

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6317903号
(P6317903)

(45) 発行日 平成30年4月25日 (2018. 4. 25)

(24) 登録日 平成30年4月6日 (2018. 4. 6)

(51) Int. Cl.

F I

A 2 3 L 5/00 (2016. 01)
A 2 3 L 7/10 (2016. 01)
C 0 8 J 5/18 (2006. 01)
C 0 8 L 1/02 (2006. 01)

A 2 3 L 5/00 B
A 2 3 L 7/10 Z
C 0 8 J 5/18 C E S
C 0 8 L 1/02

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-200589 (P2013-200589)
(22) 出願日 平成25年9月26日 (2013. 9. 26)
(65) 公開番号 特開2015-65829 (P2015-65829A)
(43) 公開日 平成27年4月13日 (2015. 4. 13)
審査請求日 平成28年9月16日 (2016. 9. 16)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 510109822
株式会社白石バイオマス
京都府京丹後市峰山町荒山225
(74) 代理人 110001069
特許業務法人京都国際特許事務所
(72) 発明者 白石 信夫
京都府京丹後市峰山町荒山225 株式会
社白石バイオマス内
(72) 発明者 足立 正行
京都府京丹後市峰山町荒山225 株式会
社白石バイオマス内
審査官 小倉 梢

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 米糠フィルム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) ポリオレフィン樹脂と、米糠と、セルロースナノファイバーを、水の存在下に前記ポリオレフィン樹脂が熱流動し且つ前記米糠に含まれる澱粉が 化して熱可塑化する温度で水蒸気の解放を行いながら混練し、該熱流動温度以下に冷却して固化することにより樹脂ペレットを得る第1工程と、

b) 前記樹脂ペレットをインフレーション成形により熱流動下に押出し、延伸して薄膜化する第2工程と
を有し、

前記米糠が中白糠であることを特徴とする米糠フィルムの製造方法。

10

【請求項 2】

前記セルロールナノファイバーが、水酸基の一部を化学修飾したセルロースナノファイバーからなることを特徴とする請求項 1 に記載の米糠フィルムの製造方法。

【請求項 3】

前記セルロールナノファイバーが、水酸基の一部が多塩基酸モノエステル化されたセルロースナノファイバーからなることを特徴とする請求項 2 に記載の米糠フィルムの製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法により得られる米糠フィルム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、米糠を用いた食品の鮮度保持用のフィルム及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

米は日本国内で広く栽培されている農作物の一つであり、主食として食される他、酒や味噌、菓子といった食品の主原料・副原料として利用されている。近年、生活スタイルの変化等の理由から米の消費量が減少し、供給過剰な状態が続いている。供給過剰となった米（過剰米）は家畜の飼料として利用されるが、それでも過剰な米は一定期間備蓄された後、廃棄される。過剰米の廃棄量を減らすため、食用や飼料以外の用途が模索されている。

10

【0003】

その一つとして、米を熱可塑性樹脂であるポリオレフィン樹脂に配合して成形加工品を製造することが提案されている（特許文献1～5）。米のようなバイオマス原料を配合することにより、化石燃料から製造される熱可塑性樹脂の使用量を減らすことができる。

【0004】

また、米、特に米糠には、-オリザノールやフェルラ酸、フィチンといった抗菌作用、抗酸化作用を有する成分が含まれることが知られている（特許文献6～10）。従って、米（米糠）を配合することにより、得られる成形加工品に抗菌作用や抗酸化作用を付加することができる。特に、野菜や魚介類等の生鮮食品の保存に用いられるフィルムやシートにおいては、米糠を配合することにより生鮮食品の鮮度保持作用が期待できる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-330402号公報

【特許文献2】特開2006-021502号公報

【特許文献3】特開2007-169615号公報

【特許文献4】特開2008-296569号公報

【特許文献5】特開2009-057531号公報

【特許文献6】特開平09-040613号公報

30

【特許文献7】特開2003-040709号公報

【特許文献8】特開2007-110945号公報

【特許文献9】特開2012-153799号公報

【特許文献10】特開2012-188574号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

抗菌作用、抗酸化作用に優れたフィルムやシートを得るためには、ポリオレフィン樹脂に対する米糠の配合量を増やすことが望ましい。ところが、米糠を配合すると、ポリオレフィン樹脂成形品の強度が低下するため、米糠の配合量を増やすことには限界があり、十分な鮮度保持作用を発現させることができなかった。

40

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン樹脂に米糠を配合して得られるフィルムにおいて、抗菌作用、抗酸化作用を高めつつ、強度の低下を抑えることである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために成された本発明に係る米糠フィルムの製造方法は、

a) ポリオレフィン樹脂と、米糠と、セルロースナノファイバーを、水の存在下に前記ポリオレフィン樹脂が熱流動し且つ前記米糠に含まれる澱粉が 化して熱可塑化する温度で水蒸気の解放を行いながら混練し、該熱流動温度以下に冷却して固化することにより樹

50

脂ペレットを得る第1工程と、

b) 前記樹脂ペレットをインフレーション成形により熱流動下に押し出し、延伸して薄膜化する第2工程と

を有することを特徴とする。

【0009】

米糠は玄米の精米過程で除去される部分である。稲の種子である籾から籾殻を除いたものが玄米である。玄米の組織は、果皮、種皮、胚及び胚乳からなり、胚乳は、外層の糊粉層及び内層の澱粉貯蔵組織からなる。また、果皮及び種皮の部分を赤糠という。玄米の各組織の質量割合は、外側から、赤糠が5～7%、胚が2～3%、胚乳が90～93%である。

10

【0010】

一般に、玄米の精米度合は精米歩合で表現される。精米歩合とは玄米質量に対する白米質量の割合をいい、式(1)で示される。

$$\text{式(1): 精米歩合(\%)} = (\text{白米質量} \div \text{玄米質量}) \times 100$$

【0011】

米飯用の米は、玄米を90%程度の精米歩合で精米したものが使用され、このとき玄米から除去される部分が赤糠である。通常、市場に流通する米糠の多くは赤糠から成る。一方、玄米を90～75%程度の精米歩合で精米する際に発生する米糠は中白糠(90～85%程度の精米歩合のものを中糠、85～75%程度の精米歩合のものを白糠という)、75～50%程度の精米歩合で精米する際に発生する米糠は上白糠と呼ばれる。清酒醸造には通常75～50%程度の精米歩合で精米した米が用いられている。本発明では、赤糠、中白糠、上白糠のいずれを用いても良いが、赤糠は、中白糠及び上白糠に比べて抗酸化成分である - オリザノールやフェルラ酸の含有率が高いが、液状脂質の含有率が高いためフィルム強度の低下や表面のべたつきの原因となる。また、易酸化性脂質、タンパク質、その他不純物の含有率も高く、加熱加工工程での着臭・着色が大きい。従って、本発明では、米糠として中白糠を用いることが好ましい。

20

【0012】

また、ポリオレフィン樹脂に配合する米糠は、通常の精米過程で得られる粒径が100～1000μmのものをを用いることができるが、篩い分けによって500μm以上の粒径部分を除去したものをを用いることが好ましい。さらに、微粉化処理を施したより微細な粒径のものをを用いることにより、得られるフィルムの表面粗さが小さくなり、良質なフィルムを得ることができる。

30

米糠は、得られるフィルムが鮮度保持効果を発現し、かつ、実用上問題ない強度を示す量を配合する。配合量は、得られるフィルムの重量当たり通常5～50重量%、好ましくは10～30重量%である。

【0013】

また、セルロールナノファイバーとして、水酸基の一部が多塩基酸モノエステル化されたセルロースナノファイバーを用いることが好ましい。多塩基酸モノエステル化することにより、セルロースナノファイバーが親油性を有するようになる。このため、セルロースナノファイバーをポリオレフィン樹脂に均一に分散させることができ、加工性が向上する。

40

セルロールナノファイバーは米糠の配合によって低下するポリオレフィンフィルムの強度を補うに必要な量を配合する。セルロールナノファイバーの配合量は、得られるフィルムの重量当たり通常0.01～2重量%、好ましくは0.05～1重量%である。

【発明の効果】

【0014】

ポリオレフィン (polyolefin) はオレフィン類やアルケンをモノマーとして合成されるポリマーの総称であり、具体的にはポリエチレンやポリプロピレンが挙げられる。ポリオレフィン樹脂は安価でかつ機械的特性に優れるため、成形加工品の材料として幅広い分野で使用されている。また、セルロースナノファイバーは、植物の基本骨格をなす物質であ

50

り、軽量且つ高強度であることが知られている。本発明では、このような性質を有するセルロースナノファイバーを米糠と共にポリオレフィン樹脂に配合したため、米糠を配合したことによるフィルムの強度低下を抑えることができる。

また、本発明では、ポリオレフィン樹脂と、米糠と、セルロースナノファイバーの混合物を樹脂ペレットにしたため、インフレーション、射出、押出などの各種成形を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】病原性大腸菌 (*Escherichia coli* ATCC 43895 (血清型O157:H7、ペロ毒素I及びII型産生株)) に対する抗菌力試験の結果を示し、(a)はCP-1を用いたフィルム、
(b)はCP-0を用いたフィルムに接種してから24時間経過後の写真。

10

【図2】病原性大腸菌 (*Escherichia coli* RMD 05092028 (血清型O111:HNM、ペロ毒素I及びII型産生株)) に対する抗菌力試験の結果を示し、(a)はCP-1を用いたフィルム、(b)はCP-0を用いたフィルムに接種してから24時間経過後の写真。

【図3】胡瓜スライスを市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫に保存したときの結果を示す写真。

【図4】玉葱スライスを市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫で保存したときの結果を示す写真。

【図5】ハウレン草を市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫で保存したときの結果を示す写真。

20

【図6】リンゴを市販ポリエチレン袋に入れて室温下で保存したときと、米糠袋に入れて室温下で保存したときの結果を示す写真。

【図7】バナナを市販ポリエチレン袋に入れて室温下で保存したときと、米糠袋に入れて室温下で保存したときの結果を示す写真。

【図8】豚肉を市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫に保存したときの結果を示す写真。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は、ポリオレフィン樹脂と、米糠と、セルロースナノファイバーを、水の存在下に前記ポリオレフィン樹脂が熱流動する温度で水蒸気の解放を行いながら混練し、該熱流動温度以下に冷却して固化することにより樹脂ペレットを得る第1工程と、前記樹脂ペレットを熱流動下に押出し、延伸して薄膜化する第2工程とを有する米糠フィルム及び該フィルムの製造方法である。

30

なお、第2工程では第1工程で得た樹脂ペレットに他のポリオレフィン樹脂ペレットを追加混合して使用することもできる。

また、本発明では、フィルム状、シート状の樹脂成形品を併せて「フィルム」と呼ぶこととする。

【0017】

本発明の製造方法においては、通常押出、射出、インフレーション、及びブロー成形等で使用されている任意のポリオレフィン樹脂を用いることができ、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテン等のホモ重合体及び共重合体、多段重合体等が挙げられる。前記重合体の例としては、低密度ポリエチレン、線状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、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー等が挙げられる。

40

【0018】

本発明で使用するポリオレフィン樹脂は1種類に限らず、上記したホモ重合体及び共重合体、多段重合体の群から選んだ複数種のポリオレフィンを混合して使用することができる。ただし、本発明は、抗菌作用、抗酸化作用を有する高強度なフィルムを得ることを目的とするため、融点が、米糠に含まれる - オリザノールやフェルラ酸、フィチンといっ

50

た抗菌作用、抗酸化作用を有する成分を熱劣化させない範囲にあり、且つ、フィルム加工性（薄膜化加工性）に優れた、高強度なポリオレフィン樹脂が好ましい。このようなポリオレフィン樹脂としては、エチレン-プロピレンランダム共重合体、低密度ポリエチレンさらには線状低密度ポリエチレンを主成分とするポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0019】

本発明において、セルロースナノファイバーは、ポリオレフィン樹脂に分散された状態で繊維径がナノオーダーとなるものを用いることが好ましい。また、繊維表面に存在する水酸基の一部が多塩基酸モノエステル化されたセルロースナノファイバーは、親油性が向上するため、ポリオレフィン樹脂中における均一分散性が高くなる。このため、上記の多塩基酸モノエステル化されたセルロースナノファイバーを米糠と共にポリオレフィン樹脂に配合すれば容易に混練することができる。また、得られた樹脂ペレットのシート化も容易に行うことができる。さらに、多塩基酸モノエステル化した後、ヒドロキシプロピル化等の二次処理を施すと、より一層、分散性が向上する。従って、セルロースナノファイバーとして化学修飾セルロースナノファイバーを用いれば、一層優れた機械的特性、熱的特性を有するフィルムを製造することができる。

【0020】

本発明の米糠フィルムは単層フィルム、多層フィルムのいずれでも良い。多層フィルムの場合、少なくとも一層にセルロースナノファイバーが含まれていれば良い。また、多層フィルムの場合、全てに米糠が含まれている必要はなく、例えば食品の包装用フィルムの場合は、食品と接する側の層に米糠が含まれていれば良い。

【0021】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例等により何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0022】

（セルロースナノファイバーの製造例）

セルロース微粉末（日本製紙ケミカル（株）製KC-フロックW-400G）に水を加え、5重量%スラリーとし、湿式微粒化装置（（株）スギノマシン製作所製の「スターバースト（旧アルティマイザー）HJP-25080」）による処理（240～245MPaでの対向衝突処理）を行い、乳白色のセルロースナノファイバーの水分散液を製造した。得られた分散液のスラリー濃度は0.51重量%であった。これをCNF-1とする。

【0023】

（化学修飾セルロースナノファイバーの製造例-1）

乾燥重量で100g相当分のセルロース粉末（日本製紙ケミカル（株）製KC-フロックW-400G）と無水コハク酸5.0gを500mL容加圧型ニーダー（（株）森山製作所製「MixLab」）に秤取り140で40分混練し、半エステル化反応を行った。反応後、アセトン抽出を行って未反応物を除去し、乾燥した。秤量により、4.1%の重量増加を認めた。

上記の反応物をセルロースナノファイバーの製造例と同様に湿式微粒化装置によって処理し、無水マレイン酸修飾セルロースナノファイバーの水分散液を製造した。得られた分散液のスラリー濃度は0.52重量%であった。これをMCNF-1とする。

【0024】

（化学修飾セルロースナノファイバーの製造例-2）

化学修飾セルロースナノファイバーの製造例-1における無水コハク酸を無水マレイン酸に変えた以外は同様の処理を行い、無水マレイン酸で半エステル化したセルロース粉末を得た。反応による重量増加率は4.0%であった。得られた半エステル化物を用いて同様のスターバースト処理によりスラリー濃度0.51%の水分散液を製造した。これをMCNF-2とする。

【0025】

（化学修飾セルロースナノファイバーの製造例-3）

セルロース微粉末試料としてMerck社製のアピセル（製品名）、化学修飾剤として

無水コハク酸 5.0 g を 500 mL 容加圧型ニーダー（（株）森山製作所製「MixLab」）に秤取り 140 で 40 分混練し、半エステル化反応を行った。反応後、アセトン抽出を行って未反応物を除去し、乾燥した。秤量により、4.2%の重量増加を認めた。

続いて、上記の反応物をセルロースナノファイバーの製造例と同様に湿式微粒化装置によって処理し、無水コハク酸修飾セルロースナノファイバーの水分散液を製造した。得られた分散液のスラリー濃度は 0.50 重量%であった。これを MCNF-3 とする。

【0026】

（複合樹脂ペレットの製造例 - 1）

線状低密度ポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン（株）製、ノバテック LL UF420）（以下、線状低密度ポリエチレン樹脂を「LLDPE」とも表記する。）80 重量部、中白糠 20 重量部、セルロースナノファイバーの製造例で得た CNF-1 を 20 重量部、相溶化剤として無水マレイン酸変性ポリプロピレン（三洋化成（株）製、ユーメックス 1001）3 重量部を予備混合した後に、混練装置として二軸押出機（型式：KZW25TWIN、（株）TECHNOVEL 製、スクリュー径 48 mm、L/D = 60、ベントポート 1 箇所（水蒸気解放機構、大気圧へ水蒸気を解放するタイプ））を用いて、シリンダー温度 140 ~ 180、スクリュー回転数 190 回転にて混練した。混練に続いて、170 に設定されたストランドダイより前記混練組成物を直径約 3 mm のチューブ状に水中に押出し、約 4 mm 長にペレタイズ化の後、高温除湿乾燥し、中白糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-1 とする。なお、本製造例で用いた線状低密度ポリエチレン樹脂のペレットを CP-0 とする。

【0027】

（ナノファイバー無配合複合樹脂ペレットの製造例）

CNF-1 を水に変えた以外は全て CP-1 と同じ処理を行い、セルロースナノファイバー未配合で相溶化剤配合の中白糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-1-0 とする。

【0028】

（複合樹脂ペレットの製造例 - 2）

中白糠に代えて赤糠を使用した以外は全て CP-1 と同様の処理を行い、赤糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-2 とする。

【0029】

（複合樹脂ペレットの製造例 - 3）

中白糠に代えて白糠を使用した以外は全て CP-1 と同様の処理を行い、白糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-3 とする。

【0030】

（複合樹脂ペレットの製造例 - 4）

線状低密度ポリエチレン樹脂（日本ポリエチレン（株）製、ノバテック LL UF420）80 重量部、中白糠 20 重量部、化学修飾セルロースナノファイバーの製造例 - 1 で得た MCNF-1 を 20 重量部、無水マレイン酸変性ポリプロピレン（三洋化成（株）製、ユーメックス 1001）3 重量部を予備混合した後に、CP-1 と同様の処理を行い、中白糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-4 とする。

【0031】

（複合樹脂ペレットの製造例 - 5）

MCNF-1 の配合量を 60 重量部に変更した以外は全て CP-4 と同様の処理を行い、化学修飾ナノファイバーを 0.25 重量%含有する中白糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-5 とする。

【0032】

（複合樹脂ペレットの製造例 - 6）

MCNF-1 に代えて MCNF-2 を使用した以外は全て CP-4 と同様の処理を行い、中白糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを CP-6 とする。

【0033】

(複合樹脂ペレットの製造例 - 7)

M C N F - 1 に代えて M C N F - 3 を使用した以外は全て C P - 4 と同様の処理を行い、中白糖配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを C P - 7 とする。

【 0 0 3 4 】

(複合樹脂ペレットの製造例 - 8)

エチレンプロピレンランダム共重合体 (ウィンテック WSX02 : 日本ポリプロ (株) 製) 60 重量部、中白糖 40 重量部、セルロースナノファイバーの製造例で得た M C N F - 1 を 40 重量部、無水マレイン酸変性ポリプロピレン (三洋化成 (株) 製、ユーメックス 1001) 3 重量部を予備混合した後に、混練装置として二軸押出機 (型式 : KZW25TWIN、(株) T E C H N O V E L 製、スクリュー径 48 mm、L / D = 60、ベントポート 1 箇所 (水蒸気解放機構、大気圧へ水蒸気を解放するタイプ)) を用いて、シリンダー温度 140 ~ 180、スクリュー回転数 190 回転にて混練した。混練に続いて、170 に設定されたストランドダイより前記混練組成物を直径約 3 mm のチューブ状に水中に押し出し、約 4 mm 長にペレタイズ化の後、高温除湿乾燥し、中白糖配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを得た。これを C P - 8 とする。

【 0 0 3 5 】

(インフレーションフィルムの製造例 - 1)

上記した複合樹脂ペレットの製造例で得られた樹脂ペレットのうち C P - 8 以外の樹脂ペレットを用いて空冷インフレーションフィルムの成形を行った。インフレーションフィルムの成形は、スクリュー口径 75 mm の押出機に設けたダイスリップ口径 120 mm のダイスからバブルを押し出し、ブローアップ比 3.0 で目標厚み 40 μ m にてフィルムを引取速度 30 m / 分、60 m / 分及び 80 m / 分で行った。ダイス温度 170、冷却風温度 20 である。

【 0 0 3 6 】

(インフレーションフィルムの製造例 - 2)

複合樹脂ペレットの製造例で製造した複合樹脂ペレット C P - 8 を 50 重量部、線状低密度ポリエチレン樹脂 (日本ポリエチレン (株) 製、ノバテック LL UF420) 50 重量部を予備混合した後、インフレーションフィルムの製造例 - 1 と同様の操作を行い、ポリエチレン / ポリプロピレン / 中白糖複合のインフレーションフィルムを製造した。

【 0 0 3 7 】

インフレーションフィルムの製造例 1 及び製造例 2 で得られたフィルムに含まれる米糠、C N F、相溶化剤を表 1 にまとめて記載する。また、引取速度の違いによるインフレーション成形性の評価結果を示した。なお、表 1 では、線状低密度ポリエチレン樹脂を「LL DPE」、エチレンプロピレンランダム共重合体を「PP」と表記する。表 1 における C P - 8 のインフレーション成形性は、インフレーションフィルムの製造例 - 2 で製造した樹脂ペレット C P - 8 / C P - 0 (50 / 50) 混合フィルムの結果を示している。

【表 1】

樹脂ペレット	樹脂	米糠	CNF 含有量(重量%)	相溶化剤	インフレーション成形性		
					30m/分	60m/分	80m/分
CP-0	LLDPE	無	無	無	良好	良好	良好
CP-1	LLDPE	中白糠	未修飾 0.085	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好
CP-1-0	LLDPE	中白糠	無	無水マレイン 酸変性PP	不良	不可	不可
CP-2	LLDPE	赤糠	未修飾 0.085	無水マレイン 酸変性PP	不良	不可	不可
CP-3	LLDPE	白糠	未修飾 0.085	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好
CP-4	LLDPE	中白糠	無水コハク酸修飾 0.085	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好
CP-5	LLDPE	中白糠	無水コハク酸修飾 0.25	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好
CP-6	LLDPE	中白糠	無水マレイン酸修飾 0.081	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好
CP-7	LLDPE	中白糠	無水コハク酸修飾 0.081	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好
CP-8	PP	中白糠	無水コハク酸修飾 0.15	無水マレイン 酸変性PP	良好	良好	良好

表 1 から分かるように、CNF を含有しない CP - 1 - 0、及び赤糠を用いた CP - 2 ではインフレーション成形性が不良あるいは不可であったが、それ以外の樹脂ペレットはいずれも良好であった。

【 0 0 3 8 】

次に、各複合樹脂ペレットを用いてフィルム引取速度 6 0 m / 分にて製造し、得られたインフレーションフィルムのフィルム特性及び抗菌活性を以下の試験方法により評価した。

< フィルム特性評価 >

(A) フィルムの最大点応力 : JISK7127・2 に準じて測定した。

(B) 破壊伸び : JISK7127・2 に準じて測定した。

(C) 引き裂き強さ : JISK7128・2 に準じて測定した。

【 0 0 3 9 】

尚、複合樹脂ペレットとして CP - 1 - 0、及び、CP - 2 を用いた場合、連続フィルム成型が困難であった為、フィルム引取速度 3 0 m / 分での成形で比較的良好に得られた部分を選択して評価に供した。

【 0 0 4 0 】

< 抗菌性試験 >

JIS Z 2801の試験方法にて、フィルム表面の抗菌活性を評価した。評価には黄色ブドウ球菌 *Staphylococcus aureus* NBRC 12732、及び、大腸菌 *Escherichia coli* NBRC 3972を用いた。抗菌活性は、市販のポリエチレンフィルムを対照試料とし、対照試料と試験試料の細菌接種培養後の生菌数の対数値の差を抗菌活性値として評価した。また、CP-1を用いたフィルムに関しては、CP-0を用いたフィルムを対照として、同様の方法にて2種の病原性大腸菌に対する抗菌力も評価した。用いた菌株は *Escherichia coli* ATCC 43895（血清型O157:H7、ペロ毒素I及びII型産生株）、及び、*Escherichia coli* RIMD 05092028（血清型O111:HNM、ペロ毒素I及びII型産生株）である。

【0041】

以上の評価結果及び試験結果を、図1、図2及び表2に示す。図1及び図2は、CP-1、CP-0を用いたフィルムに、2種の病原性大腸菌を接種してから24時間経過後の様子を示す。表2には各樹脂ペレットを用いて製造されたフィルムの厚さも併せて記載する。なお、表2におけるCP-8の結果は、インフレーションフィルムの製造例-2で製造した樹脂ペレットCP-8/CP-0(50/50)混合物を用いたフィルムの結果を示している。

【0042】

図1及び図2に示すように、病原性大腸菌に対する抗菌力試験において、CP-1を用いたフィルムでは、2種の大腸菌のいずれについても、24時間後の大腸菌は「検出せず」（大腸菌が存在しないか、若しくは検出限界以下）であった。一方、CP-0を用いたフィルムでは2種のいずれについても多数の大腸菌が検出された。

【0043】

【表2】

樹脂ペレット	構成	CNF配合量 (重量%)	フィルム厚 (μm)	最大点応力(MPa)		伸び (%)		引き裂き強さ(gf)		抗菌活性値	
				縦方向	横方向	縦方向	横方向	縦方向	横方向	黄色ブドウ球菌	大腸菌
CP-0	LLDPE	0	37	36.5	33.7	708	688	992	758	0.0	-0.1
CP-1	LLDPE/中白糖/CNF/相溶化剤	0.085	42	32.3	30.1	683	678	986	722	5.0	6.3
CP-1-0	LLDPE/中白糖/相溶化剤	0	47	21.9	19.4	464	472	652	462	4.9	6.2
CP-2	LLDPE/赤糖/CNF/相溶化剤	0.085	48	18.2	19.6	462	485	621	508	5.4	6.5
CP-3	LLDPE/白糖/CNF/相溶化剤	0.085	41	35.2	31.3	682	680	995	760	3.8	4.0
CP-4	LLDPE/中白糖/無水コハク酸修飾CNF/相溶化剤	0.085	43	34.6	32.6	690	685	998	745	5.5	6.4
CP-5	LLDPE/中白糖/無水コハク酸修飾CNF/相溶化剤	0.25	42	38.2	36.8	721	703	999	821	6.1	5.8
CP-6	LLDPE/中白糖/無水マレイン酸修飾CNF/相溶化剤	0.081	43	35.6	33.4	684	651	982	725	5.2	6.2
CP-7	LLDPE/中白糖/無水コハク酸修飾CNF/相溶化剤	0.081	42	34.9	32.7	675	647	945	752	5.2	6.2
CP-8	LLDPE/PP/中白糖/無水コハク酸修飾CNF/相溶化剤	0.10	41	37.2	36.5	660	638	1011	895	5.0	6.3

表2から、米糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットを用いたフィルムは、いずれも米糠が配合されていない樹脂ペレット(CP-0)を用いたフィルムに比べて優れた抗菌活性を示すことが分かる。一方、米糠配合ポリエチレン複合樹脂ペレットのうちセルロースナノファイバーを配合したCP-1、CP-3～CP-8を用いたフィルムは、CP-0を用いたフィルムと同程度の最大点応力、伸び、引き裂き強度を示したが、セルロースナノファイバを配合していないCP-1-0及び米糠として赤糖を配合したCP-2は、最大点応力、伸び、引き裂き強度の全てがCP-0よりも大きく劣っていた。

以上より、米糠を配合したことによるフィルム特性の低下は、セルロースナノファイバーの配合によって十分補うことができることが分かった。また、米糠としては赤糖よりも中白糖を用いることによりフィルム特性の低下を小さく抑えることができることが分かった。

【0044】

なお、十分な実証はできていないが、上記した製造例で得られた米糠フィルムが優れた抗菌、抗酸化作用を有するのは次のような理由からと思われる。

すなわち、各製造例では、水の存在下で行われる第1工程、及び水の不存在下で行われ

る第2工程を経て米糠フィルムを得ている。

第1工程では水の存在下で行われるため、米糠の主構成成分である澱粉は 化された熱可塑性の状態となっており、ポリオレフィン樹脂、米糠共に可塑化された状態で混練される。

一方、第2工程は水不在下で行われるため、澱粉が熱可塑化されていない状態で、連続相を成すポリオレフィンが熱可塑化してペレットが熱流動する温度で押し出される。この際、高極性で凝集力の強い澱粉はポリオレフィンの連続相内部に独自の凝集相を形成して存在し、延伸の際にポリオレフィン部分のみが延伸薄膜化される。このため、澱粉凝集相がある程度フィルム表面の近傍に出て、それに含まれる抗菌、抗酸化機能が発現されると考えられる。

10

【0045】

次に、樹脂ペレットCP-3から製造されたフィルムを使って袋を作製し（以下、「米糠袋」という）、この米糠袋について、鮮度保持実験及び消臭効果確認実験を行った。

【0046】

< 鮮度保持実験 >

米糠袋及び市販のポリエチレン袋に種々の食品を入れ、冷蔵庫で保存したとき、及び室温で保存したときの様子を観察した。その結果を図3～図8に示す。

図3の写真是、胡瓜スライスを市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫に保存したときの結果を示している。

図4の写真是、玉葱スライスを市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫で保存したときの結果を示す。

20

図5の写真是、ホウレン草を市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫で保存したときの結果を示す。

図6の写真是、リンゴを市販ポリエチレン袋に入れて室温下で保存したときと、米糠袋に入れて室温下で保存したときの結果を示す。

図7の写真是、バナナを市販ポリエチレン袋に入れて室温下で保存したときと、米糠袋に入れて室温下で保存したときの結果を示す。

図8の写真是、豚肉を市販ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫で保存したときと、米糠袋に入れて冷蔵庫に保存したときの結果を示す。

いずれの食品についても、米糠袋に入れて保存したときの方が、長期間鮮度が保持された。

30

【0047】

< 消臭効果確認実験 >

米糠袋及び市販のゴミ袋（いずれもサイズは650mm×800mmとする）に以下の表3に示す成分から成る生ゴミを入れて保存し、時間の経過と共に発生する臭気を複数の被験者により判定した。

【表3】

牛バラ肉	100g
豚バラ肉	100g
鶏ムネ肉	100g
カタクチイワシ	7尾
卵	1個
牛乳	200cc
レタス	1束
ジャガイモ	1個
タマネギ	1個

40

その結果を表4に示す。

50

【 0 0 4 8 】

【表 4】

被験者	市販ゴミ袋			米糠袋		
	24h	48h	96h	24h	48h	96h
A	△	△	—	○	○	—
B	△	△	—	○	○	—
C	△	△	—	○	○	—
D	△	×	—	○	△	—
E	△	×	—	○	△	—

10

【 0 0 4 9 】

表 4 から、被験者の全員が、市販のゴミ袋よりも米糠袋の方が臭気の発生が少ないと感じたことが分かる。

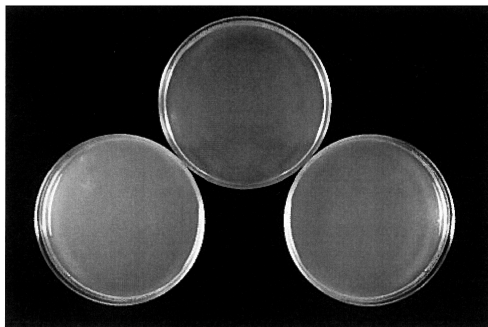
【 0 0 5 0 】

C P - 1 を用いたフィルムに関し、（社）繊維評価技術評議会・消臭加工繊維製品認証基準・機器分析実施マニュアルに基づき消臭性能試験を実施した。評価に用いたガスはアンモニア、酢酸、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、インドールであり、ガス初期濃度はそれぞれ 1 0 0、5 0、4、8、2 8、約 3 3 p p m である。2 時間後のガス濃度を測定し、減少率を消臭性能として評価した。減少率はアンモニア 2 7 %、酢酸 7 6 %、硫化水素 1 0 . 5 %、メチルメルカプタン 7 . 5 %、トリメチルアミン 5 . 0 %、インドール 8 9 . 2 % であった。このことから、C P - 1 を用いたフィルムは、特に酢酸、インドールの消臭性に優れることが分かる。

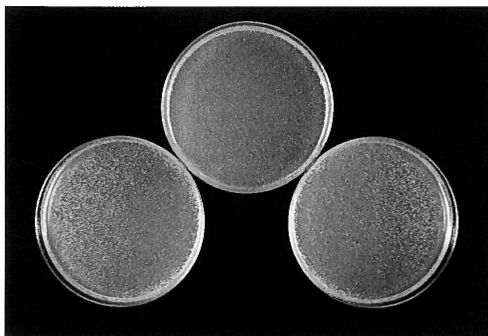
20

【図 1】

病原性大腸菌（O157:H7）に対する抗菌力試験
(接種量: $5.5 \times 10^3 / \text{cm}^2$)



(a) C P - 1 を用いたフィルム、接種後 2 4 hr



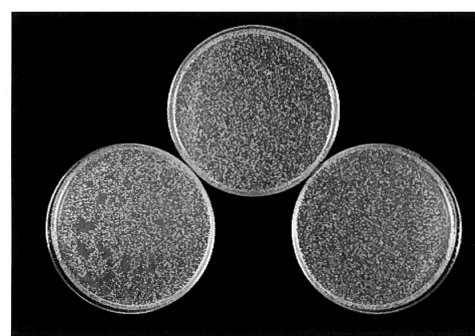
(b) C P - 0 を用いたフィルム、接種後 2 4 hr

【図 2】

病原性大腸菌（O111:HNM）に対する抗菌力試験
(接種量: $4.6 \times 10^3 / \text{cm}^2$)



(a) C P - 1 を用いたフィルム、接種後 2 4 hr



(b) C P - 0 を用いたフィルム、接種後 2 4 hr

【図 3】

【市販ポリエチレン袋】
【初日】 胡瓜スライス 封印・冷蔵庫保管



【米ぬか袋】
【初日】 胡瓜スライス 封印・冷蔵庫保管



【図 4】

【市販ポリエチレン袋】
【初日】 玉葱スライス 封印・冷蔵庫保管



【米ぬか袋】
【初日】 玉葱スライス 封印・冷蔵庫保管



【市販ポリエチレン袋】
【8日目】 胡瓜スライス 封印・冷蔵庫保管



【米ぬか袋】
【8日目】 胡瓜スライス 封印・冷蔵庫保管



【市販ポリエチレン袋】
【8日目】 玉葱スライス 封印・冷蔵庫保管



【米ぬか袋】
【8日目】 玉葱スライス 封印・冷蔵庫保管



【図 5】

【市販ポリエチレン袋】
【初日】 ホウレン草 封印・冷蔵庫保管

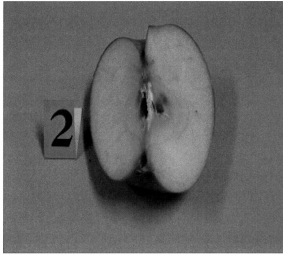


【米ぬか袋】
【初日】 ホウレン草 封印・冷蔵庫保管

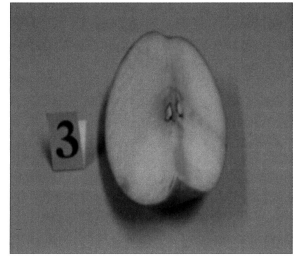


【図 6】

【市販ポリエチレン袋】
【初日】 リンゴ 封印・室内保管



【米ぬか袋】
【初日】 リンゴ 封印・室内保管



【市販ポリエチレン袋】
【11日目】 ホウレン草 封印・冷蔵庫保管



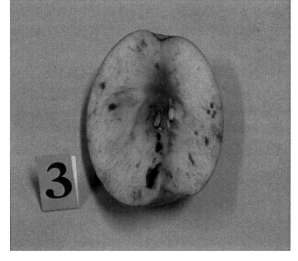
【米ぬか袋】
【11日目】 ホウレン草 封印・冷蔵庫保管



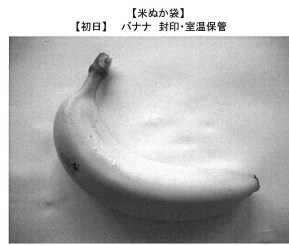
【市販ポリエチレン袋】
【11日目】 リンゴ 封印・室内保管



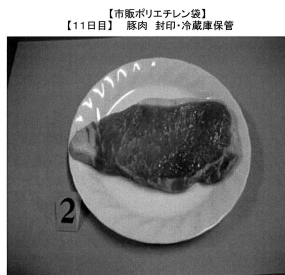
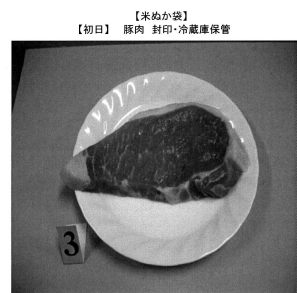
【米ぬか袋】
【11日目】 リンゴ 封印・室内保管



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-029927(JP,A)

特開2006-021502(JP,A)

特開2004-329077(JP,A)

特開2013-056958(JP,A)

特開平11-029668(JP,A)

特開2003-205950(JP,A)

特開2013-047313(JP,A)

特開2001-323177(JP,A)

J. Appl. Polym. Sci., 2006年, Vol. 102, p. 4514-4522

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A23L 5/00 - 7/25

C08J 3/00 - 99/00

C08L 1/00 - 101/16

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

CAPLUS/REGISTRY/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)

WPIDS/WPIX(STN)

FSTA(STN)