(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月9日(09.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/009462 A1

(51) 国際特許分類:
B65D 65/40 (2006.01) *B65D 81/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/023343

(22) 国際出願日： 2024年6月27日(27.06.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-111440 2023年7月6日(06.07.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 大揮(**SATO Daiki**); 〒1258601 東京都葛飾区新宿六丁目１番１号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 増山 朋央(**MASUYAMA Tomohiro**); 〒1258601 東京都葛飾区新宿六丁目１番１号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 渡辺 理紗(**WATANABE Risa**); 〒1258601 東京都葛飾区新宿六丁目１番１号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** AIR-PERMEABLE PACKAGING MATERIAL FOR OXYGEN SCAVENGER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称： 脱酸素剤用通気性包装材及びその製造方法

(57) **Abstract:** This air-permeable packaging material for an oxygen scavenger includes, in the order given, the following: an outer layer containing a thermoplastic resin; an intermediate layer containing at least one selected from paper and nonwoven fabric; and an inner layer containing linear low-density polyethylene. The inner layer has a through hole H1, and the diameter φ1 of the through hole H1 is 150-3000 μm. When differential scanning calorimetry is performed in a nitrogen atmosphere with the inner layer as a measurement sample, and under a condition in which the temperature is raised from 50°C to 200°C at 10°C per minute (temperature increase 1), then lowered from 200°C to 50°C at 10°C per minute (temperature decrease 1), and subsequently, raised again from 50°C to 200°C at 10°C per minute (temperature increase 2), during the process (temperature increase 2), the maximum heat absorption peak is at least 120°C.

(57) 要約：熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、直鎖状低密度ポリエチレンを含む内層とをこの順に含み、前記内層が貫通孔Ｈ１を有し、且つ該貫通孔Ｈ１の開孔径φ１が１５０μｍ以上３０００μｍ以下であり、前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材。

WO 2025/009462 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 脱酸素剤用通気性包装材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は脱酸素剤用通気性包装材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸素の影響を受けて変質或いは劣化し易い、食品、飲料、医薬品、医療品、化粧品、金属製品及び電子製品等の各種物品について、酸化劣化を防止して長期に保存可能とする目的で、これらを収納した密封容器内の酸素除去を行う脱酸素剤が使用されている。

脱酸素剤は、その使用目的や使用態様に応じて種々の使い方がなされており、例えば、粉状や錠剤である脱酸素剤を包装材で包装して小袋状にした脱酸素剤包装体とする方法等が挙げられる。この脱酸素剤包装体を食品等が保存されている密封容器内に入れておけば、脱酸素剤包装体の内部にある脱酸素剤が密封容器内の酸素を除去するので、食品等の酸化劣化を防止できる。

[0003] このような脱酸素剤の包装材としては、樹脂、紙或いは不織布等をシート状にしたものや、これらを積層したもの等が用いられている。樹脂層や紙や不織布の層を積層した包装材としては、予め通気孔を設けた樹脂層を、紙や不織布の層と積層させた包装材等が用いられている。通気孔が予め設けられた樹脂層を用いることで、外部との通気性を確保し、脱酸素剤の脱酸素性能を有効に発揮させようとするものである。

しかし、従来の脱酸素剤用通気性包装材は、脱酸素時間が安定しない問題があった。これは、通気性包装材の透気度が安定しないことが一つの要因と考えられていた。

そのため、このような問題に対し、特許文献１では、特殊な加工を施した通気性包装材により、通気性包装材の透気度の目標値のコントロールを容易にする技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－０８２４６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１で提案されているような特殊な加工には、加工に適した装置や条件が必要となるため、既存の製造装置や製造条件がそのまま使用できず、煩雑で、生産者への負担も大きかった。

そこで、特殊な製造装置を使用せずに、既存の製造装置や製造条件を用いて、個体差が少なく、安定した酸素吸収性能を発揮し得る、脱酸素剤用通気性包装材の開発が求められていた。

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、特殊な製造装置を使用せずに、既存の製造装置や製造条件を用いて、脱酸素時間が短く酸素吸収性能に優れ、個体差が少なく安定した酸素吸収性能を発揮し得る、脱酸素剤包装体が得られる、脱酸素剤用通気性包装材及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、外層、中間層、内層を含み、内層が特定の材料からなり、特定の貫通孔を有することで、上記課題を解決できることを見出し、発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

［１］熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、直鎖状低密度ポリエチレンを含む内層とをこの順に含み、前記内層が貫通孔Ｈ１を有し、且つ該貫通孔Ｈ１の開孔径φ１が１５０μｍ以上３０００μｍ以下であり、前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行っ

たときに、（昇温２）の過程において、吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材。

［２］前記中間層が、フッ素を含有しない耐油紙を含む、前記［１］に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

［３］ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が１００００秒以上である、前記［１］又は［２］に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

［４］前記貫通孔Ｈ１の存在密度が、１孔／ｃｍ^{2}以上６０孔／ｃｍ^{2}以下である、前記［１］～［３］のいずれか一つに記載の脱酸素剤用通気性包装材。

［５］前記中間層が、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が２０００秒以下である、前記［１］～［４］のいずれか一つに記載の脱酸素剤用通気性包装材。

［６］前記中間層が、フッ素を含有しない耐油紙である、前記［１］～［５］のいずれか一つに記載の脱酸素剤用通気性包装材。

［７］前記外層が、前記中間層側に向かって、ポリエチレンテレフタレート及び二軸延伸ポリプロピレンから選択される１種以上を含む基材層と、ポリエチレン及びエチレンコポリマーから選択される１種以上を含む溶着層とをこの順に含む、前記［１］～［６］のいずれか一つに記載の脱酸素剤用通気性包装材。

［８］前記［１］～［７］のいずれか一つに記載の脱酸素剤用通気性包装材と、前記脱酸素剤用通気性包装材に包まれた脱酸素剤と、を含む、脱酸素剤包装体。

［９］直鎖状低密度ポリエチレンを含むフィルムに、加熱した金属針を押し当て、貫通孔Ｈ１を形成して、内層を得る工程と、熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、前記内層をこの順に積層して、脱酸素剤用通気性包装材を得る工程と、を有し、前記金属針の径が０．３ｍｍ以上２．０ｍｍ以下であり、前記金属針の表面温度が１５

０℃以上４５０℃以下であり、前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、観測される吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、特殊な製造装置を使用せずに、既存の製造装置や製造条件を用いて、脱酸素時間が短く酸素吸収性能に優れ、個体差が少なく安定した酸素吸収性能を発揮し得る、脱酸素剤包装体が得られる、脱酸素剤用通気性包装材及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明に従う脱酸素剤用通気性包装材及びその製造方法の実施形態について、以下で詳細に説明する。

なお、本明細書において、数値の記載に関する「Ａ～Ｂ」という用語は、「Ａ以上Ｂ以下」（Ａ＜Ｂの場合）又は「Ａ以下Ｂ以上」（Ａ＞Ｂの場合）を意味する。また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

更に、本明細書おいて、特に断りがない限り「（メタ）アクリレート」や「（メタ）アクリル」や「（メタ）アクリル酸」等は、アクリレート及び／又はメタクリレート、アクリル及び／又はメタクリル、アクリル酸及び／又はメタクリル酸等をそれぞれ意味する。

[0010] ［脱酸素剤用通気性包装材］

本発明の脱酸素剤用通気性包装材は、熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、直鎖状低密度ポリエチレンを含む内層とをこの順に含み、前記内層が貫通孔Ｈ１を有し、且つ該貫通孔Ｈ１の開孔径φ１が１５０μｍ以上３０００μｍ以下であり、前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温

（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材である。

[0011] 本発明の包装材によれば、上記構成であることにより、特殊な製造装置を使用せずに、既存の製造装置や製造条件を用いて、脱酸素時間が短く酸素吸収性能に優れ、個体差が少なく安定した酸素吸収性能を発揮することができる、脱酸素剤包装体が得られる。

本発明の包装材が上記効果を奏する理由については定かではないが、以下の理由が考えられる。

本発明の包装材の内層には、直鎖状低密度ポリエチレンを含む。直鎖状低密度ポリエチレンは、分子量分布が狭く、分岐鎖が少なく、分子量が大きいという特徴を有しており、結晶性が良いためか、特に熱針で開孔処理を行うと、円形に近い開孔を有する貫通孔を得ることができると考えられる。更に結晶性が良く、示差走査熱量測定で得られたＤＳＣ曲線における吸熱の最大ピークが１２０℃以上であることによって、熱源である針から離れた部分はすぐに剛直に戻ることができるため、ポリエチレンフィルムが不必要に伸びることが無く、針の形状に沿った貫通孔を得ることができると考えられる。以上のことから、個体差が少なく安定した通気性を有することができ、得られた脱酸素剤包装体は、脱酸素時間が短く酸素吸収性能に優れ、個体差が少なく安定した酸素吸収性能を発揮することができるものと考えられる。

[0012] 本発明の脱酸素剤用通気性包装材の透気抵抗度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が１００００秒以上であることが好ましく、１１０００秒以上であることがより好ましく、１３０００秒以上であることが更に好ましい。また、本発明の脱酸素剤用通気性包装材の透気抵抗度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が１０００００秒以下であることが好ましく、９００００秒以下であることがより好ましく、５００００秒以下であることが更に

好ましく、２００００秒以下であることがより更に好ましい。

前記透気抵抗度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠して、測定を３０回行った結果の平均値である。透気抵抗度のより具体的な測定方法は、実施例に示す通り、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠して、デジタル型王研式透気度試験機（ＥＧ０２、旭精工株式会社製）を用いて、測定可能範囲の中央値が２０００のモードで、３０回測定する方法である。前記透気抵抗度は、その３０回の平均値（ａｖｅ．）である。

[0013] 以下、本実施形態に係る包装材の各層及びその成分等について、詳細を説明する。

[0014] ＜外層＞

外層は、熱可塑性樹脂を含む層である。

また、外層は、好ましくは外部通気孔Ｈ２が形成されている層である。

外層は単層フィルム、又は異なる材質からなる２層以上の多層フィルムを用いることができる。

外層と中間層の接着は熱ラミネートを用いることが好ましいため、外層は融点の差が大きい２種以上の熱可塑性樹脂からなる多層フィルムであることが好ましい。

前記中間層側に向かって、融点の高い熱可塑性樹脂からなる基材層と、融点の低い熱可塑性樹脂からなる溶着層とをこの順に含むことが好ましい。

[0015] 基材層に好ましく用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、二軸延伸ポリプロピレン及びナイロン等が挙げられ、ポリエチレンテレフタレート及び二軸延伸ポリプロピレンから選択される１種以上がより好ましい。

溶着層に好ましく用いられる熱可塑性樹脂としては、ヒートシール性を有する材料を含むことが好ましい。溶着層に好ましく用いられる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、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン等のポリエチレン；エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸エチ

ル共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン－α・オレフィン共重合体、エチレン－メタクリル酸メチル共重合体、エチレン－プロピレン共重合体等のエチレンコポリマー；ポリプロピレン；アイオノマー樹脂；メチルペンテンポリマー；ポリブテンポリマー；ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等の樹脂が挙げられ、ポリエチレン及びエチレンコポリマーから選択される１種以上がより好ましい。

すなわち、外層は、前記中間層側に向かって、ポリエチレンテレフタレート及び二軸延伸ポリプロピレンから選択される１種以上を含む基材層と、ポリエチレン及びエチレンコポリマーから選択される１種以上を含む溶着層とをこの順に含むことが好ましい。

なお、内層の熱可塑性樹脂と外層の熱可塑性樹脂の融点の差が大きい方が、ヒートシール条件（温度、圧力、時間）の自由度が高くなるため好ましい。

[0016] 外層は、本発明の効果を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂以外の他の成分を更に含んでいてもよい。外層で使用可能な他の成分としては、安定剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、充填剤、着色剤、可塑剤及び造核剤等の添加剤が挙げられる。

[0017] 外層の厚さは、特に限定されないが、１～５０μｍであることが好ましく、２～４０μｍであることがより好ましく、４～３５μｍであることが更に好ましく、８～３０μｍであることが更に好ましい。外層の厚さを上記範囲にすることで、十分な強度を有する包装材が得られ、かつ、後述する脱酸素剤包装体の製造において折り曲げ等の加工に必要な適度な柔軟性を有する包装材が得られる。

[0018] 外層は、グラビア印刷等によって表面を印字したり描画することができる

。

[0019] 外層は、好ましくは外部通気孔Ｈ２が形成されている層である。

外部通気孔Ｈ２は、外層を貫通する孔である。

内層の貫通孔Ｈ１と外部通気孔Ｈ２の配置は、特に限定されないが、貫通孔Ｈ１と外部通気孔Ｈ２とは同一箇所にないことが好ましい。「同一箇所にある」とは、外層表面から外部通気孔Ｈ２を見たときに、内層の貫通孔Ｈ１の一部が見える状態をいう。同一箇所にないことで、脱酸素剤包装体とした際に、外部にある成分が内部にある脱酸素剤に付着することを効果的に防止できると共に、内部にある脱酸素剤が外部に漏出することも効果的に防止できる。

[0020] 外部通気孔Ｈ２の径、あるいは開孔密度は、通気性包装材の全体として目的の通気性（透気度）が得られるように、適宜調整することができる。具体的には、外部通気孔Ｈ２の形成方法や形状、開孔径等は、後述の内層の貫通孔Ｈ１で説明するような条件で適宜調整することができる。

[0021] ＜中間層＞

中間層は、紙及び不織布から選択される１種以上を含む層である。包装材に一定の耐久性や通気性等を付与すると同時に、脱酸素剤包装体内に収容される脱酸素剤の漏れを防止するものである。

中間層は、好ましくは耐油紙を含む層である。耐油紙を含むことで、上記性能に加え、耐油性を付与することができる。

[0022] 中間層に用いられる紙の材質は特に限定されないが、撥水紙、クラフト紙、上質紙（洋紙）、和紙等が挙げられる。

中間層に用いられる不織布の材質は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル等の熱可塑性樹脂が挙げられる。より具体的には、中間層に用いられる不織布は、直鎖状（線状）低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）系不織布、ポリエチレンテレフタレート系不織布、複合系不織布（ポリエチレンテレフタレート－ポリエチレンの鞘芯構造等）、ＴＹＶＥＫ（登録商標、旭・デュポン　フラッシュスパン　プロダクツ

株式会社製）等が挙げられる。

[0023] 前記のとおり、中間層は、好ましくは耐油紙を含む。

脱酸素剤包装体は、食品、飲料、医薬品、医療品、化粧品、金属製品及び電子製品等といった幅広いものに使用されるため、保存対象物や保存環境によっては水分や油分等が多いことがある。そのような場合、水分や油分が包装材から脱酸素剤に侵入してしまうことで、脱酸素剤を劣化させて脱酸素性能を低下させてしまったり、脱酸素剤を汚染してしまったりすることがあるが、耐油紙を含む中間層を設けることで、水分や油分等の侵入を抑制でき、脱酸素剤の劣化や汚染等を防止できる。

[0024] 本明細書において、耐油紙とは、紙又は不織布に、耐油性を付与したものである。耐油性を付与する方法は特に限定されないが、例えば、（１）紙又は不織布の目を詰めることでそれ自体に耐油性を持たせる方法、（２）紙又は不織布の表面に耐油性を有する耐油剤や油を固化させる薬剤等を塗布することで耐油性の皮膜を形成する方法、（３）紙又は不織布に耐油性を有する耐油剤を含ませる（含浸又は内添する）方法等が挙げられる。

[0025] また、中間層は、好ましくはフッ素を含有しない耐油紙を含む。より好ましくは中間層の耐油紙はフッ素を含有しない。更に好ましくは、中間層はフッ素を含有しない耐油紙である。フッ素を含有しない耐油紙は、具体的には、含フッ素耐油剤を使用せずに、紙又不織布に耐油性を付与した耐油紙（非フッ素系耐油紙）である。このような非フッ素系耐油紙としては、フッ素を含有せず、一定の耐油性を有する耐油紙であれば特に限定されず、公知の物を使用できるが、例えば（１）紙又は不織布の目を詰めることでそれ自体に耐油性を持たせたものや、（２）紙又は不織布の表面に、耐油性を有する非フッ素系耐油剤や油を固化させる非フッ素系薬剤等を塗布することにより、耐油性の皮膜を形成したもの、（３）紙又は不織布に、耐油性を有する非フッ素系耐油剤を含ませた（含浸又は内添した）もの等が挙げられる。中でも、脱酸素剤包装体の外縁部、又は、必要に応じて設けられる外部通気孔Ｈ２の内部（孔内側面部）等から中間層を伝って、内部貫通孔Ｈ１の内部に油が

侵入することにより生じる脱酸素剤包装体内への油染み（油の侵入）を防止する観点から、上記（３）の耐油紙が好ましい。なお、非フッ素系耐油剤としては、例えばデンプン系耐油剤、アクリル系耐油剤、ポリエステル系耐油剤等が挙げられる。

[0026] 耐油紙の坪量は、特に限定されないが、好ましくは５～２００ｇ／ｍ^2、より好ましくは１５～１５０ｇ／ｍ^2、更に好ましくは２５～９０ｇ／ｍ^{2}である。耐油紙の坪量を上記範囲にすることで、十分な耐油性と、耐久性を得ることができる。

[0027] また、中間層は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が２０００秒以下であることが好ましく、より好ましくは１０００秒以下である。透気抵抗度の下限値に制限はないが、通常は、透気抵抗度が１００秒以上である。

前記透気抵抗度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠して、測定を３０回行った結果の平均値である。透気抵抗度のより具体的な測定方法は、実施例に示す通り、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠して、デジタル型王研式透気度試験機（ＥＧ０２、旭精工株式会社製）を用いて、測定可能範囲の中央値が２０００のモードで、３０回測定する方法である。前記透気抵抗度は、その３０回の平均値（ａｖｅ．）である。

[0028] 中間層は、紙、不織布、耐油紙を構成する成分以外の他の成分を含んでいてもよい。中間層で使用可能な他の成分としては、サイズ剤(滲み防止剤)、耐水剤、撥水剤、紙力増強剤及び染料等が挙げられる。なお、中間層は、耐油紙のみで構成されることが好ましい。

[0029] 中間層の厚さは、特に限定されないが、好ましくは５～３００μｍ、より好ましくは１５～２００μｍ、更に好ましくは３０～１５０μｍである。中間層の厚さを上記範囲にすることで、十分な耐油性と、耐久性を得ることができる。

[0030] ＜内層＞

内層は、直鎖状低密度ポリエチレンを含む層である。

また、内層は貫通孔Ｈ１を有し、且つ該貫通孔Ｈ１の開孔径φ１が１５０μｍ以上３０００μｍ以下である。更に内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、吸熱の最大ピークが１２０℃以上である。

[0031] 内層は、直鎖状低密度ポリエチレン以外の他の成分を更に含んでいてもよい。内層で使用可能な他の成分としては、安定剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、充填剤、着色剤、可塑剤及び造核剤等の添加剤が挙げられる。

[0032] 内層には、直鎖状低密度ポリエチレン以外の他の熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。ただし、ヒートシール性の面から、直鎖状低密度ポリエチレン以外の他の熱可塑性樹脂は実質的に含まないことが好ましい。内層に含まれる直鎖状低密度ポリエチレンの含有量は、内層の樹脂全量に対して、好ましくは７０質量％以上であり、より好ましくは８０質量％以上であり、更に好ましくは９０質量％以上であり、より更に好ましくは９５質量％以上であり、１００質量％以下であればよい。

内層に好ましく用いられる直鎖状低密度ポリエチレン以外の他の熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン以外の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等のポリエチレン；エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－アクリル酸エチル共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン－α・オレフィン共重合体、エチレン－メタクリル酸メチル共重合体、エチレン－プロピレン共重合体等のエチレンコポリマー；ポリプロピレン；アイオノマー樹脂；メチルペンテンポリマー；ポリブテンポリマー；ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニ

ル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂等の樹脂が挙げられる。

[0033] 内層の厚さは、特に限定されないが、０．５～８０μｍであることが好ましく、１～６０μｍであることがより好ましく、２～５０μｍであることが更に好ましく、４～４０μｍであることが特に好ましい。内層の厚さを上記範囲にすることで、短時間のヒートシールで十分な接着強度を得ることができる。

[0034] 内層は、内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、吸熱の最大ピークが１２０℃以上である。

「内層を測定試料とする」とは、内層を構成する直鎖状低密度ポリエチレンを含む熱可塑性樹脂及び他の成分（添加剤）を含む全成分（直鎖状低密度ポリエチレン又は樹脂組成物）を示差走査熱量測定（ＤＳＣ）に用いる試料とする、ことを意味する。なお、「全成分」とは、内層が直鎖状低密度ポリエチレンのみから構成されている場合は、直鎖状低密度ポリエチレンをいい、内層が直鎖状低密度ポリエチレン及び他の成分（添加剤）から構成されている場合は、直鎖状低密度ポリエチレンを含む樹脂組成物をいう。

また、「吸熱の最大ピーク」とは、昇温過程で得られたＤＳＣ曲線上に存在する吸熱ピークのうち、最も大きいピークのことをいい、吸熱の最大ピークの温度はピークの頂点の温度を指す。したがって、「吸熱の最大ピークが１２０℃以上である」とは、「吸熱の最大ピークの頂点の温度が１２０℃以上である」ことを意味する。

[0035] 前記条件で示差走査熱量測定を行った際の吸熱の最大ピークは、１２０℃以上であり、好ましくは１２１℃以上であり、より好ましくは１２２℃以上であり、更に好ましくは１２３℃以上である。上限には制限はないが、通常１４０℃以下であり、ヒートシール性の観点及び貫通孔を容易に形成させる

観点から、好ましくは１３０℃以下である。

[0036]（貫通孔Ｈ１）

内層は貫通孔Ｈ１を有し、且つ該貫通孔Ｈ１の開孔径φ１が１５０μｍ以上３０００μｍ以下である。

貫通孔Ｈ１は、内層を貫通する孔である。

[0037] 内部貫通孔Ｈ１の径、或いは開孔密度は、包装材全体として目的の通気性（透気度）が得られるように、適宜調整することができる。具体的には、刃物や針を用いる場合はその形状や、侵入方向、配置、数等により調整でき、レーザーや電子線を用いる場合はその照射電圧、電流、照射時間、照射方向等の穿孔条件により調整できる。

[0038] また、貫通孔Ｈ１の形状は、横断面（内層表面に沿った面）は円形、三角、四角等の多角形、楕円形等、特に限定されるものではないが、縦断面（内層表面に対し垂直の切断面）は内層外面（中間層と接していない面）から中間層側へ向かって、或いは中間層側から内層外面へ向かって先細りの形状であることが好ましい。すなわち、貫通孔Ｈ１の形状は、内層外面から中間層側へ向かって、或いは中間層側から内層外面へ向かって略円錐状（円錐状、円錐台状）、略角錐状（角錐状、角錐台状）等の先細りの形状であることが好ましい。

[0039] また、貫通孔Ｈ１の開孔径φ１（単に、径φ１ともいう）は、１５０μｍ以上３０００μｍ以下である。貫通孔Ｈ１の径φ１は、実施例に記載の方法により測定することができ、開孔径の最も長い部分の寸法（長径）とする。

貫通孔Ｈ１の径φ１は、通気性及び生産性の観点から、１５０μｍ以上３０００μｍ以下であり、好ましくは２００μｍ以上２０００μｍ以下であり、より好ましくは３００μｍ以上１０００μｍ以下であり、更に好ましくは３００μｍ以上８００μｍ以下である。上記範囲とすることにより、生産性に優れ、安定した通気性を発現できるため、得られる脱酸素剤包装体の酸素吸収性能も安定させることができる。また、内部にある脱酸素剤が外部に漏出することも防止できる。

また、貫通孔が先細りの形状である場合、通気性及び生産性の観点から、内層の中間層と接している面の開孔径と接していない面の開孔径の双方が、上記範囲内にあることがより好ましい。

[0040] 貫通孔Ｈ１の存在密度は、好ましくは１孔／ｃｍ^{2}以上６０孔／ｃｍ^{2}以下であり、より好ましくは２孔／ｃｍ^{2}以上６０孔／ｃｍ^{2}以下であり、更に好ましくは５孔／ｃｍ^{2}以上６０孔／ｃｍ^{2}以下である。上記範囲とすることにより、生産性に優れ、安定した通気性を発現できるため、得られる脱酸素剤包装体の酸素吸収性能も安定させることができる。

[0041] ［脱酸素剤用通気性包装材の製造方法］

前記脱酸素剤用通気性包装材の製造方法には特に制限はないが、以下の方法によることが好ましい。

本発明の脱酸素剤用通気性包装材の製造方法は、直鎖状低密度ポリエチレンを含むフィルムに、加熱した金属針を押し当て、貫通孔Ｈ１を形成して、内層を得る工程と、熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、前記内層をこの順に積層して、脱酸素剤用通気性包装材を得る工程と、を有し、前記金属針の径が０．３ｍｍ以上２．０ｍｍ以下であり、前記金属針の表面温度が１５０℃以上４５０℃以下であり、前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、観測される吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材の製造方法である。

[0042] ＜内層を得る工程＞

内層は、直鎖状低密度ポリエチレンを含むフィルムに、加熱した金属針を押し当て、貫通孔Ｈ１を形成して得られる。

[0043] 貫通孔Ｈ１を形成するための開孔処理は、開孔の大きさ、位置の制御がし易いという観点から、直鎖状低密度ポリエチレンを含むフィルムに、加熱し

た金属針を押し当てて開孔する方法が好ましい。前記金属針の径は、前記開孔径φ１を満たすように開孔できる径であればよいが、０．３ｍｍ以上２．０ｍｍ以下であることが好ましく、０．３ｍｍ以上１．０ｍｍ以下であることがより好ましく、０．５ｍｍ以上０．７ｍｍ以下であることが更に好ましい。針の径を前記好ましい範囲とすることで、開孔形状が安定し、透気度の調節が容易となる。また、前記金属針の表面温度は、好ましくは１５０℃以上４５０℃以下であり、好ましくは２００℃以上４００℃以下であり、好ましくは３００℃以上３８０℃以下である。金属針を加熱することで、開孔処理をより安定して行うことができる。

連続的に開孔の密度及び形状が安定した脱酸素剤用通気性包装材を製造する観点から、側面に針をつけた円柱状の治具（以下、「針ロール」ともいう。）を通して開孔する方法がより好ましい。針パターンは、透気度等を考慮して適宜調整することができる。

[0044] 貫通孔Ｈ１の径は、開孔処理を行う治具や、形成方向等によって制御し得る。先細りの円錐形状の針を用いる場合には、縦断面（内層表面に対し垂直の切断面）は内層外面（中間層と接していない面）から中間層側へ向かって、或いは中間層側から内層外面へ向かって先細りの形状、すなわち、貫通孔Ｈ１は先細りの略円錐状（円錐状、円錐台状等）となる。

[0045] 得られた内層は、内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、観測される吸熱の最大ピークが１２０℃以上である。

前記条件で示差走査熱量測定を行った際の吸熱の最大ピークは、１２０℃以上であり、好ましくは１２１℃以上であり、より好ましくは１２２℃以上であり、更に好ましくは１２３℃以上である。上限には制限はないが、通常１４０℃以下であり、ヒートシール性の観点及び貫通孔を容易に形成させる

観点から、好ましくは１３０℃以下である。

[0046] ＜積層して脱酸素剤用通気性包装材を得る工程＞

次に、熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、前記内層をこの順に積層して、脱酸素剤用通気性包装材を得る。

「この順に積層する」とは、得られた包装材の層構成のことであり、積層の工程の順序を示すものではない。つまり、外層と中間層を予め積層してもよいし、中間層と内層を予め積層してもよいし、３層同時に積層してもよい。

以下には説明の便宜上、一例として中間層と内層を予め積層する方法を示すが、前記のとおり、この順に制限されるものではない。

[0047] 内層及び中間層を積層させる方法は、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、熱ラミネートでもよいしドライラミネートでもよい。ドライラミネートの場合、接着剤を用いて内層／接着層／中間層の順となるように積層させてもよい。接着剤の漏れ出しを防止できるという観点からは、接着剤を用いないことが好ましく、具体的にはドライラミネートよりも熱ラミネートが好ましい。

[0048] 内層と中間層を含む積層体に、外層を積層させる方法は、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、熱ラミネートでもよいしドライラミネートでもよい。ドライラミネートの場合、接着剤を用いて中間層／接着層／外層の順となるように積層させてもよい。接着剤の漏れ出しを防止できるという観点からは、接着剤を用いないことが好ましく、具体的にはドライラミネートよりも熱ラミネートが好ましい。

[0049] 特に、熱ラミネートの場合、通気性を向上する観点から、部分溶着であることが好ましい。中間層と外層とが、部分溶着されてなる包装材においては、内層の貫通孔Ｈ１から、中間層と外層の隙間を介して、外層を貫通する外部通気孔Ｈ２へと、気体の移動が可能となり、包装材の通気性を更に向上できると考えられる。

部分溶着する方法は、特に限定されず、公知の方法を採用することができるが、例えば格子模様やドット模様等の模様を有する熱ロールを用いて溶着する方法が挙げられる。中でも、接着性を向上する観点から、格子模様が好ましい。また、部分溶着の溶着率（部分溶着した領域全体の面積における溶着している部分の面積の面積率（％））は、通気性を向上する観点からは、例えば５０％以下、好ましくは３０％以下、より好ましくは２０％以下であり、接着性を向上する観点から、好ましくは８％以上、より好ましくは１２％以上である。

[0050] また、内層と中間層を含む積層体と、外部通気孔Ｈ２を有する外層とを積層させる際には、内層の貫通孔Ｈ１と外部通気孔Ｈ２とが同一箇所にないように配置することが好ましい。「同一箇所にある」とは、外層表面から外部通気孔Ｈ２を見たときに、内層の貫通孔Ｈ１の一部が見える状態をいう。内層の貫通孔Ｈ１と外部通気孔Ｈ２とを同一箇所に配置しないことにより、脱酸素剤包装体とした際に、外部にある成分が内部にある脱酸素剤に付着することを効果的に防止できると共に、内部にある脱酸素剤が外部に漏出することも効果的に防止できる。

[0051] ［脱酸素剤包装体］

本発明の包装材は、脱酸素剤包装体の製造に好適に用いられる。具体的には、本発明の包装材を用いて脱酸素剤を包装することで、脱酸素剤包装体を得ることができる。

すなわち、本発明の脱酸素剤包装体は、上記した脱酸素剤用通気性包装材と、該脱酸素剤用通気性包装材に包まれた脱酸素剤と、を含む。

本発明の包装材は、特殊な製造装置を使用せずに、既存の製造装置や製造条件を用いて製造することができ、個体差が少なく安定した通気性を示すため、これを用いて得られる脱酸素剤包装体は、脱酸素時間が短く酸素吸収性能に優れ、個体差が少なく安定した酸素吸収性能を発揮することができる。

[0052] 本発明の包装材を用いて脱酸素剤を包装する方法は、特に限定されず、使用する用途や環境等を考慮して適宜好適な方法を採用することができる。例

えば、包装材の内層と接するように脱酸素剤を包むことが好ましい。

[0053] 脱酸素剤の種類は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、鉄粉等の金属粉、アスコルビン酸、グリセリン等の有機化合物、炭素－炭素二重結合を有する高分子化合物等が挙げられる。脱酸素剤は、必ずしも１成分である必要はなく、例えば、鉄粉等の金属粉に、金属触媒、水、金属塩、及び担体等を併用したものであってもよい。

[0054] 脱酸素剤の形態は、特に限定されず、使用する用途や環境等を考慮して適宜好適な形態を採用することができる。例えば、粉状であってもよいし、錠剤等に成形加工したものであってもよい。粉状の場合は、粉が内層の貫通孔Ｈ１及び外部通気孔Ｈ２から外部に漏れ出さないよう、孔の大きさや形状、さらには層構造等を調整することが好ましい。

[0055] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の概念及び特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0056] 以下、実施例及び比較例を用いて本実施形態を詳しく説明するが、本実施形態は本発明の作用効果を奏する限りにおいて適宜変更することができる。なお、実施例及び比較例中の「部」は、特に明記しない場合は質量部を意味する。また、実施例及び比較例における各種測定及び評価は以下のように行った。

[0057]（内層の吸熱の最大ピーク）

実施例及び比較例で用いた内層を直径４ｍｍの円形に打ち抜き、測定試料とした。

内層である測定試料　約１０ｍｇをアルミニウムパンに充填し、示差走査熱量計ＤＳＣ－６０（株式会社島津製作所製）を使用し、以下の条件で、示差走査熱量測定を行った。

（測定条件）

窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）

した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行った。

（昇温２）の過程における吸熱の最大ピークを内層の吸熱の最大ピークとした。吸熱の最大ピークの温度はピークの頂点の温度とした。

吸熱の最大ピークが１２０℃以上にあることで、安定した通気性を有し、安定した酸素吸収性能を発揮し得る包装材を得ることができる。

[0058]（開孔径）

開孔径は、包装材多層フィルムの内層の表面（中間層と接していない面）における貫通孔Ｈ１を観察し、開孔径の最も長い部分の寸法（長径）を測定した。測定は、デジタルマイクロスコープ（ＶＨＸ－５０００、株式会社キーエンス製）を用いて、付属のソフトにより２点間距離を測定して行った。また測定は、内層の表面において、任意の４個の貫通孔Ｈ１に対して行い、測定値（Ｎ＝４）の平均値を、開孔径（径φ１）とした。

[0059]（透気抵抗度）

脱酸素剤用通気性包装材及び中間層の透気抵抗度は、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠して、デジタル型王研式透気度試験機（ＥＧ０２、旭精工株式会社製）を用いて測定した。なお、測定は、測定可能範囲の中央値が２０００のモードで行った。

また、脱酸素剤用通気性包装材の透気抵抗度の測定は、各実施例及び比較例に記載の方法で得られた同じ包装材に対し、３０回ずつ行った（すなわち、各実施例及び比較例ごとに、各々の実施例及び比較例に対応する脱酸素剤用通気性包装材を３０個ずつ用意し、その各々について透気抵抗度の測定を行った）。表２には脱酸素剤用通気性包装材の透気抵抗度を示す。詳しくは、上記３０回ずつ行った測定結果から得られた、透気抵抗度の平均値（ａｖｅ．）、最大値（ｍａｘ）、最小値（ｍｉｎ）、標準偏差（σ）を表２に示した。なお、脱酸素剤用通気性包装材は、二つ折りにして小袋状の形態にする前の、外層と２層複合フィルムとを積層したシート状のものを測定に用い

た。

中間層の透気抵抗度の測定は、同じ中間層に対し、３０回行った。すなわち、実施例及び比較例で中間層として使用したものと同じ耐油紙から、透気抵抗度の測定用に３０枚の試験片を採取し、各試験片の透気抵抗度を測定した。得られた３０枚の試験片の透気抵抗度の平均値を、中間層の透気抵抗度とした。

[0060]（融点）

下記装置を用い、下記の条件で加熱、冷却を行った後の再加熱時のＤＳＣ曲線を得た。ＪＩＳ　Ｋ７１２１：２０１２の「９．１融解温度の求め方」に準じて融解ピークの頂点温度を融点とした。

装置：ＤＳＣ－６０、株式会社島津製作所製

条件：６０℃から１０℃／分で２００℃まで昇温し、次に２００℃から１０℃／分で７０℃まで降温し、次に７０℃から５℃／分で１６０℃まで昇温した。

[0061]（酸素吸収性能）

酸素吸収性能の評価は、下記（１）の方法で作製した脱酸素剤包装体を用いて、下記（２）の方法で評価した。以下、脱酸素剤包装体の作製方法及び評価方法を詳しく説明する。

[0062]（１）脱酸素剤包装体の作製

実施例及び比較例で得られた脱酸素剤用通気性包装材（外寸４０ｍｍ×４０ｍｍの小袋）の中に、脱酸素剤（鉄粉、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、水を含浸させた珪藻土、活性炭を含む鉄系自力反応型脱酸素剤）１．４ｇを充填した後に、開口している１辺をヒートシールすることにより閉じて、脱酸素剤包装体を得た。

上記のようにして、各実施例及び比較例ごとに、３０個ずつ脱酸素剤包装体を作製した。

なお、作製した脱酸素剤包装体は、酸素吸収量の測定に供するまで、酸素透過性の低いガスバリア性袋（福助工業株式会社製、バリアナイロンとＬＬ

ＤＰＥをラミネートしたもの）に入れて開口部をヒートシールして封止し、大気中の酸素と反応しないようにして保管した。

[0063]（２）評価

上記得られた脱酸素剤包装体を、空気２５０ｍＬとともに、酸素バリア袋（大きさ１８０ｍｍ×２５０ｍｍ、酸素透過度０．５３ｍＬ／m^2・２４ｈ・ＭＰａ以下（Ｍｏｃｏｎ法、２０℃、６５％ＲＨ））に入れて密封した。次いで、密封した酸素バリア袋ごと速やかに２５℃の恒温槽に入れた。

その後、８時間毎に、酸素バリア袋内の酸素濃度を逐次測定して酸素濃度変化をプロットし、酸素バリア袋内の酸素濃度が０．１体積％以下になった推定時間を、脱酸素時間として評価した。

なお、上記酸素濃度の測定は、ガス分析器（ｍｏｃｏｎ　Ｄａｎｓｅｎｓｏｒ社製「Ｃｈｅｃｋ　Ｍａｔｅ　３」）を用い、予め酸素バリア袋の表面に接着させておいたサンプリング用ゴムシート（２５ｍｍ×２５ｍｍ、厚さ２ｍｍ）から測定針を酸素バリア袋内部に挿入して自動測定にて行った。

上記測定を３０個の脱酸素剤包装体について行い、各実施例又は比較例の脱酸素剤包装体毎に、脱酸素時間の平均値（ａｖｅ．）、最大値（ｍａｘ）、最小値（ｍｉｎ）、標準偏差（σ）として評価した。

脱酸素時間は短い程、酸素吸収性能が優れることを意味する。また、脱酸素時間の標準偏差（σ）は小さい程、個体差が少なく、安定した酸素吸収性能を発揮し得ることを意味する。本実施例では、脱酸素時間の平均値（ａｖｅ．）が４０時間未満を良好と評価し、脱酸素時間の標準偏差（σ）が４．０以下を良好と評価した。

[0064]［脱酸素剤用通気性包装材の製造］

実施例１

＜外層＞

外層は、以下の開孔処理を施した２層構成のフィルムを用いた。

まず、ポリエチレンテレフタレート（厚さ１２μｍ、融点２６５℃；以下、「ＰＥＴ」と記す。）と低密度ポリエチレン（厚さ１５μｍ、融点１１０

℃；以下「ＰＥ」と記す。）とを積層し、押出しラミネートして２層構成のフィルムを得た。

次に、得られた２層構成のフィルムに対して、ＰＥＴの表面から、ＰＥまで貫通するように針ロール（針パターン２．０ｍｍ×４．０ｍｍ）を用いて開孔処理を施し、外部通気孔を形成した。

[0065] ＜中間層＞

中間層は、含フッ素耐油剤を使用していない耐油紙として、デンプン系耐油剤を含浸してなる耐油紙（透気抵抗度９１１秒、坪量３５ｇ／ｍ^2；以下「耐油紙３５」と記す。）を用いた。

[0066] ＜内層＞

内層は、直鎖状低密度ポリエチレンからなるフィルム（ＨＲ５４３、スカイフィルム株式会社製、厚さ３０μｍ）を用いた。

前記直鎖状低密度ポリエチレンからなるフィルムに、３５０℃に加熱した金属針（金属針の径０．６ｍｍ）を有する針ロール（針パターン２．０ｍｍ×２．０ｍｍ、４４孔／ｃｍ^2）を押し当て、貫通孔Ｈ１を形成し、内層を得た。

[0067] ＜通気性包装材＞

まず、内層の面のうち、貫通孔Ｈ１を形成したときの針ロールの先端部側の面が中間層側へ向くように、貫通孔Ｈ１を形成したときの針ロールの根元側の面が内部（中間層とは反対側）へ向くように、内層と、中間層とを積層し、２００℃で熱ラミネート加工して、全面溶着し、２層複合フィルムを得た。

その後、外層と上記２層複合フィルムを製品の寸法に裁断した後、外層のＰＥ側と、上記２層複合フィルムの中間層側とを、向かい合わせて積層し、２００℃で熱ラミネート加工して、全面溶着した。

内層が内側になるように、上記外層と上記２層複合フィルムを合わせて二つ折りにして、２辺を６ｍｍ幅で、２００℃で溶着し、脱酸素剤用通気性包装材を得た。得られた脱酸素剤用通気性包装材は１辺が開口部となる外寸４

０ｍｍ×４０ｍｍの小袋状の形態である。

得られた脱酸素剤用通気性包装材は、外層（ＰＥＴ／ＰＥ）／中間層（耐油紙３５）／内層（ＬＬＤＰＥ３０）という層構成を有するものであった。また、得られた脱酸素剤用通気性包装材の内層に形成された貫通孔Ｈ１の開孔径φ１は３５１μｍであった。

得られた脱酸素剤用通気性包装材について、酸素吸収性能を評価した。結果を表２に示す。

[0068] 実施例２～３及び比較例１～４

内層をＨＲ５４３にかえて、表１に示す直鎖状低密度ポリエチレンからなるフィルムに変更した以外は実施例１と同様にして、脱酸素剤用通気性包装材を得た。得られた脱酸素剤用通気性包装材について、酸素吸収性能を評価した。結果を表２に示す。

[0069] [表1]

表1

下記例で使用した内層の直鎖状低密度ポリエチレン	銘柄	メーカー	吸熱の最大ピーク（℃）
実施例1	HR543	スカイフィルム株式会社	122.29
実施例2	KF201	スカイフィルム株式会社	123.15
実施例3	HR611	スカイフィルム株式会社	125.15
比較例1	TUX-FCS	三井化学東セロ株式会社	114.55
比較例2	TUX-TCS-NP	三井化学東セロ株式会社	113.64
比較例3	TUX-FCD-NP	三井化学東セロ株式会社	118.33
比較例4	HR553	スカイフィルム株式会社	117.76

[0070]

[表2]

表2

	内層(LLDPE)		包装材の透気抵抗度(秒)				酸素吸収性能評価(脱酸素時間(時間))			
	貫通孔H1の開孔径φ1(μm)	吸熱の最大ピーク(℃)	ave.	max.	min.	σ	ave.	max.	min.	σ
実施例1	351	122.29	17616	87969	3121	12049	26	36	20	4.0
実施例2	351	123.15	14274	41806	2756	8467	25	32	16	3.2
実施例3	351	125.15	16981	49501	836	10448	24	30	14	3.9
比較例1	351	114.55	37883	99999	4594	24328	40	44	30	3.9
比較例2	351	113.64	24438	87969	6628	14783	29	43	21	4.7
比較例3	351	118.33	31404	99999	1480	19623	35	53	23	6.2
比較例4	351	117.76	37640	99999	5805	20404	42	56	30	6.9

[0071] 表２に示すように、実施例の脱酸素剤用通気性包装材を用いて得られた脱酸素剤包装体は、脱酸素時間の標準偏差が小さいことから、包装材のバラつきがなく、個体差が少なく、安定した酸素吸収性能を発揮し得ることがわかる。また、実施例の脱酸素剤用通気性包装材を用いて得られた脱酸素剤包装体は、脱酸素時間の平均値が短いことから、酸素吸収性能に優れることがわかる。このように、本発明の脱酸素剤用通気性包装材は、特殊な製造装置を使用せずに、既存の製造装置や製造条件を用いて、脱酸素時間が短く酸素吸収性能に優れ、個体差が少なく安定した酸素吸収性能を発揮し得る、脱酸素剤包装体が得られる、脱酸素剤用通気性包装材であることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、直鎖状低密度ポリエチレンを含む内層とをこの順に含み、

前記内層が貫通孔Ｈ１を有し、且つ該貫通孔Ｈ１の開孔径φ１が１５０μｍ以上３０００μｍ以下であり、

前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項2] 前記中間層が、フッ素を含有しない耐油紙を含む、請求項１に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項3] ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が１００００秒以上である、請求項１又は２に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項4] 前記貫通孔Ｈ１の存在密度が、１孔／ｃｍ^{2}以上６０孔／ｃｍ^{2}以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項5] 前記中間層が、ＪＩＳ　Ｐ８１１７：２００９に準拠する王研式試験機法による透気抵抗度が２０００秒以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項6] 前記中間層が、フッ素を含有しない耐油紙である、請求項１～５のいずれか一項に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項7] 前記外層が、前記中間層側に向かって、ポリエチレンテレフタレート及び二軸延伸ポリプロピレンから選択される１種以上を含む基材層と、ポリエチレン及びエチレンコポリマーから選択される１種以上を

含む溶着層とをこの順に含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の脱酸素剤用通気性包装材。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の脱酸素剤用通気性包装材と、

前記脱酸素剤用通気性包装材に包まれた脱酸素剤と、を含む、脱酸素剤包装体。

[請求項9] 直鎖状低密度ポリエチレンを含むフィルムに、加熱した金属針を押し当て、貫通孔Ｈ１を形成して、内層を得る工程と、

熱可塑性樹脂を含む外層と、紙及び不織布から選択される１種以上を含む中間層と、前記内層をこの順に積層して、脱酸素剤用通気性包装材を得る工程と、を有し、

前記金属針の径が０．３ｍｍ以上２．０ｍｍ以下であり、

前記金属針の表面温度が１５０℃以上４５０℃以下であり、

前記内層を測定試料とし、窒素雰囲気下で、毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温１）した後、毎分１０℃にて２００℃から５０℃まで降温（降温１）し、その後再度毎分１０℃にて５０℃から２００℃まで昇温（昇温２）する条件で、示差走査熱量測定を行ったときに、（昇温２）の過程において、観測される吸熱の最大ピークが１２０℃以上である、脱酸素剤用通気性包装材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D 65/40(2006.01)i; ***B65D 81/26***(2006.01)i
FI: B65D65/40 D; B65D81/26 R

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B65D65/40; B65D81/26; A61F7/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-114532 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 29 June 2017 (2017-06-29) paragraphs [0012]-[0054], fig. 1	1-9
Y	WO 2015/186532 A1 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 10 December 2015 (2015-12-10) paragraphs [0001], [0006]-[0009], [0017]-[0022], [0038]-[0054], tables 1-2	1-9
Y	JP 2011-82 A (FRETEK:KK) 06 January 2011 (2011-01-06) paragraphs [0001]-[0013]	2-8
Y	JP 2010-189025 A (POWDERTECH CO., LTD.) 02 September 2010 (2010-09-02) paragraphs [0006]-[0035]	3-9
Y	JP 2002-308345 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 23 October 2002 (2002-10-23) paragraph [0042]	4-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 September 2024	**17 September 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-290619 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 07 November 1995 (1995-11-07) paragraphs [0013]-[0015]	4-8
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 103101/1991 (Laid-open No. 51778/1993) (SEKISUI PLASTICS CO., LTD.) 09 July 1993 (1993-07-09), paragraphs [0014], [0017]	9
Y	JP 2014-140386 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 07 August 2014 (2014-08-07) paragraphs [0056]-[0057]	9
A	JP 2012-86855 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 10 May 2012 (2012-05-10)	1-9
A	JP 2009-96539 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 07 May 2009 (2009-05-07)	1-9
A	JP 63-94834 A (DAIKI SURITSUTAA KOGYO KK) 25 April 1988 (1988-04-25)	9
P, A	WO 2023/189698 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 05 October 2023 (2023-10-05)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023343

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-114532 A	29 June 2017	(Family: none)	
WO 2015/186532 A1	10 December 2015	CN 106414571 A	
JP 2011-82 A	06 January 2011	(Family: none)	
JP 2010-189025 A	02 September 2010	(Family: none)	
JP 2002-308345 A	23 October 2002	(Family: none)	
JP 7-290619 A	07 November 1995	(Family: none)	
JP 5-51778 U1	09 July 1993	(Family: none)	
JP 2014-140386 A	07 August 2014	(Family: none)	
JP 2012-86855 A	10 May 2012	(Family: none)	
JP 2009-96539 A	07 May 2009	(Family: none)	
JP 63-94834 A	25 April 1988	(Family: none)	
WO 2023/189698 A1	05 October 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023343

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B65D 65/40(2006.01)i; B65D 81/26(2006.01)i
FI: B65D65/40 D; B65D81/26 R

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B65D65/40; B65D81/26; A61F7/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2017-114532 A (三菱瓦斯化学株式会社) 29.06.2017 (2017-06-29) 段落[0012]-[0054], 図1	1-9
Y	WO 2015/186532 A1 (三菱樹脂株式会社) 10.12.2015 (2015-12-10) 段落[0001], [0006]-[0009], [0017]-[0022], [0038]-[0054], [表1]-[表2]	1-9
Y	JP 2011-82 A (株式会社フレテック) 06.01.2011 (2011-01-06) 段落[0001]-[0013]	2-8
Y	JP 2010-189025 A (パウダーテック株式会社) 02.09.2010 (2010-09-02) 段落[0006]-[0035]	3-9
Y	JP 2002-308345 A (三菱瓦斯化学株式会社) 23.10.2002 (2002-10-23) 段落[0042]	4-8
Y	JP 7-290619 A (日本化薬株式会社) 07.11.1995 (1995-11-07) 段落[0013]-[0015]	4-8

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
04.09.2024	17.09.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

杉田　剛謙 3N 1772

電話番号 03-3581-1101 内線 3359

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	日本国実用新案登録出願3-103101号(日本国実用新案登録出願公開5-51778号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したCD-ROM（積水化成品工業株式会社）09.07.1993（1993-07-09）段落[0014], [0017]	9
Y	JP 2014-140386 A（住友ベークライト株式会社）07.08.2014（2014-08-07）段落[0056]-[0057]	9
A	JP 2012-86855 A（大日本印刷株式会社）10.05.2012（2012-05-10）	1-9
A	JP 2009-96539 A（三菱瓦斯化学株式会社）07.05.2009（2009-05-07）	1-9
A	JP 63-94834 A（有限会社　大機スリツター工業）25.04.1988（1988-04-25）	9
P, A	WO 2023/189698 A1（三菱瓦斯化学株式会社）05.10.2023（2023-10-05）	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/023343

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-114532 A	29.06.2017	（ファミリーなし）	
WO 2015/186532 A1	10.12.2015	CN 106414571 A	
JP 2011-82 A	06.01.2011	（ファミリーなし）	
JP 2010-189025 A	02.09.2010	（ファミリーなし）	
JP 2002-308345 A	23.10.2002	（ファミリーなし）	
JP 7-290619 A	07.11.1995	（ファミリーなし）	
JP 5-51778 U1	09.07.1993	（ファミリーなし）	
JP 2014-140386 A	07.08.2014	（ファミリーなし）	
JP 2012-86855 A	10.05.2012	（ファミリーなし）	
JP 2009-96539 A	07.05.2009	（ファミリーなし）	
JP 63-94834 A	25.04.1988	（ファミリーなし）	
WO 2023/189698 A1	05.10.2023	（ファミリーなし）	