

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3633651号

(P3633651)

(45) 発行日 平成17年3月30日(2005.3.30)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 6 5 D 81/26

B 6 5 D 81/26

S

B 3 2 B 27/00

B 3 2 B 27/00

1 O 1

B 3 2 B 27/10

B 3 2 B 27/10

B 3 2 B 27/12

B 3 2 B 27/12

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-226741
 (22) 出願日 平成6年9月21日(1994.9.21)
 (65) 公開番号 特開平8-91449
 (43) 公開日 平成8年4月9日(1996.4.9)
 審査請求日 平成13年9月17日(2001.9.17)

(73) 特許権者 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (72) 発明者 中谷 太
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社東京工場内
 (72) 発明者 長田 昌輝
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社東京工場内
 (72) 発明者 高橋 秀之
 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社東京工場内

審査官 川本 真裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素剤包装材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

通気性材料に、粘度1,000cP以上のシリコーン樹脂を塗布した後、加熱して架橋し、膜厚5~100μmのシリコーン樹脂層を孔のない膜状に形成してなり、ガーレー式透気度が50,000秒以上且つ酸素透過度が50,000cc/m²・24Hr・atm以上である脱酸素剤包装材料。

【請求項2】

通気性材料がシリコーン樹脂より融点の低い樹脂である請求項1記載の脱酸素剤包装材料。

【請求項3】

通気性材料が、不織布、微多孔膜、合成紙及び有孔フィルムから選ばれる一種からなる材料または二種以上の貼り合わせからなる材料である請求項1記載の脱酸素剤包装材料。

【請求項4】

請求項1記載の脱酸素剤包装材料を、シリコーン樹脂層側を外面にし、通気性材料面を脱酸素剤側に使用して、脱酸素剤を包装してなる脱酸素剤包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は脱酸素剤包装材料に関する。更に詳しくは、不織布、微多孔膜、合成紙または有孔フィルムとシリコーン樹脂とからなり、溶融シールが可能で不透液性且つ酸素透過性の

脱酸素剤包装材料に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

脱酸素剤は食品をはじめ種々の製品の保存に用いられ、今日では、酸素が好まれないような場合に酸素の除去を目的として、多方面に使用されている。この場合、脱酸素剤は、通常、通気性材料に包装した脱酸素剤包装体として使用されるが、脱酸素剤が用途、目的に応じその機能を発揮する上で、包装材料の果たす役割は極めて重要である。

脱酸素剤の包装材料としては、従来、紙と有孔ポリエチレンフィルムとの積層体が主に用いられてきた。しかし、このような紙主材の包装材料を用いた脱酸素剤包装体には、例えば、水分が多い食品等に使用した場合、水分が脱酸素剤包装体の内部に入り、脱酸素剤内 10
内容物が包装体の外にしみ出す等の欠点があった。

【 0 0 0 3 】

このため、耐水性を改良した脱酸素剤包装材料が種々開発され、使用されている。例えば、特開昭 5 7 - 1 9 4 9 6 1 号公報に開示されるように、耐水性を有し、且つ通気性を有するプラスチック製の微多孔膜や不織布が脱酸素剤の包装材料に用いられるようになってきた。しかし、プラスチック製の微多孔膜や不織布を用いた脱酸素剤包装材料も油を多く含む食品等の保存に使用した場合には、油が包装材料にしみ込み、内容物がしみ出す等の欠点がある。これを解決するために、例えば、特開昭 5 8 - 6 4 9 5 9 公報に開示されるように、通気性包装材料に撥油剤を塗布または含浸させた材料が脱酸素剤包装体の包装材料に用いられてきた。 20

【 0 0 0 4 】

しかしながら、これら従来の耐水性、耐油性の脱酸素剤包装材料の使用にも限界があった。上記の耐水性、耐油性包装材料を用いても、例えば、非常に油の多い食品、アルコールを含む食品、液体の食品、粘性固体の食品等と脱酸素剤包装体とが接触して用いられる場合や、水分、油分、アルコール分を多く含む食品等と高温で接触して用いられる場合には、依然として脱酸素剤内容物のしみ出し等が起こるため、脱酸素剤の適用分野が制限されていた。

【 0 0 0 5 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

本発明の目的は、上記のように従来の脱酸素剤包装材料では脱酸素剤が適用できなかった 30
水分、油分またはアルコール分を多く含む食品等に脱酸素剤の適用を可能とする脱酸素剤用の通気性包装材料を開発することにある。本発明は、上記従来技術の課題を解決し、耐水、耐油性包装材料であって溶融シールができ、材料断面からのしみ出しを防ぐことを可能とした不透液性且つ酸素透過性の脱酸素剤包装材料を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

従来の脱酸素剤包装材料の上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、脱酸素剤の通気性包装材料に溶融シール性のある樹脂からなる不織布、微多孔膜、合成紙、有孔フィルム、等の表面にシリコーン樹脂層を形成した包装材料を用いることにより、上記の課題を一挙に解決できることを見出し本発明を完成するに至った。 40

すなわち、本発明の脱酸素剤包装材料は、通気性材料にシリコーン樹脂層を形成することにより構成される。

詳しくは、本発明の脱酸素剤包装材料は、上記脱酸素剤包装材料において通気性材料がシリコーン樹脂より融点の低い樹脂よりなる材料から構成される。また、通気性材料がシリコーン樹脂より融点の低い樹脂またはシリコーン樹脂より融点の低い樹脂と他の樹脂との積層材料から構成される。また、上記通気性材料が不織布、微多孔膜、有孔フィルム、合成紙から選ばれる一種の材料または二種以上の貼り合わせからなる材料から構成される。また、上記脱酸素剤包装材料がガーレー式透気度が 5 0 , 0 0 0 秒以上且つ酸素透過度が 5 0 , 0 0 0 c c / m ² ・ 2 4 H r ・ a t m 以上であることを要件とする。

【 0 0 0 7 】

10

20

30

40

50

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明においては、シリコーン樹脂層を形成するための通気性材料として、形成したシリコーン樹脂層の酸素透過性を損なうことなく十分に通気性であり、脱酸素剤を被覆包装して周縁部を溶融シールすることができ、かつ、材料断面の細孔を溶融してつぶすことのできる通気性材料が用いられる。

【0008】

通気性材料としては、不織布、微多孔膜、合成紙、有孔フィルムが好適に用いられる。これらの材料は単層で用いても、また、強度、シール性等を増すために、二種以上を貼り合わせて用いてもよい。

通気性材料は、溶融シールに際し、高速シールが可能で包装作業性が良好であるためには、シリコーン樹脂層を溶融させず通気性材料のみを溶融させる必要があり、通気性材料はシリコーン樹脂より融点の低い樹脂よりなるものが好ましい。具体的には、低温で熱融着シールが可能なポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体やエチレン - アクリル酸共重合体等のエチレンコポリマー、ポリプロピレン等よりなるものが特に好ましい。

【0009】

通気性材料は、単層材料、積層材料のいずれにしても、その上にシリコーン樹脂層を形成して十分通気性であるためには、酸素透過度が $50,000 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ Hr} \cdot \text{atm}$ 以上であることを要する。

また、通気性材料は、脱酸素剤を被覆包装して周縁部を溶融シールするに際し、通気性材料周縁部の細孔や開孔を溶融してつぶし、断面からの液体の透過を防ぎ不透液性とするためには、坪量が 35 g/m^2 以上であることが好ましい。

さらに、通気性材料は、被覆した脱酸素剤を隠蔽するために、不透明または印刷を施したものが使用できる。

【0010】

不織布、微多孔膜、合成紙は、単層で用いる場合には、溶融シール性があり、脱酸素剤を被覆包装するに際し実用的に十分な強度を有する必要がある。また、溶融シールに際し周縁部の細孔を溶融してつぶし、断面からの液体の透過を防ぎ不透液性とするためには、坪量が 35 g/m^2 以上であることが好ましい。

有孔フィルムは、単層で用いる場合には、実用的に十分強度を有し、溶融シール性がある必要がある。有孔フィルムの場合、脱酸素剤を被覆包装して周縁部を溶融シールする際、シール部分の幅がフィルムの開孔径より大きければ、溶融シールするだけでフィルム断面から液体は透過することはない。

また、有孔フィルムは、脱酸素剤を隠蔽するために、顔料や染料等を混入したものや表面に印刷を施したものが好適に用いられる。

【0011】

上記通気性材料は、単層であっても二種以上の貼り合わせからなる積層材料であってもよい。積層材料の場合には、少なくとも脱酸素剤包装材料を形成した際のシリコーン樹脂層の反対側の表層になる樹脂の融点がシリコーン樹脂より低い必要がある。

不織布、微多孔膜、合成紙を積層した通気性材料では、これらの各層は全て断面の細孔をつぶす必要があり、シリコーン樹脂より融点が低いことを要する。

有孔フィルムを積層した通気性材料では、有孔フィルムの各層全てがシリコーン樹脂層より融点の低い必要はなく、少なくともシリコーン樹脂層の反対側の表層がシリコーン樹脂より融点が低ければよい。殊に、有孔フィルムを二種以上積層した材料では、溶融シールの際に積層材料の一部を溶融させずにシールすることができるので、積層材料の溶融しない有孔フィルム部分に脱酸素剤の隠蔽印刷を好適に施すことができる。

【0012】

通気性材料の積層は、不織布、微多孔膜、合成紙、有孔フィルムを、適宜、目的に応じて組み合わせることができる。

例えば、強度を増すために、強度の弱い微多孔膜に不織布を貼り合わせることが行われる。また、坪量の小さい合成紙に不織布を貼り合わせ、坪量を 35 g/m^2 以上とし、細

10

20

30

40

50

孔の溶融を容易にして断面からの液体の透過を防ぐために行われる。また、シール性を増すためや隠蔽印刷を施すために、有孔フィルムに該有孔フィルムより融点の低い有孔フィルムの貼り合わせが行われる。

【0013】

通気性材料の具体例として、不織布としては、例えば、タイベック（米国、デュボン社製）、エルベス（ユニチカ（株）製）、ルクサー（旭化成工業（株）製）等が挙げられる。微多孔膜としては、例えば、ジュラガード（米国、セラニーズ社製）、F P - 2（三菱化成（株）製）、N O P（日本石油化学（株）製）、N F シート（トクヤマ（株）製）、セルポア N W 0 1（積水化学工業（株）製）等が挙げられる。有孔フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、エチレンコポリマー、ポリプロピレン等のフィルムを針、加熱された針、レーザー光、ダイヤモンド挟圧ロール等により穿孔したものが挙げられる。合成紙としては、例えば、イレブン（東海パルプ（株）製）、アルト（阿波製紙（株）製）等が挙げられる。

10

また、二種以上の貼り合わせにより通気性材料を構成する場合の具体例としては、上記のアルトとエルベスをラミネートした材料、ポリエチレンテレフタレート（P E T）/ ポリエチレン（P E）積層フィルムを開孔したフィルム、さらに該フィルムの P E T と P E との間に印刷を施したフィルム等が挙げられる。

【0014】

本発明では、上記の通気性材料の上にシリコーン樹脂層を形成することにより、脱酸素剤包装材料が得られる。シリコーン樹脂層は、上記通気性材料にシリコーン樹脂を塗布するか、またはシリコーン樹脂膜を貼り合わせることで形成することができる。

20

シリコーン樹脂としては、ジメチルポリシロキサン、メチルビニルポリシロキサン等のオルガノポリシロキサンの架橋体が用いられる。また、通気性材料との接着性を向上させるためや強度を得るために、オルガノポリシロキサンとポリオレフィンの共重合体を用いることができる。また、脱酸素剤を隠蔽するために、シリコーン樹脂に顔料を添加したり、その他の助剤を添加してもよい。

【0015】

シリコーン樹脂を塗布する場合には、塗布する通気性材料にシリコーン樹脂が浸透して溶融シール性を損なうことを防止するために、シリコーン樹脂は高粘度のものを用いるのが好ましい。このため、粘度 1 , 0 0 0 c P 以上、好ましくは 5 , 0 0 0 c P 以上のシリコーン樹脂が用いられる。シリコーン樹脂を通気性材料に塗布した後、加熱してシリコーン樹脂を架橋することにより、シリコーン樹脂と通気性材料との接着（剥離）強度を向上させることができる。

30

また、シリコーン樹脂膜を貼り合わせる場合には、接着剤を使用することなくシリコーン樹脂膜と通気性材料を重ね合わせシリコーン樹脂を架橋させることにより接着させることができる。接着剤を使用する場合には、通気性の接着剤の使用、接着剤のパターンコート形成等の方法により、接着による酸素透過度の低下を防ぐ配慮を要する。

【0016】

シリコーン樹脂層は孔のない膜状に形成する必要があり、膜厚は 2 0 0 μ m 以下、好ましくは 5 ~ 1 0 0 μ m の範囲に選ばれる。上記範囲を超えてシリコーン樹脂層が厚くなりすぎると、酸素透過性が低くなり、脱酸素剤の酸素吸収速度が遅くなる。一方、上記範囲を超えてシリコーン樹脂層が薄い場合には、ピンホールなく膜を形成することが難しくなり、仮にピンホールのない膜が形成できたとしても、膜強度が弱く、取扱い時の衝撃によりピンホールがいたりするので、好ましくない。

40

【0017】

以上により得られる本発明の脱酸素剤包装材料の不透液性は、シリコーン樹脂層に負うところ大であり、不透液性であるためには、形成したシリコーン樹脂層にピンホールがあってはならない。シリコーン樹脂層にピンホールがなく、本発明の脱酸素剤包装材料が実質的に不透液性であるためには、本発明の脱酸素剤包装材料のガーレー透気度は 5 0 , 0 0 0 秒以上である必要がある。

50

【0018】

また、本発明の脱酸素剤包装材料は、その酸素透過度が $50,000\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr} \cdot \text{atm}$ 以上、好ましくは $100,000\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr} \cdot \text{atm}$ 以上となるようにする。酸素透過度が上記範囲を超えて低くなると、この包装材料に隔離包装される脱酸素剤の機能が制約され、脱酸素剤の酸素吸収速度が遅くなるので、脱酸素剤包装材料として実用の役をなさなくなる。

【0019】

本発明の脱酸素剤包装材料の用いられる脱酸素剤は、酸素吸収能力を有する組成物からなる脱酸素剤であればよく、公知の脱酸素剤に適用ができる。

脱酸素剤としては、例えば、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、亜二チオン酸塩、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ピロガロール、没食子酸、ロンガリット、アスコルビン酸及び/またはその塩、イソアスコルビン酸及び/またはその塩、ソルボース、グルコース、リグニン、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、第一鉄塩、鉄粉等の金属粉等に例示される組成物を主剤とする脱酸素剤が用いられる。

脱酸素剤の形状は、本発明の脱酸素剤包装材料を使用して本発明の目的が達成できれば、必ずしも限定されない。例えば、粉状、粒状、シート状、フィルム状などの脱酸素剤に本発明の脱酸素剤包装材料が使用できる。

【0020】

本発明の脱酸素剤包装材料は、脱酸素剤の通気性包装材料または通気性隔離材料として、シリコン樹脂層側を外面にし、通気性材料面を脱酸素剤側にして使用される。

通気性包装材料としては、例えば、パウチタイプの脱酸素剤包装体を形成することができる。本発明の脱酸素剤包装材料は、包装体の両面、片面いずれにも用いることができ、両面の場合には、間に脱酸素剤を配して周縁部を通気性材料同志溶融シールすることにより、脱酸素剤包装体が形成される。また、片面の場合には、他面に本発明の脱酸素剤包装材料に熱融着可能な包装材料を組み合わせることにより容易に包装体を形成することができる。さらには、本発明の包装材料をシート状またはフィルム状脱酸素剤に積層して被覆包装することもできる。

【0021】

また、通気性隔離材料としては、例えば、脱酸素剤を適用する容器内において脱酸素剤収納部の隔壁として使用できる。また、容器の器壁に、例えば前記シート状の脱酸素剤を貼付してその表面を完全に被覆し、周辺部を器壁に熱融着することにより脱酸素剤を隔離することができる。

本発明の脱酸素剤包装材料の使用形態は、本発明の脱酸素剤包装材料の構成が利用できる形態であれば、その使用形態は必ずしも上記に限定することなく、本発明の脱酸素剤包装材料が使用できる。

【0022】

実施例により本発明を説明する。

【実施例】

実施例 1

タイベック（米国、デュポン社製）の片面全面にジメチルポリシロキサンを $60\text{g}/\text{m}^2$ の割合で塗布した後、熱風乾燥した。この材料のガーレー透気度は $100,000$ 秒、酸素透過度が $300,000\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr} \cdot \text{atm}$ であった。このようにタイベックにジメチルポリシロキサンを塗布した包装材料を用い、タイベック面を内側にして鉄粉を主剤とした脱酸素剤を包装して4方シール脱酸素剤包装体を作成した。脱酸素剤包装体の作成に際して、包装体の4方の周縁部でタイベックを溶融するまで熱圧着して密封した（熱圧着条件： 170°C 、 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、1秒）。

得られた脱酸素剤包装体を鮭フレークと共に塩化ビニリデンコート延伸ナイロン/ポリエチレンラミネート袋（KON/PE袋）に封入し、鮭フレーク液（油）の脱酸素剤包装体内のしみ込みによる包装体表面の変化および袋内酸素濃度を経日的に追跡した。

【0023】

比較例 1

タイベック（米国、デュポン社製）の片面全面にフッ素樹脂を $1 \text{ g} / \text{m}^2$ 塗布して乾燥した包装材料（ガーレー透気度 30 秒）を用い、実施例 1 同様に鉄粉主剤の脱酸素剤を包装して 4 方シール包装体を作成した。得られた脱酸素剤包装体を実施例 1 同様に K O N / P E 袋に鮭フレークと共に同封し、その変化を追跡した。

実施例 1 および比較例 1 の 7 日後の結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

	外観	袋内の酸素濃度
実施例 1	変化なし	0. 1 %以下
比較例 1	全面にしみ	0. 3 %

10

【 0 0 2 5 】

実施例 2

鉄粉を主剤としたシート状脱酸素剤（円形、60 mm）を延伸ポリプロピレン／エチレン－ビニルアルコール共重合体／ポリエチレン（OPP／EVOH／PE）積層容器の底面に置き、その上にタイベックにジメチルポリシロキサンを塗布してシリコン樹脂層を形成した実施例 1 の包装材料（円形、70 mm）をシート状脱酸素剤が完全に覆われるように重ね、該包装材料の周縁部をタイベックが熔融するまで熱圧着してシールした（熱圧着条件：170、 $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、1 秒）。

20

上記に作成した容器に調理直後のさつま揚げ（温度 80）を入れ、蓋をして密封した。さつま揚げを入れて保存したこの容器のシート状脱酸素剤を被覆した包装材料の表面の変化および容器内酸素濃度を経日的に追跡した。

【 0 0 2 6 】

比較例 2

実施例 2 におけるシリコン樹脂層を形成した実施例 1 の包装材料に代え、比較例 1 で用いたタイベックにフッ素樹脂を塗布した包装材料を用い、シート状脱酸素剤を被覆装着した OPP／EVOH／PE 容器を作成した。得られた容器に、実施例 2 同様にさつま揚げを入れて密封し、シート状脱酸素剤を被覆した包装材料の表面の変化および容器内酸素濃度を経日的に追跡した。

30

実施例 2 および比較例 2 の 7 日後の結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 7 】

【表 2】

	外観	袋内の酸素濃度
実施例 2	変化なし	0. 1 %以下
比較例 2	全面にしみ	2. 6 %

40

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明の脱酸素剤包装材料は、表面に耐水、耐油性で不透液性かつ酸素透過性のシリコン樹脂層を有し、内側にヒートシール性の通気性材料を有する構成にすることにより、従来技術の課題を解決したものである。本発明の包装材料は、熔融シールすることができ、特に材料断面からのしみ出しを防ぐことを可能とした耐水、耐油性の通気性包装材料であって、不透液性且つ酸素透過性の優れた脱酸素剤用包装材料である。

さらに、本発明の包装材料は、脱酸素剤の通気性包装材料および通気性隔離材料として、脱酸素剤の形状、また用途、目的に応じて、種々の形態で使用する事ができる。例えば

50

、パウチタイプの脱酸素剤包装体、積層被覆したシート状脱酸素剤が容易に形成できる。また、脱酸素剤の隔離材として、容器の器壁に貼付したシート状脱酸素剤を被覆隔離したり、脱酸素剤収納部の隔壁に用いたりすることができ、多様な包装形態を採ることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の脱酸素剤包装材料によれば、適宜、適当な包装形態を選ぶことによって従来脱酸素剤が適用できなかった分野、即ち、非常に油の多い食品に適用する場合、またアルコールを含む食品、液体の食品、粘性固体の食品等、水分、アルコール分または油分を多く含む食品等に高温で適用する場合に、脱酸素剤が容易に使用できるようになった。特に、脱酸素剤包装体内部への液のしみ込みや脱酸素剤内容物のしみ出しの問題が解消され、脱酸素剤が安全に使用できる。

10

このように、本発明の脱酸素剤包装材料は、その優れた作用・効果により、脱酸素剤の用途をより多様化するものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 006287 (JP, A)
特開平06 - 008971 (JP, A)
特開平03 - 148472 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B65D 81/26
B32B 27/00 101
B32B 27/10
B32B 27/12