

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3687720号

(P3687720)

(45) 発行日 平成17年8月24日(2005.8.24)

(24) 登録日 平成17年6月17日(2005.6.17)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B 3 2 B 27/18  
 B 3 2 B 7/02  
 B 3 2 B 27/00  
 B 3 2 B 27/32  
 B 6 5 D 81/26

B 3 2 B 27/18 G  
 B 3 2 B 7/02  
 B 3 2 B 27/00 H  
 B 3 2 B 27/32 E  
 B 6 5 D 81/26 S

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-130541	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成10年5月13日(1998.5.13)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開平11-123794		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成11年5月11日(1999.5.11)	(72) 発明者	加柴 隆史
審査請求日	平成16年3月26日(2004.3.26)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
(31) 優先権主張番号	特願平9-155160		菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(32) 優先日	平成9年6月12日(1997.6.12)	(72) 発明者	大滝 良二
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
(31) 優先権主張番号	特願平9-223886		菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
(32) 優先日	平成9年8月20日(1997.8.20)	(72) 発明者	伊東 芳樹
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三
早期審査対象出願			菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内
		審査官	深草 祐一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収多層フィルム及び酸素吸収包装容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一方の表面が酸素透過性のポリオレフィンからなる酸素透過層(1)で、他方の表面がガスバリア層(3)からなり、これらの層に挟まれた酸素透過性のポリオレフィンに鉄系脱酸素剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層(2)から構成される酸素吸収多層フィルムにおいて、

酸素透過層(1)が顔料を添加しないポリオレフィンからなる無着色層(11)と顔料をポリオレフィンに対して2~50重量%添加した着色隠蔽層(12)との2層からなり、なおかつ前記無着色層(11)が表面層を形成する、加熱処理に適した、食品又は医薬品包装用の酸素吸収多層フィルム。

【請求項2】

無着色層(11)の厚みが10~100μmである請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項3】

着色隠蔽層(12)と酸素吸収層(2)とが酸素透過性のポリオレフィンからなる樹脂層(13)を介して積層されてなる請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項4】

ガスバリア層(3)の外側の表面に熱可塑性樹脂からなる保護層(4)が表面層として積層されてなる請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項5】

10

20

無着色層(11)が顔料を含有しない無延伸ポリプロピレンからなる請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項6】

着色隠蔽層(12)の厚みが10~100 $\mu\text{m}$ である請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項7】

酸素吸収層(2)の酸素吸収性樹脂組成物が、ポリオレフィンに鉄系脱酸素剤及びアルカリ土類金属酸化物が配合された組成物からなり、該酸素吸収性樹脂組成物中に鉄系脱酸素剤が2~93重量%及びアルカリ土類金属酸化物が0.1~5重量%含有されることを特徴とする請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

10

【請求項8】

無着色層(11)と着色隠蔽層(12)及び酸素吸収層(2)のポリオレフィンの融点がそれぞれ135以上であり、かつ保護層(4)の熱可塑性樹脂の融点が無着色層(11)のポリオレフィンの融点より10以上高いことを特徴とする請求項4記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項9】

無着色層(11)と着色隠蔽層(12)及び酸素吸収層(2)のポリオレフィンの曲げ弾性率(JIS K6758)がそれぞれ1300MPa以下である請求項1記載の酸素吸収多層フィルム。

【請求項10】

保護層(4)が、ポリオレフィン、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂またはこれらの組合せからなる請求項4記載の酸素吸収多層フィルム。

20

【請求項11】

請求項1乃至請求項10の何れかに記載の脱酸素性多層フィルムが、容器壁面の少なくとも一部に無着色層(11)を容器内方に配して使用されてなる、加熱処理に適した、食品又は医薬品包装用の酸素吸収包装容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強度、耐熱性、シール性及び外観に優れた酸素吸収多層フィルム、並びに、この酸素吸収多層フィルムを用いた酸素吸収包装容器に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、包装技術の一つとして、熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層を備えた多層材料で容器を構成し、容器のガスバリア性の向上を図ると共に容器自体に脱酸素機能を付与した包装容器の開発が行われている。脱酸素機能を備えた包装容器は、通常、脱酸素剤を配合した酸素吸収性樹脂層を中間層とし、容器外側にガスバリア性の外層、容器内側に酸素透過性の内層を備えた酸素吸収多層体で構成され、袋、カップ、トレイ、ボトル等に成形加工された容器として開発されている。

【0003】

酸素吸収多層体としては、例えば、特開平2-72851号公報、特開平4-90848号公報には、鉄系脱酸素剤を樹脂中に分散させた酸素吸収層を中間層に有する酸素吸収多層体が記載されている。また、特開平8-72941号公報には、酸素吸収多層体の酸素吸収能の向上を図る技術が提案されている。さらに、特開平8-132573号公報、特開平9-40024号公報には、脱酸素剤配合樹脂層とガスバリア層の間にポリオレフィン層を介在させる構成の酸素吸収多層体の改良技術が記載されている。

40

【0004】

酸素吸収多層体の酸素吸収層に配合される脱酸素剤として一般に鉄系脱酸素剤が使用される。この場合には、酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層容器を食品等の保存に用いた際に、酸素吸収層に配合された鉄粉の色や容器内の酸素を吸収した時の鉄錆の色が開封時に

50

目視され、食品等の保存物のイメージが損なわれる場合があった。その対策として、酸素吸収層又は酸素透過層に白色又は有色の顔料を添加し、酸素吸収層に配合された鉄粉を隠蔽する方法がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、樹脂中に顔料を添加する方法では、酸素吸収層又は酸素透過層の樹脂分が低下して物性が劣化するため、酸素吸収多層体の包装材料としての耐衝撃性、引き裂き強度及び突き刺し強度が低下するという問題があり、さらに、袋等の包装容器に成形する際には、ヒートシール性やホットタック性が低下するという欠点があった。

本発明は、引き裂き及び突き刺し等の強度、耐衝撃性、耐熱性、並びに、ヒートシール性及びホットタック性に優れ、かつ外観の良好な、脱酸素剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層を有する酸素吸収多層フィルム、及び、これを用いた酸素吸収包装容器を提供することを目的とする。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、脱酸素剤配合樹脂層を有する酸素吸収多層体の上記問題点を改善するため鋭意研究、検討を重ねた結果、酸素透過性の熱可塑性樹脂に脱酸素剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層(2)の内側に、無着色層(11)及び着色隠蔽層(12)の2層からなる酸素透過層(1)を無着色層(11)が表面に位置するように配することにより、従来の酸素吸収多層体が持つ上記問題点を解決できることを見出し、本発明

20

【0007】

本発明は、一方の表面が酸素透過性のポリオレフィンからなる酸素透過層(1)で、他方の表面がガスバリア層(3)からなり、これらの層に挟まれた酸素透過性のポリオレフィンに鉄系脱酸素剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層(2)から構成される酸素吸収多層フィルムにおいて、酸素透過層(1)が無着色層(11)と着色隠蔽層(12)との2層からなり、なおかつ無着色層(11)が表面層を形成することを特徴とする酸素吸収多層フィルムに関するものである。また本発明は、上記の酸素吸収性多層フィルムが、容器壁面の少なくとも一部に無着色層(11)を容器内方に配して使用される酸素吸収包装容器に関するものである。

30

【0008】

本発明の酸素吸収多層フィルム及びそれからなる酸素吸収包装容器は、酸素吸収層(2)に接する酸素透過層(1)が無着色層(11)と着色隠蔽層(12)の2層からなり、無着色層(11)が表面に位置するように配することを特徴とするもので、耐熱性、耐衝撃性、突き刺し及び引き裂き等の強度、ヒートシール性、ホットタック性及び外観に優れているため、液体充填、粉末充填や固形物の高速自動充填が容易であり、また保存物を包装容器に充填してボイル処理やレトルト処理等の加熱処理を行って保存できるため、一層の長期保存が可能になる。

【0009】

【発明の実施の形態】

40

以下、本発明の酸素吸収多層フィルム及び包装容器について詳しく説明する。本発明の酸素吸収多層フィルム(以下、単に多層フィルムと略すことがある)の層構成の具体例として、図1のごとく、酸素透過層(1)(無着色層(11)/着色隠蔽層(12)からなる)/酸素吸収層(2)/ガスバリア層(3)/保護層(4)からなる層の構成が示される。本発明の多層フィルムを使用し包装容器とする場合を想定して各層の機能について説明する。なお、保護層(4)は必須ではなく、所望により積層すればよい。

ガスバリア層(3)は外部からの酸素の侵入を阻止する役割を果たし、酸素吸収層(2)は主として容器内の酸素を吸収する役割を果たすと共にガスバリア層(3)で完全に阻止し得なくて侵入する酸素を吸収する役割も果たす。

無着色層(11)及び着色隠蔽層(12)からなる酸素透過層(1)は、酸素吸収層(2)

50

)と容器内収容物との直接の接触を防ぐ隔離層の役割、及び酸素吸収層がその酸素吸収機能を十分発揮できるように容器内の酸素を迅速かつ効率よく透過する役割を果たす。酸素透過層の酸素透過度は、層の数及び厚みに関係なく、 $100 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$  (23、100%RH)以上が好ましく、より好ましくは $500 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$  (23、100%RH)以上である。酸素透過層(1)のうち、着色隠蔽層(12)は酸素吸収層(2)内に配合された脱酸素剤を多層フィルム表面側から隠蔽する役割を果たす。また、無着色層(11)は、多層フィルムの表面に位置し、容器として密封する際のヒートシール面の役割を果たす。保護層(4)は、ガスバリア層(3)をピンホールや傷等の損傷から保護する役割を果たす。

本発明の多層フィルムは、主たる層である酸素透過層(1)(無着色層(11)/着色隠蔽層(12))/酸素吸収層(2)/ガスバリア層(3)の構成で効果を奏するが、これに限定されず、各層間何れにも必要に応じて更に層を付加することができる。具体例として、図2のごとく、着色隠蔽層(12)と酸素吸収層(2)の間に酸素透過性のポリオレフィンからなる樹脂層(13)を配して、酸素透過層(1)(無着色層(11)/着色隠蔽層(12))/樹脂層(13)/酸素吸収層(2)/ガスバリア層(3)/保護層(4)の層構成にすることができる。また、図3のごとく、接着層(5)を加えて、酸素透過層(1)(無着色層(11)/着色隠蔽層(12))/酸素吸収層(2)/接着層(5)/ガスバリア層(3)/保護層(4)の層構成にすることができる。

#### 【0010】

酸素透過層(1)には、ポリオレフィンが用いられ、具体的には、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及びメタロセンポリエチレン(又は共重合体)などのポリエチレン類、ポリプロピレン、プロピレン エチレンランダム共重合体、プロピレン エチレンブロック共重合体及びメタロセンポリプロピレン(又は共重合体)などのポリプロピレン類、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン類(又は共重合体)、エチレン-プロピレンゴム等のエラストマー類、エチレン酢酸ビニル共重合体あるいはこれらの混合物が挙げられる。尚、本発明の酸素吸収包装容器がレトルト処理又はハイレトルト処理される場合には、酸素透過層(1)に用いるポリオレフィンは融点が $135$ 以上であることが好ましい。

メタロセンポリエチレンとは、遷移金属触媒を不飽和環状化合物で挟んだ構造で、かつ溶液に可溶の均一系化合物であるメタロセン触媒を使用し、気相法または溶液法等により製造されたポリエチレンである。

メタロセンポリエチレンは、その分子量分布が比較的単分散で、高分子量成分や低分子量成分が少ないので、従来のチーグラ触媒を用いたポリエチレンと比較して、耐衝撃性が強く、ヒートシール性及びホットタック性、挟雑物シール性等の物性及び低臭性に優れ、酸素透過性が高いので、酸素透過層(1)又は酸素吸収層(2)を構成する材料として好ましい特徴を有する。

#### 【0011】

酸素透過層(1)は、無着色層(11)と着色隠蔽層(12)の2層からなり、無着色層(11)は、酸素吸収多層フィルムにおいて表面に設けられ、酸素吸収包装容器においてヒートシール層となる層である。また、着色隠蔽層(12)は、酸素吸収多層フィルムにおいて無着色層(11)と酸素吸収層(2)の間の位置に配し、包装容器として食品等の保存用途に使用される場合に酸素吸収層に配合した脱酸素剤成分を隠蔽する層である。

#### 【0012】

無着色層(11)は、顔料等の無機物を含まないポリオレフィンからなる層である。本発明の酸素吸収多層フィルムでは、無着色層(11)を表面に設けることにより、容器に成形した際のヒートシール性、ホットタック性が向上し、さらに、液体、粉体等を充填した際に液や粉がヒートシール層に付着しても、挟雑物シール性に優れているため、液体、粉末、固形物の高速の自動充填包装が容易となる。また、充填後、ボイル処理やレトルト処理を行っても、シール性、耐熱性に優れるため、密封性の優れた脱酸素包装容器となる。さらに、無着色層(11)は、酸素吸収層(2)や着色隠蔽層(12)への脱酸素剤や顔

10

20

30

40

50

料の添加により低下した酸素吸収多層フィルム及び包装容器の耐衝撃性、引き裂き強度、突き刺し強度等を改善する役割を担う。

【0013】

無着色層(11)に用いられる樹脂は、酸素透過層(1)に用いられる樹脂と同種のポリオレフィンであり、充填物の性状、充填方法、加熱処理条件、使用形態により適宜選択される。特に、保存物の自動充填やボイル処理を行う場合においては、メタロセンポリエチレン(又は共重合体)、直鎖状低密度ポリエチレンや中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン類やこれらポリエチレン類とエチレン-プロピレンゴム等のエラストマー類やエチレン酢酸ビニル共重合体との混合物が好ましく用いられる。

また、充填物をレトルト処理又はハイレトルト処理する場合においては、高密度ポリエチレンやポリプロピレン、プロピレン エチレンランダム共重合体、プロピレン エチレンブロック共重合体等のポリプロピレン類が用いられ、中でも、ポリプロピレン類やポリプロピレン類とエチレン-プロピレンゴム等のエラストマー類又はメタロセンポリエチレン(又は共重合体)との混合物が好ましく用いられる。

10

【0014】

また、多層フィルムを容器の蓋材として使用する場合には、無着色層(11)用の樹脂としてイージーピール性樹脂を用いることができる。無着色層(11)には、スリップ剤、帯電防止剤、酸化防止剤等の顔料以外の添加物を、酸素吸収多層フィルムとしての機能を損なわない範囲の量で添加することができる。

無着色層(11)の厚さは、十分なヒートシール性と強度を発揮するために、10~100 $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、20~80 $\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。10 $\mu\text{m}$ 未満では強度及びヒートシール性等のフィルム機能が十分でなく、100 $\mu\text{m}$ を超えると酸素透過性が低下して多層フィルムの酸素吸収性能が低下する。

20

【0015】

着色隠蔽層(12)は、顔料を添加して着色したポリオレフィンからなり、樹脂としては前記したポリオレフィンが使用される。顔料は白色、黒色又はその他の色を有する顔料が用いられ、具体的には、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの無機物が挙げられ、中でも食品等を保存する場合の外観を考慮すると酸化チタンが好ましい。顔料は、酸素吸収層(2)を隠蔽するのに必要な量を添加し、具体的には、着色隠蔽層(12)を構成するポリオレフィンに対して2~50重量%の添加が好ましい。顔料の添加量が2重量%未満では酸素吸収層の隠蔽が不十分になり、50重量%を超えると無着色層(11)との接着性が悪くなる。

30

また、着色隠蔽層(12)の厚さは10~100 $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、20~80 $\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。厚さが10 $\mu\text{m}$ 未満では隠蔽性が悪くなり、100 $\mu\text{m}$ を超えると酸素透過性が低下して多層フィルムの酸素吸収性能が悪くなる。着色隠蔽層(12)を設けることにより、酸素吸収層中に配合された鉄粉や添加物あるいは鉄粉が酸化したときの錆が隠蔽され、外観に優れた酸素吸収多層フィルムとなる。

【0016】

着色隠蔽層(12)中に脱酸素剤を隠蔽するための着色用の顔料を添加した場合、着色隠蔽層(12)中のポリオレフィン量が減少するため、包装容器としてヒートシール性、ホットタック性、耐衝撃性及び強度が損なわれる場合がある。本発明者等は、フィルム表面に、顔料等の無機物の添加されていないポリオレフィンからなる無着色層(11)を設けることによりこの問題を解決し、酸素吸収多層フィルムの強度、耐衝撃性及び包装容器とした場合のヒートシール性、ホットタック性を良好に保持することに成功した。

40

【0017】

着色隠蔽層(12)と酸素吸収層(2)の層間に酸素透過性のポリオレフィンからなる樹脂層(13)を設けることができる。樹脂層(13)は、無着色層(11)同様に顔料を含まず、用いられる樹脂としては、前記の無着色層(11)と同種のポリオレフィンが用いられる。樹脂層(13)を着色隠蔽層(12)と酸素吸収層(2)との層間に設けることにより、着色隠蔽層(12)中の顔料や酸素吸収層(2)中の酸素吸収剤により、樹脂

50

量が低下することによる、層間接着強度の低下を防ぐことができる。樹脂層(13)の厚みは、5~100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは、10~80 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

着色隠蔽層(12)及び樹脂層(13)を形成するために用いる樹脂の組み合わせは、同種の樹脂、又は、互いに相溶性を有し熱融着が可能な異種の樹脂を選択することが好ましい。

#### 【0018】

酸素吸収層(2)は、脱酸素剤を配合したポリオレフィンからなる酸素吸収性樹脂組成物からなる。配合される脱酸素剤は、酸素吸収反応を起すことができるものであってポリオレフィン中に分散可能なものであれば必ずしも制限することなく使用できるが、金属鉄を酸素吸収反応の主剤とする鉄系脱酸素剤が好ましく、特に金属鉄と金属ハロゲン化物とを含有するものが好ましい。さらには、鉄粉に金属ハロゲン化物を付着させたものが、酸素吸収活性が高いので最も好ましい。

10

#### 【0019】

鉄系脱酸素剤において、主剤である金属鉄としては、酸素吸収反応を起しうるものであれば純度等に特に制限することなく使用でき、例えば、表面の一部が既に酸化しているものあるいは鉄以外の金属を含有するものであっても使用できる。

また金属鉄は粉状又は粒状など表面積の大きいものが好ましく、例えば、還元鉄粉、噴霧鉄粉、電解鉄粉等の鉄粉、グライ粉、鑄鉄、鋼材等の各種鉄の粉碎物や研削品等が用いられる。鉄粉は、酸素吸収層又は多層フィルムの厚さを薄くするために細かい方がよく、平均粒径が200 $\mu\text{m}$ 以下の鉄粉が好ましく、特に1~100 $\mu\text{m}$ の鉄粉が好ましい。

20

#### 【0020】

金属ハロゲン化物は主剤である金属鉄の酸素吸収反応に作用する触媒である。金属ハロゲン化物としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物が用いられ、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等の塩化物が好ましく用いられる。金属ハロゲン化物の配合量は、金属鉄100重量部当たり好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。0.1重量部未満であると、鉄粉が酸素吸収するための十分な水分を吸着することができず、20重量部を超えると、水分を過剰に吸着し、鉄粉の酸素吸収を阻害するという問題が発生する。特に、鉄粉表面に金属ハロゲン化物を付着させる場合は、金属ハロゲン化物の配合量を少なくすることができる。

30

#### 【0021】

金属ハロゲン化物は、脱酸素剤組成物を構成する成分として金属鉄とともに樹脂中に配合される。樹脂中で容易に分離しないよう、配合前に予め金属と混合して金属鉄に付着させてから樹脂に添加することが好ましい。例えば、らいかい機、ボールミル、スピードミル等を用い金属ハロゲン化物粉と鉄粉を混合する方法、鉄粉表面の凹部に金属ハロゲン化物を埋め込む方法、バインダーを用いて金属ハロゲン化物を鉄粉表面に付着させる方法、金属ハロゲン化物水溶液と鉄粉を混合した後乾燥して鉄粉表面に金属ハロゲン化物を付着させる方法等の方法がとられる。金属ハロゲン化物水溶液と鉄粉を混合した後乾燥して鉄粉表面に金属ハロゲン化物を付着させる方法が特に好ましい。

#### 【0022】

酸素吸収層(2)に用いるポリオレフィンとしては、具体的には、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及びメタロセンポリエチレン(又は共重合体)などのポリエチレン類、ポリプロピレン、プロピレン エチレンランダム共重合体、プロピレン エチレンブロック共重合体及びメタロセンポリプロピレン(又は共重合体)などのポリプロピレン類、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン類(又は共重合体)、エチレン-プロピレンゴム等のエラストマー類、エチレン酢酸ビニル共重合体あるいはこれらの混合物が挙げられる。

40

本発明の酸素吸収包装容器がレトルト処理又はハイレトルト処理される場合には、酸素吸収層(2)に用いるポリオレフィン融点が135以上であることが好ましい。

酸素透過層(1)及び酸素吸収層(2)を形成するために用いられる樹脂の組み合わせは

50

、同種の樹脂、又は、互いに相溶性を有し熱融着が可能な異種の樹脂を選択することが好ましい。

#### 【0023】

酸素吸収層(2)を構成する酸素吸収性樹脂組成物中に、アルカリ土類金属酸化物を水分捕捉剤として添加することが好ましい。アルカリ土類金属酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムが挙げられ、入手しやすさ、反応性等の点から、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムが特に好ましい。アルカリ土類金属酸化物の粒子の大きさは、平均粒径1~200 $\mu$ mの範囲が好ましく、1~50 $\mu$ mの範囲がより好ましい。アルカリ土類金属酸化物の粒径は脱酸素剤組成物の粒径に同等もしくはそれより細かいことが好ましい。

10

上記アルカリ土類金属酸化物を酸素吸収層(2)に配合することにより、酸素吸収多層フィルムを製造する際に水分に起因する発泡を防止することができ、外観の良好な酸素吸収多層フィルムを得ることができる。

#### 【0024】

さらに、本発明においては、保存する内容物の香味を保持するため、吸着性消臭剤を酸素吸収性樹脂組成物中に添加してもよいし、あるいは着色隠蔽層(12)中に添加してもよい。酸素吸収性樹脂組成物又は多層フィルムは若干の樹脂臭を発生することがあるが、吸着性消臭剤を添加することにより、この問題が解決される。

吸着剤の吸着性能は一般に比表面積が大きい程良好である。吸着剤は比表面積が100 $m^2/g$ (BET法)以上のものが好ましく、500 $m^2/g$ 以上のものが特に好ましく用

20

いられる。吸着剤としては、23、RH60%以下に保存した時に水分を2%以上吸着するものが好ましく、具体的には活性炭、ゼオライト、活性アルミナ等が挙げられる。この中で、異味・異臭成分を吸着する機能が高いことから活性炭が最も好ましい。活性炭としては、椰子殻、木材、石炭を原料としたものが使用される。活性炭の製法に特に制限はないが、水蒸気賦活法、塩化亜鉛賦活法等の製法で得られた活性炭が好ましい。活性炭の粒径は平均粒径として、1~200 $\mu$ mの範囲が好ましく、1~50 $\mu$ mの範囲がより好ましい。活性炭の粒径は、脱酸素剤の粒径と同等もしくはそれより細かいことが望ましい。活性炭には乾燥したドライ炭及び水分を予め含有させたウェット炭があるが、本発明に用いられる活性炭は、ドライ炭が好ましく、水分含有量10%(JISK1470)以下のドライ

30

#### 【0025】

酸素吸収性樹脂組成物中の脱酸素剤の含有率は、2~93重量%が好ましく、5~70重量%がより好ましい。脱酸素剤の含有量が2重量%未満では十分な酸素吸収性能が得られず、また93重量%を超えると樹脂組成物としての機械的強度や成形性に問題を生じる。

40

酸素吸収性樹脂組成物中の吸着剤の含有量は、0.1~5重量%が好ましい。吸着剤の含有量が0.1重量%未満では十分な香味保持性が得られず、また5重量%を超えると樹脂組成物としての機械的強度や成形性に問題を生じる。また、酸素吸収性樹脂組成物中のアルカリ土類金属酸化物の含有量は、0.1~5重量%が好ましい。アルカリ土類金属の含有量が0.1重量%未満では十分な水分除去効果が得られず、また5重量%を超えると脱酸素反応に必要な水分までも吸着し、酸素吸収反応を阻害するため好ましくない。

酸素吸収層(2)の厚さは、10~200 $\mu$ mが好ましく、20~100 $\mu$ mがより好ましい。厚さが10 $\mu$ mより薄いと多層フィルムの吸収性能が不十分であり、200 $\mu$ mより厚いと多層フィルムの柔軟性が悪化する。

50

## 【0026】

ガスバリア層(3)は、容器外部から侵入する酸素を遮断する層であり、酸素ガスの透過性が低いガスバリア性材料が用いられる。例えば、アルミ箔等の金属箔、エチレン-ビニルアルコール共重合体やポリ塩化ビニリデンやナイロンMXD6製のガスバリア性樹脂フィルム、ポリエステルやナイロン等の樹脂フィルムに酸化アルミニウムや酸化珪素等を蒸着したセラミック蒸着フィルム、樹脂フィルムにアルミニウム等の金属を蒸着した金属蒸着フィルム並びに樹脂フィルムにポリ塩化ビニリデン等のガスバリア性樹脂を被覆した被覆フィルムが単独又は組合せて用いられる。

ガスバリア層の酸素透過度は、層の数及び厚みに関係なく、 $100 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (23、100%RH)未満が好ましく、 $50 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  (23、100%RH)未満がより好ましい。

## 【0027】

また、ガスバリア層の外側の表面に熱可塑性樹脂からなる保護層(4)を積層することが好ましい。保護層(4)はガスバリア層(3)をピンホールや傷等の損傷から守るために設けられる。また保護層(4)は、酸素吸収多層フィルムを用いて包装容器とした場合のヒートシール性を高める役割を担っている。そのため保護層(4)には、無着色層(11)の融点より10以上高い融点を有する熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。酸素吸収多層フィルムを構成するフィルム層の組み合わせにこのような融点差を設けることにより、保護層(4)側から加熱した場合に、無着色層(11)において良好なヒートシールが可能となる。

## 【0028】

保護層(4)に用いられる樹脂として、具体的には、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体等のポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン6,6等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂及びこれらの組合せが挙げられる。これらの中でも、多層フィルムの耐衝撃性を向上するため、ポリアミド樹脂の単独又はポリエステル樹脂との組み合わせが好ましく用いられる。

## 【0029】

本発明では、無着色層(11)が表面に位置し、無着色層(11)と着色隠蔽層(12)からなる酸素透過層(1)、酸素吸収層(2)及びガスバリア層(3)の各層からなる酸素吸収多層フィルムの構成により、外観が良好で、強度、耐衝撃性及び包装容器とした場合のヒートシール性、ホットタック性も良好な酸素吸収多層フィルムが提供されるが、酸素吸収層(2)とガスバリア層(3)を接着するために接着剤と接着剤樹脂のいずれか一方又は両方からなる接着層(5)を用いることが好ましい。

## 【0030】

接着剤樹脂を用いて接着層(5)を設けることにより、脱酸素剤を配合した樹脂層において生じる鉄粉粒子の突出部分を吸収し、酸素吸収層(2)の境界面を平滑化し、酸素吸収層(2)とガスバリア層(3)との接着性を強固なものとすることができる。接着剤樹脂は、具体的には、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンなどのポリエチレン類、ポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体及びプロピレン-エチレンブロック共重合体などのポリプロピレン類及びポリエチレン類やポリプロピレン類の変性物、エチレン-プロピレンゴム等のエラストマー類、エチレン酢酸ビニル共重合体あるいはこれらの混合物が用いられる。酸素吸収層(2)と同種の樹脂、又は、互いに相溶性を有し熱融着が容易な異種の樹脂を選択することが好ましい。

接着剤樹脂からなる接着層(5)は、7~80 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは15~60 $\mu\text{m}$ の範囲の厚さで形成される。

## 【0031】

酸素吸収層(2)とガスバリア層(3)との積層は、接着層(5)として接着剤を用いて積層してもよい。接着剤としては、イソシアネート系接着剤、ウレタン系接着剤、ポリエ

10

20

30

40

50

ステル系接着剤及びこれらの混合物が挙げられる。

尚、接着層(5)として、上記の接着剤樹脂と接着剤とを組み合わせ用いてもよい。

#### 【0032】

本発明の酸素吸収多層フィルムの製造においては、多層フィルムの層構成や各層材料の種類と性状に応じて公知の各種ラミネーション法が採用でき、これらを組み合わせることによって最適化する事ができる。

たとえば、無着色層(11)を基材フィルムとし、その上に着色隠蔽層(12)を押し出しラミネーションし、次いで、酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層(2)を着色隠蔽層(12)上に押し出しラミネーションし、さらに、酸素吸収層(2)側にガスバリア層(3)を接着剤と接着剤樹脂のどちらか一方又は両方を用いてドライラミネーションあるいは押し出しラミネーションして積層することにより、酸素吸収多層フィルムが製造される。尚、ガスバリア層(3)上に保護層(4)をドライラミネーション若しくは押し出しラミネーション等公知のラミネート法により積層することも可能である。

また、熱可塑性樹脂からなる接着層(5)を基材フィルムとし、その上に酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層(2)を押し出しラミネーションし、次いで、酸素吸収層(2)上に着色隠蔽層(12)と無着色層(11)を順次押し出しラミネーションし、接着層(5)にガスバリア層(3)を接着剤と接着剤樹脂のどちらか一方又は両方を用いてドライラミネーション又は押し出しラミネーションして積層することにより、酸素吸収多層フィルムが製造される。さらに、ガスバリア層(3)側に保護層(4)を公知のラミネート法により積層してもよい。接着層(5)とガスバリア層(3)(及び保護層(4))を予め積層した多層フィルム上に、酸素吸収層(2)以下を積層する方法も可能である。

あるいは、前記した各方法において、着色隠蔽層(12)と無着色層(11)を個別に押し出しラミネーションする方法の代わりに、着色隠蔽層(12)と無着色層(11)を共押し出しラミネーションする方法、あるいは無着色層(11)と酸素吸収層(2)の間に着色隠蔽層(12)を押し出しサンドイッチラミネーションする方法も可能である。また、押し出しラミネーションに代えてドライラミネーション法を採用することも可能である。さらに、無着色層(11)/着色隠蔽層(12)/樹脂層(13)からなる3層フィルムを基材フィルムとし、その上に酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層(2)を押し出しラミネーションし、ついでガスバリア層(3)と保護層(4)とをドライラミネーション又は押し出しラミネーションして積層してもよい。この場合、樹脂層(13)と酸素吸収層(2)との接着性を考慮すると、層(13)には無着色層(11)と同種の樹脂を用いて2種3層フィルムとすることが好ましい。

#### 【0033】

本発明の酸素吸収多層フィルムを包装容器の全体に、又はガスバリア性材料からなる包装容器の一部に使用することにより、容器外から僅かに侵入する酸素の他、容器内の酸素を吸収して、保存する内容物の酸素による変質を防止することができる。すなわち、本発明は、上記の酸素吸収多層フィルムが、容器壁面の少なくとも一部に、かつ無着色層(11)を容器の内側位置に配して使用されてなる酸素吸収包装容器に関するものである。

酸素吸収多層フィルムを、袋、チューブ等の包装容器に成形加工して使用することにより、また容器の蓋材、トップシールフィルムなどの部材として使用することにより、包装容器に脱酸素機能が付与される。容器成形時には、無着色層(11)をヒートシール面として使用する。さらに、袋部材の側面用フィルム2枚及び底面用フィルム1枚の内の少なくとも1枚に酸素吸収多層フィルムを用いて、自立性を有する袋(スタンディングパウチ)として製袋することもできる。

#### 【0034】

本発明の酸素吸収多層フィルムからなる酸素吸収包装容器は、無酸素状態に保存することが品質を保持する上で好ましい物品の包装に用いられる。たとえば、ジュース、酒、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液状飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すりおろし香辛料等の調味料、クリーム、チョコレートペースト等のペースト状菓子、液体スープ、煮物、漬け物、シチュー等の液状加工食品、そ

10

20

30

40

50

ば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺、精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯等の加工米製品類、粉末スープ、だしの素等の粉末調味料、工業材料、農薬や殺虫剤等の化学薬品の溶液及び乳液、液体状及びペースト状医薬品、化粧品、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー、液体及び粉末洗剤等の、食品や医薬品等に適用できる。

#### 【0035】

本発明の酸素吸収包装容器は、食品または医薬品を充填後に密封し、次いで85以上、135以下の加熱処理を行うことができ、これによって食品や医薬品の更に長期の保存が可能となる。すなわち、該包装容器は前記温度範囲で加熱処理しても、耐熱性、密封性、耐衝撃性に優れていて、酸素吸収性能が劣化しない。容器内の酸素を速やかに除去しさら

10

#### 【0036】

##### 【実施例】

本発明を実施例に沿ってさらに詳しく説明する。なお、本発明は実施例に必ずしも限定されない。

##### 〔製造例1〕

平均粒径30 $\mu$ mの還元鉄粉100kgを加熱ジャケット付き真空混合乾燥機中に投入し、10mmHgの減圧下140で加熱混合しつつ、塩化カルシウム50重量%水溶液5kgを噴霧し、140で1時間乾燥して、塩化カルシウムが鉄粉に付着した脱酸素剤を得た。この脱酸素剤を篩い分けすることにより、80 $\mu$ m以上の粗粒を除去した。次に、

20

#### 【0037】

##### 〔実施例1〕

単軸押出機、Tダイ、冷却ロールからなる押出装置2組を有するタンデム押出ラミネーターを用いて、低密度ポリエチレン(接着層(5))/ナイロンMXD6系延伸フィルム(三菱化学(株)製、商品名:ナイロンスーパーニール)(ガスバリア層(3))の厚さが30 $\mu$ m/15 $\mu$ mの積層フィルムを基材フィルムとし、この低密度ポリエチレン側に、第一押出機から、マスターバッチAからなる酸素吸収層(2)を厚さ50 $\mu$ mで押し出しラミネーションし、酸素吸収層(2)上に、酸素透過層(1)として酸化チタンを10重量%含有した融点87のメタロセンポリエチレン(エクソン(株)製:商品名:EXACT3010C)からなる着色隠蔽層(12)及び顔料等を添加していないメタロセンポリエチレンからなる無着色隠蔽層(11)を着色隠蔽層(12)/無着色層(11)が20 $\mu$ m/20 $\mu$ mで着色隠蔽層が酸素吸収層と接するように共押しラミネートした。これにより

30

40

この多層フィルムの無着色層(11)側からの外観を観察したところ、酸素吸収層中の鉄粉が着色隠蔽層(12)により隠蔽され、白色であり外観良好であった。

このフィルムの酸素透過層側からの突き刺し強度(農林省告示1019に準拠)、MDとTD方向の引き裂き強度(JIS P8116に準拠)、及び23と5における衝撃強度(JIS P8134に準拠)を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0038】

この酸素吸収多層フィルムを幅20cmにスリットしたものを包装材料とし、縦ピロー包装機を用いて、100gの羊羹を連続的に充填包装した。無着色層(11)が内側位置に

50

なるように折り曲げて製袋しながら羊羹を充填し、無着色層(11)面同士でヒートシールにより密封して、羊羹包装体を作製した。充填包装の操作は順調であり、酸素吸収多層フィルムの包装材料としての加工性は優れていた。

作製した羊羹包装体を90で30分間加熱殺菌処理した。

処理後に袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、さらに袋の熱収縮や変形もなかった。

加熱殺菌処理した羊羹包装体を25で30日間保存した後開封し、中の羊羹の色や風味を評価した。保存後の羊羹は、酸化臭等の異臭がなく、色や風味は良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、酸素吸収層中の錆等は隠蔽されていて、充填前の状態と同等の白色であった。また、袋の充填口のヒートシール強度をプッシュプルゲージ

10

で測定した所、15mm幅で3.7kgの強度を有していた。さらに、羊羹を充填した酸素吸収多層フィルムからなる袋を厚生省告示3700号第3器具及び容器包装の強度等試験法による高さ80cmからの落下試験を行ったところ、シール性には異常がなく、内容物の漏れはなかった。

#### 【0039】

##### 〔比較例1〕

顔料等を添加していないメタロセンポリエチレン(無着色層(11))の代わりに、酸化チタンを10重量%含有したメタロセンポリエチレンを使用したこと以外は実施例1と同様にして酸素吸収多層フィルムの製造を行い、着色隠蔽層(12)/着色隠蔽層(12)/酸素吸収層(2)/接着層(5)/ガスバリア層(3)からなる酸素吸収多層フィルム

20

帯状物のロール体を得た。実施例1と同様にして、突き刺し強度、引き裂き強度及び衝撃強度を測定した。結果を表1に示す。

この酸素吸収多層フィルムを使用したこと以外は実施例1と同様にして、羊羹包装体を作製し、加熱殺菌処理と保存テストを実施した。処理後に袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、袋の熱収縮や変形もなかった。また、保存後の羊羹は、酸化臭等の異臭がなく色や味も良好に保持されていて、袋の内面も充填前の状態と同等の白色であった。しかし、袋の充填口のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15mm幅で1.7kgの強度しかなかった。また、実施例1と同様の落下試験を行ったところ、袋のシール部が剥がれ、内容物の漏れが発生した。

30

#### 【0040】

##### 〔比較例2〕

酸化チタンを10重量%含有したメタロセンポリエチレン(着色隠蔽層(12))の代わりに、顔料等を添加していないメタロセンポリエチレンを使用したこと以外は実施例1と同様にして酸素吸収多層フィルムの製造を行い、無着色層(11)/無着色層(11)/酸素吸収層(2)/接着層(5)/ガスバリア層(3)からなる酸素吸収多層フィルム帯状物のロール体を得た。

この酸素吸収多層フィルムを使用したこと以外は実施例1と同様にして、羊羹包装体を作製し、加熱殺菌処理と保存テストを実施した。

処理後に袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、袋の熱収縮や変形もなかった。しかし、30日間保存後に開封した袋は、吸収層中の脱酸素剤が酸化されて生じた鉄錆による褐色の染みが目視され、外観が悪化していた。

40

#### 【0041】

##### 〔比較例3〕

顔料等を添加していないメタロセンポリエチレン(無着色層(11))の代わりに酸化チタンを10重量%含有したメタロセンポリエチレンを使用し、酸化チタンを10重量%含有したメタロセンポリエチレン(着色隠蔽層(12))の代わりに顔料等を添加していないメタロセンポリエチレンを使用したこと以外は実施例1と同様にして酸素吸収多層フィルムの製造を行い、着色隠蔽層(12)/無着色層(11)/酸素吸収層(2)/接着層(5)/ガスバリア層(3)からなる酸素吸収多層フィルム帯状物のロール体を得た。

50

実施例 1 と同様にして、突き刺し強度、引き裂き強度及び衝撃強度を測定した。結果を表 1 に示す。

この酸素吸収多層フィルムを使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、羊羹包装体を作製し、加熱殺菌処理と保存テストを実施した。

処理後に袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、袋の熱収縮や変形もなかった。また、保存後の羊羹は、酸化臭等の異臭がなく色や味も良好に保持されていて、袋の内面も充填前の状態と同等の白色であった。しかし、袋の充填口のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15mm幅で1.8kgの強度しかなかった。また、実施例 1 と同様の落下試験を行ったところ、袋のシール部が剥がれ、内容物の漏れが発生した。

【0042】

【表 1】

	突き刺し 強度	引き裂き強度		耐衝撃強度 (kg)	
		MD	TD	23℃	5℃
実施例 1	820g	660g	980g	19.2	17.5
比較例 1	560g	300g	480g	14.2	13.0
比較例 3	650g	530g	620g	15.1	13.5

【0043】

〔製造例 2〕

ベント付き 45mm 同方向回転二軸押出機と定量フィーダーからなる押出し装置を用いて、メルトフローレートが 9.0g/10分(190、2.16kgf; JISK6760)のメタロセンポリエチレン(ダウケミカル(株)製、商品名:AFFNITYPT1450)と製造例 1 の脱酸素剤と平均粒径 20µm の酸化カルシウムとを重量比が 59:40:1 で混練し、ストランドダイから押出した。押し出し時にプレーカプレート部に 80メッシュのスクリーンを用いた。押し出した酸素吸収性樹脂組成物を水冷後に破砕して、マスターバッチ B を得た。

【0044】

〔実施例 2〕

単軸押出機、Tダイ、冷却ロールからなる押出装置 2 組を有するタンデム押出ラミネーターを用いて、繰り出される直鎖状低密度ポリエチレンからなる厚さ 30µm のフィルム(接着層(5))の片面に、第一押出機から、製造例 2 で得たマスターバッチ B を厚さ 60µm の酸素吸収層(2)として押し出しラミネーションし、第二押出機から、酸化チタンを 15 重量% 含有したメルトフローレートが 7.0g/10分(190、2.16kgf; JISK6760)の直鎖状低密度ポリエチレンを酸素吸収層(2)上に厚さ 25µm の着色隠蔽層(12)として押し出し、さらに、直鎖状低密度ポリエチレンからなる顔料等を添加していない無着色の厚さ 30µm のフィルム(無着色層(11))を巻きだして、サンドイッチラミネーションを行った。

これにより無着色層(11)/着色隠蔽層(12)/酸素吸収層(2)/接着層(5)からなる多層フィルムを得た。この多層フィルムの無着色層(11)側からの外観を観察し

10

20

30

40

50

たところ、酸素吸収層中の鉄粉が着色隠蔽層（１２）により隠蔽され、白色であり外観良好であった。

【００４５】

得られた多層フィルムの接着層（５）側に、厚さ９μmのアルミ箔（ガスバリア層（３））を低密度ポリエチレン（厚さ１５μm）を介して押し出しラミネーションし、さらに、厚さが１２μmで融点が２５５のポリエチレンテレフタレートフィルム（保護層（４））をドライラミネートし、無着色層（１１）／着色隠蔽層（１２）／酸素吸収層（２）／接着層（５）／ガスバリア層（３）／保護層（４）からなる酸素吸収多層フィルム帯状物のロール体を得た。

【００４６】

高速自動充填包装機を用いて、上記の酸素吸収多層フィルムを幅２０cmにスリットしたものを巻き出し、無着色層（１１）を内方にして流れ方向の垂直に幅１０cmとなるように中心部で折り曲げ、二方を長さ１０cmでヒートシールして酸素吸収多層フィルムからなる袋を作成し、この袋にうどん用濃縮液体だし１００gを充填し、充填口をヒートシールして三方がシールされた液体だし包装体を作製した。充填包装の操作は順調であり、酸素吸収多層フィルムの包装材料としての加工性は優れていた。

作製した液体だし包装体を８５で３０分間ボイル加熱殺菌処理した。処理後に袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、さらに袋の熱収縮や変形もなかった。

加熱殺菌処理した液体だし包装体を２５で３０日間保存した後開封し、液体だしの香りや風味を評価した。保存後の液体だしは、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味は良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、酸素吸収層の錆等は隠蔽されていて、充填前の状態と同等の白色であった。また、袋の充填口のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、１５mm幅で３．７kgの強度を有していた。また、実施例１と同様の落下試験を実施して、袋のシール部に異常がなく、内容物の漏れがないことを確認した。

【００４７】

〔実施例３〕

単軸押し出し機、Ｔダイ、冷却ロールからなる押し出し装置２組を有するタンデム押し出しラミネーターを用いて、巻き出した顔料を添加していない直鎖状低密度ポリエチレンからなる厚さ３０μmのフィルム（無着色層（１１））の片面に、第一押し出し機から、酸化チタンを１５重量％含有したメルトフローレート７．０g／１０分（１９０、２．１６kgf；JIS 6760）の直鎖状低密度ポリエチレンを無着色層（１１）上に厚さ１５μmで押し出しラミネーションし（着色隠蔽層（１２））、第２押し出し機より、製造例２で得たマスターバッチＢを厚さ６０μmの酸素吸収層（２）として着色隠蔽層（１２）上に押し出しラミネーションし、無着色層（１１）／着色隠蔽層（１２）／酸素吸収層（２）からなる多層フィルムを得た。この多層フィルムの無着色層（１１）側からの外観を観察したところ、酸素吸収層中の鉄粉が着色隠蔽層（１２）により隠蔽され、白色であり外観良好であった。

以下実施例２と同様にしてガスバリア層（３）と保護層（４）とを積層し、無着色層（１１）／着色隠蔽層（１２）／酸素吸収層（２）／接着層（５）／ガスバリア層（３）／保護層（４）からなる酸素吸収多層フィルムを得た。

さらに、実施例２と同様にして、うどん用濃縮液体だしの充填包装、液体だし包装体のボイル加熱殺菌処理及び保存テストを実施した。

加熱殺菌処理後の袋の外観は、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、袋の熱収縮や内面同士のブロッキング（融着）もないことを確認した。また、３０日間保存後の液体だしは、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味も良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、酸素吸収層の錆等は隠蔽され、充填前の状態と同等の白色であることを確認した。また、袋の充填口のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、１５mm幅で３．８kgの強度を有していた。実施例１と同様の落下試験を実施して、袋のシ

10

20

30

40

50

ル部に異常がなく内容物の漏れがないことを確認した。

【0048】

〔実施例4〕

実施例3で得られた酸素吸収多層フィルム帯状物を幅25cmでスリットした原反と、LLDPE; 40 $\mu$ m / LLDPE; 20 $\mu$ m / 塩化ビニリデン被覆ナイロン; 20 $\mu$ mからなる透明なバリア性包装材を幅25cmでスリットしたバリア性包装材とを用い、ダイロール式自動充填4方シール機で酸素吸収多層体の無着色層(11)とバリア性包装材のLLDPEとが内側位置に接触するようヒートシールにより3方を貼り合わせ、25 $\times$ 40cmの袋を作成しながら、調湿米1kgを充填し、充填口をヒートシールして、片面が酸素吸収多層フィルムで他の片面が透明バリア性包装材からなる4方シールの調湿米包装体

10

を作製した。酸素吸収多層フィルムはホットタック性に優れているため、調湿米充填時に袋底部のシール部に漏れ等の異常がなく、問題なく調湿米を充填できることを確認した。この調湿米包装体を25 $\times$ 40cmで30日間保存し、保存後に開封して、香りや風味を評価した。保存後の調湿米は、酸化臭等の異臭がなく、香りや風味も良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、酸素吸収層の錆等は隠蔽されていて、充填前の状態と同等の白色であることを確認した。また、袋の充填口のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15mm幅で3.8kgの強度を有していた。実施例1と同様の落下試験を実施して、袋のシール部に異常がなく、内容物の漏れがないことを確認した。

【0049】

〔製造例3〕

メタロセンポリエチレンの代わりに、融点が161 $^{\circ}$ C、メルトフローレートが23g/10分(230 $^{\circ}$ C、2.16kgf; JISK6758)、曲げ弾性率が980MPa(JISK6758)のプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いたこと以外は製造例2と同様にして酸素吸収性樹脂組成物を調製して、マスターバッチCを得た。

20

【0050】

〔実施例5〕

単軸押出機、Tダイ、冷却ロールからなる押出装置2組を有するタンデム押出ラミネーターを用い、繰り出される融点160 $^{\circ}$ C、曲げ弾性率910MPaの顔料を含有しないプロピレン-エチレンブロック共重合体からなる厚さ40 $\mu$ mの無延伸ポリプロピレンフィルム(無着色層(11))の片面に、第1押出機から、酸化チタンを15重量%含有した融点161 $^{\circ}$ C、メルトフローレート23g/10分(230 $^{\circ}$ C、2.16kgf; JISK7210)、曲げ弾性率920MPa(JISK6758)であるプロピレン-エチレンブロック共重合体を20 $\mu$ mの厚さで層(11)上に押出ラミネーションし(着色隠蔽層(12))、第2押出機より上記マスターバッチCを厚さ40 $\mu$ mの酸素吸収層(2)として押出ラミネーションして、着色隠蔽層(12)上に酸素吸収層(2)を積層し、無着色層(11)/着色隠蔽層(12)/酸素吸収層(2)からなる多層フィルムを得た。この多層フィルムの無着色層(11)側からの外観を観察したところ、酸素吸収層中の鉄粉が着色隠蔽層(12)により隠蔽され、白色であり外観良好であった。

30

【0051】

得られた多層フィルムの酸素吸収層(2)側に厚さ9 $\mu$ mのアルミ箔(ガスバリア層(3))をドライラミネートし、さらに、アルミ箔にナイロン6からなる厚さ15 $\mu$ mの延伸フィルム(保護層(4))と融点255 $^{\circ}$ C、厚さ12 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(保護層(4))とをドライラミネートし、無着色層(11)/着色隠蔽層(12)/酸素吸収層(2)/ガスバリア層(3)/保護層(4)/保護層(4)からなる酸素吸収多層フィルム帯状物のロール体を得た。

40

【0052】

この酸素吸収多層フィルムを用い、無着色層(11)が内側となるようにして自立性袋(スタンディングパウチ)を作製した。まず、酸素吸収多層フィルム帯状物から側面用フィルム(150mm $\times$ 90mm)2枚、底面用フィルム(55mm $\times$ 90mm)1枚を切り出し、底面用フィルムを2つ折りにし両端を一部切り欠き、2枚の側面用フィルムの間

50

挟んで両者をヒートシールして接合することによって、上部が開いた袋（縦150mm×横90mm×底面幅55mm）を得た。この自立性袋にスパゲティ用ミートソース150gを充填し、開口部をヒートシールして密封し、ミートソース包装体を作製した。袋内の空気量は約5ccであった。

ミートソース包装体を135℃で8分間加熱殺菌処理した。処理後、袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、袋の熱収縮や内面同士のブロッキング（融着）もないことを確認した。処理後のミートソース包装体を25℃で30日間保存し、保存後に開封して、香りや風味を評価した。

保存後のスパゲティ用ミートソースは、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味は良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、フィルムの層間剥離や層の割れがないことを確認した。また、袋の側面用フィルム同士のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15mm幅で4.5kgの強度を有していた。実施例1と同様の落下試験を実施して、袋のシール部に異常がなく内容物の漏れがないことを確認した。

【0053】

〔実施例6〕

実施例5で用いた自立性袋にお粥150gを充填し、開口部をヒートシールして密封し、お粥包装体を作製した。袋内の空気量は約5ccであった。お粥包装体を135℃で8分間加熱殺菌処理した。処理後、袋の外観を観察したところ、ヒートシール部に漏れ等の異常がなく、袋の熱収縮や内面同士のブロッキング（融着）もないことを確認した。処理後のお粥包装体を25℃で30日間保存し、保存後に開封して香りや風味を評価した。

保存後のお粥は、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味は良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、フィルムの層間剥離や層の割れがないことを確認した。また、袋の側面用フィルム同士のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15mm幅で4.7kgの強度を有していた。実施例1と同様の落下試験を実施して、袋のシール部に異常がなく内容物の漏れがないことを確認した。

【0054】

〔実施例7〕

単軸押出機、Tダイ、冷却ロールからなる押出装置2組を有するタンデム押出ラミネーターを用いて、繰り出されるプロピレン-エチレンブロック共重合体からなる厚さ30μm、融点160℃、曲げ弾性率910MPaの顔料を含有しない無延伸ポリプロピレンフィルム（接着層（5））の片面に、第1押出機から、マスターバッチCを厚さ40μmの酸素吸収層（2）として層（5）上に押し出しラミネーションし、酸化チタンを15重量%含有した融点161℃、メルトフローレート23g/10分（230℃、2.16kgf；JISK7210）、曲げ弾性率920MPa（JISK6758）であるプロピレン-エチレンブロック共重合体と酸化チタンを含有しない前記プロピレン-エチレンブロック共重合体をそれぞれ20μmの厚さで無着色層（11）が酸化チタンを含有した着色隠蔽層（12）と接し、酸化チタンを含有しない層を表面となるよう共押出ラミネーションし、無着色層（11）/着色隠蔽層（12）/酸素吸収層（2）/接着層（5）からなる多層フィルムを得た。この多層フィルムの無着色層（11）側からの外観を観察したところ、酸素吸収層中の鉄粉が着色隠蔽層（12）により隠蔽され、白色であり外観良好であった。得られた多層フィルムの接着層（5）に厚さ9μmのアルミニウム箔（ガスバリア層（3））をドライラミネートし、さらに、アルミニウム箔にナイロン6からなる厚さ15μmの延伸フィルム（保護層（4））と融点255℃、厚さ12μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（保護層（4））とをドライラミネートし、無着色層（11）/着色隠蔽層（12）/酸素吸収層（2）/接着層（5）/ガスバリア層（3）/保護層（4）/保護層（4）からなる酸素吸収多層フィルム帯状物のロール体を得た。

以下実施例6と同様にして、お粥包装体の作製、加熱殺菌処理、保存テストを実施した。保存後のお粥は、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味が良好に保持されていた。また、袋の側面用フィルム同士のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15mm幅で4.5kgの強度を有していた。実施例1と同様の落下試験を実施して、袋のシール

10

20

30

40

50

部に異常がなく内容物の漏れがないことを確認した。

【 0 0 5 5 】

〔実施例 8〕

外側の 2 層を各厚み 15  $\mu\text{m}$  の顔料を含有しない融点 162、曲げ弾性率 920 MPa のプロピレン - エチレンブロック共重合体とし、中間層を厚さ 20  $\mu\text{m}$  の酸化チタン 15 % を含有した上記プロピレン - エチレンブロック共重合体とした無着色層 (11) / 着色隠蔽層 (12) / 樹脂層 (13) からなる総厚み 50  $\mu\text{m}$  の 2 種 3 層フィルムを共押し出しにて作製した。

単軸押出機、Tダイ、冷却ロールからなる押出ラミネーターを用い、繰り出される上記 2 種 3 層フィルムに、製造例 3 で調製したマスターバッチ C を厚さ 50  $\mu\text{m}$  の酸素吸収層 (2) として押し出しラミネーションし、無着色層 (11) / 着色隠蔽層 (12) / 樹脂層 (13) / 酸素吸収層 (2) からなる多層フィルムを得た。酸素吸収層 (2) の表面外観を観察したところ、平滑化されていることを確認した。得られた多層フィルムの酸素吸収層 (2) に、9  $\mu\text{m}$  のアルミ箔 (ガスバリア層 (3)) をドライラミネートし、無着色層 (11) / 着色隠蔽層 (12) / 樹脂層 (13) / 酸素吸収層 (2) / ガスバリア層 (3) からなる酸素吸収多層フィルムを得た。以下実施例 5 と同様にして、スパゲティ用ミートソース包装体の作製、加熱殺菌処理、保存テストを実施した。

保存後のミートソースは、酸化臭等の異臭がなく、香りと風味が良好に保持されていた。さらに、袋の内面を観察したところ、フィルムの層間剥離や層の割れがないことを確認した。また、袋の側面用フィルム同士のヒートシール強度をプッシュプルゲージで測定した所、15 mm 幅で 4.5 kg の強度を有していた。実施例 1 と同様の落下試験を実施して、袋のシール部に異常がなく内容物の漏れがないことを確認した。

【 0 0 5 6 】

以上の結果から明らかな様に、表面に無着色層 (11) のない比較例 1 と無着色層 (11) と着色隠蔽層 (12) とが逆の位置にある比較例 3 では、酸素吸収多層フィルムのヒートシール強度がそれぞれ 1.7 kg、1.8 kg と弱く、また着色隠蔽層 (12) のない比較例 2 では、酸素吸収層中の脱酸素剤及び生じた鉄錆による褐色の染みが目視され、酸素吸収多層フィルムの外観が悪くなったのに対して、各実施例で示した本発明の酸素吸収多層フィルムは、外観、突き刺し強度、引き裂き強度、耐衝撃性、ホットタック性に優れ、またヒートシール強度はいずれも 3.7 kg 以上と高く、包装材料としての諸物性が優れていた。また本発明の酸素吸収包装容器は、保存物の香味保持性に優れていて、ボイル処理、レトルト処理、ハイレトルト処理等高温の加熱殺菌処理に対しても耐熱性、密封性に優れた包装容器である。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明の酸素吸収多層フィルムは、酸素吸収機能を持った包装材料として、外観に優れるのみならず、耐熱性、耐衝撃性、引き裂き、突き刺し等に対する強度に優れ、さらに良好な成形加工性も有している。また、本発明の酸素吸収多層フィルムは、ヒートシール性、ホットタック性に優れているため、この多層フィルムを用いて高速自動充填機による食品等の保存物の高速自動充填包装が可能である。また、本発明の酸素吸収包装容器は、高温での加熱殺菌処理を行った場合に、破袋、熱収縮や層間剥離、内面同士のブロッキング (融着) 等の問題発生がないため、耐熱性と酸素吸収性能に優れた包装容器として、食品等の長期保存用途において有用に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の酸素吸収多層フィルムの 1 例を示す断面図

【図 2】本発明の酸素吸収多層フィルムの 1 例を示す断面図

【図 3】本発明の酸素吸収多層フィルムの 1 例を示す断面図

【符号の説明】

層 (1) ; 酸素透過層

層 (11) ; 無着色層

10

20

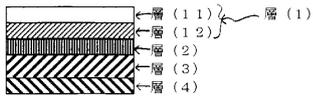
30

40

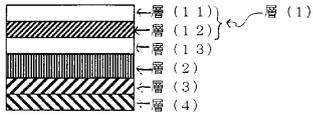
50

- 層 ( 1 2 ) ; 着色隱蔽層
- 層 ( 1 3 ) ; 樹脂層
- 層 ( 2 ) ; 酸素吸収層
- 層 ( 3 ) ; ガスバリア層
- 層 ( 4 ) ; 保護層
- 層 ( 5 ) ; 接着層

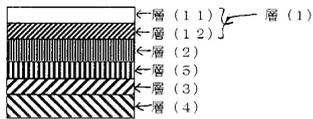
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 072941 (JP, A)  
実公平08 - 005802 (JP, Y2)  
特公平04 - 077893 (JP, B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
B32B 1/00-35/00