

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4373205号
(P4373205)

(45) 発行日 平成21年11月25日 (2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日 (2009.9.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 27/06 (2006.01)
B 6 5 D 65/02 (2006.01)
B 6 5 D 85/50 (2006.01)
C O 8 K 5/11 (2006.01)
C O 8 K 5/12 (2006.01)

C O 8 L 27/06
 B 6 5 D 65/02 E
 B 6 5 D 85/50 A
 C O 8 K 5/11
 C O 8 K 5/12

請求項の数 15 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-509016 (P2003-509016)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月18日 (2002.6.18)
 (65) 公表番号 特表2005-517045 (P2005-517045A)
 (43) 公表日 平成17年6月9日 (2005.6.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/019265
 (87) 国際公開番号 W02003/002640
 (87) 国際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)
 審査請求日 平成17年6月1日 (2005.6.1)
 (31) 優先権主張番号 60/301,412
 (32) 優先日 平成13年6月29日 (2001.6.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/992,483
 (32) 優先日 平成13年11月26日 (2001.11.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 594055158
 イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国 37662 テネシー州
 キングスポート ウイルコックス ドラ
 イブ サウス 200
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テレフタル酸ジオクチル可塑剤から形成されたPVC食品ラップ、その形成方法及びそれを用いた食品包装方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーラップを食料品に適用することを含んでなる食品包装方法において、前記ポリマーラップがポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニル100重量部当たり10～60重量部の量の、テレフタル酸ジオクチルを含む可塑剤を含んでなることを特徴とする食品包装方法。

【請求項2】

前記可塑剤がポリ塩化ビニル100重量部当たり30～55重量部の量で存在する請求項1に記載の食品包装方法。

【請求項3】

前記可塑剤がアジピン酸ジオクチルを更に含む請求項1に記載の食品包装方法。

【請求項4】

前記可塑剤が20～80重量%のテレフタル酸ジオクチルを含む請求項1に記載の食品包装方法。

【請求項5】

前記可塑剤が20～60重量%のテレフタル酸ジオクチルを含む請求項1に記載の食品包装方法。

【請求項6】

ポリ塩化ビニル；

少なくとも1種の安定剤；及び

ポリ塩化ビニル 100 重量部 当たり 10 ~ 60 重量部の量でテレフタル酸ジオクチルを含む可塑剤であって、食品ラップの厚さが 5 ~ 10 μm であることを特徴とする食品ラップ。

【請求項 7】

前記可塑剤がポリ塩化ビニル 100 重量部 当たり 30 ~ 55 重量部の量である請求項 6 に記載の食品ラップ。

【請求項 8】

前記可塑剤がアジピン酸ジオクチルを更に含む請求項 6 に記載の食品ラップ。

【請求項 9】

前記可塑剤が 20 ~ 80 重量%のアジピン酸ジオクチルを含む請求項 6 に記載の食品ラップ。

10

【請求項 10】

前記可塑剤が 20 ~ 60 重量%のテレフタル酸ジオクチルを含む請求項 6 に記載の食品ラップ。

【請求項 11】

ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニル 100 重量部 当たり 10 ~ 60 重量部の量の、テレフタル酸ジオクチルを含む可塑剤とを一緒にしてさらさらした粉末を形成せしめ；

前記さらさらした粉末を加熱して溶融成形品を形成せしめ；そして

溶融成形品からフィルムを形成せしめることを特徴とする食品ラップの製造方法。

【請求項 12】

20

前記可塑剤をポリ塩化ビニル 100 重量部 当たり 30 ~ 55 重量部の量で一緒にする請求項 11 に記載の食品ラップの製造方法。

【請求項 13】

前記可塑剤が更にアジピン酸ジオクチルを含む請求項 11 に記載の食品ラップ製造方法。

【請求項 14】

前記可塑剤が 20 ~ 80 重量%のテレフタル酸ジオクチルを含む請求項 11 に記載の食品ラップ製造方法。

【請求項 15】

前記可塑剤が 20 ~ 60 重量%のテレフタル酸ジオクチルを含む請求項 11 に記載の食品ラップ製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ポリ塩化ビニル (PVC) は、食品用フィルムの製造に長年使用されている。米国食品医薬品局 (the US Food and Drug Administration : FDA) によって承認され且つ食品包装用 PVC の可塑化に必要な性能特性を有する可塑剤は極わずかである。これらのラップの製造に最も多く使用される可塑剤は、アジピン酸ジオクチル (DOA) である。PVC 配合業者は、コストの削減及び性能の改良に常に関心を抱いている。

40

【発明の開示】

【0002】

性能は、可塑剤の揮発性を減少させることによって改良可能である。即ち、PVC フィルムの製造過程において、可塑剤は一部がその揮発性によって失われるおそれがある。得られるフィルム中の可塑剤が要求される量よりも少ない場合には、望ましい物理的性質を得ることはできない。更に、得られるフィルム中の可塑剤の量を望ましい量とするために追加の可塑剤をプロセスに使用すると、コストが増大する。フィルムの形成後、フィルムから食品への可塑剤の移行を回避すれば性能は改良できる。特にコスト削減に関しては、コスト低減方法の 1 つは、より低コストの可塑剤の使用又はより低コストの可塑剤と DOA とのブレンドである。

50

【 0 0 0 3 】

考えられる前述のような改良に取り組むために、本発明者らは、ポリ塩化ビニル、少なくとも1種の安定剤及びポリ塩化ビニル100重量部当たり10～60重量部の量の可塑剤から形成される食品ラップを提案する。可塑剤は、ポリ塩化ビニル100重量部当たり30～55重量部の量で存在することができる。可塑剤はテレフタル酸ジオクチルを含む。アジピン酸ジオクチル又は別の可塑剤を、テレフタル酸ジオクチルと併用することもできる。この場合には、可塑剤は20～80重量%、更に特定すれば20～60重量%のテレフタル酸ジオクチルを含むことができる。食品ラップは厚さが1～80milであることができる。

【 0 0 0 4 】

食品ラップは、食品包装方法に従って食料品に適用する。食品ラップの形成方法に従って、ポリ塩化ビニルを可塑剤と組み合わせて混合物を形成する。混合物を加熱し、熔融させる。次いで、熔融混合物からフィルムを形成せしめる。食品ラップとしてのフィルムの使用に関して米国食品医薬品局の承認が確認されてからでなければ、フィルムを食品ラップとして販売することはできない。

[好ましい態様の詳細な説明]

【 0 0 0 5 】

本発明を実施態様及び実施例に関して説明するが、これらは例として記載するだけであって、限定のために記載するのではない。本明細書で使用する全ての所定範囲は、包含される任意の及び全てのより狭い範囲を含むものとする。例えば、45～90の範囲は、50～90、45～95、46～89の範囲などを含む。

【 0 0 0 6 】

本発明は、ポリ塩化ビニルと可塑剤としてのテレフタル酸ジオクチル(DOTP)とから形成されたフィルムを使用する。DOTPはテレフタル酸のエステルである。DOTPは単独でも使用できるし、DOAのような他の可塑剤と併用することもできる。可塑剤はポリ塩化ビニル樹脂100重量部当たり10～60重量部(PPH)の量で存在できる。より具体的には、可塑剤は30～55PPHの量で存在できる。可塑剤の混合物を使用する場合には、混合物はテレフタル酸ジオクチルを20～80重量%、より具体的には20～60重量%含むことができる。本発明のラップ用フィルムは多くの用途があるが、種々の食品のハンドラップ及び自動包装機による種々の食品のストレッチラップに使用できる。

【 0 0 0 7 】

本発明の一側面に係るラップ用フィルムは十分に低い脆化温度を有するので、冷凍食品の包装に利用しやすい。本発明の一側面に係るラップ用フィルムは、十分に高い気体透過性を有するので、包装された生鮮食料品の腐敗を避けることができる。本発明の一側面に係るラップ用フィルムは20未満のメルトインデックスを有する。このようなメルトインデックスは皮膜形成能を改良し、フィルム中のピンホールを形成を妨げる。更に、米国食品医薬品局の承認が確認されてからでなければ、フィルムを食品ラップとして販売することはできない。

【 0 0 0 8 】

食品ラップの形成方法に従って、ポリ塩化ビニルのような乾燥成分を混合する。種々の安定剤を使用できる。これらの安定剤は固体又は液体成分として提供できる。乾燥成分を混合及び加熱し、次に液体成分を添加する。更に混合し且つ熔融温度未満に加熱した後、従来型の熔融装置を用いて混合物を熔融させる。通常の皮膜形成法、例えばT-ダイ法、インフレート法及びカレンダー・ローラー法によって150～230の温度においてPVC/DOTP配合物からフィルムを製造する。T-ダイ法及びインフレート法は、米国特許第2,736,066号及び第2,878,521号に記載されている。ラップ用フィルムは、約5～約100μmの範囲の厚さ、より具体的には0.5～5milの厚さ、更に具体的には10～30ミクロンの厚さを有する。

【 0 0 0 9 】

本発明の一側面に係るラップ用フィルムは、充分だが大きすぎない粘着性を有する。このために、ラップ用フィルムは接着強さが $20 \text{ g} / 2 \text{ cm}^2$ 以上でなければならず、より具体的には $200 \text{ g} / 2 \text{ cm}^2 \sim 700 \text{ g} / 2 \text{ cm}^2$ の範囲内である。粘着性が大きすぎると以下のような不都合が生じる。フィルムを用いてハンドラップする場合には、望ましくないことにフィルム片は互いに粘着するので、その作業性は非常に悪い。フィルムを自動ラップに用いる場合には、望ましくないことにフィルムは高い他着性のために搬送ローラに巻き付くことがあるので、その作業性は非常に悪く、得られる包装は外観がよくない。更に、フィルムのトレイへの密着性が高いため、包装される製品又は食品を収容するトレイとフィルムが接触すると、不所望なネッキング現象が起こることが多い。

【0010】

10

良好な作業性に関する別の特性は、滑らかな摺動に関連する。即ち、ラップ用フィルムは、包装機のロールに対して又は包装される製品に対して滑らかな摺動性を持たなければならない。包装用フィルムは 0.55 以下の静摩擦係数 (ASTM D1894 (1973)) を持たなければならない。

【0011】

包装用フィルムは又、比較的透明でなければならない。より具体的には、全光線透過率が少なくとも 80% であるような透明度が望ましい。

【実施例】

【0012】

比較のために、数種の異なる可塑剤配合物を用いて、4種のPVCフィルムを製造した。具体的には、第1のPVCフィルムは可塑剤としてDOAを100重量%用いた。第2のPVCフィルムは可塑剤としてDOTPを100重量%用いた。第3のPVCフィルムは75重量%のDOA及び25重量%のDOTPから形成された可塑剤ブレンドを用いた。最後に、第4のPVCフィルムは75重量%のDOTP及び25重量%のDOAから形成された可塑剤ブレンドを用いた。

20

【0013】

可塑剤の組成に関係なく、PVCフィルムはいずれも同様な方法で形成した。最初に、乾燥成分と一緒にした。以下の表I (配合は重量部) を参照すると、Oxyvinyl Corporationによって商品名Oxy 230TMとして市販されている粉末PVC樹脂を用いた。このPVC粉末は、内部粘度 (Internal Viscosity) IVが 0.95 で、分子量因子Kが 68 であった。この粉末PVC樹脂を、Witco Corporationによって商品名Mark QTSTMとして市販されている固体カルシウム - 亜鉛系安定剤と合して、混合物を形成した。混合物をHenschelミキサー中でブレンドした。摩擦発熱によって、温度が約 110°F に上昇させた。次いで、液体成分を徐々に添加した。再び表Iを参照すると、液体成分は可塑剤、DOA、DOTP又はそれらの混合物、エポキシ化大豆油 (ESO) 及びAkzo Chemicalから商品名CZL-720TMとして市販されている液体カルシウム - 亜鉛系安定剤を含む。 191°F の温度に達するまで混合物をブレンドした。 191°F ではPVCは熔融温度未満である。これによって、他の成分が内部に吸収されたPVC粒子のさらさらした粉末が得られた。次いで、このさらさらした粉末を二本ロール機上で $290 \sim 300^\circ\text{F}$ において熔融させた。その結果、熔融PVCシートが得られ、これを 70 mil のシートに圧縮成形した。次に、シートをカットしてサンプルを得た。サンプルを、ASTM法を用いて試験した。更に詳しくは、弾性率及び引張強さはASTM D142に従って測定する。引裂抵抗はASTM D624に従って測定し、脆化温度はASTM D746に従って測定した。

30

40

【0014】

DOAをDOTPで置き換えることによって、高い引張強さ、同様の弾性率及び同様の引裂強さが得られたことがわかる。脆化温度は少しだけ高かった。DOTP及びDOAのブレンド可塑剤を用いる場合には (サンプル3及び4)、サンプル1のDOAフィルムと同様な脆化温度が得られた。DOTPとDOAとのブレンドを用いたフィルムは、良好な引張強さ及び引裂抵抗特性を示した。若干量のDOTPを用いた3種のフィルム全てにつ

50

いて、引張強さはDOAのみを用いたフィルムよりも大きかった。

【0015】

【表1】

表1
DOTP添加食品ラップー配合及び物理的性質

成分	1	2	3	4
Oxy 230樹脂 (K=68, IV=0.95)	100	100	100	100
DOA	42	—	33.75	12.75
DOTP	—	53.2	11.25	38.25
ESO	5	5	5	5
Ca/Zn安定剤Mark QTS	1.5	1.5	1.5	1.5
Ca/Zn Interstab CZL-720	1.5	1.5	1.5	1.5
性質				
100%伸び率におけるモジュラス MPa (S. D.)	10.81 (0.31)	10.32 (0.15)	9.27 (0.13)	9.36 (0.11)
引張強さ MPa (S. D.)	16.51 (1.22)	18.22 (0.26)	18.58 (0.81)	18.41 (0.24)
引裂抵抗 kN/m (S. D.)	72.8 (1.73)	72.5 (1.37)	73.2 (2.77)	72.7 (2.30)
脆化温度 (°C)	-47	-34	-48	-41

【0016】

サンプルからの可塑剤の移行を調べるために、ループ試験を行った。ループ試験においては、材料のサンプルを折り畳んだ。70milのサンプルを用いた。これは、食品ラップに使用される1~5milの厚さに比較して相対的に厚い。折り畳んだ状態に一定時間保持した。この後、フィルムを広げ、次いで折り目全体にわたって吸収紙にこすりつける。吸収紙を観察して、折り畳まれた比較的厚い材料の圧力によって漏れた可塑剤の量を測定した。

【0017】

各配合物について、サンプルを調製し、折り畳まれた状態に1日及び1~7週間保持してから、試験を行った。7週の場合には、いずれの配合物も1つのサンプルだけを試験した。以下の表IIは試験結果を示している。サンプルを0~3の段階で評価した。ランキング0は移行がないことを示す。ランキング3は多量の可塑剤が漏れたことを示す。プラス(+)及びマイナス(-)の印は、ランキングが整数のランキングよりも上か下である場合を示す。例えば、1+は、ランキング1のサンプルよりも可塑剤が若干多く漏れることを示す。

【0018】

ループ試験の移行は、食品ラップ中における可塑剤の移行には直接的には関係しない。即ち、食品ラップの可塑剤の移行は、比較的厚い材料を折り畳む圧力によって引き起こされるのではない。それでも、ループ試験は食品ラップ中における可塑剤の移行をある程度予備的に示す。

【0019】

10

20

30

40

50

【表 2】

表II
DOTP添加食品ラップループ試験の結果

	サンプル1 DOA 100%	サンプル2 DOTP 100%	サンプル3 DOA 75% DOTP 25%	サンプル4 DOTP 75% DOA 25%
試験時間				
1日	1, 1	1+, 1+	1, 1	1+, 1+
1週間	0, 0	1, 1	0, 0	1-, 1-
2週間	0+, 0+	1, 1	0, 0	1, 1
3週間	0, 0	1, 1	0, 0	1-, 1-
4週間	0+, 0+	1+, 1+	0, 0	0+, 0+
5週間	0, 0	1+, 1+	0, 0	0+, 0+
6週間	0, 0	1+, 1+	0, 0	0, 0
7週間	0	1	0	0+

【0020】

表I及びIIのデータは、DOTPを使用して、食品ラップとしての使用に適したPVCフィルムを製造できることを示している。

【0021】

表III及びIVは、表I及びIIと同一の成分を用いて配合された別のサンプルを示す。表IIIは、表Iと同一の配合物を使用する。表IVは、表I及びIIIよりも低い可塑剤レベルを用いる。表Iの試験を行うためには、厚さ70milのシートのみを試験した。表III及びIVに関しては、食品の包装に使用されるような薄膜の挙動を分析するために別の試験を行った。具体的には、20milのシートを綿実油抽出試験、1%石鹼水抽出試験、ヘキサン抽出試験及び炭素抽出試験に供した。綿実油、石鹼水及びヘキサン抽出試験については、フィルムのサンプルを種々の液体に入れた。所定時間の経過後、サンプルを試験して重量減少%を求めた。この重量減少は、フィルムからの可塑剤の移行によるであろう。炭素抽出試験に関しては、フィルムのディスクを木炭/炭素フィルターの存在下で所定の温度に加熱した。加熱ディスクから漏れた揮発性有機化合物はフィルターが吸収した。この場合も同様に、試験結果はフィルムの重量減少%を示す。綿実油、石鹼水及びヘキサン抽出試験は、ASTM D1239に従って行った。炭素抽出試験はASTM D1203に従って行った。

【0022】

表III及びIVのサンプル1に関しては、可塑剤としてDOAを用い、DOTPは用いなかった。表III及びIVのサンプル2に関しては、可塑剤としてDOTPを用い、DOAは用いなかった。サンプル3及び4に関しては、可塑剤としてDOAとDOTPとの混合物を、表中に示した量(重量部)で用いた。DOTPを用いて製造したサンプルは、石鹼水及び炭素抽出試験においてはDOTPを用いないサンプルより有意に優れた性能を示したことがわかる。これは、DOTP可塑剤の移行が、DOA可塑剤の移行よりも有意に少ないことを示している。

【0023】

【表 3】

表III

成分	1	2	3	4
Oxy 240F樹脂	100	100	100	100
DOA	42	—	33.75	12
DOTP	—	52	11.25	39
ESO	5	5	5	5
Ca/Zn安定剤Mark QTS	0.8	0.8	0.8	0.8
Ca/Zn Interstab CZL-720	0.4	0.4	0.4	0.4
性質				
100%伸び率における モジュラス, MPa (S. D.)	9.66 (0.85)	10.27 (0.61)	9.04 (0.69)	9.39 (0.56)
引張強さ MPa (S. D.)	14.50 (1.06)	17.26 (1.03)	13.88 (0.71)	14.91 (0.41)
破断点伸び (%)	205.0 (17.0)	254.0 (12.8)	208.7 (20.5)	218.9 (28.3)
引裂抵抗 kN/m (S. D.)	67.7 (2.48)	71.5 (3.48)	64.6 (3.84)	67.2 (2.07)
脆化温度 (°C)	-41	-30	-36	-30
35000PSIにおける 捩り剛性 (°C)	-43.9	-36.6	-41.6	-34.5
135000PSIにおける 捩り剛性 (°C)	-73.6	-74.7	-68.3	-58.5
綿実油抽出 (重量減少%)	9.88 (0.87)	8.75 (0.55)	8.34 (1.03)	6.94 (0.45)
1%石鹼抽出 (重量減少%)	0.73 (0.04)	0.24 (0.07)	0.55 (0.09)	0.31 (0.06)
ヘキサン抽出 (重量減量%)	17.04 (0.07)	19.36 (0.13)	17.42 (0.99)	18.12 (0.32)
炭素抽出 (重量減少%)	13.43 (1.18)	2.28 (0.16)	9.33 (1.88)	2.60 (1.58)

【表 4】

表IV

成分	サンプル番号			
	1	2	3	4
O x y 240F樹脂	100	100	100	100
DOA	35	—	28.5	10.75
DOTP	—	45.6	9.5	32.25
425	—	—	—	—
ESO	5	5	5	5
Ca/Zn安定剤Mark QTS	1.0	1.0	1.0	1.0
Ca/Zn Interstab CZL-720	0.5	0.5	0.5	0.5
性質				
100%伸び率におけるモジュラス MPa (S. D.)	12.91 (0.40)	12.58 (0.33)	12.18 (0.44)	12.94 (0.43)
引張強さ MPa (S. D.)	20.14 (0.74)	20.07 (0.35)	21.02 (0.64)	20.63 (0.54)
破断点伸び (%)	273.8 (27.3)	310.9 (24.3)	317.3 (9.22)	304.2 (10.89)
引裂抵抗 kN/m (S. D.)	91.8 (4.5)	88.2 (3.66)	89.1 (3.9)	89.6 (4.1)
脆化温度 (°C)	-45	-33	-43	-38
35000PSIにおける 振り剛性 (°C)	-25.5	-22.2	-36.6	-29.1
135000PSIにおける 振り剛性 (°C)	-57.9	-47.2	-78.5	-59.4
綿実油抽出 (重量減少%)	6.01 (1.37)	7.64 (0.93)	5.25 (0.95)	4.93 (0.50)
1%石鹼抽出 (重量減少%)	0.87 (0.19)	0.05 (0.01)	0.79 (0.09)	0.22 (0.06)
ヘキサン抽出 (重量減量%)	13.58 (0.04)	19.60 (0.75)	14.82 (0.22)	20.21 (0.21)
炭素抽出 (重量減少%)	11.08 (1.16)	2.80 (0.15)	9.87 (1.41)	5.73 (0.78)

【0025】

本発明をその具体的な実施態様に関して詳述したが、当業者ならば、前述の内容を理解すれば、これらの実施態様の変更、その変形物及びその相当物を容易に考えられることがわかるであろう。従って、本発明の範囲は、添付した「特許請求の範囲」の範囲及びそれに相当する全ての範囲と判断すべきである。

フロントページの続き

- (72)発明者 ゴット, サミュエル レロイ
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, リバーモント ドライブ 2409
(72)発明者 オルセン, デイビッド ジャスティン
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングスポート, シーニック コート 907

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開2000-290418(JP, A)
英国特許第00851753(GB, B)
特開平03-056446(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14
DB CAplus(STN)
REGISTRY(STN)