

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7099010号
(P7099010)

(45)発行日 令和4年7月12日(2022.7.12)

(24)登録日 令和4年7月4日(2022.7.4)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	23/06	(2006.01)	C 0 8 L	23/06
C 0 8 K	3/34	(2006.01)	C 0 8 K	3/34
C 0 8 K	7/24	(2006.01)	C 0 8 K	7/24
C 0 8 K	9/04	(2006.01)	C 0 8 K	9/04
B 6 5 D	77/30	(2006.01)	B 6 5 D	77/30

C

請求項の数 10 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-68128(P2018-68128)	(73)特許権者	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成30年3月30日(2018.3.30)	(74)代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(65)公開番号	特開2019-178222(P2019-178222 A)	(74)代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(43)公開日	令和1年10月17日(2019.10.17)	(72)発明者	竹内 直也 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
審査請求日	令和3年1月26日(2021.1.26)	(72)発明者	鈴木 良彦 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
		(72)発明者	米本 智裕 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 臭気吸着成形品樹脂組成物、臭気吸着成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、熱可塑性樹脂Aと臭気吸着体とを含む臭気吸着成形品用の樹脂組成物であり、前記樹脂組成物は、包装材料が元から含有している臭気性の有機物と、殺菌・滅菌処理の際に包装体を構成する樹脂の分解等により発生する臭気を吸着し内容物への耐臭味変化性を付与するための樹脂組成物であり、

前記熱可塑性樹脂Aは、ポリエチレン系樹脂を含み、

前記臭気吸着成形品は、内容物抽出口成形品であり、

前記臭気吸着成形品用の樹脂組成物中の該臭気吸着体の含有量が、1質量%以上、15質量%以下であり、

前記臭気吸着体は、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が、 $30 / 1 \sim 8000 / 1$ の疎水性ゼオライトを含み、

前記熱可塑性樹脂Aのメルトフローレートが、 $5g / 10分$ 以上、 $100g / 10分$ 以下である、

臭気吸着成形品用の樹脂組成物。

【請求項2】

前記臭気吸着体が、さらに、化学吸着剤担持無機多孔体を含む、

請求項1に記載の臭気吸着成形品用の樹脂組成物。

【請求項3】

前記臭気吸着体が、熱可塑性樹脂Bと、予め、臭気吸着体/熱可塑性樹脂Bの質量比が、

0.5 / 99.5 以上、40 / 60 以下の割合で熔融混練されており、熱可塑性樹脂 B のメルトフローレートが、5 g / 10 分以上、100 g / 10 分以下である、

請求項 1 または 2 に記載の臭気吸着成形品用の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記臭気吸着成形品用の樹脂組成物中の、前記疎水性ゼオライトの含有量が、1 質量% 以上、15 質量% 以下である、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

【請求項 5】

前記化学吸着剤担持無機多孔体の化学吸着剤が、アルデヒド類、ケトン類、及びカルボン酸類なる群から選択される 1 種または 2 種以上との反応性がある官能基を有するものである、請求項 2 ~ 4 の何れか 1 項に記載の臭気吸着成形品用の樹脂組成物。

10

【請求項 6】

前記化学吸着剤担持無機多孔体の化学吸着剤が、アミノ基を有するものである、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の臭気吸着成形品用の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記臭気吸着成形品中の、前記化学吸着剤担持無機多孔体の化学吸着剤の含有量が、0.1 質量% 以上、10 質量% 以下である、請求項 2 ~ 6 の何れか 1 項に記載の臭気吸着成形品用の樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の臭気吸着成形品用の樹脂組成物から作成された、内容物抽出口成形品。

20

【請求項 9】

請求項 8 に記載の内容物抽出口成形品からなる、B I B 包装袋用の内容物抽出口成形品。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の B I B 包装袋用の内容物抽出口成形品を備えた、B I B 包装袋。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、包装材料が元から含有している臭気性の有機物と、殺菌・滅菌処理の際に包装材料から発生する臭気成分とが、包装体内の液体内容物に移って内容物に変味や変臭を与えてしまうことを防ぐ、耐臭味変化性に優れた、臭気吸着性を有する成形品用の樹脂組成物および該樹脂組成物から作製された臭気吸着性を有する成形品に関する。

30

【背景技術】

【0002】

包装材料において、臭気を吸着する臭気吸着剤を内包した包装材料が提案されている（特許文献 1）。このような包装材料においては、合成ゼオライトや活性炭といった臭気吸着剤が、樹脂材料中に練り込まれている。

【0003】

しかしながら、このような包装材料は、臭気だけでなく、大気中の湿気をも吸着し、且つ、一度吸着した臭気を、脱離させてしまうという問題があるため、十分な臭気吸着効果が得られていない。

40

【0004】

無機多孔体上に化学吸着剤を担持させてなる臭気吸着剤を含有した包装材料も知られているが（特許文献 2）、主な吸着対象物は特定の官能基を有する臭気成分を吸着するのみであって、樹脂材料を選定しない状況では、官能基を有さない有機物の発生量を抑制できず、臭気成分を十分に吸着し得るものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

【文献】特許第 2 5 3 8 4 8 7 号公報
特開 2 0 1 4 - 2 3 3 4 0 8 公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上述の問題を解決し、製造適正に優れ、包装材料が元から含有している臭気性の有機物と、UV照射、ホットパック、ボイル、線照射、EB照射等の殺菌・滅菌処理の際に、包装体を構成する樹脂の分解等により発生する臭気に対して高い吸着効果を発揮して消臭し、且つ、一度吸着した臭気を脱離し難く効率的に臭気吸着を行うことが可能であるため臭気吸着能が低下せず、長期にわたって高い吸着効果を発揮して、内容物への耐臭味変化性に優れた、臭気吸着成形品樹脂組成物と、該臭気吸着成形品樹脂組成物から作製された該臭気吸着成形品を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、種々検討の結果、少なくとも、特定の熱可塑性樹脂Aと特定の臭気吸着体とを含む樹脂組成物から形成された臭気吸着成形品樹脂組成物が、上記の目的を達成することを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の点を特徴とする。

1．少なくとも、熱可塑性樹脂Aと臭気吸着体とを含む臭気吸着成形品樹脂組成物であり、前記臭気吸着体は、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比が、 $30 / 1 \sim 8000 / 1$ の疎水性ゼオライトを含み、

20

前記熱可塑性樹脂Aのメルトフローレートが、 $5 g / 分$ 以上、 $100 g / 分$ 以下である、臭気吸着成形品樹脂組成物。

2．前記臭気吸着体が、さらに、化学吸着剤担持無機多孔体を含む、上記1に記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

3．前記臭気吸着体が、熱可塑性樹脂Bと、予め、臭気吸着体/熱可塑性樹脂Bの質量比が、 $0.5 / 99.5$ 以上、 $40 / 60$ 以下の割合で熔融混練されており、熱可塑性樹脂Bのメルトフローレートが、 $5 g / 分$ 以上、 $100 g / 分$ 以下である、上記1または2に記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

30

4．熱可塑性樹脂Aが、ポリオレフィン系樹脂を含む、上記1～3の何れかに記載の、臭気吸着成形品樹脂組成物。

5．前記臭気吸着成形品中の、前記臭気吸着体の含有量が、 0.3 質量%以上、 15 質量%以下である、

上記1～4の何れかに記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

6．前記臭気吸着成形品中の、前記疎水性ゼオライトの含有量が、 0.3 質量%以上、 15 質量%以下である、上記1～5の何れかに記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

7．前記化学吸着剤担持無機多孔体の化学吸着剤が、アルデヒド類、ケトン類、及びカルボン酸類なる群から選択される1種または2種以上との反応性がある官能基を有するものである、上記2～6の何れかに記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

40

8．前記化学吸着剤担持無機多孔体の化学吸着剤が、アミノ基を有するものである、上記1～7の何れかに記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

9．前記臭気吸着成形品中の、前記化学吸着剤担持無機多孔体の化学吸着剤の含有量が、 0.1 質量%以上、 10 質量%以下である、上記2～8の何れかに記載の臭気吸着成形品樹脂組成物。

10．上記1～9の何れかに記載の臭気吸着成形品樹脂組成物から作成された、臭気吸着成形品。

11．上記10に記載の臭気吸着成形品からなる、内容物抽出口成形品。

12．上記11に記載の内容物抽出口成形品からなる、BIB包装袋用の内容物抽出口成形品。

50

13. 上記12に記載のBIB包装袋用の内容物抽出口成形品を備えた、BIB包装袋。

【発明の効果】

【0009】

本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物は、特定のメルトフローレートの熱可塑性樹脂Aと特定のSiO₂/Al₂O₃モル比の疎水性ゼオライトを臭気吸着体として含有しているため、該臭気吸着成形品樹脂組成物から作製された臭気吸着成形品は、包装材料が元から含有している臭気性の有機物や臭気を低減し、UV照射、線照射、EB照射、ホットパック、ボイル、等の殺菌・滅菌処理の際に積層体を構成する樹脂の分解等により発生する臭気を長期にわたり効率的に吸着する効果を有する。

【0010】

これらの効果によって、本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物から作製した臭気吸着成形品を包装体に用いた場合に、充填された内容物に移る有機物の量を低減し、臭味変化を抑制することができる。

【0011】

したがって、本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物から作製された臭気吸着成形品は、殺菌・滅菌処理に付される、液体の食品や医薬品、医療品の包装体の部品として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の臭気吸着成形品を用いた包装体の一例を示す俯瞰図である。

【図2】本発明の臭気吸着成形品を用いた包装体の一例を示す断面図である。

【図3】化学吸着剤担持無機多孔体の臭気物質に対する吸着機構を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物および臭気吸着成形品について、以下に更に詳しく説明する。具体例を示しながら説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】

<臭気吸着成形品樹脂組成物の組成と臭気吸着成形品の用途>

本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物は、少なくとも、熱可塑性樹脂Aと臭気吸着体とを含み、前記臭気吸着体は、SiO₂/Al₂O₃モル比が、30/1~8000/1の疎水性ゼオライトを含み、前記熱可塑性樹脂Aのメルトフローレートが、5g/分以上、100g/分以下である。

【0015】

本発明の臭気吸着成形品は、例えば、図1, 2に示されたように、包装袋の内容物抽出口成形品として用いることができる。

【0016】

また、臭気吸着成形品は、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、種々のプラスチック配合剤や添加剤等を含有することができる。

【0017】

臭気吸着成形品樹脂組成物は、上記の各種原料を公知の方法で混合、混練して調製して得られ、臭気吸着成形品は、該臭気吸着成形品樹脂組成物を公知の方法で成形して、得ることができる。

【0018】

臭気吸着体と熱可塑性樹脂Aとを混練する方法としては、公知または慣用の混練方法を適用することができる。

【0019】

臭気吸着体を直接、熱可塑性樹脂Aと混合して混練することも可能であり、或いは、臭気吸着体を高濃度で熱可塑性樹脂Bと混合した後に熔融混練してマスターバッチを作製し、これを、目標含有率に応じた比率で熱可塑性樹脂Aと混合、熔融混練する、いわゆるマスターバッチ方式によっても可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

臭気吸着成形品樹脂組成物および臭気吸着成形品中の疎水性ゼオライトの含有量は、0.3質量%以上、15質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

臭気吸着成形品樹脂組成物および臭気吸着成形品中の化学吸着剤担持無機多孔体の含有量は、0.1質量%以上、10質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

上記範囲よりも少ないと、十分な臭気吸着効果が発揮され難く、上記範囲よりも多いと、臭気吸着成形品の成形性が悪化し易い。

【 0 0 2 3 】

マスターバッチ中の、疎水性ゼオライトの含有率は、0.5質量%以上、40質量%以下が好ましく、1質量%以上、20質量%以下がより好ましい。

【 0 0 2 4 】

マスターバッチ中の、化学吸着剤担持無機多孔体の含有率は、0.5質量%以上、40質量%以下が好ましく、1質量%以上、20質量%以下がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

マスターバッチ方式の場合には、凝集が発生し易い疎水性ゼオライトや化学吸着剤担持無機多孔体とポリオレフィン系樹脂の組み合わせであっても、ポリオレフィン系樹脂中に疎水性ゼオライトや化学吸着剤担持無機多孔体を均質に分散させることができる。

【 0 0 2 6 】

マスターバッチで用いられる熱可塑性樹脂としては、上記のポリオレフィン系樹脂が好ましいが、これに限定されず、悪影響を与えない範囲で用いることができる。

【 0 0 2 7 】

<熱可塑性樹脂 A >

本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂 A の M F R (メルトフローレート)は、5 g / 分以上、100 g / 分以下が好ましく、10 g / 分以上、70 g / 分以下がより好ましい。

【 0 0 2 8 】

M F R が 5 g / 分未満だと、臭気吸着成形品樹脂組成物の熔融粘度が高くなり過ぎて、成形時の流動性が不足し、未充填等の成形不良が発生し易い。M F R が 100 g / 分よりも大きいと、臭気吸着成形品樹脂組成物の熔融粘度が低くなり過ぎて、成形時に熔融した臭気吸着成形品樹脂組成物に乱流が生じて空気を巻きこんでポイドを生じたり、成形品表面にヒケを生じたりし易くなる。

【 0 0 2 9 】

なお、本明細書において、M F R とは J I S K 7 2 1 0 に準拠した手法から測定された値である。

【 0 0 3 0 】

具体的な熱可塑性樹脂 A としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (A S 樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 樹脂)、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられるが、これらには限定されない。

【 0 0 3 1 】

上記の樹脂の中でも、ポリオレフィン系樹脂や、ガス透過性の低いポリエステル系樹脂を含むことが好ましい。

【 0 0 3 2 】

ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン系樹脂 (L D P E、M D P E、H D P E、L L D P E 等)、エチレン - ビニルアルコール共重合体樹脂等の各種エチレン共重合体、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、メチルペンテンポリマー、酸変性ポリオレフィン系樹脂等が挙げられるが、これらには限定されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

ポリエステル系樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂やポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等が挙げられるが、これらには限定されない。

【 0 0 3 4 】

< 熱可塑性樹脂 B >

熱可塑性樹脂 B には、マスターバッチ調製において、臭気吸着体を分散させるのに適した熱可塑性樹脂を選ぶことが好ましい。

【 0 0 3 5 】

熱可塑性樹脂 B の M F R (メルトフローレート) は、5 g / 分以上、100 g / 分以下が好ましく、10 g / 分以上、70 g / 分以下がより好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

M F R が 5 g / 分未満だと、マスターバッチの熔融粘度が高くなり過ぎて、臭気吸着体の分散性が低下し易い。M F R が 100 g / 分よりも大きいと、マスターバッチの熔融粘度が低くなり過ぎて、剪断力が掛りづらく、臭気吸着体の分散性が低下し易い。さらには、M F R が上記範囲外であると、臭気吸着成形品樹脂組成物の熔融粘度を適切な範囲に調製することが困難になる。

【 0 0 3 7 】

マスターバッチで用いられる熱可塑性樹脂 B としては、臭気吸着成形品樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂 A と同じ樹脂を用いることが好ましく、ポリオレフィン系樹脂がより好ましいが、これに限定されず、悪影響を与えない範囲で用いることができる。

20

【 0 0 3 8 】

具体的な熱可塑性樹脂 B としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (A S 樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 樹脂)、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられるが、これらには限定されない。

【 0 0 3 9 】

上記の樹脂の中でも、ポリオレフィン系樹脂や、ガス透過性の低いポリエステル系樹脂を含むことが好ましい。

【 0 0 4 0 】

ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、ポリエチレン系樹脂 (L D P E、M D P E、H D P E、L L D P E 等)、エチレン - ビニルアルコール共重合体樹脂等の各種エチレン共重合体、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、メチルペンテンポリマー、酸変性ポリオレフィン系樹脂等が挙げられるが、これらには限定されない。

30

【 0 0 4 1 】

ポリエステル系樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂やポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等が挙げられるが、これらには限定されない。

【 0 0 4 2 】

< 臭気吸着体 >

本発明の臭気吸着成形品樹脂組成物及び臭気吸着成形品に含有される臭気吸着体は、S i O₂ / A l₂ O₃ モル比が 30 / 1 ~ 8000 / 1 の疎水性ゼオライトを含み、更には、必要に応じて、化学吸着剤担持無機多孔体を含むこともできる。

40

【 0 0 4 3 】

[疎水性ゼオライト]

ゼオライトは、一般的に S i O₂ / A l₂ O₃ モル比が高い程、疎水性が高くなり、本発明において臭気吸着層に含有される疎水性ゼオライトは、S i O₂ / A l₂ O₃ モル比が、30 / 1 ~ 8000 / 1 であることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

疎水性ゼオライトは、包装体または包装材料が 230 以上に晒された場合であっても、臭気吸着能を喪失することは無く、臭気成分の吸着による消臭効果を発揮することができ

50

る。

【 0 0 4 5 】

疎水性ゼオライトは、球状、棒状、楕円状等の任意の外形形状であってよく、粉体状、塊状、粒状等いかなる形態であってよいが、疎水性ゼオライトを含有する樹脂組成物の成形性や、熱可塑性樹脂 A、B への均一な分散や混練特性等の観点から、粉体状が好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明において、疎水性ゼオライトの平均粒子径は、用途に応じて、任意の平均粒子径のものを適宜選択することができるが、平均粒子径 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ のものが好ましい。ここで、平均粒子径は、動的光散乱法により測定された値である。

【 0 0 4 7 】

平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さい場合には疎水性ゼオライトの凝集が生じ易く、熱可塑性樹脂 A、B 中での分散性が低下する傾向にある。また、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には疎水性ゼオライトを含有する樹脂組成物の成形性が劣る傾向になる為に、疎水性ゼオライトを多くは添加し難い傾向となり、更に表面積も減少する為、十分な消臭効果が得られない可能性が生じる。

【 0 0 4 8 】

疎水性ゼオライトは、疎水性である為に、極性の高い水分子等は吸着し難く、逆に極性の低い、臭い分子、疎水性ガス、親油性ガス（溶剤系ガスも含む）との親和性が高く、これらを吸着し易い。更に、ゼオライト表面に存在する、Ca、Na、K 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の効果によりゼオライト表面は塩基性を示し、酸性ガスを中和反応によって吸着し易い。

【 0 0 4 9 】

[化学吸着剤担持無機多孔体]

本発明において、化学吸着剤担持無機多孔体とは、無機多孔体に化学吸着剤を担持させたものであり、臭気性の有機物や、UV 照射、線照射、EB 照射や、ホットパック、ボイル等の殺菌・滅菌処理時に包装体から発生する臭気物質を吸着する機能を有するものである。

【 0 0 5 0 】

担持方法としては、公知または慣用の担持方法を適用することができ、例えば、下記で説明する化学吸着剤を含有する溶液を、無機多孔体に含浸させて、乾燥することにより、担持させることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明において、化学吸着剤を無機多孔体に担持させた臭気吸着体を臭気吸着層に含有することにより、化学吸着剤の単位質量当たりの吸着能を大幅に高めることができ、臭気吸着層中の化学吸着剤担持無機多孔体の含有量を減らすことができる。また無機多孔体の孔部分に対する物理吸着特性も期待できる。

【 0 0 5 2 】

含有量を減らせることにより、化学吸着剤担持無機多孔体を含有する樹脂組成物は優れた流動性と充填性が得られ、成形材料として求められる優れた成形性を保持することができる。

【 0 0 5 3 】

また、化学吸着剤担持無機多孔体は、球状、棒状、楕円状等の任意の外形形状であってよく、粉体状、塊状、粒状等いかなる形態であってよいが、化学吸着剤担持無機多孔体を含有する樹脂組成物の成形性や、熱可塑性樹脂 A、B への均一な分散や混練特性等の観点から、粉体状が好ましい。

【 0 0 5 4 】

化学吸着剤担持無機多孔体は、用途に応じて、任意の平均粒子径のものを適宜選択することができるが、本発明においては特に、平均粒子径 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ のものが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ のものがより好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ のものが更に好ましい。ここで、平均粒子径は、動的光散乱法により測定された値である。

10

20

30

40

50

【0055】

平均粒子径が0.01 μmよりも小さい場合には化学吸着剤担持無機多孔体の凝集が生じ易く、熱可塑性樹脂A、B内での化学吸着剤担持無機多孔体の分散性が低下する傾向にある。

【0056】

また、平均粒子径が10 μmよりも大きい場合には化学吸着剤担持無機多孔体を含有する樹脂組成物の成形性が劣るために、化学吸着剤担持無機多孔体を多くは含有し難い傾向となり、十分な吸着効果が得られない可能性が生じる。

【0057】

(無機多孔体)

本発明において、無機多孔体としては、その表面に多数の細孔を有する任意の無機化合物を用いることができ、例えば、ゼオライト、二酸化ケイ素、ケイ酸塩、活性炭、チタニア、燐酸カルシウム等の無機燐酸塩、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、及びこれらの混合物が挙げられる。

10

【0058】

特に、吸着対象物質の分子サイズやクラスターサイズに対して有効な孔サイズの多孔状態を有することや安全面の観点から、水酸化アルミニウム、ゼオライト、ケイ酸塩を適用することが好ましい。

【0059】

また、これらは、球状、棒状、楕円状等の任意の外形形状であってよく、粉体状、塊状、粒状等いかなる形態であってよいが、化学吸着剤を担持して臭気吸着体とした後で、疎水性ゼオライトを含有する樹脂組成物の成形性や、熱可塑性樹脂A、Bへの均一な分散や混練特性等の観点から、粉体状が好ましい。

20

【0060】

無機多孔体は、用途に応じて、任意の平均粒子径のものを適宜選択することができるが、本発明においては特に、上記の平均粒子径の化学吸着剤担持無機多孔体を得る為に、平均粒子径0.01 μm~10 μmのものが好ましく、0.1 μm~8 μmのものがより好ましく、1 μm~7 μmのものが更に好ましい。

【0061】

(化学吸着剤)

本発明において、化学吸着剤とは、臭気性の有機物や、殺菌・滅菌処理時に樹脂の分解等により発生する臭気物質と化学反応を起こして結合する反応性官能基を有し、且つ、上記の無機多孔体上に担持され得る化合物である。

30

【0062】

より具体的には、UV照射、線照射、EB照射や、ホットパック、ボイル等の殺菌・滅菌処理時に生じる種々のアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類等と結合する反応性を有する官能基を有する化合物である。

【0063】

このような化合物としては、アミノ基やヒドロキシル基等の塩基性官能基を有する化合物、金属炭酸塩、金属炭酸水素塩、アミド基含有化合物等が挙げられる、それぞれの具体的化合物としては下記が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0064】

アミノ基を含有する化合物としては、例えば、アルキルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ピペラジン、メタフェニレンジアミン、ポリアミン等が挙げられる。

【0065】

ヒドロキシル基を有する化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄等の金属水酸化物が挙げられる。

【0066】

金属炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

50

【0067】

炭酸水素塩としては、例えば、炭酸水素ナトリウムが挙げられる。

【0068】

アミド基含有化合物としては、例えば、2-アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0069】

本発明において、特に優れた吸着効果を発揮する化学吸着剤としては、アミノ基を有する化合物が好ましい。

【0070】

化学吸着剤の、有機物や臭気物質等の吸着対象物質に対する吸着機構を、図3(a)~(b)の具体例を用いてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

10

【0071】

例えば、吸着対象物質(臭気物質)が酸系臭気物質である場合は、図3(a)に示すように、化学吸着剤として、例えばヒドロキシル基を有する化合物を選択して、無機多孔体上に担持して化学吸着剤担持無機多孔体となして用いることができる。これにより、カルボキシル基とヒドロキシル基とが化学反応を起こして結合し、吸着対象物質が吸着される。

【0072】

また、吸着対象物質がアルデヒド類である場合は、図3(b)に示すように、化学吸着剤として、例えばアミノ基を有する化合物を選択して、無機多孔体上に担持して化学吸着剤担持無機多孔体となして用いることができる。これにより、アルデヒド基とアミノ基とが化学反応を起こして結合し、吸着対象物質が吸着される。

20

【0073】

この際、化学吸着であることにより、一旦吸着された吸着対象物質(臭気物質)は脱離することがなく、効率的に臭気吸着を行うことができる。

【0074】

さらに、吸着対象物質(臭気物質)と水蒸気とが同一の吸着部位に吸着される物理吸着剤とは異なり、本発明における化学吸着剤は、吸着対象物質を化学吸着剤の特定の官能基に結合させるため、臭気吸着能を低下させる種々の物質、例えば水蒸気等の影響を受けにくい。

【0075】

<臭気吸着成形品樹脂組成物の調製>

臭気吸着体と熱可塑性樹脂Aとを混練する方法としては、公知または慣用の混練方法を適用することができる。

30

【0076】

臭気吸着体を直接、熱可塑性樹脂Aと混合して混練することも可能であり、或いは、臭気吸着体を高濃度で熱可塑性樹脂Bと混合した後に溶融混練してマスターバッチを作製し、これを、目標含有率に応じた比率で熱可塑性樹脂Aと混合、溶融混練する、いわゆるマスターバッチ方式によっても可能である。

【0077】

マスターバッチ中の、疎水性ゼオライトの含有率は、0.5質量%以上、40質量%以下が好ましく、1質量%以上、20質量%以下がより好ましい。

40

【0078】

マスターバッチ中の、化学吸着剤担持無機多孔体の含有率は、0.5質量%以上、40質量%以下が好ましく、1質量%以上、20質量%以下がより好ましい。

【0079】

マスターバッチ方式の場合には、凝集が発生し易い臭気吸着体と熱可塑性樹脂Aの組み合わせであっても、熱可塑性樹脂A中に臭気吸着体を均質に分散させることができる。

【0080】

この際、マスターバッチ中の熱可塑性樹脂Bが、臭気吸着成形品樹脂組成物中の熱可塑性樹脂Aと同一であってもよく、同一でなくてもよい。目的に応じて同一の熱可塑性樹脂の

50

種類を組み合わせることも可能である。

【0081】

例えば、予め臭気吸着体と熱可塑性樹脂Bを溶融混合しておけば、再度、熱可塑性樹脂Bと混合または溶融混練した際に、均質で、良好な成形性及び臭気吸着性を得ることが可能である。

【0082】

臭気吸着成形品樹脂組成物中には、熱可塑性樹脂A以外の熱可塑性樹脂を含有することも可能であるが、熱可塑性樹脂Aと同等程度のメルトフローレートを有するものが好ましく、臭気吸着成形品樹脂組成物の成形性と臭気吸着性に大きな悪影響を与えない範囲内で用いることができる。

10

【0083】

<臭気吸着成形品の成形>

臭気吸着成形品は、臭気吸着成形品樹脂組成物を用いて、射出成形、トランスファー成形等の公知の成形手段によって、100～250 で作製することができる。

【0084】

<内容物抽出口>

本発明の臭気吸着成形品は、包装袋等の包装体の内容物抽出口に用いることができる。

【0085】

内容物抽出口は、内容物の充填及び/または取り出しを行う為の入出口であり、1個の内容物抽出口で内容物の充填と取り出しを行ってもよく、2個以上を設けて、内容物の充填と取り出しを別々の内容物抽出口で行ってもよい。

20

【0086】

内容物抽出口の取り付け位置に特に制限は無いが、包装体の端部近傍に取り付けられることが好ましい。

【0087】

内容物抽出口は、例えば、図2に示されたように、下端のフランジと、該フランジにより内袋の孔に取り付けられる円筒部品と、この円筒部品開口部に嵌合固定されるキャップとから構成することができる。

【0088】

スパウト、コネクタ、キャップの全てが臭気吸着成形品樹脂組成物から形成されていることが好ましく、それぞれは、同一の組成であっても、異なる組成であってもよい。

30

【0089】

<包装袋>

本発明の臭気吸着成形品が内容物抽出口として用いられる包装袋は、内容物が充填される包装袋であり、例えば、液体内容物包装袋である。

【0090】

包装袋は、例えば、ヒートシール性を有する包装材料を用いて、ヒートシール性が良好な面が対向するように、包装材料を折り曲げるかまたは2枚を重ね合せ、その周辺端部を例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型等のヒートシール形態によりヒートシールすることにより作製することができる。

40

【0091】

ヒートシールの方法としては、例えばバーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知方法を適用することができる。

【0092】

<BI B包装袋>

BI B (Bag In Box) 包装袋とは、内容物抽出口備えた包装袋または成形容器を、段ボール箱等に収容した包装体である。

【0093】

50

< 内容物 >

本発明において、内容物に特に制限は無いが、本発明の臭気吸着成形品や包装袋が殺菌・滅菌処理に付されたり、臭気成分が移って変味や変臭を与えられてしまったりするような、食品や医薬品が好適である。

【 0 0 9 4 】

液体内容物としては、飲料水、ジュース類、点滴用輸液、醤油、ソース、等の調味液体、つゆ、はちみつ、タレ、ドレッシング等の液体全般が挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 9 5 】

< 原材料 >

実施例に用いた原料の詳細は下記の通りである。

【 0 0 9 6 】

[臭気吸着成形品の熱可塑性樹脂 A]

【 表 1 】

表1

ポリエチレン品番	供給元	ポリエチレン種類	密度 [g/cm ³]	MFR [g/10分]
ノバテックUF370	日本ポリエチレン(株)	LLDPE	0.921	16
ノバテックUF580	日本ポリエチレン(株)	LLDPE	0.925	20
ノバテックLJ8041	日本ポリエチレン(株)	LDPE	0.918	23
ノバテックLJ902	日本ポリエチレン(株)	LDPE	0.915	45
ノバテックHJ362N	日本ポリエチレン(株)	HDPE	0.953	5

【 0 0 9 7 】

[疎水性ゼオライト]

・ミズカシーブスEX - 122 : 水澤化学工業(株)製。SiO₂/Al₂O₃モル比 = 32 / 1、平均粒子径 = 2.5 ~ 5.5 μm。

・シルトンMT400 : 水澤化学工業(株)社製。SiO₂/Al₂O₃モル比 = 400 / 1、平均粒子径 = 5 ~ 7 μm。

・シルトンMT - 8000 : 水澤化学工業(株)製。SiO₂/Al₂O₃モル比 = 8000 / 1、平均粒子径 = 0.8 μm。

【 0 0 9 8 】

[親水性ゼオライト]

・ミズカシーブスY - 420 : 水澤化学工業(株)製。SiO₂/Al₂O₃モル比 = 5 / 1、平均粒子径 = 5 μm。

【 0 0 9 9 】

[化学吸着剤担持無機多孔体]

・ケスモンNS - 241 : 東亜合成(株)社製、アミノ基含有化合物担持無機多孔体。平均粒子径 3.5 μm。

【 0 1 0 0 】

< マスターバッチの調整 >

マスターバッチは下記のように調整して作製した。

【 0 1 0 1 】

[マスターバッチ1の調整]

熱可塑性樹脂AとしてのノバテックUF370と、疎水性ゼオライトとしてのミズカシーブスEX - 122とを下記の割合でメルトブレンドし、マスターバッチ1(MB1)を得た。

ノバテックUF370 90 質量部

ミズカシーブスEX - 122 10 質量部

【 0 1 0 2 】

(マスターバッチ 2 ~ 5 の調整)

表 2 の配合に従って、マスターバッチ 1 と同様に、熱可塑性樹脂 B と、疎水性ゼオライトまたは化学吸着剤担持無機多孔体とをメルトブレンドし、マスターバッチ 2 ~ 5 (M B 2 ~ 5) を得た。

【 0 1 0 3 】

【表 2】

表2

			単位	臭気吸着成型品樹脂組成物用MB				
				MB1	MB2	MB3	MB4	MB5
組成	熱可塑性樹脂B	ノバテックUF370	質量部	90	90	90	90	80
	疎水性ゼオライト	ミズカシープスEX-122	質量部	10				
		シルトンMT400	質量部		10			20
		シルトンMT8000	質量部			10		
	化学吸着剤担持無機多孔体	ケスモンNS-241	質量部				10	

10

【 0 1 0 4 】

[実施例 1]

上記で得たマスターバッチ 1 とノバテック U F 3 7 0 とを下記の割合でドライブレンドして、樹脂組成物を得た。

20

マスターバッチ 1 1 0 質量部
ノバテック U F 3 7 0 9 0 質量部

そして、上記で得た樹脂組成物を 2 0 0 で射出成形によって内容物抽出口成形品を作製した。

【 0 1 0 5 】

[実施例 2 ~ 1 0]

表 3 の記載に従ってマスターバッチと熱可塑性樹脂 A を選択し、実施例 1 と同様に操作して、樹脂組成物を得て、内容物抽出口成形品を作製した。

【 0 1 0 6 】

[比較例 1]

マスターバッチは配合せず、ノバテック U F 3 7 0 のみを用いて、実施例 1 と同様に操作して、内容物抽出口成形品を作製した。

30

【 0 1 0 7 】

< 評価 >

[官能評価]

P E T フィルム (東洋紡 (株) 社製、エスペット T 4 1 0 2、厚さ 1 2 μ m)、アルミ箔 (東洋アルミ (株) 社製、厚さ 1 2 μ m)、L L D P E フィルム (東洋紡 (株) 社製、リックス L 6 1 0 0、厚さ 5 0 μ m) の各フィルムをドライラミネート法により、接着剤 (ロックペイント、R U 0 0 4 / H 1、乾燥塗布量 3 . 5 g / m²) を塗布し 7 0 で乾燥して、P E T 1 2 μ m / 接着層 / A L 箔 7 μ m / 接着層 / L L D P E 5 0 μ m の多層フィルムを得た。当該多層フィルムを使用し、パウチ袋 (1 3 c m × 1 7 c m) を作製し、各積層体の内面には予め U V 照射殺菌処理を施した。

40

【 0 1 0 8 】

そして、得られた各パウチ袋に、6 5 の水 (サントリー (株) 社製、アルプスの天然水) 1 0 0 g をホットパック充填する際に、実施例、並びに比較例で得られた内容物抽出口成形品 1 個も充填して包装体液体充填物を作製し、1 0 で 1 週間保管後の臭味変化について官能評価を実施した。

【 0 1 0 9 】

評価指標は下記の通り。官能評価実験の参加者は 5 人であり、平均値を算出して評価結果

50

とした。

- 1 : 臭味がきつい
- 2 : 臭味が多少軽減している
- 3 : 臭味が大幅に軽減している
- 4 : 充填前の水と同等

【 0 1 1 0 】

【表 3】

表3

		単位	実施例										比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1		
樹脂組成物の組成	マスターバッチ	MB1	質量部	10											
		MB2	質量部		10		7.5				10	10	10	10	
		MB3	質量部			10									
		MB4	質量部				2.5								
		MB5	質量部					5	50						
	熱可塑性樹脂A	ノバテックUF370	質量部	90	90	90	90	95	50						100
		ノバテックUF580	質量部								90				
		ノバテックLJ8041	質量部									90			
		ノバテックLJ902	質量部										90		
特徴	臭気吸着体含有量	疎水性ゼオライト	質量%	1	1	1	0.75	1	5	1	1	1	1	0	
		化学吸着剤担持無機多孔体	質量%	0	0	0	0.25	0	0	0	0	0	0	0	
評価結果	成形性		—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	臭味変化		—	3.0	3.5	3.5	3.0	2.5	4.0	3.5	3.5	3.5	3.5	1.0	

【 0 1 1 1 】

< 結果まとめ >

熱可塑性樹脂 A と臭気吸着体を含有する全実施例において、良好な成形性と臭味変化結果が得られたが、臭気吸着体を含有しない比較例 1 では、良好な臭味変化結果が得られなかった。

【符号の説明】

【 0 1 1 2 】

- 1 内容物包装袋
- 2 袋部
- 3 内容物抽出口
- 3 a キャップ
- 3 b 円筒部品
- 3 c フランジ
- 4 袋部のヒートシール部
- A、B 断面線
- 5 上側フィルム
- 6 下側フィルム

10

20

30

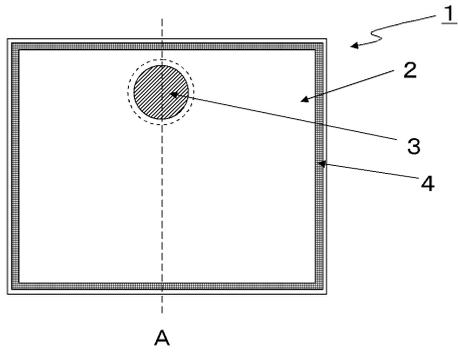
40

50

【図面】

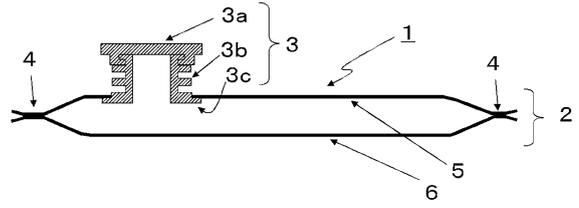
【図 1】

図1



【図 2】

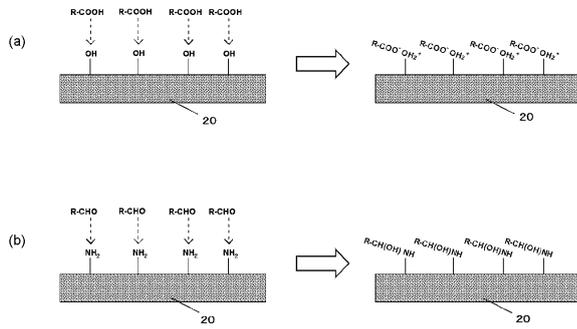
図2



10

【図 3】

図3



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
B 6 5 D 33/38 (2006.01) B 6 5 D 33/38

大日本印刷株式会社内

審査官 岡部 佐知子

(56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 1 4 0 6 1 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 5 5 5 4 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 6 5 9 3 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 6 3 0 6 6 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 2 2 9 3 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 4 0 9 9 8 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 5 0 4 1 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 1 0 0 0 5 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 8 3 3 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 7 3 6 9 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1
B 6 5 D 7 7 / 3 0
B 6 5 D 3 3 / 3 8