

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4113330号
(P4113330)

(45) 発行日 平成20年7月9日(2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int. Cl.	F I		
C08J 7/00 (2006.01)	C08J	7/00	304
B65D 81/26 (2006.01)	C08J	7/00	CEQ
B32B 27/00 (2006.01)	B65D	81/26	S
B32B 27/18 (2006.01)	B32B	27/00	104
	B32B	27/18	G

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-517833 (P2000-517833)
 (86) (22) 出願日 平成10年10月21日 (1998.10.21)
 (65) 公表番号 特表2001-520947 (P2001-520947A)
 (43) 公表日 平成13年11月6日 (2001.11.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/022230
 (87) 国際公開番号 W01999/021699
 (87) 国際公開日 平成11年5月6日 (1999.5.6)
 審査請求日 平成17年5月11日 (2005.5.11)
 (31) 優先権主張番号 08/960,017
 (32) 優先日 平成9年10月29日 (1997.10.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 599115550
 クライオバツク・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2
 9334-0464、ダンカン、ビルディ
 ング・エイ、ロジャーズ・ブリッジ・ロー
 ド・100
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100105393
 弁理士 伏見 直哉
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100111741
 弁理士 田中 夏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化性有機化合物を含む物品の作動化方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) エチレン性不飽和炭化水素ポリマーと遷移金属触媒を含むフィルムを提供する段階と、

b) フィルムをチャンバーに通す段階と、

c) フィルムに少なくとも 100 mJ/cm^2 の化学線量を提供するために十分な波長、強度及び滞留時間でフィルムをチャンバー内で紫外線源に暴露する段階と、

d) チャンバーの内側の温度を少なくとも 55°F まで上げるために十分な熱源にチャンパー内でフィルムを暴露する段階を含む、エチレン性不飽和炭化水素ポリマーと遷移金属触媒を含む酸素掃去剤を有するフィルムの誘導時間を短縮するための方法であり、前記熱源が、i) 熱送風機、ii) 熱銃、iii) 赤外線ヒーター、iv) 空気循環システム付き温度調節カートリッジヒーター、及びv) チャンパー内雰囲気と熱交換する密閉熱流体循環システムから選択される前記方法。

【請求項2】

a) エチレン性不飽和炭化水素ポリマーと遷移金属触媒を含むフィルムに少なくとも 100 mJ/cm^2 の化学線量を提供するために十分な波長、強度及び滞留時間で紫外線を放射するための手段を含むチャンパーと、

b) チャンパーの内側の温度を少なくとも 55°F まで上げるための手段であり、前記手段が、i) 熱送風機、ii) 熱銃、iii) 赤外線ヒーター、iv) 空気循環システム付き温度調節カートリッジヒーター、及びv) チャンパー内雰囲気と熱交換する密閉熱流体

循環システムから選択される手段と、

c) フィルムをチャンパー内に出し入れするための手段を含む、エチレン性不飽和炭化水素ポリマーと遷移金属触媒を含む酸素掃去剤を有するフィルムの誘導時間を短縮するための装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は一般に、物品、特に酸化性有機化合物を含む物品の作動化方法及び装置に関する。

【0002】

発明の背景

酸素感受性製品の酸素暴露を制限すると、製品の品質と保存寿命を維持及び向上できることは周知である。例えば、包装システム内の酸素感受性食品の酸素暴露を制限すると、栄養損が最小になり、酵素及び脂肪分解による酸化が遅れ、光分解を防ぎ、腐敗が減ることにより食品の品質が維持される。更に、このような包装は製品の在庫期間を延ばし、補充費用と廃棄費用を低減する。

【0003】

製品の酸素暴露を制限する手段として、包装構造自体に酸素掃去剤を添加する方法がある。この結果、パッケージ全体により均質な掃去効果が得られる。これはパッケージの内側の空気循環が制限されている場合に特に重要であると思われる。更に、このような添加はパッケージの壁を通過するにつれて酸素を遮断及び掃去する手段（本明細書では「活性酸素バリアー」と呼ぶ）も提供することができ、その結果、パッケージ全体に可能な最低酸素レベルを維持することができる。

【0004】

フィルム構造に添加可能な酸素掃去剤は米国特許第5,310,497号、5,350,622号及び5,399,289号(Speerら)に開示されており、酸素掃去の開始方法は米国特許第5,211,875号(Speerら)に概説されている。これらの全4件の特許は参考資料としてその開示内容全体を本明細書の一部とする。米国特許第5,350,622号によると、酸素掃去剤はエチレン性不飽和炭化水素と遷移金属触媒からなる。好ましいエチレン性不飽和炭化水素は置換されていてもよいし、いなくてもよい。Speerらにより開示されている「酸素掃去剤」材料は所与環境からの酸素を消費、消耗又は減量する化合物である。

【0005】

フィルム構造に添加可能な他の酸素掃去剤はPCT特許公開第WO94/12590号(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation)に開示されている。これらの酸素掃去剤は所定条件で還元される少なくとも1種の還元性有機化合物を含み、化合物の還元形は分子酸素により酸化可能であり、有機化合物の還元及び/又は後続の酸化は遷移金属触媒の存在とは無関係に行われる。還元性有機化合物は好ましくはキノン、光還元性色素又は紫外線スペクトルに吸収をもつカルボニル化合物である。

【0006】

酸素掃去剤は調整大気(MAP)やバリアー包装環境で有用である。しかし、酸素掃去剤は酸素掃去性を活性化させるために作動化を必要とするか、又は少なくとも利用する場合が多い。

【0007】

参考資料としてその開示内容全体を本明細書の一部とする1996年8月2日付け米国特許出願第08/691,829号には、酸素掃去フィルムを作動化するのに有用な装置が開示されている。この装置は食品加工プラント又は他の施設で利用する場合に特に有用であり、作動化装置を包装機の近傍に配置する。このように配置すると、酸素掃去フィルムを使用して食品又は他の酸素感受性製品を包装する直前、恐らく数秒前にこのフィルムを

10

20

30

40

50

作動化することができる。

【0008】

食肉加工プラント等の食品製造施設の大半の包装エリアは一般に約40°F～50°Fの比較的低温に維持されている。

【0009】

本発明者らは、これらの低温では誘導時間（化学線又は他の作動化メカニズムに物品を暴露してから物品の酸素掃去が開始するまでの時間）が不当に長くなることを発見した。

【0010】

また、これらの低温では、作動化された物品が酸化する速度は不当に低下すると思われる。

10

【0011】

加工業者は誘導時間の長い酸化性有機化合物を含む包装材料を使用前に十分な時間在庫保存しなければならない。従って、誘導時間が長いと在庫が増えるので加工業者の費用が増す。作動化手段に暴露した直後に包装段階を実施する場合には、誘導時間が長いと、酸素感受性製品はしばらくの間、酸素掃去されずにパッケージに配置されることになる。食品は酸素に対して高い親和性を有する場合もある。この結果、酸素掃去の開始前にパッケージの内側又は外側環境からパッケージに侵入する酸素が包装製品の品質を悪化させ、パッケージの保存寿命が短縮及び/又は製品品質が低下する恐れがある。このように、食品と包装材料の間には利用可能な酸素に関して競合関係がある。

【0012】

酸素掃去速度の低下も製品保存寿命及び/又は品質に悪影響がある。パッケージのヘッドスペースの酸素が十分迅速に除去されないと、包装製品に及ぼすこの酸素の悪影響（悪臭、微生物増殖による腐敗、変色等）は増す。

20

【0013】

これらの問題の解決方法の1つとして、物品中の酸素掃去剤の使用量、又は使用する場合には光開始剤及び/又は触媒の使用量を増すことが考えられる。しかし、物品中の酸素掃去剤の添加量を増すと、物品の掃去能は増すが、物品の掃去速度はさほど増加しないことが判明した。

【0014】

考えられる第2の解決方法は本明細書及び米国特許出願第08/691,829号に概説されている型の大型作動化装置の使用である。しかし、紫外線ランプの列を増やすか、又は他の方法でフィルムに入射する化学線レベルを増加しても、作動化される物品の掃去速度は必ずしも増加しない。

30

【0015】

更に、作動化装置を大型にすることは望ましくない。逆に、施設の有価空間を節約し、作動化装置を連動包装機と物理的に結合し易くするためには、小型の装置を使用するほうが加工業者にとって著しく好都合である。

【0016】

本発明者らは、作動化装置を配置する環境の温度を上げることにより、誘導時間と掃去速度を改善できることを発見した。この発見を利用する方法の1つは、作動化及び包装作業を行う加工/包装施設全体の周囲温度を上げることであると思われる。しかし、食品の場合、特に食肉包装の場合には、全体を比較的低温にした環境でこれらの製品を加工及び包装する必要があるため、これは実施可能な代案ではない。

40

【0017】

本発明者らは作動化チャンバー内に配置した加熱手段を利用することにより利点が得られることを発見した。本発明は、酸化性有機化合物を含む物品の有効な作動化方法及び装置を提供し、本発明の利点のない酸素掃去方法及び装置に比較して誘導時間を比較的短くし、酸素掃去速度を増加する。

【0018】

作動化チャンバーの内側に加熱手段を配置すると、輻射電球を暖めて始動時間を短縮し、

50

総生産速度を増すという付加的利点もある。

【0019】

本発明の方法及び装置は酸素感受性製品の包装中で使用直前に物品を作動化できることが好ましく、小型の作動化手段を提供することが好ましい。

【0020】

包装時又はその直前に物品を作動化するように既存包装システムに容易にインライン組み込まれる装置を提供することが好ましい。

【0021】

定義

本明細書中、「フィルム」とは製品を包装するために使用可能なフィルム、ラミネート、シート、ウェブ、コーティング等を意味する。

10

【0022】

本明細書中、「酸化性有機化合物」、「酸素掃去剤」等は所与環境からの酸素を消費、消耗又はこれと反応することが可能な組成物、化合物、物品等を意味する。

【0023】

本明細書中、「化学線」等は化学変化を生じることが可能な紫外線又は可視光線等の任意形態の電磁線を意味し、米国特許第5,211,875号(Speerら)に例示されている。

【0024】

本明細書中、「ポリマー」等はホモポリマーだけでなく、そのコポリマー(例えばビスポリマー、ターポリマー等)も意味する。

20

【0025】

本明細書中、「室温」とは20 ~ 25 (68 °F ~ 77 °F)の周囲温度である。

【0026】

発明の要約

本発明の第1の側面では、酸化性有機化合物を含む物品を提供する段階と、物品をチャンパーに通す段階と、物品に少なくとも100 mJ / cm²の化学線量を提供するために十分な波長、強度及び滞留時間で物品をチャンパー内で化学線源に暴露する段階と、チャンパーの内側の温度を少なくとも55 °Fまで上げるために十分な熱源にチャンパー内で物品を暴露する段階を含む方法が提供される。

30

【0027】

本発明の第2の側面では、酸化性有機化合物を含む物品に少なくとも100 mJ / cm²の化学線量を提供するために十分な波長、強度及び滞留時間で化学線を放射するための手段を含むチャンパーと、チャンパーの内側の温度を少なくとも55 °Fまで上げるための手段と、物品をチャンパーに出し入れするための手段を含む装置が提供される。

【0028】

化学線の好適形態は紫外線、より好ましくは波長約200 ~ 280 nmの紫外線であり、UV-C線とも言う。

【0029】

以下、添付図面を参考に本発明の好適態様を詳細に説明する。

40

【0030】

好適態様の説明

本発明は種々の製品、コンパウンド、組成物、コーティング等に関連して使用することができる。2種の好適形態は封止用コンパウンドと軟質フィルムであり、いずれも食品及び非食品の包装に有用である。キャップとクロージャー及び旧来の軟質フィルム用途に加え、本発明は酸素掃去剤を作動化したシステムで半硬質パッケージ、硬質容器、発泡及び非発泡トレー並びに板紙ライナーに関連して使用することができる。

【0031】

硬質容器市場用ガスケットの製造に封止用コンパウンドを使用することは公知である。大型の大直径のガスケットは一般に液体プラスチックを使用して製造される。このプラステ

50

ゾルはポリマー粒子を可塑剤に懸濁した高粘性液体懸濁液である。金属又はプラスチックキャップ、蓋等の製造では、この液体プラスチックゾルをジャー等の容器の環状部分に加え、プラスチックゾルを加えた容器をオープンで「溶融」させ、プラスチックゾルを凝固させてガスケットとする。こうして、容器の環状部分の周囲にガスケットが形成される。

【0032】

ビール瓶のクラウンには一般に小型のガスケットが使用されている。クラウンの内面全体に常温成形によりポリマー溶融液を塗布する。この用途にはポリ(塩化ビニル)(PVC)や他のポリマーが使用されている。

【0033】

プラスチックキャップ用ディスクは一般にガスケット材料のリボンを利用してディスクを形成し、ディスクをプラスチックキャップに挿入することにより製造される。

10

【0034】

これらの用途で酸化性有機化合物を含む物品を化学線暴露により作動化する場合には、作動化中に物品を加熱すると、作動化される物品の酸素掃去速度を有益に増加できる。

【0035】

本発明は生赤身肉(例えば牛肉、豚肉、子羊肉及び子牛肉)、燻製及び加工肉(例えばスライスターキー、ペペローニ、ハム及びボローニャソーセージ)、野菜製品(例えばトマト製品)、他の食品(例えば乳児食品)、飲料(例えばビール)、電子コンポーネント、薬品、医療品等の多種多様の酸素感受性製品の包装に使用することができる。本発明は種々の型充填密封(VFFS)及び横型充填密封(HFFS)包装ラインに容易に適応可能である。

20

【0036】

本発明は収縮フィルム型包装装置に関連する使用にも適応可能である。

【0037】

作動化後のフィルムの誘導時間を好ましくは実質的に1日未満まで短縮することができ、従って、好ましくはインライン段階として好ましくは酸素掃去フィルムの最終使用者により作動化を組み込むことができ、その結果、作動化されるフィルムに関する在庫の問題を減らす酸素掃去フィルムの作動化方法及び装置が提供される。

【0038】

本発明で使用する酸素掃去フィルムは、フィルムが暴露される所と環境からの酸素を消費、消耗又は減量する化合物を含むフィルムを意味する。酸素掃去フィルムの作動化方法及び装置はフィルムを作動化し、フィルムの酸素掃去能を(通常は比較的短時間で)活性化するのに有用である。

30

【0039】

本発明で使用するフィルムは酸化性有機化合物を含み、好ましくは酸化性有機化合物と遷移金属触媒を含む。場合により、酸素掃去フィルムは更に、例えば米国特許第5,211,875号に開示されているように、光開始剤組成物、酸化防止剤及び他の添加剤を加えてもよい。好適フィルムは好ましくは少なくとも1000の分子量をもつ置換又は非置換エチレン性不飽和炭化水素ポリマーの酸化性有機化合物を含む。より好ましくは、酸化性有機化合物はスチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/イソプレンコポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン又はその混合物から選択される。

40

【0040】

本発明のフィルムは更に紫外線安定剤を加えてもよい。

【0041】

酸素掃去フィルムの遷移金属触媒は好ましくはコバルト、マンガン又はその混合物の遷移金属塩である。他の利用可能な遷移金属触媒は米国特許第5,211,875号に開示されている。

【0042】

エチレン性不飽和炭化水素と遷移金属触媒は更に、プラスチック包装材料でフィルム層を形成するために一般に使用されている熱可塑性ポリマー等の1種以上のポリマー希釈剤と

50

併用してもよい。所定の包装材料の製造では、周知熱硬化性樹脂もポリマー希釈剤として使用できる。希釈剤として使用可能なポリマーの非限定的な例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、低密度又は超低密度ポリエチレン、超々低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、及びエチレンコポリマー（例えばエチレン - 酢酸ビニル、エチレン - （メタ）アクリル酸アルキル、エチレン - （メタ）アクリル酸及びエチレン - （メタ）アクリル酸イオノマー）が挙げられる。種々の希釈剤のブレンドも使用できる。ポリマー希釈剤の選択は製造しようとする製品と最終用途にも依存する。

【0043】

少なくとも55°Fの温度の環境で所定の波長、強度、滞留時間及びフィルムからの距離で酸素掃去フィルムを化学線に暴露すると、フィルムの酸素掃去性が比較的短時間で作動化される（誘導時間）ことが発見された。酸素掃去フィルムを作動化するには、紫外線、より好ましくは殺菌波長の紫外線（UV-C線）が特に有効であることが判明した。好適波長は200nm～280nm、例えば254nmである。最適波長は特定掃去樹脂と（使用する場合には）触媒及び光開始剤の組成に応じて決定することができる。

10

【0044】

参考資料としてその開示内容全体を本明細書の一部とする米国特許出願第08/691,829号に記載されているように、作動化しようとする酸素掃去フィルムに少なくとも100mJ/cm²、好ましくは少なくとも200mJ/cm²、より好ましくは300～1600mJ/cm²、最も好ましくは400～800mJ/cm²の化学線量を提供するために十分な強度及び滞留時間で所望波長の化学線にフィルムを暴露する。この範囲内で少なくとも55°Fの温度の環境と種々の化学線量を組み合わせると、作動化後のフィルムの掃去速度に有益な効果が得られることが判明した。

20

【0045】

好適温度は55°F～120°F、例えば60°F～100°F、65°F～80°F、例えば70°Fである。55°F～120°Fの範囲内の全値を個々に本明細書に含むものとする。

【0046】

実際の上限温度はチャンパー内のフィルムの滞留時間に依存する。一般的な包装作業では、120°Fがチャンパーの内側の上限温度であると予想される。滞留時間が短ければもっと高温を使用してもよいが、高温にすると、特にフィルムの長時間高温暴露中にフィルムの物理的損傷又は劣化が生じる恐れがある。

30

【0047】

化学線の強度と滞留時間を利用して特定フィルムに所望線量を提供することができる。作動化しようとするフィルムを少なくとも0.8mW/cm²、より好ましくは少なくとも2.0mW/cm²の強度の化学線に暴露することが好ましい。フィルム経路をあまり長くしないようにするためには、作動化しようとするフィルムを3.0～10mW/cm²、例えば3.0～7.5mW/cm²の強度の化学線に暴露するとより好ましい。この強度は化学線源からフィルムまでの距離を好ましくは1cm～3cmにした場合に得られる。

40

【0048】

フィルムを化学線に暴露する特定長の経路にわたってフィルムを移動させることにより、所望線量の化学線を特定フィルムに提供する。上記のような強度では、酸素掃去フィルムは好ましくは長さ0.5m～12m、好ましくは2～4mのフィルム経路にわたり、この経路を通るフィルムの平均走行速度を0.5m/分～30m/分、一般に1.2～4m/分とした場合に有効に作動化される。この手順の結果、フィルムの化学線暴露時間は一般に15～90秒となる。上記波長、強度及び滞留時間で化学線を利用すると、非常に短いか又は無視できる誘導時間で優れた酸素掃去速度まで酸素掃去フィルムを作動化し、その結果、包装時又はその直前に酸素掃去フィルムを作動化できるように本発明の方法を既存包装方法にインライン組み込むことができ、作動化される酸素掃去フィルムの保存及び在

50

庫に関連する問題を改善できることが判明した。こうして作動化された酸素掃去フィルムは、作動化後4日に測定した場合にフィルムを適用するパッケージの組成及び種類に依存して温度40°F(4℃)で1cc/m²/日~100cc/m²/日の酸素掃去速度を示す。変形大気ヘッドスペース(MAP, 1~2%O₂)をもつ調整大気パッケージ(MAP)では、作動化された酸素掃去フィルムは、作動化後4日に測定した場合に4℃で20~66cc/m²/日の酸素掃去速度を示し、このようなパッケージのヘッドスペースから酸素を除去し、包装製品に及ぼす悪影響を減少させるか又は排除する。

【0049】

本発明は種々のパッケージ環境で 사용할 ことができる。例えば、MAP包装での使用に加え、非調整内部パッケージ環境即ち空気を入れたパッケージ(例えば硬質容器)でも使用することができる。包装フィルムは酸素遮断フィルムでもよいし、比較的酸素透過性の高いフィルムでもよい。

10

【0050】

本発明は、初期酸素量が高く、例えば初期酸素量が大気中に存在するよりも高い内部パッケージ環境をもつパッケージ(例えば硬質容器)に関連して使用することもできる。この場合も、包装フィルムは酸素遮断フィルムでもよいし、比較的酸素透過性の高いフィルムでもよい。

【0051】

これらの代替パッケージシステムでは、内部パッケージ環境の最終酸素含量を>0.5%酸素にすることができ、包装する製品、包装方法の種類及び他の因子に依存して包装者に更に利点を提供する。本発明を使用するとパッケージをガスフラッシュする必要を減らすか又はなくすことができる場合もあり、包装段階を簡単にし、費用を低減することができる。酸素掃去剤はパッケージの外側からの酸素の侵入に対する能動的バリアーとして機能するだけでなく、パッケージの内側即ち内部パッケージ環境に存在する酸素の消費体としても機能することができる。

20

【0052】

高遮断性長期保存パッケージでの使用について上述したように作動化した酸素掃去フィルムは、作動化後30日に室温で測定した場合に好ましくは1~10cc/m²/日の酸素掃去速度を示し、酸素掃去フィルムを適用するパッケージの酸素遮断層に更なる酸素バリアーを提供し、長時間にわたって酸素掃去が持続する。

30

【0053】

作動化された酸素掃去フィルムを使用すると、7日以内、好ましくは4日以内、理想的には製品包装後できるだけ早期に0.5%以下、好ましくは0.1%以下まで冷蔵MAPパッケージの残留酸素含量を迅速に減らすことができる。このため、作動化された酸素掃去フィルムを含むパッケージは1~2%以上の初期残留酸素含量で包装することができる。酸素掃去フィルムは残留酸素含量を許容可能なレベルまで迅速に下げるので、高い初期残留酸素含量で包装して機械サイクルを速め、生産量を増すことができる。

【0054】

以下、図面を参考に本発明による酸素掃去フィルムの作動化方法及び装置を好適態様について更に説明する。

40

【0055】

図1はフィルム8をチャンパー9に供給するための巻出口ロール12と、チャンパー9を通るフィルム経路16を規定する一連のローラー14と、後期使用に備えて作動化されたフィルムを巻き取るための巻取ロール18をもつ独立作動化装置10を示す。チャンパー9は化学線源、例えば列22として配置された一連の低圧殺菌波長紫外線電球20を含み、フィルム経路16はフィルムを所望線量のUV-C線に暴露するようにフィルムを列22に対して相対移動させるように配置されている。

【0056】

酸素掃去フィルムは多数の層を含むことができ、酸化性有機化合物と遷移金属触媒の層はその片側に配置することが好ましい。多層酸素掃去フィルムは米国特許第5,350,6

50

22号に記載されている。多層フィルムの酸化性有機化合物と遷移金属触媒の側のみをUV-C線に暴露することが好ましい。更に、UV-C線源と酸素掃去フィルムの間の多層フィルムの全層は254nmで有効に透明であることが好ましい。従って、図1に示すように、フィルムの片側のみを電球20の列22に暴露するようにフィルム経路16を配置することができるが、場合により、フィルムの両側を電球20に暴露してもよい。

【0057】

電球20の列22から1cm~3cm、例えば2cmの距離にフィルム経路16を配置することが好ましい。

【0058】

図2は作動化装置10を包装装置にインライン組み込んだ作動化装置10の態様を示す。チャンパー9は巻出口ロール12からフィルム8を受け取り、化学線源(例えばUV-C線)に暴露するためにフィルム経路16に沿ってフィルムを移動させ、作動化されたフィルム28を包装装置(例えばシール/ガスフラッシュダイ24)に直接供給するように配置されている。作動化されたフィルム28は包装アSEMBリの他のエレメントから供給される成形ウェブ26と共に層としてパッケージに直接組み込まれる。シール/ガスフラッシュダイ24は作動化されたフィルム28を成形ウェブ26に重ね、作動化されたフィルムを含むパッケージ30を提供するように機能する。

10

【0059】

場合により、電球20により放射されるUV-C線の線量を監視するためのセンサー装置32を作動化装置10に備えてもよい。こうすると、電球20の劣化や不調を検出することができる。センサー装置32は例えば250~260nm Standard UV Intensity SensorをもつOnline UV Intensity Display Module(EIT, Inc., Sterling VA)とすることができる。センサー装置32はUV-C線出力が不十分な場合に包装を自動的に中断できるように包装ラインのコントローラーに連動又は作動的に結合することができる。

20

【0060】

電球20は0.1mW/cm²以下の有効強度又は輻射照度Eまで遮蔽することが好ましく、電球20が破壊した場合にフィルム経路16内のフィルムが電球20のガラス等の破片と接触しないように保護するためのスリーブ部材(図示せず)を備えることが好ましい。スリーブは収縮性部材でもよいし、コーティングを電球20に塗布してもよい。好適スリーブは熱収縮FEP-Teflon(登録商標)スリーブである。

30

【0061】

電球20は蛍光灯型電球とすることができ、処理しようとするフィルムの幅の両側からはみ出るに十分な幅をもつことが好ましい。電球は30~40インチまでの幅をもつフィルムを処理するために適当な寸法である36~48インチの幅をもつことが好ましい。利用可能な電球はVoltarcから商品名UV-LUX GRFX5194で市販されている。

【0062】

酸素掃去フィルムを化学線に暴露する段階は、場合により複数の不連続時間にフィルムを暴露する段階法で実施してもよい。例えば、所期暴露時間又は滞留時間が40秒である場合には、好ましくは2秒間隔で10秒ずつ4回1組の暴露段階で暴露段階を実施することができる。このような段階的暴露は作動化されるフィルムの酸素掃去性を増す。この態様は、Kansas City, MissouriのKOCHにより市販されているMULTIVAC(登録商標)R7000等の断続運動で運転する包装機に容易に適応可能である。

40

【0063】

図3はフィルム8をチャンパー9に供給するための巻出口ロール12と、作動化装置10のチャンパー9を通るフィルム経路を規定する一連のローラー14と、チャンパー9から包装ライン36に向かって前進する作動化されたフィルム28をもつ本発明の作動化装置10を示す。フィルムの移動方向を矢印により示す。包装ライン36では、作動化されたフ

50

フィルム 28 を使用して酸素感受性製品を包装した後、完成パッケージをコンベヤー又は他の適当な手段に送り、更に処理する。作動化装置 10 は一連の低圧殺菌波長紫外線電球 20 等の化学線源を含み、フィルム経路はフィルムを所望線量の化学線（例えば UV - C 線）に暴露するようにフィルムを電球 20 に対して相対移動させるように配置されている。

【 0064 】

チャンバーの内側の温度を上げるための手段 34 を使用し、フィルム 8 がチャンバーの内側で作動化されている間にチャンバー 9 の温度を少なくとも 55 ° F まで上げる。加熱手段 34 は任意の適当な手段とすることができ、例えば消費者用もしくは商用熱送風機もしくは熱銃、赤外線ヒーター、空気循環システム付き温度調節カートリッジヒーター、チャンバー内雰囲気と熱交換する密閉熱水循環システム、又は他の任意の適当な加熱手段が挙げられる。図 3 に示すように、使用する特定加熱手段はチャンバー内部を加熱するように適当に配置された一連の赤外線（IR）ランプ又は電球 34 である。図 3 中、赤外線電球は暗色楕円として示し、紫外線電球は明色楕円として示す。当業者に自明の通り、本発明に関連して使用する加熱手段の型及び相対配置はチャンバーの寸法、使用する化学線種、作動化するフィルムの型、所望掃去速度、所望誘導時間等の因子に依存して決定及び最適化することができる。図 3 に示す特定態様では、赤外線電球 34 の間に紫外線電球を挿入し、チャンバー内部、従ってチャンバー内で作動化されるフィルムを比較的均質に加熱する。どのような加熱手段を使用するかに関係なく、フィルムの形態又は機能が不当に変化しないようにフィルムを熱に暴露し過ぎないように注意しなければならない。

【 0065 】

所望により補助ファン 40 を利用して加熱手段により発生された熱を消散及び / 又は分配してもよい。

【 0066 】

以下、実施例により本発明の有利な特徴を更に説明する。

【 0067 】

実施例

表 1 は実施例 1 のフィルムの組成を示す。この材料を図 1 及び 3 に示す型の作動化装置で作動化した。Multivac R7000 包装機と、フォーミングウェブとして Cryovac Division, W.R. Grace & Co. 製標準ラミネートである T6070B を使用してパッケージ（10 cm x 10 cm x 3 cm）を作成した。パッケージを 1% O₂ : 99% N₂ の混合物でガスフラッシュした。サンプルを分析まで約 40 ° F に維持した段ボール箱に保存した。酸素百分率をヘッドスペース掃去試験（HST）プロトコールにより測定した。

【 0068 】

HST プロトコールでは、包装段階後に 6 ミルビニルテープの 5 cm x 7.5 cm 隔壁を各パウチに取り付けた。

【 0069 】

第 1 群のパウチはガス最終容量 300 ~ 350 cc となるようにプレミックスガスでガスフラッシュした。プレミックスガス（Sunox, Inc. / Charlotte, NC）はほぼ 1% O₂ : 99% N₂ とした。これらのパウチを使用して酸素掃去速度を測定した。

【 0070 】

第 2 群のパウチは空気を入れるように作成した。これらのパウチを使用して酸素掃去能を測定した。

【 0071 】

1% O₂ : 99% N₂ ガス混合物を入れたパウチを段ボール箱で 22 又は 4.4 で保存した。まず包装直後とその後 24 時間置きに 7 日までガスサンプルを抽出した。

【 0072 】

空気を入れたパウチは、その後、パウチの内側の酸素量を 7 日置きに 30 日まで測定した。

【0073】

5 c c Hamilton Gas Tight Syringe (VWR Scientific, Inc. / Atlanta, GA) で各パウチから約 5 . 1 c c のガスサンプルを抽出した。隔壁に穴をあけないように Hamilton Point Style 5 2 2 ゲージ針を使用した。最初のガスサンプルを抽出したら、ビニルテープ隔壁に一旦穴をあけ、すぐに別のビニルテープ片 (2 . 5 c m × 2 . 5 c m) で再密封した。ビニル隔壁の穴のあいていない部分から連続ガスサンプルを抽出した。抽出から注入までの時間遅延は 2 秒とした。ガスサンプル毎に分析器に注入する直前にガス 0 . 1 c c で針をフラッシュした。次にサンプルガス 5 c c を 1 c c / 秒の速度で Mocon LC - 7 0 0 F Oxygen Analyzer (Modern Controls, Inc / Minneapolis, MN) にゆっくりと注入した。小数点第 3 位までデータを記録した。掃去された O₂ の c c を自動計算する Excel スプレッドシート (Microsoft Corporation / Redmond, WA) にデータを入力した。平均速度、瞬間速度及び掃去能を計算し、速度は c c / m² / 日で表し、掃去能は c c / m² / ミルで表す。典型報告値は 4 . 4 で 4 日の平均速度、ピーク瞬間速度、誘導時間 (得られる場合) 及びピーク速度までの日数である。

10

【0074】

【表 1】

実施例 1 のフィルム構造						
実施例	外面層	接着剤	バルク層	酸素掃去層	隣接層	
1	F1	AD1	80%PE1 + 20%Z1	40%OS1 + 50%EVA1 + 10%MB1	60%PP1 + 40%EBA1	LLDPE1
厚さ (ミル)	0.48	最小	1.20	.50	0.15	0.15

20

【0075】

表 1 中の略語は以下の意味である。

30

F 1 = サラン被覆ポリエチレンテレフタレートフィルム (du Pont 製品 5 0 m - 4 4 MYLAR (登録商標)) 。

A D 1 = シラン、イソシアネート、グリコール及び酢酸アルキルの混合物からなる接着剤 (Morton International 製品 A D C O T E (登録商標) 5 3 0 及び Coreactant 9 L 2 3) 。

P E 1 = 低密度ポリエチレン (Chevron 製品 P O L Y - E T H (登録商標) 1 0 1 7) 。

Z 1 = 8 0 % 線状低密度ポリエチレン (L L D P E) と 2 0 % U O P A B S C E N T S (登録商標) 2 0 0 0 ゼオライト (Colortech 製品 1 0 4 1 7 - 1 2 ゼオライト濃厚液) のマスターバッチ。

40

O S 1 = スチレンモノマー 3 0 重量 % とブタジエンモノマー 7 0 重量 % からなるスチレン / ブタジエンコポリマー (Dexco Polymers 製品 V E C T O R (登録商標) 8 5 0 8 - D) 。

E V A 1 = ポリマーの 9 重量 % の酢酸ビニル含量をもつエチレン / 酢酸ビニルコポリマー (Exxon 製品 E S C O R E N E (登録商標) L D - 3 1 8 . 9 2) 。

P P 1 = ポリプロピレンホモポリマー (Exxon 製品 E S C O R E N E (登録商標) P P - 4 2 9 2 . E 1) 。

E B A 1 = アクリル酸ブチルコポリマー 3 0 重量 % を含むエチレン / アクリル酸ブチルコポリマー (Elf Atochem 製品 L O T R Y L (登録商標) 3 0 B A 0 2) 。

L L D P E 1 = 線状低密度ポリエチレン即ちエチレン / オクテンコポリマー (Dow 製品

50

DOWLEX (登録商標) 2244A)。

MB1 = 88.3% EVA1、10.6% オレイン酸コバルト、1% ベンゾイルピフェニル、0.1% IRGANOX (登録商標) 1076 安定剤のマスターバッチ配合物。

【0076】

表2は温度/紫外線量処理を示す。Masterflow Heat Blower (Model AH-501, 500°F) を使用してチャンバーを加熱し、1又は2列のランプでフィルムに照射することにより、チャンバー温度増加と紫外線量増加の効果を試験した。

【0077】

【表2】

10

実施例 (比較例)	室温		チャンバー温度 ^a		紫外線量 ^b (mJ/cm ²)
		(°F)		(°F)	
1-A	周囲温度	64	非加熱	79	800
1-B	低温	40	非加熱	64	800
1-C	低温	45	非加熱	77	1600
1-D	低温	42	加熱	97	800
1-E	低温	42	加熱	130	1600

20

^a 収縮フィルムドライヤーを使用してチャンバーに熱を送った。

^b 1列約800 mJ/cm²、2列約1600 mJ/cm²。

【0078】

この試験の掃去結果を表3に示す。その結果、チャンバー温度(比較例1-Bを実施例1-Dと比較)又は紫外線量を1600 mJ/cm²まで(比較例1-Bを比較例1-Cと比較)増加すると、低温で作動化した材料に比較して有意に掃去速度が増加し、誘導時間は減少した。更に、熱増加と紫外線量増加を併用すると(実施例1-E参照)、誘導時間は24時間未満まで減少し、ピーク速度は室温で作動化したフィルムで得られる速度付近まで増加した(比較例1-A参照)。加熱するか又は線量を増した材料の掃去速度は室温で作動化した材料の速度と同等であることも認められる。

30

【0079】

【表3】

フィルム処理	平均速度 ^a (cc/m ² /日)		誘導 時間 (日数)	ピーク瞬間速度 (cc/m ² /日)		ピーク 到達 時間 (日数)
	平均	標準 偏差		平均	標準 偏差	
1-A:周囲温度、非加熱、1列	52.2	4.26	2	90.37	5.91	3-4
1-B:低温、非加熱、1列	15.00	b	4	58.69	b	4
1-C:低温、非加熱、2列	52.46	5.89	2	87.93	4.3	3-4
1-D:低温、加熱、1列	50.62	3.18	2	76.95	1.79	3
1-E:低温、加熱、2列	60.23	9.44	<1	85.45	14.4	3

40

^a 4日後の平均速度。

^b 1データ点。

【0080】

このように、チャンバー温度を上げるか又は紫外線量を増すと、低温作動化フィルムの掃

50

去速度が増加すると共に誘導時間が減少することが判明した。加熱と紫外線量の増加を併用すると、これらのフィルムの誘導時間は更に最適化された。

【0081】

特に初期酸素レベル1%以下のパッケージの場合に本発明の方法及び装置の効果を評価する別法では、パッケージ内に存在する初期酸素容量を測定した後、包装から数日後のパッケージ内に存在する酸素容量を測定する。

【0082】

従って、本発明は40°Fで0.5%の初期酸素含量をもつパッケージが包装後7日以内にパッケージの初期酸素含量の20%~30%、例えば22%の残留酸素含量をもつような方法及び装置を提供する。

10

【0083】

本発明は更に、40°Fで0.5%の初期酸素含量をもつパッケージが包装後14日以内にパッケージの初期酸素含量の5%~15%、例えば7%の残留酸素含量をもつような方法及び装置を提供する。

【0084】

本発明は更に、40°Fで1.0%の初期酸素含量をもつパッケージが包装後7日以内にパッケージの初期酸素含量の30%~40%、例えば35%の残留酸素含量をもつような方法及び装置を提供する。

【0085】

本発明は更に、40°Fで1.0%の初期酸素含量をもつパッケージが包装後14日以内にパッケージの初期酸素含量の5%~15%、例えば10%の残留酸素含量をもつような方法及び装置を提供する。

20

【0086】

上記値の範囲内の全値を個々に本明細書に含むものとする。

【0087】

例えば21%酸素(空気)というように初期酸素含量が比較的高いパッケージでは、包装材料中に存在する酸素掃去剤の量は一般に作動化から数日後にパッケージ内に存在する残留酸素を決定する制限因子である。

【0088】

本発明は以上の説明に限定されず、以上の説明は単に例証であるとみなされ、部材の形態、寸法、配置及び操作の詳細を変更してもよい。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に関連して有用な装置の概略図である。

【図2】 包装システムにインライン組み込んだ本発明に関連して有用な装置の概略図である。

【図3】 本発明による方法及び装置の概略図である。

【 図 1 】

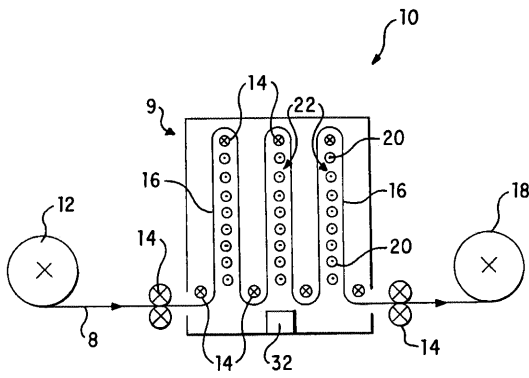


FIG. 1

【 図 2 】

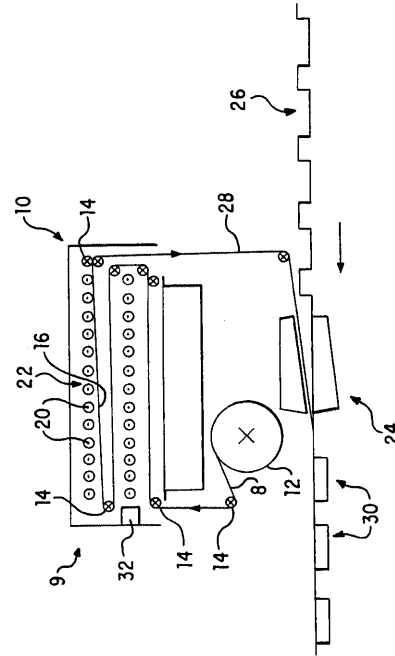


FIG. 2

【 図 3 】

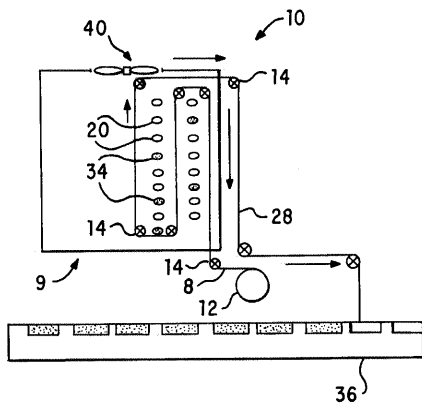


FIG. 3

フロントページの続き

- (72)発明者 ビークラフト, マイクル・エル
アメリカ合衆国、メリーランド・21163、ウツドストック、ポプキンズ・コート・10406
- (72)発明者 シルビア - エスピネル, アール・カーナ
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・29607、グリーンビル、ゲイトウェイ・ブルバード
・ナンバー・117・100
- (72)発明者 トーマス, ジェフリー・エイ
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・29650、グリア、ウエスト・ポインセット・ストリート
・1102、アパートメント・ナンバー・87

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開平05 - 194949 (JP, A)
特表平08 - 502306 (JP, A)
国際公開第97 / 036741 (WO, A1)
特表2002 - 504029 (JP, A)
特開平05 - 115776 (JP, A)
特開2004 - 262552 (JP, A)
特表2000 - 516560 (JP, A)
特表2001 - 520946 (JP, A)
特表2000 - 515907 (JP, A)
特表2001 - 522895 (JP, A)
特表2002 - 509484 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/00-02, 12-18
C08J 3/00-28
B29C 71/04
B32B 1/00-35/00