(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3808584号

(P3808584)

(45)発行日　平成18年8月16日(2006.8.16)　(24)登録日　平成18年5月26日(2006.5.26)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| B65D | 81/26 | (2006.01) | B65D | 81/26 | S |
| A23L | 3/00 | (2006.01) | A23L | 3/00 | 101A |
| A23L | 3/3436 | (2006.01) | A23L | 3/3436 | |
| A23B | 4/00 | (2006.01) | A23B | 4/00 | A |
| A23B | 7/144 | (2006.01) | A23B | 4/00 | E |

請求項の数 3　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-101636
(22)出願日　平成9年4月18日(1997.4.18)
(65)公開番号　特開平10-45177
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成12年11月2日(2000.11.2)
審判番号　不服2002-11570(P2002-11570/J1)
審判請求日　平成14年6月24日(2002.6.24)
(31)優先権主張番号　特願平8-133537
(32)優先日　平成8年5月28日(1996.5.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　加柴　隆史
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

合議体
審判長　松縄　正登
審判官　中西　一友
審判官　一ノ瀬　覚

最終頁に続く

(54)【発明の名称】物品の保存方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酸素透過性保護層からなる内層、ポリプロピレンに鉄粉にハロゲン化金属をコーティングしてなる鉄系脱酸素剤を混練し分散してなる酸素吸収樹脂層からなる中間層、及び酸素バリア性層からなる外層を有する多層フィルムまたはシートを少なくとも容器の一部に備え、酸素を吸収するようにしてなる包装容器内に、生肉、ソーセージ又はハムを収納し、次いで容器内を炭酸ガス置換して容器内酸素濃度１％以下、炭酸ガス濃度３０％以上にして容器を密封することにより炭酸ガスの存在下に酸素を吸収して実質的に無酸素状態に物品を保持し、１０℃以下の温度で保存することを特徴とする、生肉、ソーセージ又はハムの保存方法。

【請求項２】

生ハムを収納することを特徴とする、請求項１記載の保存方法。

【請求項３】

該ハロゲン化金属が、塩化カルシウムであることを特徴とする、請求項１記載の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は酸素吸収樹脂層を備えた包装容器に物品を密封保存する物品の保存方法に関する。本発明は、詳しくは、熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を混練し分散してなる酸素吸収樹脂

層を少なくとも容器の一部に備え、酸素を吸収するようにしてなる包装容器内に物品を収納して容器を密封することにより、炭酸ガスの存在下に酸素を吸収して実質的に無酸素状態に物品を保持することを特徴とする物品の保存方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、物品の包装技術の一つとして脱酸素剤を用いる包装技術、すなわち脱酸素剤包装技術が確立され、食品、医薬品の他様々な物品の保存に適用されるようになって、色々な分野で利用されている。この脱酸素剤包装技術は、保存すべき物品を被包した包装容器内を脱酸素剤を用いて嫌気状態に保つことにより、酸素の存在に起因する物品の品質劣化を防止する技術をいう。この技術によれば、例えば、食品にあっては、食品の酸化劣化、油脂分の酸化防止、変褪色防止、風味保持、虫害防止、細菌やカビの繁殖防止等を図ることができ、また、医薬品にあっては、酸化や変色の防止を図ることができる。このように脱酸素剤包装によれば、品質を良好に保持しながら物品を長期に保存することが可能となる。

【０００３】

脱酸素剤包装に用いられる脱酸素剤は、酸素吸収能を有する還元性物質を主剤とする脱酸素剤組成物からなり、通常、脱酸素剤組成物の粉粒体を通気性小袋に充填した脱酸素剤包装体として用いられる。脱酸素剤としては、従来から種々の脱酸素剤組成物が提案されているが、今日では鉄粉を主剤とする鉄粉系脱酸素剤が、安全性、酸素吸収効率、コスト等の点から最も汎用的に使用されている。しかしながら、このように優れた鉄粉系脱酸素剤にしても、次に説明するように、炭酸ガスの存在する雰囲気下における酸素吸収性能は必ずしも満足すべきものではない。

【０００４】

包装技術の一つに炭酸ガス置換包装がある。例えば、食肉類の赤味保持、カステラ、蒸しケーキ等の風味保持、医薬品の保存等に炭酸ガス置換は有効であり、食品、医薬品等の品質保持を目的として広く行われている。炭酸ガス置換包装は単に炭酸ガスによる品質保持効果を狙うだけでなく、ガス置換による包装容器内の酸素除去を目的とする。このため、炭酸ガス置換包装に脱酸素剤を併用することは、極めて効果的な方法となると考えられる。しかしながら、この場合、鉄粉系脱酸素剤は、炭酸ガスの影響により酸素吸収性能が著しく阻害され、酸素吸収速度が低下して残余の酸素除去に長時間を要したり、また酸素吸収が途中で停止したりすることがある。

【０００５】

またチーズ・ヨーグルト等の発酵食品、豆類・穀物類等の農産物等は、包装容器内に保存中に炭酸ガスが発生することがあり、また、レトルト処理等の加熱処理により炭酸ガスを発生する食品も多い。このように炭酸ガスを発生するものに鉄粉系脱酸素剤を用いて脱酸素剤包装する場合にも、鉄粉系脱酸素剤はやはり発生する炭酸ガスの影響を受ける。炭酸ガス発生が著しい場合には、当然前述のように、鉄粉系脱酸素剤は酸素吸収性能が著しく阻害され、脱酸素剤包装の目的を達成することはできない。また包装直後には炭酸ガスの発生が僅かで無酸素状態が達成できた場合でも、その後炭酸ガス濃度が上がると、外部から侵入する酸素を十分吸収することができず実質的に無酸素状態を保つことができず、長期的にはやはり脱酸素剤包装の目的が達成できないようなことが起こる。

【０００６】

このように鉄粉系脱酸素剤は、炭酸ガスの影響を受けて酸素吸収性能が阻害されるために、炭酸ガスを含む雰囲気下では十分機能しないという問題がある。このため、炭酸ガスを含む系の脱酸素剤包装技術の開発が望まれていた。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、炭酸ガスを含む雰囲気下では鉄粉系脱酸素剤が十分機能しないという前記従来技術の問題を解決して、炭酸ガスを含む雰囲気下で酸素を吸収して実質的に無酸素状態とすることができ、炭酸ガス置換しての脱酸素剤包装や炭酸ガスを発生する物品の脱酸素剤包装を可能とする物品の保存方法を提供することにある。

【０００８】
【発明が解決しようとする手段】
本発明者らは、上記従来の脱酸素剤包装技術の問題点を解決するべく鋭意研究を行った結果、熱可塑性樹脂に鉄粉系脱酸素剤を混練し分散させた酸素吸収樹脂組成物が炭酸ガスを含む雰囲気下で十分に酸素吸収性能を発揮することを見出し本発明を完成するに至った。
【０００９】
すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を混練し分散してなる酸素吸収樹脂層を少なくとも容器の一部に備え、酸素を吸収するようにしてなる包装容器内に物品を収納して容器を密封することにより、炭酸ガスの存在下に酸素を吸収して実質的に無酸素状態に物品を保持することを特徴とする物品の保存方法を提供するものである。
【００１０】
【発明の実施の形態】
本発明の包装容器は、少なくともその一部に酸素吸収樹脂層を備え容器内の酸素を吸収するようにしてなる容器であり、そして酸素吸収樹脂層は熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を混練し分散してなる樹脂組成物の層である。酸素吸収樹脂層は、被収納物品と直接接触することのないように、通常は表面（容器内面）に保護層を配した積層体として用いられる。ここでは、熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を混練し分散してなる酸素吸収樹脂層を単に酸素吸収樹脂層ということがある。
【００１１】
本発明においては、包装容器は、その一部または全部が酸素吸収樹脂層を含む積層体からなる容器であってもよく、また容器内に酸素吸収樹脂層を含む積層体を備えた容器であってもよい。さらに、包装容器は酸素吸収樹脂層を含む多層フィルムからなる包装袋であってもよい。
【００１２】
本発明に係る酸素吸収樹脂層は、炭酸ガスを含む雰囲気下でも酸素を吸収することができる。したがって、本発明の方法によれば、包装容器内に物品を収納し容器内を炭酸ガスで置換したのち容器を密封することにより、容器内の酸素を吸収して実質的に酸素を含むことなくかつ炭酸ガスを含む雰囲気下に物品を保持することができる。
本発明のより好ましい態様として、物品を収納後、炭酸ガスで置換した容器を密封した後、低温で保存する方法を挙げることができる。ここで保存温度は１５℃以下が好ましく、より好ましくは１０℃以下であり、特に５℃以下が好適である。
【００１３】
本発明によれば、物品、特に食品の保存において、炭酸ガスの制菌効果及び色保持効果が期待でき、窒素置換や真空包装との組み合わせにより、一層優れた保存性を発揮することができる。
また本発明の方法は、好ましくは、炭酸ガスを発生する物品に適用される。また物品は炭酸ガスの発生が加熱によって起こる物品であってもよく、この場合には、本発明の方法によれば、物品を包装容器内に収納して密封したのち加熱するか、または加熱した物品を包装容器内に収納して密封する。
【００１４】
本発明の方法によって畜肉食品類や発酵食品のように品質劣化の早い食品を保存する場合は、炭酸ガス置換や窒素ガス置換等のガス置換を併用すれば、初期酸素濃度を低減させることができる。その場合、容器内部を早く無酸素状態にするためには、初期酸素濃度が低いほど好ましい。この初期酸素濃度は、状況により異なるが、通常は５％以下が好ましく、１％以下が特に好ましい。
本発明においては、ガス置換中でも炭酸ガス置換を併用することが好ましい。本発明に係る容器を用い、炭酸ガス置換を併用することによって、畜肉食品類の色保持や制菌、カステラ等の菓子類の風味保持、医薬品の品質劣化防止等に効果をあげることができる。
【００１５】
本発明の係る容器は、容器内の炭酸ガスの存在の有無に関わらず、性能を発揮することが

できるため、炭酸ガス置換による容器内の炭酸ガス濃度は特に制限はないが、１％以上が好ましく、５％以上がより好ましい。また、容器内の初期酸素濃度を低減させるために、高濃度の炭酸ガス置換により、容器内の炭酸ガス濃度を３０％以上とすることもできる。本発明の方法は、炭酸ガスを発生する物品や炭酸ガス雰囲気下の保存が適する物品の脱酸素剤包装に適し、食品、例えば畜肉加工品，野菜類，果物類，魚介類，発酵食品（チーズ，ヨーグルトなど），菓子類（カステラ，蒸しケーキなど）や豆類・穀物類、化粧品、石鹸、医薬品などの物品の保存に適用される。

【００１６】

本発明の包装容器に配される酸素吸収樹脂層は、熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を混練し分散してなる樹脂組成物からなる。熱可塑性樹脂としては、鉄粉系脱酸素剤と混練して酸素を吸収することができる樹脂であればよく、例えば、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，プロピレン－エチレン共重合体，エチレン－酢酸ビニル共重合体、これらのブレンド物などのオレフィン系樹脂、ポリスチレン，スチレン－ブタジエン共重合体，スチレン－イソプレン共重合体などのスチレン系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独でもまたはブレンド物としても使用できる。

【００１７】

熱可塑性樹脂に配合される鉄粉系脱酸素剤は、鉄粉およびハロゲン化金属からなる公知の脱酸素剤が使用できる。鉄粉としては、還元鉄粉、噴霧鉄粉などの各種製法で得られる鉄粉が使用でき、鉄粉の粒径は１０～５０μｍが好ましく、その最大粒子径は酸素吸収樹脂層の加工を考慮して制限を受ける。ハロゲン化金属としては、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カリウム、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムまたは塩化バリウム等で例示されるアルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物の１種もしくは２種以上が好ましく用いられる。

【００１８】

ハロゲン化金属の鉄粉に対する配合量は、鉄粉１００重量部に対して好ましくは０．０５～５０重量部であり、より好ましくは０．１～２０重量部である。ハロゲン化金属の配合量が０．０５部未満の場合には酸素吸収性能が発揮されず、また５０重量部を越えると、酸素吸収反応に過剰すぎるため、過剰に水分を吸収して酸素吸収が停止することがあり、いずれにしても上記範囲を越えることは好ましくない。

【００１９】

鉄粉とハロゲン化金属とからなる酸素吸収剤は、鉄粉とハロゲン化金属の粉末を単に混合したもの、あるいは鉄粉の表面に各種の手段でハロゲン化金属を被覆したものであってもよい。また鉄粉とハロゲン化金属粉末を酸素吸収樹脂と直接混合する方法も可能である。

【００２０】

酸素吸収剤の熱可塑性樹脂に対する配合比は、好ましくは熱可塑性樹脂の８０重量％以下、より好ましくは２０～５０重量％である。酸素吸収剤の配合比が少なすぎると酸素吸収性能が得られず、また多すぎると、得られたシートやフィルムの成形性、強度が低下して好適なシートやフィルムが得ることができない。このため、酸素吸収剤の配合比は、酸素吸収性能や酸素吸収樹脂層の加工方法に応じて上記範囲内に適宜選ばれる。酸素吸収樹脂層には酸素吸収剤以外にも保存性や加工性の向上のためのアルカリ土類金属酸化物、臭気成分対策のためのガス吸着剤、着色剤、フィラーなどを配合、分散させることができる。

【００２１】

本発明の酸素吸収樹脂層は、熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤を混練し分散して樹脂層を形成し、被包装物品と直接接触することのないように、少なくとも一面に酸素透過性の保護層を配した積層体とされ、この積層体は、多層のシートまたはフィルムとして、容器や袋などの包装容器に加工して用いられる。酸素吸収樹脂層の厚みは、特に制限はないが０．１～３ｍｍの範囲が好ましい。

【００２２】

酸素吸収樹脂層は、Ｔダイ法、リングダイ法等の方法により、単層のフィルムまたはシートとなし、必要に応じて、一面に熱可塑性樹脂の保護層（容器の内層を構成）、他面にバ

リア性樹脂，金属箔などのバリア層（容器の外層を構成）を積層し、多層シートまたは多層フィルムとすることができる。つまり、この多層シートまたは多層フィルムは、保護層（酸素透過性）、酸素吸収樹脂層、及びバリア層（酸素バリア性）をこの順に積層してなるもの、あるいはこれらの層にさらに適宜所望により中間層を配したものが好ましい。
積層方法としては、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、押出ラミネーションなどの公知の方法をとることができる。また共押出法により前記各層の樹脂を同時に押し出し、多層シートまたは多層フィルムを形成することもできる。
なお、上記酸素吸収樹脂層は、上述のようにして形成されるが、無延伸フィルムまたはシートとすべきであり、延伸処理したものは表面にボイド等が発生しやすく、本発明の所期の目的を達成することが困難となる。また、多層シートまたは多層フィルム全体も無延伸のものを用いることが好ましい。

【００２３】
酸素吸収樹脂層に配する保護層としては、酸素吸収樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂が用いられが、この層にシール性、ピール性を付与するために、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、アイオノマー等の樹脂を添加したり、多層化したりすることもできる。

【００２４】
またバリア層としては、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ナイロン、ポリ塩化ビニリデン等のガスバリア性樹脂、アルミ箔等の金属箔、金属または金属酸化物蒸着膜等が用いられる。

【００２５】
本発明の方法が適用される物品としては、酸素吸収樹脂層に分散した鉄系脱酸素剤が水分を得て酸素吸収性能を発揮するために、水分を含有し、酸素吸収樹脂層に水分を供給することができる物品が好ましい。

【００２６】
本発明の保存方法に適する物品としては、上述したとおりであるが、更に具体的には、包装容器内を炭酸ガス置換することにより、より効果的な保存効果が得られる物品として、例えば、穀物類、生肉、ソーセージ、ハム、ケーキ等の食品、輸液バッグ等の医薬品が挙げられる。また、そのもの自体から炭酸ガスを発生する物品としては、例えば、農産物である豆や穀物等の穀物類やチーズ、ヨーグルト、納豆、キムチ等の発酵食品が挙げられる。さらに、加熱処理した際に油分の分解や膨張剤の影響で食品自身から炭酸ガスを発生する食品として、例えば、ハンバーグ、油揚げ、焼き鳥、饅頭、コロッケ、アメリカンドッグ、餃子、シュウマイ、カステラ、蒸しケーキ等の食品が挙げられる。

【００２７】
本発明の方法が適用される物品は、必ずしも上記の食品、穀物類、医薬品等に限定されるものでなく、本発明の方法を適用して所期の目的の達成することのできる物品であればよい。

【００２８】
【実施例】
以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
実施例１
脱酸素性容器の製造：
スクリュー（５０ｍｍ径）２本を内蔵する２軸押出機／ストランドダイ／ブロワー冷却機／カッターで構成されるペレタイザーを用いて、ポリプロピレン（ＰＰ；メルトインデックス（ＭＩ）０．５ｇ／１０分、２３０℃）と、鉄粉（平均粒径３０μｍ）に塩化カルシウム１重量％をコーティングしてなる脱酸素剤とを６０：４０（重量比）の割合で混練しペレット化した。

【００２９】
次にポリプロピレン（ＭＩ０．５ｇ／１０分、２３０℃）、上記ペレット化した鉄系脱酸素剤を含む樹脂組成物、エチレンビニルアルコール共重合体（エチレン含有量３５％、ケ

ン化度９９．６％）および無水マレイン酸変成ポリプロピレン（ＭＩ０．５ｇ／１０分、２３０℃）を４種６層共押出機より押し出し、ポリプロピレン（ＰＰ層）を内外層とし、鉄系酸素吸収剤を含む酸素吸収樹脂層を第一の中間層、エチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ層）を第二の中間層とし、無水マレイン酸変成ポリプロピレンを第二の中間層の接着層とする４種６層の多層シートを製造した。多層シートの層構成（合計厚み８００μｍ）；ＰＰ層（１００）／第一中間層（２００）／接着層（３０）／第二中間層（４０）／接着層（３０）／ＰＰ層（４００）

【００３０】

上記多層シートを、真空成型機を用いて温度約１９０℃で、第二中間層に対して第一中間層が内側に位置する長方形トレイ状容器（長軸１３０ｍｍ×短軸１００ｍｍ、深さ２５ｍｍ）に成形加工した。

【００３１】

食品（生ハム）の保存試験：

上記のトレイ状容器に生ハム（水分活性０．９８）１５０ｇを入れ、ガス不透過性のアルミニウム箔積層材からなる蓋をトレイ開口部にヒートシールして密封した。なおトレイ状容器の密封に際し、容器内を炭酸ガス：窒素ガス＝７：３の混合ガスで置換して酸素濃度を約１％、炭酸ガス濃度が約６５％となるようにした。生ハムを収納し炭酸ガス置換して密封したトレイ状容器を温度１０℃で保存して、容器内の酸素濃度を経日的に測定した。この密封トレイ状容器を７日目に開封して、容器内の生ハムの色調および香りを調べた。結果を表１に示す。

【００３２】

比較例１

実施例１で製造したトレイ状容器に、実施例１と同様に、生ハム（水分活性０．９８）１５０ｇを入れアルミニウム箔積層材の蓋をヒートシールして密封した。なおこの場合には、容器の密封に際し容器内を窒素ガスでガス置換して酸素濃度が約１％となるようにした。

【００３３】

比較例２

ガス不透過性のアルミニウム箔積層フィルムの袋（サイズ；１３０ｍｍ×１００ｍｍ）に、生ハム（水分活性０．９８）１５０ｇと共に、鉄粉（平均粒径３０μｍ）に塩化カルシウム１重量％をコーティングしてなる脱酸素剤１ｇを耐水・耐油性和紙（坪量５０ｇ／$m^2$）の小袋（サイズ；４０ｍｍ×４０ｍｍ）に充填した脱酸素剤包装体を収納し、袋内部のガスを炭酸ガス：窒素ガス＝７：３の混合ガスで置換して酸素濃度を約１％、炭酸ガス濃度が約６５％となるようにした後、袋をヒートシールして密封した。（以下、脱酸素剤包装体を単に脱酸素剤という。）

【００３４】

比較例３

比較例２と同様に、アルミニウム箔積層フィルムの袋に生ハム（水分活性０．９８）１５０ｇと脱酸素剤とを入れ、この場合には袋内部を窒素ガスで置換して酸素濃度が約１％となるようにした後、袋をヒートシールして密封した。

【００３５】

それぞれ、生ハムを収納した比較例１、比較例２および比較例３の密封容器または袋は、実施例１の場合と同様に、温度１０℃で保存して容器内の酸素濃度を経日的に測定すると共に、７日目に容器を開封して保存した生ハムの色調および香りを調べた。結果を表１に併記する。なお、密封容器内のガス置換に窒素ガスを用いた比較例１および比較例３では、保存期間中の容器内のガスにはどの場合も、炭酸ガスは検出されなかった。

【００３６】

【表１】

表　１（生ハムの保存試験結果）

| | 実施例１ | 比較例１ | 比較例２ | 比較例３ |
|---|---|---|---|---|
| 包装方法 | 脱酸素性容器<br>炭酸ガス置換 | 脱酸素性容器<br>窒素ガス置換 | ガスバリヤ袋<br>＋脱酸素剤<br>炭酸ガス置換 | ガスバリヤ袋<br>＋脱酸素剤<br>窒素ガス置換 |
| 酸素濃度（%） | | | | |
| 1日 | 0．31 | 0．35 | 1．06 | 0．18 |
| 3日 | 0．06 | 0．07 | 0．81 | 0．05 |
| 7日 | 0．02 | 0．02 | 0．13 | 0．02 |
| 品質評価： | | | | |
| 風味　注1） | 3 | 3 | 1 | 3 |
| 色調　注2） | 3 | 1 | 1 | 1 |

注１）風味：　３；良好　２；ややすえ臭あり　１；すえ臭大
注２）色調：　３；赤味　２；やや褐変　　１；褐変

【００３７】
実施例１の場合、炭酸ガス置換による大量の炭酸ガスの存在にもかかわらず、本発明の脱酸素性容器は十分に酸素を吸収して容器内は実質的に無酸素状態が保たれ、かつ炭酸ガス雰囲気下に保持されたことによって、生ハムは風味が損なわれることなく、色調も鮮やかで変化することもなく、品質は良好に保持されていた。これに対して比較例２の場合、ガスバリヤ袋に生ハムと鉄粉系脱酸素剤を封入して炭酸ガス置換を行ったために、従来型の脱酸素剤は炭酸ガスの影響を受けて十分に酸素吸収できず、生ハムは品質劣化を来していた。また、脱酸素性容器を用いた比較例１およびガスバリヤ袋に脱酸素剤を用いた比較例３の場合、両者は窒素ガス置換のために炭酸ガスの影響を受けることなく脱酸素能は十分に発揮されたが、炭酸ガス雰囲気下の保存でなかったために、色調変化が起こった。

【００３８】
実施例２
実施例１で製造したトレイ状容器にチーズ２００ｇを入れアルミニウム箔積層材の蓋をヒートシールして容器を密封した。なお、トレイ状容器の密封に際して、容器内は窒素ガスでガス置換して容器内の酸素濃度が約１％となるようにした。

【００３９】
比較例４
比較例２と同じアルミニウム箔積層フィルムの袋にチーズ２００ｇと脱酸素剤１個を入れ、袋内部を窒素ガスで置換して酸素濃度約１％としたのち袋をヒートシールして密封した。

【００４０】
それぞれ、実施例２および比較例４のチーズを収納した密封容器を温度１０℃で保存して容器内の酸素濃度を経日的に測定すると共に、７日目に容器を開封して保存したチーズの

風味を調べた。結果を表２に示す。

【００４１】

【表２】

表２（チーズの保存試験結果）

| | 実施例２ | | 比較例４ | |
|---|---|---|---|---|
| 包装方法 | 脱酸素性袋<br>窒素ガス置換 | | ガスバリヤ袋<br>＋脱酸素剤<br>窒素ガス置換 | |
| ガス濃度（%） | $O_2$ | $CO_2$ | $O_2$ | $CO_2$ |
| １日 | 0.31 | 2.4 | 1.35 | 2.2 |
| ３日 | 0.06 | 2.8 | 0.96 | 2.4 |
| ７日 | 0.02 | 3.3 | 0.75 | 2.6 |
| 品質評価：<br>風味 | 良好 | | 異臭大 | |

【００４２】

表２の結果に明らかなように、保存中にチーズから炭酸ガスの発生が認められたが、実施例２の場合、炭酸ガスの発生があっても、容器内の酸素は良好に吸収されて保存系内は実質的に無酸素状態に保たれ、チーズの風味は変化することなく品質が良好に保持されていた。これに対して比較例４の場合には、炭酸ガスの影響を受けて容器内の酸素が十分に吸収されず、チーズは異臭大にして品質劣化が起こっていた。

【００４３】

実施例３

脱酸素性フィルム袋の製造：

実施例１と同じくペレタイザーを用いて、ポリプロピレン（Ｍ９．０ｇ／１０分、２３０℃）と、鉄粉（平均粒径３０μｍ）に塩化カルシウム１重量%をコーティングしてなる酸素吸収剤とを６０：４０（重量比）の割合で混練しペレット化した。

【００４４】

まず上記ペレット化した鉄系酸素吸収剤を含む樹脂組成物を押出機を用いてフィルム化したフィルム（厚さ６０μｍ）の両面にポリプロピレンフィルム（厚さ３０μｍ）をラミネートした。このフィルムに、アルミ箔（厚さ１０μｍ）、さらにポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）；厚さ１０μｍ）をドライラミネートし、酸素吸収性フィルムを製造した。酸素吸収性フィルムの層構成（合計厚み１４０μｍ）；ＰＰ（３０）／酸素吸収樹脂層（６０）／ＰＰ（３０）／アルミ箔（１０）／ＰＥＴ（１０）

【００４５】

上記の酸素吸収性フィルムの酸素吸収樹脂層側を内側として、このフィルムにポリ塩化ビニリデンコートナイロン（ＫＯＮ；厚さ１５μｍ）／ポリエチレン（ＰＥ；厚さ７０μｍ

）フィルムのＰＥ側を重ね合わせて三方をヒートシールした脱酸素性袋（サイズ；１５０ｍｍ×２００ｍｍ）を作成した。

【００４６】

アミノ酸輸液の保存試験：

上記に製造した脱酸素性袋に、アミノ酸輸液をプラスチックバッグに封入したアミノ酸輸液バッグを収納し、炭酸ガスを用い袋内部の酸素濃度が約０．５％、炭酸ガス濃度が約９７％になるようにガス置換したのち、袋をヒートシールして密封した。アミノ酸輸液バッグを封入した脱酸素性袋をエアースチーム式高温高圧殺菌装置にて１２０℃で３０分間加熱処理を行ったのち２５℃で保存した。保存期間中アミノ酸輸液バッグを封入した脱酸素性袋内の酸素濃度を経日的に測定すると共に、７日目に袋を開封してアミノ酸輸液の色調変化の有無を調べた。結果を表３に記す。

【００４７】

比較例５

片面をポリ塩化ビニリデンコートナイロン（ＫＯＮ；厚さ１５μｍ）／ポリエチレン（ＰＥ；厚さ７０μｍ）フィルム、他面をアルミニウム箔積層フィルムとして三方をヒートシールしたガスバリヤ性袋（サイズ；１５０ｍｍ×２００ｍｍ）に、前記実施例３と同じアミノ酸輸液バッグと脱酸素剤包装体１個とを入れ、炭酸ガスを用い袋内部の酸素濃度が約０．５％、炭酸ガス濃度が約９７％になるようにガス置換したのち、袋をヒートシールして密封した。なお、この場合の脱酸素剤包装体は、和紙／有孔ポリエチレンフィルムの袋の外側にさらにＰＥＴフィルム／アルミ箔／ＰＥフィルムの積層材を接着して被覆しその片面のみに穿孔した袋（サイズ；５０ｍｍ×５０ｍｍ、包材の透湿度５００ｇ／$m^2$・24HR・atm）に、比較例２で調製した鉄粉系脱酸素剤２ｇを充填したものであった。

アミノ酸輸液バッグと脱酸素剤包装体とを封入したガスバリヤ性袋を、エアースチーム式高温高圧殺菌装置にて１２０℃で３０分間加熱処理を行った後２５℃で保存して、実施例３と同様に保存効果を調べた。結果を表３に併記する。

【００４８】

【表３】

表３（アミノ酸輸液バッグの保存試験結果）

| | 実施例３ | 比較例５ |
|---|---|---|
| 包装方法 | 脱酸素性袋<br>炭酸ガス置換 | ガスバリヤ袋<br>＋脱酸素剤<br>炭酸ガス置換 |
| 酸素濃度（%）<br>１日<br>３日<br>７日 | <br>０．４１<br>０．０６<br>０．０２ | <br>１．８５<br>０．３６<br>０．９５ |
| アミノ酸輸液<br>色調 | <br>良好 | <br>褐変大 |

【００４９】
表３の結果より明らかなように、本発明の多層フィルムからなる脱酸素性袋を用いた実施例３の場合、大量の炭酸ガスの存在にもかかわらず、保存系内の脱酸素は十分で、アミノ酸輸液の色調には変化なく、アミノ酸輸液バッグが良好に保持されていた。これに対して比較例５の場合には、炭酸ガスの影響を受けて容器内の酸素が十分に吸収されず、アミノ酸輸液は褐色に変化していた。

【００５０】
実施例４
実施例３に製造した脱酸素性袋に油揚げ、豆等を含む五目ひじき１５０ｇを入れ、袋をヒートシールして密封した。五目ひじきを密封した脱酸素性袋をエアースチーム式高温高圧殺菌装置にて１２０℃で３０分間加熱処理を行ったのち２５℃で保存した。保存期間中五目ひじきを封入した脱酸素性袋内の酸素濃度を経日的に測定すると共に、７日目に袋を開封して五目ひじきの風味変化の有無を調べた。結果を表４に記す。

【００５１】
比較例６
油揚げ、豆等を含む五目ひじきと実施例３で調製した脱酸素剤（包装体）とをアルミニウム箔積層フィルムからなるガスバリヤ性袋（サイズ；１５０ｍｍ×２００ｍｍ）に入れ、袋をヒートシールして密封した。五目ひじきと脱酸素剤と封入したガスバリヤ性袋をエアースチーム式高温高圧殺菌装置にて１２０℃で３０分間加熱処理を行ったのち２５℃で保存し、実施例４と同様にして保存効果を調べた。結果を表４に記す。

【００５２】
【表４】

表４（五目ひじきの保存試験結果）

| | 実施例４ | | 比較例６ | |
|---|---|---|---|---|
| 包装方法 | 脱酸素性袋 | | ガスバリヤ袋＋脱酸素剤 | |
| ガス濃度（%） | $O_2$ | $CO_2$ | $O_2$ | $CO_2$ |
| １日 | 0.38 | 4.2 | 0.64 | 4.8 |
| ３日 | 0.03 | 3.8 | 0.41 | 4.4 |
| ７日 | 0.01 | 3.8 | 0.28 | 3.6 |
| 五目ひじき風味 | 良好 | | 異臭大 | |

【００５３】
表４の結果に明らかなように、油揚げ、豆等を含む五目ひじきの保存中に炭酸ガスの発生が認められたが、実施例４の場合、炭酸ガスの発生があっても袋内の酸素は良好に吸収され、保存系内は実質的に無酸素状態に保たれ、五目ひじきの風味は変化することなく良好に保持されていた。これに対して比較例６の場合には、炭酸ガスの影響を受けて容器内の酸素は十分に吸収されず、五目ひじきには異臭があり、品質劣化が起こっていた。

【００５４】
【発明の効果】
以上の実施例から明らかなように、従来型の鉄粉系脱酸素剤が炭酸ガスの影響を受けて脱酸素性能が低下するのに対して、脱酸素剤を熱可塑性樹脂に混練、分散させた酸素吸収樹脂層を配したシートやフィルムからなり、脱酸素性能を備えた本発明の容器や袋は、炭酸ガスが存在しても容易に酸素を吸収することができる。このように、本発明の包装容器は、炭酸ガスを含む雰囲気内においても脱酸素能を発揮することができる特徴をもつ。

【００５５】
本発明によれば、例えば、穀物類、医薬品等の物品で、酸素により品質劣化を起こし易い物品で炭酸ガス置換を行なって保存する物品、また保存中にそのもの自体より炭酸ガスを発生する物品、また加熱等の処理によって炭酸ガスが発生するような物品等を保存する場合、保存雰囲気中の酸素を容易に吸収して好適に保存することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A２３Ｂ 7/144

(56)参考文献 特公昭６２－１８２４（ＪＰ，Ｂ２）
特開平６２－１４６１７７（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１２６０４４（ＪＰ，Ａ）
実開昭４９－１２９９７３（ＪＰ，Ｕ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B65D65/40