

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

収納対象物を収容するための空間としての収納空間を有する収納体であって、前記収納空間の境界を形成する当該収納体の内面の表面抵抗が、 1.3×10^{10} / 以下に設定されていることを特徴とする収納体。

【請求項 2】

収納対象物を収納するための空間としての収納空間を有する収納体であって、少なくとも前記収納空間の境界を形成する当該収納体の内面は、所定の高分子物質とカリウム・アイオノマーとを配合した材料であって、カリウム・アイオノマーの配合比が 10 9 % 以上である材料からなることを特徴とする収納体。

【請求項 3】

前記収納対象物として、冷凍済の冷凍品又は未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体。

【請求項 4】

前記収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体を、導電性の載置板に載置する第一工程と、

交流電圧と直流電圧とを同時に前記載置板に印加した状態で、前記載置板に載置された収納体に収納された冷凍対象物を冷却する第二工程と、

前記第二工程終了後に、交流電圧あるいは直流電圧のみを前記載置板に印加した状態で、前記載置板に載置された収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する第三工程と、

を備えて、前記第一から第三工程までの各工程により、前記冷凍対象物を冷凍してなる冷凍品を収納した収納体を生産することを特徴とする収納体の生産方法。

【請求項 5】

前記収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体に、交番電界および / または磁場を作用させる第一工程と、

前記交番電界および / または磁場を作用させられる収納体に冷風をあてて、当該収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する第二工程と、

を備え、

前記第二工程は、前記冷風を並行流に整流された冷風とする風向と風量が調節可能であると共に、該整流された冷風をさらに吸引再整流し、均一な流速と流量で追送風することで、冷風整流を供給する工程であり、

前記第一工程は、交番電界を印加するときには、周波数 50 kHz ~ 5 MHz の電界エネルギーを連続的に走査可能または周波数を段階的に変化させた電界エネルギーを走査可能であり、一方、磁場を印加するときには、前記収納体を介して前記冷凍対象物を保持する保持具を囲むように、または挟み込むように、またはまたがるように配設してなる電磁コイルによって、静磁場および / または変動磁場を印加する工程であり、

前記第一及び第二工程により、前記冷凍対象物を冷凍してなる冷凍品を収納した収納体を生産することを特徴とする収納体の生産方法。

【請求項 6】

前記収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体に一方向の磁場を作用させつつ、前記収納体の周囲温度を -100 ~ -30 に冷却して急速冷凍する第一工程と、

前記収納体に 1 ~ 5 m / sec の冷風をあてることで、当該収納体に収納された冷凍対象物を冷却するとともに、該冷風に可聴周波数帯域の音波を重畠する第二工程と、

を備え、

前記一方向の磁場は、その強さが、1 ~ 20000 Gs の範囲における任意の固定値を基準とし該基準に対して正負方向に所定の範囲で、かつ 50 又は 60 Hz の周波数でゆらぎ変動するものであり、

10

20

30

40

50

前記磁場を用いた第一工程及び前記第二工程により、前記冷凍対象物を冷凍してなる冷凍品を収納した収納体を生産することを特徴とする収納体の生産方法。

【請求項 7】

前記収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体を介して、当該収納体に収納された冷凍対象物を保持具で保持する第一工程と、

前記収納体に交番電界および磁場を作用させると共に、前記収納体に冷風をあてることで、当該収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する第二工程と、

を備え、

前記第二工程で作用させる交番電界は、周波数： 50 Hz ~ 5 MHz の範囲で連続的に周波数を変化させた交番電界であり、

前記第二工程で作用させる磁場は、前記冷凍対象物を保持する保持具にまたがるようにあるいは前記冷凍対象物を保持する保持具を挟むように、あるいは前記冷凍対象物を保持する保持具を囲むようにして、かつ前記冷風を妨げないように設けられた誘電コイルによって発生する静磁場および/または変動磁場であり、

前記第一工程及び前記交番電界及び磁場を用いた前記第二工程により、前記冷凍対象物を冷凍してなる冷凍品を収納した収納体を生産することを特徴とする収納体の生産方法。

【請求項 8】

前記収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体を介して、当該収納体に収納された冷凍対象物を保持具で保持する第一工程と、

前記収納体に静磁場および変動磁場を作用させながら、当該収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する第二工程と、

を備え、

前記静磁場は、 1 ~ 10000 Gs であり、

前記変動磁場は、交流を通電して 0.1 ~ 1000 Gs の変動磁場を発生する複数の電磁コイル構造体によって発生し、

前記電磁コイル構造体は、前記冷凍対象物を保持する保持具にまたがるように、あるいは前記冷凍対象物を保持する保持具を囲むように、かつ複数の該電磁コイル構造体が前記保持具に沿って平行、直交または交叉するように配設されており、

前記第一工程並びに、前記静磁場及び前記電磁コイル構造体により発生する変動磁場を用いた前記第二工程により、前記冷凍対象物を冷凍してなる冷凍品を収納した収納体を生産することを特徴とする収納体の生産方法。

【請求項 9】

未冷凍の冷凍対象物を、静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界の作用下で、温度： 2 ~ 15 、相対湿度： 98 ~ 100 % の雰囲気中で熟成させる誘電 CAS 熟成処理を施す第一工程と、

流速： 2 m / s 以上の流水に静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界を作用させて得た誘電 CAS 磁気水に、該誘電 CAS 熟成処理された冷凍対象物を浸漬し加水する第二工程と、

前記第二工程によって処理された冷凍対象物を、水切りする第三工程と、

前記第三工程によって処理された冷凍対象物を、静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界の作用下で温度： 2 ~ 15 の減圧雰囲気中で乾燥する誘電 CAS 乾燥処理を施す第四工程と、

請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体に、前記第四工程を施した冷凍対象物を収納する第五工程と、

前記収納体に静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界を作用させながら、当該収納体に収納された冷凍対象物を温度： -60 ~ 0 に冷却する第六工程と、

前記第六工程を施した、前記収納体に収納された冷凍対象物を、前記第六工程で冷却した温度で速やかに凍結する誘電 CAS 冷凍処理を施す第七工程と、

を備え、前記第一工程から前記第七工程までの各工程を経て、前記冷凍対象物を冷凍してなる冷凍品を収納した収納体を生産することを特徴とする収納体の生産方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、収納体、及び、冷凍品を収納した収納体の生産方法に関する。特に、冷凍対象物に電場や磁場を印加しながら冷凍する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

食品や臓器等の冷凍対象物を冷凍する際に、冷凍対象物に電場や磁場を印加しながら冷凍する技術（以下「印加冷凍」という）が知られている（例えば特許文献1～6参照）。印加冷凍によれば、細胞が破壊されることによって浸出する液体（以下「ドリップ」という）が、解凍した際に出にくくなることが確認されている。ドリップが出なければ、冷解凍によって冷凍対象物が傷まない。従って、食品の場合、風味や食感が損なわれないことになる。また、臓器の場合、移植に適した状態で保存することができる。

10

【特許文献1】WO 2005/013730号公報

【特許文献2】特許第3973429号公報

【特許文献3】特許第4041673号公報

【特許文献4】特開2003-088347号公報

【特許文献5】特開2004-081133号公報

【特許文献6】特開2004-081134号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

先述した技術の課題は、真空包装してから冷凍すると、印加冷凍したにも関わらず、解凍時にドリップが出てしまうというものである。そもそも、冷凍食品を流通させるとには、透明なフィルム等で真空包装することが多い。そこで、真空包装してから冷凍するか、冷凍してから真空包装するか、どちらかを選ぶことになる。しかし、冷凍してから真空包装すると、その間に解凍が進んでしまうことがある。また、衛生面でも望ましくない。

【0004】

従って、真空包装してから冷凍するのが望ましい。ところが、真空包装してから冷凍すると、印加冷凍したにも関わらず、解凍時にドリップが出てしまうのである。

30

本発明は、先述した課題を鑑み、収納体に収納した状態で冷凍対象品を冷凍した場合であっても、解凍時のドリップの発生を抑制できる収納体、及び、この収納体を用いて冷凍品を収納した収納体を生産する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

かかる目的を達成するためになされた請求項1記載の発明は、収納対象物を収容するための空間としての収納空間を有する収納体であって、収納空間の境界を形成する当該収納体の内面の表面抵抗が、 $1.3 \times 10^{10} /$ 以下に設定されていることを特徴とする。

【0006】

また、請求項2記載の発明は、収納対象物を収納するための空間としての収納空間を有する収納体であって、少なくとも収納空間の境界を形成する当該収納体の内面が、所定の高分子物質とカリウム・アイオノマーとを配合した材料であって、カリウム・アイオノマーの配合比が19%以上である材料からなることを特徴とする。

40

【0007】

また、請求項3記載の発明は、収納対象物として、冷凍済の冷凍品又は未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項1又は請求項2に記載の収納体である。

これらの発明（請求項1～請求項3）によれば、印加冷凍によって解凍時にドリップの発生を防ぐことができる。尚、理由は実施例で述べる。

【0008】

請求項4～請求項9に記載の冷凍品を収納した収納体の生産方法は、特許文献1～6の

50

技術を利用するものである。つまり、未冷凍の冷凍対象物を、本発明の収納体に収納した後に、冷凍対象物を冷凍して冷凍品にすることで、冷凍品を収納した収納体を生産する方法である。効果は、解凍時にドリップの発生を防ぐことができることである。具体的には、以下の通りである。

【0009】

請求項4に記載の収納体の生産方法は、第一工程と、第二工程と、第三工程とを備える。第一工程では、収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項1又は請求項2に記載の収納体を、導電性の載置板に載置する。第二工程では、交流電圧と直流電圧とを同時に載置板に印加した状態で、載置板に載置された収納体に収納された冷凍対象物を冷却する。第三工程では、第二工程終了後に、交流電圧あるいは直流電圧のみを載置板に印加した状態で、載置板に載置された収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する。

10

【0010】

請求項5に記載の収納体の生産方法は、第一工程と、第二工程とを備える。第一工程では、収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項1又は請求項2に記載の収納体に、交番電界および/または磁場を作用させる。第二工程では、交番電界および/または磁場を作用させられる収納体に冷風をあてて、当収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する。

【0011】

具体的に、第二工程は、冷風を並行流に整流された冷風とする風向と風量が調節可能であると共に、整流された冷風をさらに吸引再整流し、均一な流速と流量で追送風することで、冷風整流を供給する工程である。また、第一工程は、交番電界を印加するときには、周波数50kHz～5MHzの電界エネルギーを連続的に走査可能または周波数を段階的に変化させた電界エネルギーを走査可能であり、一方、磁場を印加するときには、収納体を介して冷凍対象物を保持する保持具を囲むように、または挟み込むように、またはまたがるように配設してなる電磁コイルによって、静磁場および/または変動磁場を印加する工程である。

20

【0012】

請求項6に記載の収納体の生産方法は、第一工程と、第二工程とを備える。第一工程では、収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項1又は請求項2に記載の収納体に一方向の磁場を作用させつつ、収納体の周囲温度を-100～-30に冷却して急速冷凍する。第二工程では、収納体に1～5m/secの冷風をあてることで、当収納体に収納された冷凍対象物を冷却するとともに、冷風に可聴周波数帯域の音波を重畠する。

30

【0013】

なお、一方向の磁場は、その強さが、1～20000Gsの範囲における任意の固定値を基準とし基準に対して正負方向に所定の範囲で、かつ50又は60Hzの周波数でゆらぎ変動するものである。

【0014】

請求項7に記載の収納体の生産方法は、第一工程と、第二工程とを備える。第一工程では、収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項1又は請求項2に記載の収納体を介して、当収納体に収納された冷凍対象物を保持具で保持する。第二工程では、収納体に交番電界および磁場を作用させると共に、収納体に冷風をあてることで、当収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する。

40

【0015】

具体的に、第二工程で作用させる交番電界は、周波数：50Hz～5MHzの範囲で連続的に周波数を変化させた交番電界である。また、第二工程で作用させる磁場は、冷凍対象物を保持する保持具にまたがるようにあるいは冷凍対象物を保持する保持具を挟むように、あるいは冷凍対象物を保持する保持具を囲むようにして、かつ冷風を妨げないように設けられた誘電コイルによって発生する静磁場および/または変動磁場である。

【0016】

50

請求項 8 に記載の収納体の生産方法は、第一工程と、第二工程とを備える。第一工程では、収納対象物として、未冷凍の冷凍対象物を収納した請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体を介して、当収納体に収納された冷凍対象物を保持具で保持する。第二工程では、収納体に静磁場および変動磁場を作用させながら、当収納体に収納された冷凍対象物を冷凍する。

【0017】

なお、静磁場は、1 ~ 10000 Gs である。また、変動磁場は、交流を通電して 0.1 ~ 1000 Gs の変動磁場を発生する複数の電磁コイル構造体によって発生する。そして、電磁コイル構造体は、冷凍対象物を保持する保持具にまたがるように、あるいは冷凍対象物を保持する保持具を囲むように、かつ複数の電磁コイル構造体が保持具に沿って平行、直交または交叉するように配設されている。

10

【0018】

請求項 9 に記載の収納体の生産方法は、第一工程 ~ 第七工程を備える。第一工程では、未冷凍の冷凍対象物を、静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界の作用下で、温度：2 ~ 15 、相対湿度：98 ~ 100 % の雰囲気中で熟成させる誘電 CAS 熟成処理を施す。第二工程では、流速：2 m / s 以上の流水に静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界を作用させて得た誘電 CAS 磁気水に、誘電 CAS 熟成処理された冷凍対象物を浸漬し加水する。

20

【0019】

第三工程では、第二工程によって処理された冷凍対象物を、水切りする。第四工程では、第三工程によって処理された冷凍対象物を、静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界の作用下で温度：2 ~ 15 の減圧雰囲気中で乾燥する誘電 CAS 乾燥処理を施す。第五工程では、請求項 1 又は請求項 2 に記載の収納体に、第四工程を施した冷凍対象物を収納する。

【0020】

第六工程では、収納体に静磁場および変動磁場あるいはさらに交番電界を作用させながら、当収納体に収納された冷凍対象物を温度：-60 ~ 0 に冷却する。第七工程では、第六工程を施した、収納体に収納された冷凍対象物を、第六工程で冷却した温度で速やかに凍結する誘電 CAS 冷凍処理を施す。

30

【0021】

つまり、請求項 4 ~ 請求項 9 は、請求項 1 又は請求項 2 に記載された収納体に収納された未冷凍の冷凍対象物を、特許文献 1 ~ 6 に記載の技術の利用によって冷凍するものである。従来では、冷凍対象物を収納体に収納した状態で、これらの文献記載の技術によって、冷凍対象物を冷凍すると、解凍時にドリップが出てしまうというといった問題があった。しかし、本発明の収納体を用いれば、収納体に未冷凍の冷凍対象物を収納した状態で、これらの技術で冷凍対象物を冷凍しても、冷凍時にドリップが発生するのを回避することができる。

【0022】

請求項 4 ~ 請求項 9 と同様に、特許文献 1 ~ 特許文献 6 の特許請求の範囲等に記載された他の発明、又は印加冷凍に関する他の従来技術を利用してもよい。例えば、プロトン（登録商標）凍結（例えば「実用新案第 3126049 号公報」、「JP 2007/000845」参照）を利用してもよい。

40

【0023】

なお、特開 2003-088347 号公報の内容については、手続補正書（不服 2007-27178 : 平成 19 年 11 月 5 日提出）も参考にした。同じように、特開 2007-060915 号公報の内容については、手続補正書（特願 2002-248571 : 平成 19 年 10 月 19 日提出）も参考にした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、図面と共に説明する。

50

[袋の構造]

図1は、本発明が適用された収納袋100と、収納袋100に収納される未冷凍の冷凍対象物200とを表した図である。図1(a)は収納袋100を表している。図1(b)は、冷凍対象物200が収納袋100に収納された様子を表している。図1(c)は、冷凍対象物200を収納した収納袋100の収納口がシールされ、冷凍対象物200が真空包装された様子を表している。本実施例では、このようにして、未冷凍の冷凍対象物200を収納した収納袋100を作る。

【0025】

尚、収納袋100内に冷凍対象物を収納したまま、印加冷凍しても、解凍時にドリップが発生しないようにするためには、冷凍対象物が収納される空間の境界を形成する当該収納袋100の内面の表面抵抗を $1.3 \times 10^{10} /$ 以下に設定すればよい。ここで用いる表面抵抗の単位/は、「/sq」とも表記され、単位面積当たりの電気抵抗を表すものである。この単位は、JIS規格に基づく。

【0026】

以下では、収納袋100の内面の表面抵抗を $1.3 \times 10^{10} /$ 以下に設定すれば、ドリップが防げることを、収納袋100を構成するシートの組成例を、複数例挙げて、実験結果と共に説明する(実施例1～実施例6)。

【実施例1】

[袋の組成と製造方法]

実施例1では、収納袋100を、カリウム-アイオノマー(K-I)ブレンドフィルムにより構成している。

【0027】

カリウム-アイオノマー(K-I)ブレンドフィルムとは、LLDPE(Linear Low Density Polyethylene:直鎖状低密度ポリエチレン)にK-I(カリウム-アイオノマー)をブレンドしたものである。本発明者らは、K-Iの添加率を代えて、ドリップの発生有無を実験で調べているので、以下では、K-Iの添加率が20%のものを特に、[1-ア]、30%のものを[1-イ]、40%のものを[1-ウ]、100%のものを[1-エ]と表現する。

【0028】

なお、K-Iは、三井デュポンポリケミカル社のEntira(登録商標)を使用した。主な性質は、所定の高分子物質、例えばポリオレフィン(本実施例ではLLDPE)に添加すると電気抵抗を下げる効果があることである。

[表面電圧測定実験]

図2に表面電圧測定装置1のブロック図を示す。この表面電圧測定装置1は、冷凍庫10、絶縁性支持部20、トレー30、直流電源40、電圧計50から成る。なお、冷凍庫10、直流電源40、及び電圧計50はアースされている。そして、トレー30は金属性なので導電性であると共に、絶縁性支持部20の上に載せられている。また、直流電源40は、トレー30に電圧を印加できるように、トレー30と導線でつながれている。

【0029】

実験方法は、まず、先述したフィルムを、袋状ではなく一枚のフィルムの状態で絶縁性支持部20に載せる。そして、直流電源40によって2000Vをトレー30に印加しながら、トレー30に載せたフィルムの、トレー30と接している面(トレー面)と反対側の面(測定面)の、アース面に対する電圧を、電圧計50によって測る。なお、冷凍庫10の扉を開けたまま実験する必要があるので、冷凍庫10内は室温で実験する。

【0030】

この結果を、図3の右の列の測定値の列に表す。図3に示す通り、[1-ア]:420V、[1-イ]:730V、[1-ウ]:900V、[1-エ]:1800V、である。

また図4に、測定結果をグラフにしたものを見せる。縦軸は測定電圧(V)、横軸はK-Iの添加率(%)である。両者には強い正の相関があると共に実験値を直線で近似できることが、グラフから読み取れる。

10

20

30

40

50

[表面抵抗測定実験]

先述したフィルムについて、表面抵抗(/)を測定した結果を示す。この表面抵抗の値は、市販の装置を用いて通常の方法で測定した。具体的には、三菱電機社製の「HIRE STA UP」を用い、500V・10秒・23・湿度50%の条件で測定した。

【0031】

この結果を、図3の右の列の表面抵抗の列に表す。図3に示す通り、[1-ア] : 2×10^{10} / 、[1-イ] : 4×10^9 / 、[1-ウ] : 3×10^9 / 、[1-エ] : 1×10^8 / である。

【0032】

図5に、この測定結果を、縦軸：測定電圧(V)、横軸：表面抵抗(/)で表したグラフに示す。なお、表面抵抗の値は、対数で表示されている。このグラフから、測定電圧(V)と表面抵抗(/)との間には、強い負の相関があると共に実験値を直線で近似できることが分かる。

[冷凍・解凍実験]

冷凍・解凍実験の手順を説明する。まず、先述したフィルムをヒートシールによって、図1(a)に示したような袋100にする。そして、図1(b)に示したように、生きたドロメ(カタクチイワシの稚魚)を冷凍対象物200として袋100に入れる。ドロメを選んだのは、特に冷凍保存が難しいものとして知られているからである。そして、図1(c)に示したように、ドロメ入りの袋を真空包装機で脱気包装シール、つまり真空パックする。

【0033】

そして、脱気包装シールされたドロメを、WO2005/013730に記載の冷凍装置を用いて-20で2時間半かけて冷凍する。この冷凍装置を簡単に説明すると、表面電圧測定装置1とほぼ同じような構成をしている。但し、電圧計は不要であり、装置内部の空気を循環させるためのファン、及び、トレーに交流電圧を印加できるように構成された交流電源を備える。

【0034】

そして、直流電圧-2000V、交流電圧60Hz・1750Vをトレーに印加する。その後、通常の冷凍庫に移して-20で1月かけて冷凍する。そして、室温で自然解凍させて、ドリップの有無によって、冷凍効果を測定する。

【0035】

その結果を、図3の冷凍効果に示す。がドリップ無し、が少しドリップ有りを示す。図3から、表面抵抗が 4×10^9 / 以下であれば、冷凍効果にが付くことが言える。さらに、表面抵抗を 4×10^9 / 以下にするためには、K-Iの添加率を30%以上にすればよいことが言える。

【0036】

即ち、この実験によって、少なくとも収納袋100を、カリウム・アイオノマー(K-I)ブレンドフィルムにより構成すれば、表面抵抗が 4×10^9 / 以下となるように、K-Iの添加率を調整することで、ドリップを防ぐことができるといえる。

【0037】

また、収納袋100をカリウム・アイオノマー(K-I)ブレンドフィルムにより構成しなくともドリップを防止することができること、及び、表面抵抗を 4×10^9 / 以下にしなくとも、収納袋100の内面の表面抵抗を 1.3×10^{10} / 以下に設定すればドリップを防止することができることを、実施例2～実施例6で説明する。

[実施例2～6]

ここから、実施例2～実施例6について述べる。但し、実施例2～実施例4で用いる収納袋100は、その組成が実施例1と異なる程度で、袋の構造は同じであるので、袋の構成の説明については省略する。一方、実施例5・実施例6は、収納袋100ではなく収納箱を形成するものである(詳細後述)。また、何れの実施例においても表面電圧測定実験の結果は無い。

10

20

30

40

50

[袋の組成と製造方法]

[実施例2]

実施例2では、収納袋100を、K-Iブレンドフィルム、及び、二軸延伸ナイロン貼合フィルムからなる多層フィルムにて構成している。

【0038】

即ち、実施例2の収納体は、LLDPE+(K-I)を第一層、LLDPEを第二層、二軸延伸Ny(Ny10n:ナイロン)を第三層とした三層構造にされている。そして、第一層および第二層の厚さは合計50μm、第三層の厚さは15μmに設定されている。

【0039】

この多層フィルムの製造方法は、次の通りである。まず、LLDPE+(K-I)/LLDPEを共押出で作る。そして、共押出したLLDPE+(K-I)/LLDPEと二軸延伸Nyとをドライラミネートして完成させる。なお、後述する実験では、K-Iの添加率が0%のもの及びK-Iの添加率が20%のものを用いているので、以下では、LLDPE+(K-I)におけるK-Iの添加率が0%のものを【2-ア】、K-Iの添加率が20%のものを【2-イ】と呼ぶ。

【0040】

なお、実施例2においては、ヒートシールによって収納袋100にする際に、第一層が袋の内面になるように作る。他の実施例でも、複数の層を有するのものについては同じである。

[実施例3]

実施例3の収納袋100は、CPP(無延伸ポリプロピレン)の単層フィルムからなる。このCPP単層フィルムは、周知なものなので、製造方法等の説明については省略する。なお、後述する実験では、厚さが20μmのもの及び厚さが40μmのものを用いているので、以下では、厚さが20μmのものを【3-ア】、厚さが40μmのものを【3-イ】と呼ぶ。

[実施例4]

実施例4の収納袋100は、第一層がA1蒸着、第二層がCPPフィルムで構成されるものである。この多層フィルムについても周知であるので、その詳細については特に説明しない。なお、後述する実験では、A1蒸着も含めた厚さが20μmのもの及びA1蒸着も含めた厚さが40μmのものを用いているので、以下では、A1蒸着も含めた厚さが20μmのものを【4-ア】、厚さが40μmのものを【4-イ】と呼ぶ。

[実施例5]

実施例5は、袋ではなく収納箱を収納体とするものである。収納箱全体の組成は、第一層がA1蒸着、第二層がPP(ポリプロピレン)フィルム、第三層がPPラミ層(ポリプロピレン・ラミネート層)、第四層がPP+(K-I)からなる多層フィルムで構成される。第一層と第二層とを合わせた厚さは20μm、第三層の厚さは20μm、第四層の厚さは500μmである。

【0041】

この多層フィルムの製造方法は、次の通りである。即ち、PP+(K-I)を基材として、PPラミ層を介して、A1蒸着面が外側になるように、A1蒸着したPPフィルムをサンドイッチ・ラミネートする。なお、後述する実験では、A1蒸着があるもの及びA1蒸着がないものを用いているので、以下では、A1蒸着があるものを【5-ア】、A1蒸着がないものを【5-イ】と呼ぶ。そして、製造したフィルムを圧空成形して、ふたを除いた弁当箱のような形の容器を作る。

[実施例6]

実施例6も、袋ではなく収納箱を収納体とするものである。収納箱全体の組成は、第一層がPPフィルム、第二層がA1蒸着、第三層がPPラミ層、第四層がPP+(K-I)からなる多層フィルムで構成される。第一層と第二層とを合わせた厚さは20μm、第三層の厚さは20μm、第四層の厚さは500μmである。

【0042】

10

20

30

40

50

この多層フィルムの製造方法は、次の通りである。即ち、PP+(K-I)を基材として、PPラミ層を介して、A1蒸着面が内側になるように、A1蒸着したPPフィルムをサンドイッチ・ラミネートする。なお、後述する実験では、A1蒸着があるもの及びA1蒸着がないものを用いているので、以下では、A1蒸着があるものを[6-ア]、A1蒸着がないものを[6-イ]と呼ぶ。そして、製造したフィルムを圧空成形して、ふたを除いた弁当箱のような形の容器を作る。

[表面抵抗測定実験]

実験方法は実施例1で説明したものとほぼ同じである。ただし、複数の層を有するものに関しては、第一層と反対側の面をトレー30と接するように置き、第一層の面の電圧を測定した。結果は図3に示す通り、[2-ア]：320V、[2-イ]：500V、[3-ア]：430V、[3-イ]：330V、[4-ア]：520V、[4-イ]：330V、[5-ア]：1930V、[5-イ]：420V、[6-ア]：600V、[6-イ]：420V、である。

10

[冷凍・解凍実験]

実験方法は、実施例2～実施例4は実施例1で説明したものと同じである。一方、実施例5・実施例6は、冷凍対象物を収納箱の中に入れた後に、アルミ蒸着させたOPP(二軸延伸ポリプロピレン)フィルムで、アルミ蒸着面を内側にして、ふたをする。結果は、図3に示す通りである。なお、がドリップ無し、が少しドリップ有り、×がドリップ有り、を示す。は、ドリップが無かったことに加えて、食感や風味が解凍前に特に近かったことを示す。[2-ア]：×、[2-イ]：～、[3-ア]：～、[3-イ]：×、[4-ア]：～、[4-イ]：×、[5-ア]：～、[5-イ]：～～、[6-ア]：～、[6-イ]：～～、である。

20

【0043】

実施例2～実施例6の結果から言えるのは、表面電圧測定実験の結果と冷凍効果とには密接な関係があることである。具体的には、電圧の測定値が500V以上あれば、冷凍効果にが付く。さらに、1930Vあればが付く。

[考察]

実施例2～実施例6の結果を、実施例1に当てはめる。つまり、表面電圧測定実験の結果が500V以上あれば、実施例2～6では良好な結果が得られているので、これらの実験結果に依れば、図4・図5のグラフを用いて、実施例1で述べた表面抵抗やK-Iの添加率に関する数値限定を拡張できる。

30

【0044】

図4に示したグラフにおいては、測定電圧500Vに対応するK-Iの添加率は、19%である。従って、LLDPE+(K-I)の単層フィルムの場合は、K-Iの添加率を19%以上にすれば、本発明に特有な冷凍効果を得ることができると言える。なお、LLDPEは絶縁体であるので電気伝導にはほとんど寄与しない。従って、LLDPE以外のポリオレフィン等と混ぜても、K-Iが少なくとも19%配合されていれば、本実施例と同様な結果が得られるはずである。

【0045】

また、図5に示したグラフにおいて、測定電圧500Vに対応する表面抵抗の値は、 $1.3 \times 10^{10} \Omega$ となる。従って、本発明に特有な冷凍効果を得るために、表面抵抗が $1.3 \times 10^{10} \Omega$ 以下のフィルムを用いればよいことになる。

40

【0046】

また、当然ながら、[実施例2]及び[実施例4]の結果から、膜厚と表面電圧とには負の相関があると言える。従って、膜厚方向の抵抗値(体積抵抗)が小さい程、表面電圧が上がり、さらには冷凍効果が良くなることが予想される。

【0047】

ただし、実施例5及び実施例6の結果から考えられるのは、体積抵抗よりも表面抵抗の方が、冷凍効果に対して支配的なことである。つまり、体積抵抗に関しては、A1蒸着面が内部だろうが外部だろうが、値に影響しない。それに対して、表面抵抗に関しては、A

50

1 蒸着面が内部なのか外部なのかで、値が大きく変わる。

【0048】

そして、冷凍効果の実験結果は、A1蒸着無し < A1蒸着有り（内部） < A1蒸着有り（外部）であることから、冷凍効果と表面抵抗との強い関係が推測される。

【その他の実験結果】

サバ、イカ、マグロでも同様な結果が得られた。従って、本発明によって得られ効果は、ドロメだけでなく、種々の生鮮食品に適用できると言える。

【実施例7・8】

収納体として箱を採用したもので、追加の実験を行った。

【箱の組成と製造方法】

【実施例7】

PP（ポリプロピレン）+（K-I）をブレンドした厚さ0.5mmのフィルムを圧空成形して、ふたを除いた弁当箱のような形の容器を作る。なお、後述する実験では、K-Iの添加率が、20%、30%、40%、100%のものを夫々用意する（計4種類）。そして、アルミ蒸着させたOPP（二軸延伸ポリプロピレン）フィルムを、ふたとして用いる。

【実施例8】

PP:80%+（K-I）:20%でブレンドしたものと、アルミ蒸着CPPフィルムとを、PP押出ラミ方法で積層フィルムにする。このとき、アルミ蒸着面が外側に来るようとする。そして、この積層フィルムを圧空成形によって、アルミ蒸着面が内部になるように、ふたを除いた弁当箱の形にする。そして、アルミ蒸着させたOPPフィルムを、ふたとして用いる。

【冷凍・解凍実験】

冷凍対象物として、握り鮓（イカ、タイ、マグロ、甘エビ）、刺身（マグロ、ヒラメ）及び野菜の煮染めを用いた。魚介類は何れも新鮮なものを選んだ。そして、実施例7及び実施例8で述べた容器に、冷凍対象物のどれか一つを入れて、アルミ蒸着面が内部にくるように、ふたをした。そして、実施例1～6と同じ条件で冷凍した。その後、室温で自然解凍した。

【0049】

結果は、実施例7・実施例8における何れの場合も冷凍効果は であった。つまり、ドリップはほとんど見られず、風味、食感ともに冷凍前とほとんど変わらなかった。

【高電圧印加による弊害】

実施例1～8の結果より、食品に電圧が印加されれば、冷凍効果が得られるということが推測される。そうであるならば、たとえ食品を包んでいるものが絶縁性であるとしても、高電圧を印加すれば、先述したような冷凍効果が得られると予想される。しかし、高電圧を印加すると種々の弊害が起きる。なお、これはフィルムの電気的性質によらないことが確認されている。

【0050】

例えば、3500Vを印加すると、解凍後に食品の臭気が無くなるという現象が起こる。食材が有する特有の臭気は味の一部と考えられるので、冷解凍によって不味くなることを防ぐ、という目的が達成できないことになる。

【0051】

更に印加電圧を5000V、10000Vと上げていくと、細胞が破壊されることで食品が原形を留めなくなってしまい、論外である。

【その他】

特許文献1（WO2005/013730）に記載されているように、印加する電圧を食品毎に変えてよい。

【0052】

サンドイッチ・ラミネートによって作られる三層のシートである、二軸延伸Ny/PE/（PE/PE+K-I共押出フィルム）を用いてよい。

10

20

30

40

50

収納体の内面を構成する層に、グリセリンを配合するとよい。なぜなら、グリセリンには水酸基があるので、表面抵抗を下げる効果があるからである。

【0053】

また、食品に接する層のK-Iの配合比は、50%以下が望ましい。なぜなら、食品安全性保証範囲を超えるからである。危険になる訳ではないけれど、FDA適合やPL登録範囲を超えるしまう。さらに好ましくは、30%以下である。K-I配合率が高すぎると製膜が困難になるからである。

【0054】

K-Iをブレンドするポリエチレンにハイヤー オレフィン(C_5 、 C_6 、 C_8 以上)をコポリマーとしたLLDPE、特にメタロセン触媒などを用いた単段重合時の分子量分布が狭いLLDPEを用いると、ヒートシール強度の低下が少ないK-I配合物が得られる。なお、分子量分布が狭いとは、例えば、GPCで求めた重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が3.5以下である。

10

【0055】

特に推奨されるのは、メタロセン触媒を用いたハイヤー オレフィンをコモノマーとした密度が0.925 g/cm³以下のLLDPEである。なぜなら、フィルムの強度や良好なヒートシール性が得られるからである。LLDPEのMFRは、フィルムを成形する機械毎に好ましい範囲がある。しかし、当該用途の印加冷凍の効果には影響しないので、成形設備に適したものでK-Iと相溶性の良いMFRの樹脂を選べば良い。

20

【0056】

また、LDPE(高圧法・低密度ポリエチレン)を用いてもよい。過酸化物を重合開始剤として、酢酸ビニル、アクリル酸、メタアクリル酸などのコモノマーを用いた共重合樹脂を用いてもよい。

【0057】

複合フィルムの最外層は、内容物を保護でき、真空包装できるフィルムであれば何でも良い。従来技術で用いられているバリア性中間層フィルムは用いても、用いなくても、どちらでも良い。

【0058】

また、樹脂そのものが導電性の樹脂を用いてフィルムにしたもの用いても、実施例1・2と同様な効果が得られると考えられる。例えば、シリコン樹脂や導電性インキである。しかし、何れも食品に接触する用途には、少なくとも出願時においては、適さないと言える。食品に接触する物質としての安全性評価または安全性認可がなされていないからである。これが確認されれば、使用してもよい。

30

【0059】

また、K-I以外の導電性付与剤を添加するなど、特許請求の範囲に記載した電気的性質を満たすものであれば、各実施例と同様な効果が得られると考えられる。例えば、ポリエチレン及び/又はエチレン酢酸ビニル共重合樹脂に導電性カーボンを添加したフィルムが挙げられる。しかし、カーボンを添加するとフィルムが黒くなり透明度が落ちるので、中身が視認できなくなり食品流通用には向かない。さらに、安全基準を満たし食品接触用途に使える導電性カーボンは、存在しないのが現状である。

40

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】収納袋100及び冷凍対象物200を表す図。

【図2】表面電圧測定装置1のブロック図。

【図3】各フィルムの特性および冷凍効果を示すテーブル。

【図4】測定電圧とK-I添加率との関係を表したグラフ。

【図5】測定電圧と表面抵抗との関係を表したグラフ。

【符号の説明】

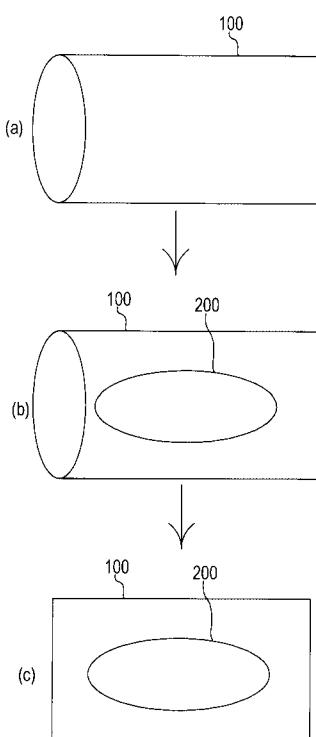
【0061】

1...表面電圧測定装置、10...冷凍庫、20...絶縁性支持部、30...トレー、40...直流

50

電源、50…電圧計、100…収納袋、200…冷凍対象物

【図1】



【図3】

【実施例1】K-アイオノマー(K-I)ブレンドシート				
測定面	K-I添加量	測定値	冷凍効果	表面抵抗Ω/□
トレー側	LLDPE+(K-I) 0.5mm	ア 20%	420V	△～○ 2×10^{10}
		イ 30%	730V	○ 4×10^9
		ウ 40%	900V	○ 3×10^9
		エ 100%	1,800V	○ 1×10^8

【実施例2】K-アイオノマー(K-I)ブレンドフィルムと二輪延伸ナイロン貼合フィルム				
測定面	K-I添加率	測定値	冷凍効果	
トレー側	LLDPE+(K-I) 50μ	ア 0%	320V	×
	LLDPE 2輪延伸 Ny 15μ	イ 20%	500V	○

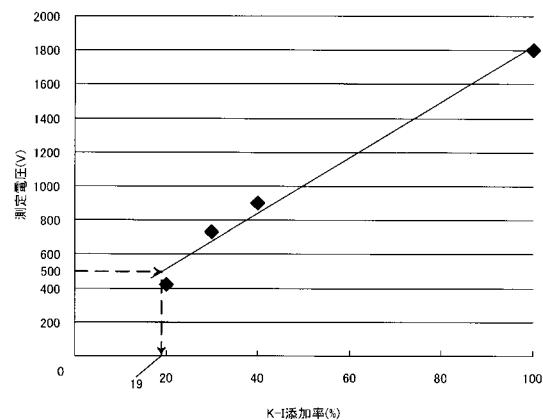
【実施例3】CPPフィルム				
測定面	CPP厚み	測定値	冷凍効果	
トレー側	CPPフィルム 20μ、40μ	ア 20μ	430V	△
		イ 40μ	330V	×

【実施例4】CPPフィルム+アルミ蒸着				
測定面	フィルムの厚み	測定値	冷凍効果	
トレー側	AI蒸着 20μ、40μ	ア 20μ	520V	○
	CPPフィルム	イ 40μ	330V	×

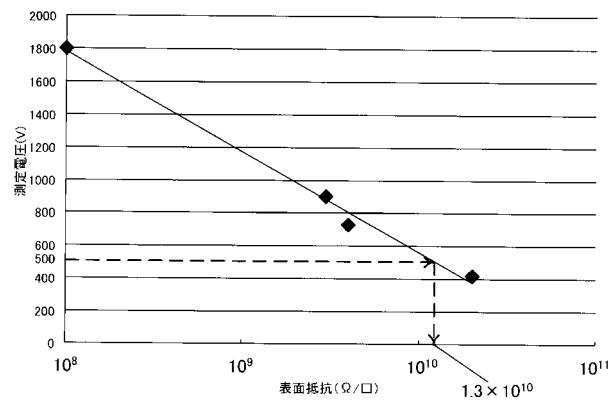
【実施例5】K-アイオノマー(K-I)ブレンドシートとアルミ蒸着フィルムの貼合-1				
測定面		測定値	冷凍効果	
トレー側	AI蒸着 20μ	ア AI蒸着あり	1,930V	○
	PPフィルム 20μ	イ AI蒸着なし	420V	△～○
	PPラミ層 0.5mm			

【実施例6】K-アイオノマー(K-I)ブレンドシートとアルミ蒸着フィルムの貼合-2				
測定面		測定値	冷凍効果	
トレー側	PPフィルム 20μ	ア AI蒸着あり	600V	○
	AI蒸着 20μ	イ AI蒸着なし	420V	△～○
	PPラミ層 0.5mm			

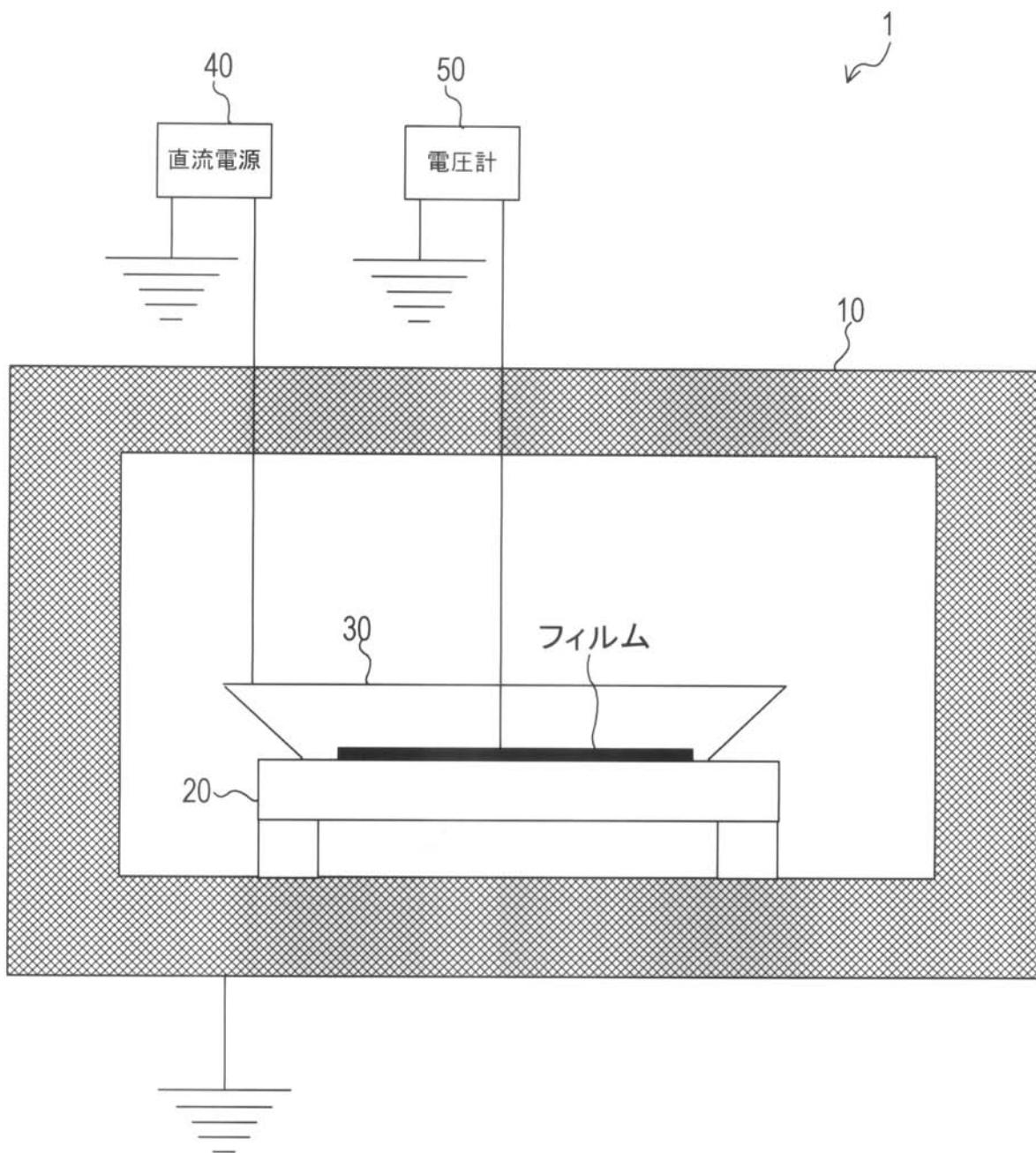
【図4】



【図5】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4B022 LA01 LA06 LB04 LF02 LJ06 LJ08 LN02