アスコルビン酸ナトリウムを接着剤 { 2 液型ポリエステル系接着剤 (商品名: タケラック A-515 / A-50、武田薬品工業株式会社製) } の固形分 100 重量部に対して 10 重量部含有した加温食品品質維持剤含有接着剤とし、この接着剤を $120 \text{ 線} / \text{inch}$ のグラビア版 (版深 $80 \mu\text{m}$) にて塗布して (塗布量: 約 $3.0 \text{ g} / \text{m}^2$ (乾燥時)) 貼り合わせ、積層材を得ること以外、実施例 1 と同様に、本発明による包装用積層材を得、評価し、上記と同様の結果を得る。

< 実施例 3 >

アスコルビン酸に代えてビタミン E を用い、接着性樹脂のエチレン - アクリル酸共重合体に代えてアイオノマー (三井デュボンポリケミカル製、商品名ハイミラン AM7207) を用いた以外、実施例 1 と同様に、本発明による包装用積層材を得、評価し、上記と同様の結果を得る。

<実施例 4>

低密度ポリエチレンフィルム（住友化学工業製、商品名スミカセン L 7 1 8 H）にエチレン - アクリル酸共重合体（三菱化学製、商品名ポリエチ A 2 2 1 M）を押し出しコーティングした長尺フィルム積層物（ポリエチレン層 3 0 μ / エチレン - アクリル酸共重合体 1 0 μ ）を得る。

加温食品品質維持剤の L - アスコルビン酸ナトリウムをシリコーン系アンカーコート剤に、アンカーコート剤の固形分 1 0 0 重量部に対して 1 0 重量部、2 5 の常温下で混合する。

加温食品品質維持剤含有アンカーコート剤をアルミニウム箔（厚さ 9 μ m）の一面に塗布し、長尺フィルム積層物の接着性樹脂面と貼り合わせ、引き続き、リール状に巻き取る。リール状の積層物を、3 0 で 3 日間、接着性樹脂の硬化のためにエージングして保管する。

10

次いで、リール状積層物から引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電（ピラー社製コロナ放電処理機、出力 1 5 W / m²）で処理する。

コロナ放電処理工程の下流側の押出ラミネーターに、外面に印刷された包装用紙を送り出し、押出機に供給された低密度ポリエチレン材料を、高温で T ダイから用紙裏面とアルミ箔の外面との間に押し出して積層体を得、最終的に、この積層体の外面に低密度ポリエチレン材料を積層して本発明による一実施例の包装用積層材料を得る。

得られた包装積層材料について、アルミニウム箔面と長尺フィルム積層物（ポリエチレンフィルム）との接着強度を、J I S K 6 8 5 4 に則り（引っ張り速度；5 0 mm / 分）測定する。その結果の接着強度は、1 . 4 K g f / 2 5 mmであった。この強度は、実用上、十分な接合力を示している。また、エージング・保管の期間を 3 0 日に伸ばしても強度の低下がない。これに対して、アルミニウム箔面をコロナ放電で処理するが、接着性樹脂をコーティングしない包装積層材料を製造した場合、最内フィルムとアルミニウム箔との接着強度は、0 . 4 K g f / 2 5 mmであり、実用上不十分である。

20

得られた包装材料は、5 c c / m² 2 4 h r ・ a t m（2 3 5 0 % R H）未満の酸素透過率を示す。この包装材料に、折目線を付け、この包材を長手方向の縦線シールによりチューブ状に成形し、チューブ状に成形された包材内に被充填物（液体食品）を充填し、チューブ状包材の横断方向に横線シールを施し、先ず、枕状の一次形状に成形し、一定間隔に個々に切断し、折目線に沿って折畳んでブリック状（平行 6 面体）最終形状に成形する。

30

液体食品が緑茶の場合、6 0 ~ 7 5 、6 0 % R H の条件で保存したところ、3 週間後及び 2 ヶ月後の内部液中の酸素濃度の増加が観られない。また、黴などの異物の発生がなく、食味、風味・香りの低下、その他の異常は認められない。同様に、液体食品がコーヒー飲料の場合も、同様の評価の結果は良好である。黴などの異物の発生がなく、風味・香りの低下、その他の異常は認められない。

<実施例 5>

アスコルビン酸に代えてビタミン E を用い、エチレン - アクリル酸共重合体に代えてアイオノマー（三井デュポンポリケミカル製、商品名ハイミラン A M 7 2 0 7）を用いた以外、実施例 4 と同様に、本発明による包装用積層材料を得、評価し、上記と同様の結果を得る。

40

<実施例 6>

シリコーン系アンカーコート剤に代えて速硬化型ウレタン系を用いた以外、実施例 4 と同様に、本発明による包装用積層材料を得、評価し、上記と同様の結果を得る。

<比較例 1>

実施例 4 の加温品質維持物質に代えて、アスコルビン酸と遷移金属化合物とからなるものを用い、アルミニウム箔面へのコロナ放電処理をおこなわず、しかも、接着性樹脂がコーティングせずに包装積層材料を製造したこと以外、実施例 4 と同様に、比較例の包装材料を得、評価した。最内フィルムとアルミニウム箔との接着強度は 0 . 2 K g f / 2 5 mm であり、実用上不十分であり、長期に加温食品の品質を維持することができないという結

50

果を得る。

<比較例 2>

実施例 4 の最内フィルムに接着性樹脂を被覆することなく、その代わりにコロナ放電処理し、3 日間及び 30 日間のエージング・保管したこと以外、実施例 4 と同様に、比較例の包装用積層材料を得、評価した。最内フィルムとアルミニウム箔との接着強度は、3 日間では $1.2 \text{ Kg f} / 25 \text{ mm}$ であり、30 日間では、 $0.4 \text{ Kg f} / 25 \text{ mm}$ であり、長期にエージング・保管したことにより、著しく強度が低下したことが判り、実用上不十分であり、長期に加温食品の品質を維持することができないという結果を得る。

<実施例 7>

メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.910 の平均密度、 97 のピーク融点、 15 のメルトフローインデックス、 1.5 のスウェリング率及び $25 \mu\text{m}$ の層厚の最内フィルムに、エチレン・メタクリル酸共重合体 (三井デュボンケミカル製、商品名 ニュークレル AN2012C) をコーティングして長尺の積層物を得る。これを、厚さ $9 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の一面に、実施例 2 で用いられたドライミネーション用接着剤を用いて、貼り合わせて長尺の積層フィルムを作成し、リール状に巻き取る。

リール状の積層物を、 25 で 3 日間、接着性樹脂の硬化のためにエージングして保管した。次いで、保管されていたリールから積層物を引き出し、アルミニウム箔表面をコロナ放電 (ピラー社製コロナ放電処理機、出力 $15 \text{ W} / \text{m}^2$) で処理する。

他方、高圧法による低密度ポリエチレン (密度 = $0.920 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、 $\text{MI} = 5.1$) を厚さ $20 \mu\text{m}$ で紙基材 (坪量 = $320 \text{ g} / \text{m}^2$) 上に押出温度 330 にて押出コーティングして最外熱可塑性材料層を積層する。コロナ放電処理工程に下流に設けられたラミネータにおいて、低密度ポリエチレン / 紙基材の紙側とアルミニウム箔積層体のアルミニウム箔側とを、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.920 の平均密度、 99 のピーク融点、 17 のメルトフローインデックス、 1.5 のスウェリング率及び $12 \mu\text{m}$ の層厚で接着性熱可塑性材料層を溶融押出しして、層構成の連続した長尺の積層包材を得る。

得られた包装積層材料について、アルミニウム箔面と長尺フィルム積層物 (ポリエチレンフィルム) との接着強度を、JIS K6854 に則り (引っ張り速度; $50 \text{ mm} / \text{分}$) 測定する。その結果の接着強度は、 $1.6 \text{ Kg f} / 25 \text{ mm}$ であった。この強度は、実用上、十分な接合力を示している。これに対して、アルミニウム箔面をコロナ放電で処理せず、接着性樹脂がコーティングされていない包装積層材料を製造した場合、最内フィルムとアルミニウム箔との接着強度は、 $0.8 \text{ Kg f} / 25 \text{ mm}$ となり、強度が半減している。

得られた包装材料は、 $5 \text{ cc} / \text{m}^2$ $24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ ($23 \sim 50\% \text{ RH}$) 未満の酸素透過率を示す。この包装材料からブリック状最終形状に成形する。液体食品が緑茶の場合、 $60 \sim 75$ 、 $60\% \text{ RH}$ の条件で保存したところ、3 週間後及び 2 ヶ月後の内部液中の酸素濃度の増加が観られない。また、黴などの異物の発生がなく、食味、風味・香りの低下、その他の異常は認められない。同様に、液体食品がコーヒー飲料の場合も、同様の評価の結果は良好である。黴などの異物の発生がなく、風味・香りの低下、その他の異常は認められない。

<実施例 8>

実施例 7 における最外熱可塑性材料層の高圧法による低密度ポリエチレンの代わりに、メタロセン触媒で重合した狭い分子量分布の線形低密度ポリエチレン (mLLDPE) と高圧法による低密度ポリエチレンとをブレンドして 0.915 の平均密度、 95 のピーク融点、 17 のメルトフローインデックス、 1.5 のスウェリング率及び $18 \mu\text{m}$ の層厚の熱可塑性材料を用いたこと以外、実施例 7 と同様に包装用積層材、更にブリック型の紙容器を作製する。更に、得られる積層体及び紙容器に関して実施例 7 と同様に評価する。紙層外面に印刷されていた図柄模様色彩は、この透明最外熱可塑性材料層を透過して鮮明に

10

20

30

40

50

かつ光沢を持って外部から目視することができる

上記実施例から実証されるように、この発明の包装用積層体の製造方法によって、積層体の層間の剥離がない包装用に良好な積層体を得ることができ、特に、数週間から数ヶ月の間、加温状態で自動販売機やホットチャンバー内で加温して保管、販売される液体食品、例えば、コーヒー飲料、ウーロン茶などの中身製品の品質保持を目的とする層間接着強度が良好な包装積層材料を提供することができ、また、包装用積層包材製造において、接着可能性を維持したまま長期に積層用リール状物を保管することができ、容易に、効果的にかつ効率的にコンバーティングできる。

また、加温品質維持物質が添加される態様では、積層時に溶融のための高熱が必要ないため、加温品質維持物質の性能が低下を防止することができ、加温品質維持物質を積層材の内側に含有したので、加温品質維持物質が内容物に接触することがなく、従って、加温品質維持物質の移行といった問題がなく、安全であり、液体の包装にも使用することかできる。

10

更に、最内フィルムに、メタロセンポリエチレンを使用する態様では、分子量分布が狭く従って低分子量成分が少ないので、リール状態でのエージング保管時におけるアルミニウム箔面の汚染が少なく、積層体内の層間接着強度は、本発明による製造方法によって、より良好により強固になる。しかも、最内フィルムのメタロセンポリエチレンにより、より強靱なシール強度を可能にし、かつ、充填内容物の温度に影響を受けず良好なシールが得られる。

微小な層状珪酸塩が実質的に均一に分散している態様では、分散している層がガスバリア性を有し、アルミニウム箔と合わせて良好な香料、風味などの保香性を有する積層包装体を得ることができる。

20

産業上の利用可能性

本発明により得られた積層体から、例えば、牛乳、乳酸菌飲料、液体スープ、果汁飲料、麦茶、緑茶、ウーロン茶、酒類、調味料、医薬品、化粧品、塗料、接着剤、インキ、現像液、エッチング液、その他等の液体製品を充填包装に適用することができ、好ましくは、上記液体食品用の紙製容器（ワンピースタイプ、ツーピースタイプ、スリーピースタイプ等の容器）、コンポジット缶、インサート成形容器、二重容器等に組み立てられることもできる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭50-104280(JP,A)
特開平07-80989(JP,A)
特開平05-31850(JP,A)
特開平09-12023(JP,A)
特開平09-327888(JP,A)
特開平10-58624(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00-43/00

B65D5/00- 5/76

B29D9/00