

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4248986号
(P4248986)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int. Cl. F 1
B 3 2 B 27/18 (2006.01) B 3 2 B 27/18 G

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-343102 (P2003-343102)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社
(22) 出願日	平成15年10月1日 (2003. 10. 1)		東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号
(65) 公開番号	特開2005-104064 (P2005-104064A)	(73) 特許権者	594117700 丸勝産業株式会社
(43) 公開日	平成17年4月21日 (2005. 4. 21)		千葉県船橋市湊町二丁目 1 2 番 4 号
審査請求日	平成18年9月19日 (2006. 9. 19)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収性積層体、これを用いた包装体およびこれを用いた内容物の充填方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂中に、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とがそれぞれ分散した樹脂組成物（A）層を有し、

還元処理を施した無機酸化物と水分を保持可能な無機化合物との合計量が、熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、1 ~ 100 質量部であることを特徴とする酸素吸収性積層体。

【請求項 2】

前記還元処理を施した無機酸化物が、酸素欠陥を有する無機酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収性積層体。

【請求項 3】

前記酸素欠陥を有する無機酸化物が、酸素欠陥を有する二酸化チタン、酸化亜鉛、および酸化セリウムからなる群より選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 2 記載の酸素吸収性積層体。

【請求項 4】

前記酸素欠陥を有する無機酸化物の酸素欠陥の割合が、0.01 ~ 25%であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の酸素吸収性積層体。

【請求項 5】

前記水分を保持可能な無機化合物が、硫酸マグネシウム、焼明礬石、粘土鉱物、アロフェン、ゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲルからなる群より選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか一項に記載の酸素吸収性積層体。

【請求項 6】

前記熱可塑性樹脂が、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、オレフィン系共重合体、ポリ - オレフィン、エチレン - ， 不飽和カルボン酸共重合体、エチレン - ， 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - ， 不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の部分 / 完全けん化物、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルの部分 / 完全けん化物、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリアミド、および脂肪族ポリアミドからなる群より選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか一項に記載の酸素吸収性積層体。

【請求項 7】

酸素透過度が $50 \text{ cm}^3 \times 25 \mu\text{m}$ (厚さ) / m^2 (面積) / 24 h / ($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) (圧力) 以下であるバリア層を有することを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか一項に記載の酸素吸収性積層体。

【請求項 8】

前記バリア層が、熱可塑性樹脂層、金属箔層、および蒸着層からなる群より選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 7 記載の積層体。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 いずれか一項に記載の酸素吸収性積層体を用いたことを特徴とする包装体。

【請求項 10】

請求項 9 記載の包装体を高湿度下に置き、水分を保持可能な無機化合物を吸湿させる吸湿工程と、

吸湿工程よりも低い湿度下で前記包装体に内容物を充填する充填工程とを有することを特徴とする充填方法。

【請求項 11】

請求項 9 記載の包装体を高湿度下に置き、水分を保持可能な無機化合物を吸湿させる吸湿工程と、

吸湿工程よりも低い湿度下で前記包装体に内容物を充填する充填工程と、

内容物が充填された包装体にマイクロウェーブを照射するマイクロウェーブ照射工程とを有することを特徴とする充填方法。

【請求項 12】

熱可塑性樹脂中に、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とがそれぞれ分散した樹脂組成物であり、

還元処理を施した無機酸化物と水分を保持可能な無機化合物との合計量が、熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、1 ~ 100 質量部であることを特徴とする酸素吸収能を有する樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素吸収性積層体、この積層体を用いた包装体、およびこの包装体を用いた内容物の充填方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種内容物を包装するパッケージ事業という分野において、「パッケージ」あるいは「包装」のキーワードとしては大きく以下の内容が挙げられる。

(1) 消費者に対する購買意識の付与、危険性の提示といった「表示効果」。

(2) 充填した内容物自体に包装体が侵されないための「内容物耐性」。

(3) 外部刺激に対する「内容物の保護」。

【0003】

これらのキーワードは更に細分化され、細かい要求品質へと展開される。そのうち、「

10

20

30

40

50

内容物の保護」という点で特に注目を浴びているものとしては、酸素や水分からの内容物の保護が挙げられる。特に最近では、食品分野、工業製品分野、医療・医薬品分野等の各分野において、酸素や水分に対する内容物の保護性が重要視されるようになってきた。その背景として、酸素については酸化による内容物の分解、変質、水分については吸湿や加水分解に伴う内容物の変質が挙げられる。

【0004】

このように酸素あるいは水分による内容物の変質を防ぐ為、様々な方法が検討されてきた。その一つとして、酸素バリア性あるいは水分バリア性を有する材料を用いた包装体を設計することが挙げられる。以下に酸素バリア性を有するバリア性基材の例を挙げると、エチレン-ビニルアルコール共重合体等の酸素バリア性に優れた熱可塑性樹脂を用いた積層体や、アルミ蒸着層、シリカ蒸着層、アルミナ蒸着層などの蒸着層をポリエステル基材等に設けることで得られた蒸着フィルムを用いた積層体などが挙げられる。

【0005】

これらのバリア性基材を用いた包装体は、その高い酸素バリア性から各種用途に展開が広がっている。しかしながら、これらのバリア性基材はバリア性が高いとはいいながら、ごく微量の酸素を透過させてしまう。また、これらの包装体を用いて内容物を充填した場合、ヘッドスペースガスが存在している状態がほとんどである。最近ではヘッドスペース中に残存している酸素も内容物を劣化させるという点から、不活性ガス置換を行うことでヘッドスペース中の酸素を除去する試みが為されているが、それでも微量の酸素が残存している状況である。

【0006】

この様に、バリア性基材を通過する微量な酸素、あるいは包装体内部のヘッドスペースガス中の酸素を除去すべく、酸素吸収樹脂の開発が行われるようになってきた。このうち、最も代表的なタイプとしては、以下のものが挙げられる。

- (1) 遷移金属による熱可塑性樹脂の酸化を用いたタイプ(特許文献1参照)。
- (2) 炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂の酸化分解あるいは酸素付加反応を用いたタイプ(特許文献2参照)。
- (3) 遷移金属錯体を用いた酸素配位結合タイプ(特許文献3参照)。
- (4) 被還元性化合物の還元/酸化反応を用いた、過酸化水素化(他ガスへの変換)(特許文献4参照)。
- (5) 還元鉄を熱可塑性樹脂に配合したタイプ(特許文献5参照)。

【0007】

まず、(3)の遷移金属錯体を用いた酸素配位結合タイプは、錯体中の遷移金属1分子に対し酸素1分子を配位させる為に能力が低く、酸素インジケータとしての機能は果たすが、酸素吸収材として展開することは困難であった。

(4)の被還元性化合物の還元/酸化反応を用いた過酸化水素化については、酸素吸収後に過酸化水素を発生させる為、衛生性/安全性に問題があった。また、この反応を用いる事で熱可塑性樹脂自体が変色(色素として機能もする為)する事も課題として挙げられる。

熱可塑性樹脂の酸化を利用した(1)、(2)などのタイプは、酸化反応による分解や架橋など、酸素吸収に伴うラジカル連鎖反応の副反応に伴う膜物性の低下および臭気の発生が問題点として挙げられる。

【0008】

以上の内容から、(5)の還元鉄を熱可塑性樹脂に配合したタイプが現在主流となっている。本来、この技術は脱酸素剤の考え方であり、還元鉄が酸化鉄に反応する際に消費される酸素量は極めて多く、熱可塑性樹脂に配合することで酸素吸収能力という点では非常に有効な樹脂組成物が展開される。ただし、このタイプの課題点としては、卵や畜肉などの含硫黄食品については酸化還元反応により硫化水素を発生させ、異臭を放つといった内容が挙げられる。さらに、食酢などの酸性内容物についても、この樹脂組成物中の還元鉄を腐食させるなどの影響を与える事が確認されている。

【0009】

また、還元鉄から酸化鉄への反応は、結晶構造が変化するゆえに比重も大きく変化する。樹脂組成物に含まれる化合物の比重の変化は、樹脂組成物としての物性に影響を与える可能性がある（膜の場合はカールの問題など）。また、鉄あるいは酸化鉄は導電性材料で有る為、それ自体はマイクロウェーブ適性を持たない（スパークの問題）。熱可塑性樹脂中に配合する事で、スパークの影響を改善する事は可能であるが、無機化合物の分散不良や、上述した反応に伴う比重変化で分散微粒子同士が接触する事により、マイクロウェーブ時にスパークを起こす恐れがある。

また、最も改善が要求される内容としては、この還元鉄は水分をトリガーとして酸素の吸収能を発現する為、包装体内部の湿度が高い（内容物の水分活性値が高いもの、あるいは液物である）ことが必要とされる。

10

【0010】

このように酸素吸収樹脂の登場は、今後のパッケージの内容物保存効果という点で期待される分野であるが、包装体に展開ということを考慮すると、現状としてはまだまだ改善事項が多く残されている。

なお、還元鉄以外の酸素吸収剤としては、酸素欠陥を有する酸化チタンが知られている（特許文献6）。しかしながら、この酸素吸収剤は、密閉された容器内に入れて使用することを目的としたものであり、当然のことながらこれ自体は包装体に加工できるような材料ではなかった。

20

【特許文献1】特許第2991437号公報

【特許文献2】特許第3064420号公報（第5ページ）

【特許文献3】特公平7-82001号公報（図1～3）

【特許文献4】特許第2922306号公報（図1～3）

【特許文献5】特許第3019153号公報

【特許文献6】特許第3288265号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

よって、本発明の目的は、酸素吸収能を有するだけでなく、内容物との反応を起こさず、マイクロウェーブ適性を有し、環境湿度や内容物の水分活性に依存せずに酸素吸収能を発現できる包装体、この包装体の酸素吸収能を効率よく発現させる充填方法、およびこのような包装材の材料として好適に用いられる酸素吸収性積層体を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち、本発明の酸素吸収性積層体は、熱可塑性樹脂中に、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とがそれぞれ分散した樹脂組成物（A）層を有し、還元処理を施した無機酸化物と水分を保持可能な無機化合物との合計量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し、1～100質量部であることを特徴とするものである。

【0013】

ここで、前記還元処理を施した無機酸化物は、酸素欠陥を有する無機酸化物であることが望ましい。

40

また、前記酸素欠陥を有する無機酸化物は、酸素欠陥を有する二酸化チタン、酸化亜鉛、および酸化セリウムからなる群より選ばれる1種以上であることが望ましい。

また、前記酸素欠陥を有する無機酸化物の酸素欠陥の割合は、0.01～25%であることが望ましい。

また、前記水分を保持可能な無機化合物は、硫酸マグネシウム、焼明礬石、粘土鉱物、アロフェン、ゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲルからなる群より選ばれる1種以上であることが望ましい。

【0014】

また、前記熱可塑性樹脂は、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエ

50

チレン、ポリプロピレン、オレフィン系共重合体、ポリ - オレフィン、エチレン - , 不飽和カルボン酸共重合体、エチレン - , 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - , 不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の部分 / 完全けん化物、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルの部分 / 完全けん化物、芳香族ポリアステル、脂肪族ポリアステル、芳香族ポリアミド、および脂肪族ポリアミドからなる群より選ばれる 1 種以上であることが望ましい。

【 0 0 1 5 】

また、本発明の酸素吸収性積層体は、酸素透過度が $50 \text{ cm}^3 \times 25 \mu\text{m}$ (厚さ) / m^2 (面積) / $24 \text{ h} / (1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})$ (圧力) 以下であるバリア層を有することが望ましい。

10

また、前記バリア層は、熱可塑性樹脂層、金属箔層、および蒸着層からなる群より選ばれる 1 種以上であることが望ましい。

また、本発明の包装体は、本発明の酸素吸収性積層体を用いたことを特徴とするものである。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の充填方法は、本発明の包装体を高湿度下に置き、水分を保持可能な無機化合物を吸湿させる吸湿工程と、吸湿工程よりも低い湿度下で前記包装体に内容物を充填する充填工程とを有することを特徴とする。

また、本発明の充填方法は、本発明の包装体を高湿度下に置き、水分を保持可能な無機化合物を吸湿させる吸湿工程と、吸湿工程よりも低い湿度下で前記包装体に内容物を充填する充填工程と、内容物が充填された包装体にマイクロウェーブを照射するマイクロウェーブ照射工程とを有することを特徴とする。

20

また、本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とを含有し、還元処理を施した無機酸化物と水分を保持可能な無機化合物との合計量が、熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、1 ~ 100 質量部であることを特徴とするものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の酸素吸収性積層体は、熱可塑性樹脂と、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とを含有する樹脂組成物 (A) 層を有し、還元処理を施した無機酸化物と水分を保持可能な無機化合物との合計量が、熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、1 ~ 100 質量部であるので、酸素吸収能を有するだけでなく、内容物との反応を起こさず、マイクロウェーブ適性を有し、環境湿度や内容物の水分活性に依存せずに酸素吸収能を発現できる包装体の材料として好適なものとなる。

30

また、本発明の酸素吸収性積層体は、熱可塑性樹脂と、還元処理を施した無機酸化物とを含有する樹脂組成物 (B) 層、および該樹脂組成物 (B) 層に隣接する、熱可塑性樹脂と、水分を保持可能な無機化合物とを含有する樹脂組成物 (C) 層を有し、還元処理を施した無機酸化物が、樹脂組成物 (B) 層の熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、1 ~ 100 質量部であり、水分を保持可能な無機化合物が、樹脂組成物 (C) 層の熱可塑性樹脂 100 質量部に対し、1 ~ 100 質量部であるので、酸素吸収能を有するだけでなく、内容物との反応を起こさず、マイクロウェーブ適性を有し、環境湿度や内容物の水分活性に依存せずに酸素吸収能を発現できる包装体の材料として好適なものとなる。

40

【 0 0 1 8 】

ここで、前記還元処理を施した無機酸化物が、酸素欠陥を有する無機化合物、具体的には、酸素欠陥を有する二酸化チタン、酸化亜鉛、および酸化セリウムからなる群より選ばれる 1 種以上であれば、酸素欠陥を有する無機酸化物を容易に得ることができる。

また、前記酸素欠陥を有する無機酸化物の酸素欠陥の割合が、0.01 ~ 25% であれば、得られる包装体の酸素吸収による物性の変化が少ない。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の酸素吸収性積層体が、酸素透過度が $50 \text{ cm}^3 \times 25 \mu\text{m}$ (厚さ) / m

50

² (面積) / 24 h / (1.01325 × 10⁵ Pa) (圧力) 以下であるバリア層を有すれば、包装体にしたとき、包装体の外部から透過した酸素ガスによる酸素吸収能の低下が少ない為、酸素ガスを長期間にわたって吸収することが可能になる。

また、本発明の包装体は、本発明の積層体を用いたものであるため、酸素吸収能を有するだけでなく、内容物との反応を起こさず、マイクロウェーブ適性を有し、環境湿度や内容物の水分活性に依存せずに酸素吸収能を発現できるものとなる。

【0020】

また、本発明の充填方法は、本発明の包装体を高湿度下に置き、水分を保持可能な無機化合物に吸湿させる吸湿工程と、吸湿工程よりも低い湿度下で前記包装体に内容物を充填する充填工程とを有するので、包装体の酸素吸収能を効率よく発現させることができる。

10

また、本発明の充填方法は、本発明の包装体を高湿度下に置き、水分を保持可能な無機化合物に吸湿させる吸湿工程と、吸湿工程よりも低い湿度下で前記包装体に内容物を充填する充填工程と、内容物が充填された包装体にマイクロウェーブを照射するマイクロウェーブ照射工程とを有するので、包装体の酸素吸収能を効率よく発現させることができる。

また、本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、熱可塑性樹脂中に、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とがそれぞれ分散した樹脂組成物であり、還元処理を施した無機酸化物と水分を保持可能な無機化合物との合計量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し、1～100質量部であるため、酸素吸収能を有するだけでなく、内容物との反応を起こさず、マイクロウェーブ適性を有し、環境湿度や内容物の水分活性に依存せずに酸素吸収能を発現できる包装体の材料として好適なものとなる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の酸素吸収性積層体は、(I)熱可塑性樹脂と、還元処理を施した無機酸化物と、水分を保持可能な無機化合物とを含有する樹脂組成物(A)層を有する構造を基本構造とするもの(以下、酸素吸収性積層体(I)とも記す);あるいは、(II)熱可塑性樹脂と、還元処理を施した無機酸化物とを含有する樹脂組成物(B)層、および該樹脂組成物(B)層に隣接する、熱可塑性樹脂と、水分を保持可能な無機化合物とを含有する樹脂組成物(C)層を有する構造を基本構造とするもの(以下、酸素吸収性積層体(II)とも記す)である。

30

【0022】

<還元処理を施した無機酸化物>

本発明における還元処理を施した無機酸化物としては、無機酸化物に還元処理を施すことによって、無機酸化物中の一部の酸素原子が除去され、格子欠陥が形成された、酸素欠陥を有する無機酸化物が挙げられる。

無機酸化物としては、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどの光導電性無機化合物が挙げられる。これらは、1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせることができる。

【0023】

無機酸化物の還元処理は、光導電性無機化合物を無酸素条件下で、かつアルゴン、ネオン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスと水素ガスの混合ガス雰囲気下で、必要に応じて還元触媒の存在下で、加熱あるいはUVなどの光照射を行う事で行われる。特に加熱処理および光照射を併用する事で、酸素欠陥の割合が大きい酸素欠陥を有する無機酸化物を、短時間で得る事が可能である。そのような意味で、本発明においては、光感受性の強い化合物、つまり光導電性無機化合物を用いた方が好ましい。

40

【0024】

光導電性無機化合物としては、上述した二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどが挙げられる。二酸化チタンの結晶形としては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型などが挙げられ、酸化亜鉛の結晶形としては、ウルツ鉱型が挙げられ、酸化セリウムの結晶形としては、酸化ランタン型、螢石型などが挙げられる。中でも、特にアナターゼ型二

50

酸化チタンが、製造などの要因も含め本発明における光導電性無機化合物として好適である。

【0025】

酸素欠陥を有する無機酸化物における酸素欠陥の割合は、0.01～25%の範囲であることが好ましい。酸素欠陥の割合が0.01%未満では酸素吸収能力に劣る。酸素欠陥の割合が25%を超えると、無機酸化物が他の結晶構造を形成するか、あるいは結晶性を維持する事ができず非晶性を示すようになるとともに、結晶構造が崩れることによって酸素との反応性が低下し、酸化反応がおきにくくなる。結晶構造の変化を確認する手法としては、広角X線回折が最も有効である。

【0026】

<水分を保持可能な無機化合物>

本発明における水分を保持可能な無機化合物とは、配位水、格子水、沸石水、吸着水などの形で水分を保持する事が可能な無機化合物であり、環境中の水分と無機化合物自身が保持する水分との平衡蒸気圧の関係を保つ為に、水分を吸収したり放出したりする事が可能な材料である。

水分を保持可能な無機化合物としては、硫酸マグネシウム、焼明礬石などの硫酸塩；粘土鉱物、アロフェン、ゼオライト、活性炭、活性アルミナ、シリカゲルなどが挙げられる。

【0027】

<熱可塑性樹脂>

熱可塑性樹脂としては、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、オレフィン系共重合体、ポリ-オレフィン、エチレン-、不飽和カルボン酸共重合体、エチレン-、不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン-、不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分/完全けん化物、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルの部分/完全けん化物、芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリアミド、脂肪族ポリアミドが挙げられる。これらは、1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中から最終的に求める包装体に応じて、適切な材料を選択すればよい。

【0028】

ポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレンが挙げられる。

オレフィン系共重合体とは、エチレン、プロピレン、およびC4以上の-オレフィン(1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなど)からなる群より選ばれる2種以上のオレフィンからなる共重合体であり、エチレン-環状オレフィン共重合体も含まれる。

ポリ-オレフィンとしては、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などが挙げられる。

エチレン-、不飽和カルボン酸共重合体としては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体が挙げられ、エチレン-、不飽和カルボン酸エステル共重合体としては、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体が挙げられ、エチレン-、不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物としては、エチレン-(メタ)アクリル酸の各種イオン架橋物が挙げられる。

【0029】

<樹脂組成物>

酸素吸収性積層体(I)における樹脂組成物(A)層は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、還元処理を施した無機酸化物および水分を保持可能な無機化合物を、合計で1～100質量部配合した樹脂組成物(A)からなる層である。還元処理を施した無機酸化物および水分を保持可能な無機化合物の合計の配合量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し1質量部未満では、酸素吸収能に劣る。還元処理を施した無機酸化物および水分を保持可能

10

20

30

40

50

な無機化合物の合計の配合量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し100質量部を超えると、包装体の性能（機械的強度、ヒートシール強度など）に影響が生じる。

【0030】

また、酸素吸収性積層体（II）における樹脂組成物（B）層は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、還元処理を施した無機酸化物を1～100質量部配合した樹脂組成物（B）からなる層である。還元処理を施した無機酸化物の配合量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し1質量部未満では、酸素吸収能に劣る。還元処理を施した無機酸化物の配合量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し100質量部を超えると、包装体の性能（機械的強度、ヒートシール強度など）に影響が生じる。

【0031】

また、酸素吸収性積層体（II）における樹脂組成物（C）層は、熱可塑性樹脂100質量部に対し、水分を保持可能な無機化合物を1～100質量部配合した樹脂組成物（C）からなる層である。水分を保持可能な無機化合物の配合量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し1質量部未満では、酸素吸収能の発現に必要な水分が不足する。水分を保持可能な無機化合物の配合量が、熱可塑性樹脂100質量部に対し100質量部を超えると、包装体の性能（機械的強度、ヒートシール強度など）に影響が生じる

【0032】

本発明における各樹脂組成物には、必要に応じて、還元処理を施した無機酸化物や水分を保持可能な無機化合物の分散性を向上させる為に、ポリオレフィン系のワックスや界面活性剤などの分散剤を適宜配合しても構わない。また、その他にも、フェノール系あるいはリン系あるいはラクトン系の酸化防止剤、充填剤、難燃剤、光安定剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤など各種添加剤を配合しても構わない。

【0033】

本発明における各樹脂組成物は、最終製品の成形方法および必要とされる酸素吸収能により設定した所定配合量の各種材料を、リボンミキサー、タンブラーミキサー、ヘンシェルミキサーなどを用いてドライブレンドしたもの、あるいはあらかじめ混練機に搭載されている各フィーダーを用いて所定量配合したものを、単軸押出機、二軸押出機などの押出機、パンバリーミキサーなどの混練機を用いて、ベースとなる熱可塑性樹脂の融点以上260以下、好ましくは240以下、さらに好ましくは220以下で混練することで得られる。

【0034】

<酸素吸収性積層体>

本発明における樹脂組成物は、押出ラミネーション成形、押出キャスト成形、インフレーション成形、インジェクション成形、ダイレクトブロー成形など各種成形法を用いて、樹脂組成物の単膜フィルムあるいは樹脂組成物層を有する酸素吸収性積層体とすることが可能である。

また、得られたフィルム（インフレーションフィルムなど）については、後工程でドライラミネーション、ウエットラミネーション、ノンソルベントラミネーションなどによって酸素吸収性積層体とすることも可能である。

また、インジェクション成形で得られたプリフォームを、延伸ブロー成形により多層延伸ブローボトルにすることも可能である。なお、成形法は、これらの成形法に限られるものではない。

【0035】

包装体への展開を考慮すると、包装体外部からの酸素もできるだけ除去した方が好ましい。そのため酸素吸収性積層体としては、酸素透過度が $50 \text{ cm}^3 \times 25 \mu\text{m}$ （厚さ）/ m^2 （面積）/24h / $(1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})$ （圧力）以下であるバリア層を、包装体としたときにバリア層が酸素吸収能を有する樹脂組成物（A）層、樹脂組成物（B）層よりも外層となるように設けた方が好ましい。また、酸素吸収性積層体（II）にバリア層を設ける場合には、後述の充填方法において水分を保持可能な無機化合物に水分を吸湿させる際に還元処理を施した無機酸化物に水分が影響しないようにするために、包装

10

20

30

40

50

体としたときに樹脂組成物（C）層が樹脂組成物（B）層よりも内層となるように設ける方が好ましい。

バリア層としては、熱可塑性樹脂層、金属箔層、蒸着層が挙げられる。これらは、1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0036】

熱可塑性樹脂層の材料としては、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などのポリエステル樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6-ポリアミド66共重合体、芳香族ポリアミド（MXD6など）のポリアミド樹脂；、ポリアクリルニトリル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデンなどのバリア性を有する熱可塑性樹脂が挙げられる。

10

金属箔層の材料としては、アルミ箔などが挙げられる。

【0037】

蒸着層としては、熱可塑性樹脂層にアルミ蒸着層、シリカ蒸着層、アルミナ蒸着層を設けた蒸着熱可塑性樹脂層が挙げられる。蒸着は、アルミ、シリカ、アルミナなどのPVD蒸着法、あるいはヘキサメチレンジシロキサンなどのオルガノシラン、アセチレンガス、その他の炭素ガス源を用いたCVD蒸着法により行われる。

さらには、これらの蒸着層、特にPVD蒸着法による蒸着層において、そのガスバリア性を向上させる為、ポリビニルアルコール/シラン化合物系のオーバーコート層を設けても構わない。また、蒸着層と熱可塑性樹脂層の密着性を向上させる為の各種プライマー層を設けていても構わない。

20

【0038】

これらのバリア層を用いることで、これらのバリア層を僅かに透過した酸素ガスを、酸素吸収能を有する樹脂組成物（A）層、樹脂組成物（B）層が完全に吸収してくれるだけでなく、透過した酸素ガスによる酸素吸収能力の低下が少ない為、包装体のヘッドスペースの酸素ガスを吸収することが可能になる。

【0039】

これらのバリア層を、各樹脂組成物層を有する積層体と積層させるには、様々な手法を用いることが可能である。最も代表的な例としては、バリア層と、樹脂組成物層を有する積層体とを、ウレタン系の接着剤を用いてドライラミネーション手法で積層させる方法；バリア層にウレタン系の接着剤を用いて、インラインで製膜された樹脂組成物層を有する積層体を押出ラミネーション手法あるいはニールム手法で積層させる方法；サンドラミネーション手法により、インラインでバリア層に設けられたウレタン系の接着剤上に、樹脂組成物層を有する積層体を、押出ラミネーションにより製膜されたポリオレフィン系樹脂などで挟みこむ方法；さらには、あらかじめバリア層にドライラミネーション手法でポリオレフィン系樹脂のキャストあるいはインフレーションフィルムを積層させ、この積層バリア層を用いて上述してきた方法により樹脂組成物層を有する積層体を積層させる方法が挙げられる。

30

【0040】

以上説明した本発明の酸素吸収性積層体にあつては、還元処理を施した無機酸化物が、大気下で酸化されることによって酸素吸収を行うことができる。

40

また、水分を保持可能な無機化合物が、水分トリガー性の、還元処理を施した無機酸化物の酸素吸収能を発現させる為の水分を蓄積しているので、水分を保持可能な無機化合物から水を放出させる事で酸素吸収を開始させることができる。

【0041】

また、本発明の酸素吸収性積層体は、内容物との反応を起こさず、マイクロウェーブ適性を有し、酸素吸収による物性の変化が少ない包装体の材料として好適である。

すなわち、従来の酸素吸収能を有する樹脂組成物における還元鉄から酸化鉄への酸化反応は、結晶構造を著しく変化させ、比重の変化を伴う。還元鉄の比重は酸化鉄の比重より大きく、かつ酸化反応により還元鉄から酸化鉄への反応は重量増をもたらす。この内容は、酸素吸収能を有する樹脂組成物の体積膨張を示唆するものであり、樹脂組成物中にお

50

るこの反応は、樹脂組成物としての物性や、積層体、包装体にした時の物性（カールや、樹脂層の破壊など）、あるいは体積膨張に伴う酸化鉄相の接触から、マイクロウェーブ時においてスパークを引き起こす恐れがある。また、含硫黄食品については酸化還元反応により硫化水素を発生させ、異臭を放つ。このような意味で、本発明の酸素吸収性積層体は、ショットキー型欠陥を有する無機酸化物が酸素吸収前後で大きな結晶構造の変化を伴わない事、それに伴い比重の変化も少ないこと、光導電性を示す場合はUVなどの高エネルギー線が必用であること、含硫黄食品と酸化還元反応しないなどの理由から、還元鉄の時に確認されていた懸念事項などを回避する事が可能である。

【0042】

<包装体>

これらの積層体を用いて包装体に展開した場合の例を以下に示す。特に酸素吸収性積層体(II)について説明する。

ここで、A：ポリオレフィン樹脂、B：酸無水物グラフト変性ポリオレフィン樹脂、C：エチレン-ビニルアルコール共重合体、D：アルミナ蒸着ポリエステルフィルム、E：アルミ箔、F：エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、G：ポリビニルアルコール系オーバーコート層、H：ウレタン系接着剤、I：ポリエステルフィルムである。

【0043】

(構成例-1)：A/B/C/B/樹脂組成物(B)/樹脂組成物(C)/A

成形法：押出成形、射出成形、ブロー成形、など。

用途：シート、ボトル、カップ、トレーなど。

(構成例-2)：D/G/H/A/樹脂組成物(B)/樹脂組成物(C)/A

成形法：押出ラミネート、ドライラミネートなど。

用途：軟包装体、蓋材。

(構成例-3)：I/H/E/F/樹脂組成物(B)/樹脂組成物(C)/A

成形法：押出ラミネート、など。

用途：インナーキャップなど。

(構成例-4)：紙/A/D/G/H/A/樹脂組成物(B)/樹脂組成物(C)/A

成形法：押出ラミネートなど。

用途：複合紙容器など。

【0044】

上述したように、様々な構成で得られた積層体は、そのまま各種用途の包装体へ展開することが可能である。また、アルミ箔を用いていない構成に関しては電子レンジなどのマイクロウェーブを発する機器に用いても問題はない。さらには、鉄系では展開が困難であった含硫黄食品などにも展開が可能である。これらの例は上述した内容に限られず、様々な包装形態へ展開が可能になる。また、これらの包装形態を組み合わせることで、酸素を吸収する包装体を形成することが可能になる。

【0045】

<充填方法>

本発明の包装体に、酸素吸収を開始させる方法は、大きく二つの方法が挙げられる。一つは、内容物充填前に、高湿度環境下(具体的には湿度65%以上)に包装体を保管し、事前に水分を保持可能な無機化合物を吸湿させておく。水分が還元処理を施した無機酸化物に到達する前に水分を保持可能な無機化合物が水分を保持するため、この段階で水分が還元処理を施した無機酸化物に影響を与える事はない。そして、比較的低い湿度環境下で水分活性の低い内容物を包装体に充填すると、水分を保持可能な無機化合物と包装体内内部環境との平衡蒸気圧のバランスを保つ為に、水分を保持可能な無機化合物から水分が放出され、その水分をトリガーとして還元処理を施した無機酸化物が酸素吸収を開始する事が可能となる。

【0046】

第二の方法は、マイクロウェーブを使う方法である。本発明の包装体はマイクロウェーブ適性を有する。マイクロウェーブは水分子の運動を促進させ、水蒸気として気化する。

10

20

30

40

50

アルミ箔を有する構成の場合は困難であるが、それ以外の構成に関しては、包装体外部から、あるいは内容物を充填する前に内側からマイクロウェーブをあてる事で、水分を保持可能な無機化合物が保持した水分を気化させる事が可能であり、その水をトリガーとして還元処理を施した無機酸化物が酸素吸収を開始する事が可能となる。

【0047】

上述した内容は、包装体に内容物を充填の前に高湿度環境下に保管する事について述べてはいるが、ゼオライトのようにその沸石水の脱水温度が200 付近のような材料の場合には、あらかじめ吸湿させたゼオライトと熱可塑性樹脂とを脱水温度以下で混練することで、あらかじめ水分を吸収した樹脂組成物を得る事が可能である。

【実施例】

【0048】

以下に本発明の実施例を示す。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

本実施例においては、以下の材料を用いた。

[樹脂組成物]

<熱可塑性樹脂>

A - 1 : エチレン - ヘキセン - 1 共重合体 (密度 0.920 g/cm^3 、 $MI = 4.0$ 、宇部興産 (株) 製「ユメリット (商品名) 」)。

【0049】

<無機酸化物>

B - 1 : アナターゼ型二酸化チタン (格子欠陥率 (酸素欠陥の割合) 7.5% 、 B - 2 の二酸化チタンを水素熱還元することにより得られ、アナターゼ型の結晶構造を保持する低次酸化チタン、 $TiO_{1.85}$)。

B - 2 : アナターゼ型二酸化チタン (格子欠陥率 (酸素欠陥の割合) 0% 、比表面積 $280 \text{ m}^2/\text{g}$ で TiO_2 の純度 93% を有するアナターゼ型の結晶構造を有する粉末状二酸化チタン。なお、不純物のほとんどは水分)。

【0050】

<無機化合物>

C - 1 : 焼明礬 (硫酸塩化合物、関東化学 (株) 製)。

C - 2 : 活性アルミナ (関東化学 (株) 製)。

C - 3 : 酸化カルシウム (関東化学 (株) 製)。

【0051】

[積層体]

<熱可塑性樹脂>

D - 1 : エチレン - ヘキセン - 1 共重合体 (密度 0.920 g/cm^3 、 $MI = 4.0$ 、宇部興産 (株) 製「ユメリット (商品名) 」)。

【0052】

<バリア性基材>

E - 1 : 2 軸延伸ポリエステルフィルム ($12 \mu\text{m}$) / ポリウレタン系接着剤 ($4 \mu\text{m}$) / アルミ箔 ($7 \mu\text{m}$ 、東洋アルミ (株) 製)。

E - 2 : 2 軸延伸ポリエステルフィルム ($12 \mu\text{m}$) / アルミナ蒸着層 / オーバーコート層 (酸素透過度 $0.5 \text{ cm}^3 \times 25 \mu\text{m}$ (厚さ) / m^2 (面積) / 24 h / ($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 、凸版印刷 (株) 製「GL - AE (商品名) 」)。

【0053】

[実施例1]

熱可塑性樹脂 (A - 1) 100 質量部に対し、無機酸化物 (B - 1) 30 質量部、無機化合物 (C - 1) 30 質量部、ポリオレフィン系分散剤 0.2 質量部を加え、これらをドライブレンドによりプレミックスした混合物を、2 軸押出機 ($\phi = 30$ 、 $L/D = 49$) により吐出 9 kg 、 180 、 50 rpm の条件で混練し、酸素吸収能を有する樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物は、空冷ペレタイズし、図 1 に示すような、熱可塑性樹脂 (A - 1) (熱可塑性樹脂 1) 中に、無機酸化物 (B - 1) (還元処理を施した無機酸化

10

20

30

40

50

物 2) および無機化合物 (C - 1) (水分を保持可能な無機化合物 3) が分散したペレットを得た。

【 0 0 5 4 】

(樹脂組成物の酸素吸収能の評価)

樹脂組成物のペレット 3 g をあらかじめ 2 5 - 6 5 % 相対湿度下で 2 4 時間保管することで、水分を保持可能な無機化合物を吸湿させた。その後、樹脂組成物をアルミパウチ中に封入した。湿度 2 0 % R H の恒温槽中で空気を 7 5 m l サンプルングし、この空気をアルミパウチ中に充填した。経時におけるアルミパウチ中の酸素濃度を酸素濃度計により測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 5 】

10

[実施例 2]

無機化合物 (C - 1) の代わりに無機化合物 (C - 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを作製し、酸素吸収能を評価した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

[比較例 1]

無機化合物 (C - 1) を用いず、無機酸化物 (B - 1) の配合量を熱可塑性樹脂 (A - 1) 1 0 0 質量部に対し 1 6 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを作製し、酸素吸収能を評価した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

[比較例 2]

20

無機酸化物 (B - 1) の代わりに無機酸化物 (B - 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを作製し、酸素吸収能を評価した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

[比較例 3]

無機化合物 (C - 1) の代わりに無機化合物 (C - 3) を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを作製し、酸素吸収能を評価した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

以上の内容より、水分を保持可能な無機化合物を配合する事で、低湿度環境下においても酸素吸収能力を発現する事が可能であることが確認された。一方、水分を保持可能な無機化合物を配合しない樹脂組成物については、酸素吸収能に劣る事が確認された (比較例 1) 。また、格子欠陥 (酸素欠陥) を持たない無機酸化物は、酸素吸収挙動を示さない事も確認された (比較例 2) 。また、水分を保持可能な無機化合物でも、酸化カルシウムのように化学反応で構造中に水分取り込むような材料については、水分放出を行う事が困難である事から、酸素吸収能が非常に僅かである事も確認された (比較例 3) 。

30

【 0 0 6 0 】

[実施例 3]

熱可塑性樹脂 (A - 1) 1 0 0 質量部に対し、無機酸化物 (B - 1) 3 3 質量部、ポリオレフィン系分散剤 0 . 2 質量部を加え、これらをドライブレンドによりプレミックスした混合物を、2 軸押出機 ($\phi = 3 0$ 、 $L / D = 4 9$) により吐出 9 k g、1 8 0、5 0 r p m の条件で混練し、樹脂組成物 (B) を得た。得られた樹脂組成物 (B) は、空冷ペレタイズした。

40

また、熱可塑性樹脂 (A - 1) 1 0 0 質量部に対し、無機化合物 (C - 1) 3 3 質量部、ポリオレフィン系分散剤 0 . 2 質量部を加え、これらをドライブレンドによりプレミックスした混合物を、2 軸押出機 ($\phi = 3 0$ 、 $L / D = 4 9$) により吐出 9 k g、1 8 0、5 0 r p m の条件で混練し、樹脂組成物 (C) を得た。得られた樹脂組成物は、空冷ペレタイズした。

【 0 0 6 1 】

3 種 3 層共押出ラミネート機を用いて、樹脂組成物 (B)、樹脂組成物 (C) および熱可塑性樹脂 (D - 1) を共押し出し、以下に示す層構成の共押し出多層フィルムを作製した。

(内) 樹脂組成物 (B) 層 (3 0 μ m) / 樹脂組成物 (C) 層 (3 0 μ m) / 熱可塑性

50

樹脂（D - 1）層（外）

【0062】

あらかじめ低密度ポリエチレン（LDPE）のキャストフィルム（40 μm）をドライラミネート手法によりバリア基材（E - 1）に積層させた多層フィルムを用い、これに上記3種3層の共押出多層フィルムを、340 の溶融LDPE（20 μm）を介して積層し、図3に示す酸素吸収性積層体を得た。図中、符号11は樹脂組成物（B）層、符号12は樹脂組成物（C）層、符号13は熱可塑性樹脂（D - 1）層、符号14はバリア性基材（E - 1）からなるバリア層、符号15は接着剤層、符号16はLDPE層である。最終的な層構成は以下の通りである。

バリア基材（E - 1）/接着剤/LDPE（40 μm）/LDPE（20 μm）/樹脂組成物（B）層/樹脂組成物（C）層/熱可塑性樹脂（D - 1）層

10

【0063】

（低湿度トリガー機能）

酸素吸収性積層体を220×220mmサイズにカットし、さらに二つ折りをした後にシール幅10mmのヒートシーラーにてシールを施す事で、有効面積40000mm²の220×110mmサイズのパウチを作製した。このパウチを25 - 65%相対湿度下で24時間保管した後、パウチ中に水分活性が0.3~0.4の茶葉150gと共に、4%酸素濃度に調整した窒素ガスを100ml充填した。経時におけるヘッドスペース酸素濃度の推移を酸素濃度計により測定した。パウチのヘッドスペース酸素濃度を図4に示す。

20

【0064】

[実施例4]

バリア性基材（E - 1）の代わりにバリア性基材（E - 2）を用いた以外は、実施例3と同様にしてパウチを作製した。このパウチを25 - 65%相対湿度下で24時間保管した後、パウチ中に水分活性が0.3~0.4の茶葉150gと共に、4%酸素濃度に調整した窒素ガスを100ml充填した。その後、マイクロウェーブを発生可能なパッチ式の装置内にパウチをセットし、パウチが破体しない条件でマイクロウェーブを照射した。経時におけるヘッドスペース酸素濃度の推移を酸素濃度計により測定した。パウチのヘッドスペース酸素濃度を図4に示す。

30

【0065】

以上の実施例の内容より、本発明の包装体においては、上述した樹脂組成物を用いる事で、低湿度下で水分を保持可能な無機化合物が環境中の蒸気圧と平衡を保つ為に放出した水分が、酸素吸収のトリガーとして働いている事が確認された。また、マイクロウェーブをあてる事による水蒸気の発生が、酸素吸収のトリガーとして働いている事が確認された。

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明の包装体は、従来、低湿度下では酸素吸収能を発現する事ができなかった水分トリガー性の無機酸化物を用いても、低湿度下においても酸素吸収能を発現する事が可能である。また、本発明の包装体に関しては、鉄系の酸素吸収剤を用いたものでは困難であった畜肉関係の内容物や、マイクロウェーブ適性が必要な冷凍食品事への展開が可能である。本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物をさらに紙基材と積層させる事で複合紙容器への展開も可能である。さらには用いる樹脂や成形法を展開する事で多層シート成形品や、多層（延伸）ブロー容器への展開も可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】実施例で得られた酸素吸収能を有する樹脂組成物（ペレット）を示す概略断面図である。

【図2】実施例におけるヘッドスペース酸素濃度の変化を示すグラフである。

【図3】実施例で得られた積層体を示す概略断面図である。

50

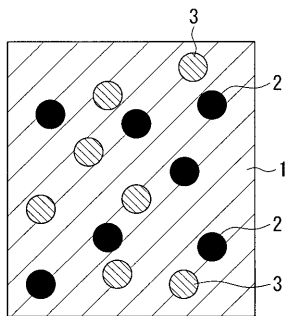
【図4】実施例のパウチのヘッドスペース酸素濃度の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

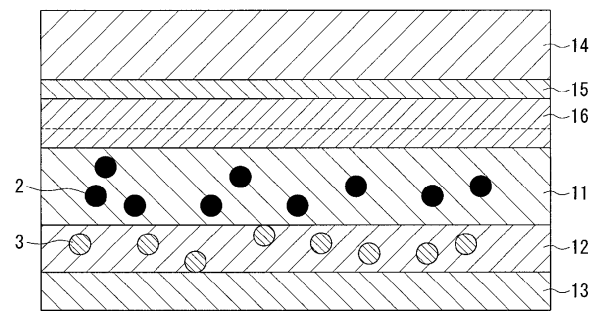
【0068】

- 1 熱可塑性樹脂
- 2 還元処理を施した無機酸化物
- 3 水分を保持可能な無機化合物
- 11 樹脂組成物(B)層
- 12 樹脂組成物(C)層
- 14 バリア層

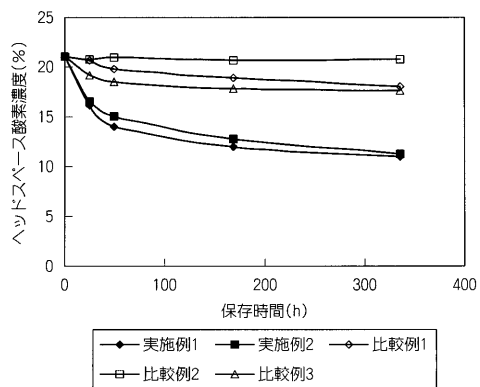
【図1】



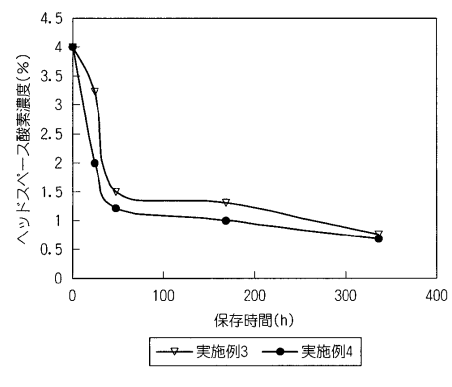
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 鈴田 昌由
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 落合 信哉
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 永田 絵理子
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 森本 功
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 加藤 哲也
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 吉永 雅信
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
- (72)発明者 中澤 宏
千葉県船橋市湊町二丁目12番4号 丸勝産業株式会社内
- (72)発明者 加瀬 光雄
千葉県船橋市湊町二丁目12番4号 丸勝産業株式会社内
- (72)発明者 三隅 公二
千葉県船橋市湊町二丁目12番4号 丸勝産業株式会社内
- (72)発明者 大橋 慎一
千葉県船橋市湊町二丁目12番4号 丸勝産業株式会社内
- (72)発明者 森屋 市郎
千葉県船橋市湊町二丁目12番4号 丸勝産業株式会社内

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開平11-012115(JP,A)
特開昭55-090535(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B1/00-43/00