

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5833807号
(P5833807)

(45) 発行日 平成27年12月16日(2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月6日(2015.11.6)

(51) Int. Cl.		F I	
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 6 5 D 65/40 D
B 3 2 B	1/02	(2006.01)	B 3 2 B 1/02
B 3 2 B	27/32	(2006.01)	B 3 2 B 27/32 Z
B 6 5 D	1/00	(2006.01)	B 6 5 D 1/00 1 1 1

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-241504 (P2009-241504)	(73) 特許権者	000001421
(22) 出願日	平成21年10月20日(2009.10.20)		キュービー株式会社
(65) 公開番号	特開2011-88636 (P2011-88636A)		東京都渋谷区渋谷1丁目4番13号
(43) 公開日	平成23年5月6日(2011.5.6)	(72) 発明者	野田 治郎
審査請求日	平成24年4月18日(2012.4.18)		東京都府中市住吉町5丁目13番地の1キュービー株式会社研究所内
審判番号	不服2014-14209 (P2014-14209/J1)	(72) 発明者	室塚 聡子
審判請求日	平成26年7月22日(2014.7.22)		東京都府中市住吉町5丁目13番地の1キュービー株式会社研究所内
		合議体	
		審判長	千葉 成就
		審判官	渡邊 豊英
		審判官	三宅 達

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プラスチック容器詰め製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐湿性樹脂からなる内層および外層と、前記内層および外層の間に配置される中間層とからなる多層プラスチック容器に、

液状またはペースト状食品が充填され、

さらに外袋に密封包装されている多層プラスチック容器詰め製品であって、

前記多層プラスチック容器の中間層は、ガスバリア性を有する内側バリア層および外側バリア層と、前記内外バリア層を離間する介在層との少なくともとも3層より構成するとともに、

容器壁面の総肉厚に対して容器外壁面から10～40%の範囲内に位置し、かつ、容器胴部における前記介在層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して1～5%の範囲内であり、

前記内外バリア層には酸素吸収性樹脂が配合されており、

前記酸素吸収性樹脂は、水分がトリガーとなって酸素吸収速度が向上する酸素吸収性樹脂であり、

前記液状またはペースト状食品が水分蒸散性で酸化劣化性の食品であり、

前記外袋は、酸素透過度 $2000\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以上のフィルムから形成されていることを特徴とする多層プラスチック容器詰め製品。

【請求項2】

前記外側バリア層の平均肉厚を内側バリア層の平均肉厚より大きくした請求項1記載の多

層プラスチック容器詰め製品。

【請求項3】

前記多層プラスチック容器が絞り出し容器であって、内層および外層を構成する耐湿性樹脂が密度 0.935 g/cm^3 未満のポリエチレン樹脂からなり、容器胴部における前記外層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して $10 \sim 25\%$ の範囲内である請求項1または2記載の多層プラスチック容器詰め製品。

【請求項4】

前記液状またはペースト状食品が酸性水中油型乳化食品である請求項1乃至3のいずれかに記載の多層プラスチック容器詰め製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素バリア性、層間接着性、スクイーズ性に優れた特定の多層プラスチック容器（特に、絞り出し容器）に各種液状またはペースト状食品が充填され、さらに特定の外装で密封包装した酸素バリア性が維持された多層プラスチック容器詰め製品に関する。

【背景技術】

【0002】

ガス（酸素、炭酸ガス）バリア性に優れているエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）が開発されて以来、EVOHは、ガラス製、金属製あるいは従来のプラスチック材料に代わって、食品、化粧品、工業薬品等の分野において、酸素を嫌う商品用の包装材料あるいは容器等のガスバリア性材料として広く利用されている樹脂である。特にそのガスバリア性を利用してマヨネーズ、ドレッシング、ケチャップのよう液状またはペースト状の食品など、特にマヨネーズ、ドレッシングなどの酸性水中油型乳化食品を充填し、使用時に絞り出す用途の容器（スクイーズボトル）として広く使われているが、酸素を完全に遮断するわけではなく、僅かな酸素の透過は避けられない。

【0003】

その使用態様は、EVOHが吸湿性を有していること、そして吸湿するとガスバリア性が低下することから、EVOHにポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂などの疎水性の熱可塑性樹脂を被覆して用いるか、あるいはEVOHを中間層とし、熱可塑性樹脂を内層及び外層とする多層構造として用いるのが通常である。さらに、容器内に充填された内容物からの水分によってEVOHのガスバリア性の低下を防止することを目的として、EVOHからなるバリア層を相対湿度の低い肉厚中心線の容器外周面側、具体的には内側から外側にかけて $55 \sim 98\%$ の位置に配することで、内層を相対的に厚肉として水分透過性を小さくすることによって、ガスバリア性に優れた容器が提案されている（例えば、特許文献1～3参照）。

【0004】

しかし、EVOHからなるバリア層を外層側に寄せることにより吸湿によるEVOHの酸素バリア性の劣化を低減することはできるもののEVOH自体は酸素を吸収する作用を有しておらず、僅かな酸素透過は避けられないことから、EVOHに対して酸素吸収性能を付与するために、バリア層に各種の酸素吸収性樹脂を添加することが提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0005】

EVOHに酸素吸収性樹脂を所定の範囲でブレンドして用いることにより、容器外側から進入する酸素をEVOHからなるバリア層によって遮断するとともに遮断しきれずに透過しようとする酸素をバリア層内で捕捉、吸収して容器内への酸素透過を実質ゼロにすることができる。

【0006】

一方で、酸素吸収性樹脂の多くは水分が酸素吸収性能の発現のためのトリガーとなっており、水分の存在下において酸素吸収性樹脂の酸素吸収速度が向上する。このため、吸湿によるEVOHの劣化防止の観点から、酸素吸収性樹脂を添加したEVOHからなるバリア

10

20

30

40

50

層を単に外層側に寄せると酸素吸収性樹脂による酸素吸収性能が十分に発揮されず、かえって容器内への酸素透過量が増加することになる。

【0007】

また、酸素吸収性樹脂を添加したEVOHからなるバリア層を有した多層プラスチック容器に液状食品などを充填した製品を、流通過程における汚染やいたずらを防止すると共に、外界からの酸素の影響を避けるために、良好な酸素バリア性を示すシリカ蒸着包装フィルムやアルミ蒸着包装フィルムなどから形成された外袋に密封包装した場合、酸素による内容物の品位劣化が生じるという問題が生じた。

【0008】

【特許文献1】特許2864563号公報

【特許文献2】特開2003-063542号公報

【特許文献3】特開2005-066857号公報

【特許文献4】特開2001-039475号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明の目的は、長期間にわたって容器内への酸素透過を実質ゼロに保つことのできる外袋に充填密封された多層プラスチック容器詰め製品を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行ったところ、ガスバリア性熱可塑性樹脂に対して酸素吸収性樹脂を配合した内外バリア層と、内外バリア層を離間する介在層との少なくとも3層より構成された中間層を容器壁面の総肉厚に対して容器外壁面から10～40%の範囲内に位置し、かつ、容器胴部における前記介在層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して1～5%の範囲内とした多層プラスチック容器に各種液状またはペースト状食品を充填し、酸素透過度 $2000\text{ ml/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以上の酸素透過度の高いフィルムから形成されている外装で密封包装するならば意外にも、長期間にわたって容器内への酸素透過を実質ゼロに保つことのできる多層プラスチック容器製品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

(1)耐湿性樹脂からなる内層および外層と、前記内層および外層の間に配置される中間層とからなる多層プラスチック容器に、液状またはペースト状食品が充填され、さらに外袋に密封包装されている多層プラスチック容器詰め製品であって、前記多層プラスチック容器の中間層は、ガスバリア性を有する内側バリア層および外側バリア層と、前記内外バリア層を離間する介在層との少なくとも3層より構成するとともに、容器壁面の総肉厚に対して容器外壁面から10～40%の範囲内に位置し、かつ、容器胴部における前記介在層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して1～5%の範囲内であり、前記内外バリア層には酸素吸収性樹脂が配合されており、前記外袋は、酸素透過度 $2000\text{ ml/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以上のフィルムから形成されている多層プラスチック容器詰め製品、

(2)前記外側バリア層の平均肉厚を内側バリア層の平均肉厚より大きくした(1)の多層プラスチック容器詰め製品、

(3)前記多層プラスチック容器が絞り出し容器であって、内層および外層を構成する耐湿性樹脂が密度 0.935 g/cm^3 未満のポリエチレン樹脂からなり、容器胴部における前記外層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して10～25%の範囲内である(1)または(2)の多層プラスチック容器詰め製品、

(4)前記液状またはペースト状食品が酸性水中油型乳化食品である(1)乃至(3)のいずれかの多層プラスチック容器詰め製品、である。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0012】

本発明の外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品の多層プラスチック容器は、ガスバリア性熱可塑性樹脂に対して酸素吸収性樹脂を配合した内外バリア層と、内外バリア層を離間する介在層との少なくとも3層より構成された中間層を容器壁面の総肉厚に対して容器外壁面から10～40%の範囲内に位置し、かつ、容器胴部における前記介在層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して1～20%の範囲内とすることにより、バリア層の肉厚を大きくさせてガスバリア性熱可塑性樹脂または酸素吸収性樹脂の使用量を増加させることなく、酸素透過が実質ゼロの期間を延長させることができる。

【0013】

また、多層プラスチック容器詰め製品を密封包装する外袋は、酸素透過度 $2000\text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以上のフィルムからなるので、多層プラスチック容器詰め製品に対する流過程における汚染やいたずらを防止できることは勿論、多層プラスチック容器詰め製品を密封包装した場合に、多層プラスチック容器自体の酸素バリア性を低下させないようにできる。

【0014】

さらに、本発明の多層プラスチック容器詰め製品の多層プラスチック容器は、外側バリア層の平均肉厚を内側バリア層の平均肉厚より大きくしたことにより、容器外方からの酸素を遮断する酸素バリア性を向上させて、内容物の酸化による劣化を好適に防止することができる。

【0015】

またさらに、本発明の多層プラスチック容器詰め製品の多層プラスチック容器は、内外層を構成する耐湿性樹脂を密度 0.935 g/cm^3 未満のポリエチレン樹脂とし、容器胴部における前記外層の平均肉厚を容器胴部の平均肉厚に対して10～25%の範囲内とすることで、好適なスクイーズ性を有し、使用に際して内外層と中間との層間剥離が発生することのない絞り出し容器を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の多層プラスチック容器詰め製品の多層プラスチック容器の層構成の一例を示したものであり、内側から、内側/内側バリア層/介在層/外側バリア層/外層の5層からなっている。

【図2】本発明の多層プラスチック容器の一例である胴部から上方に向かって縮径された首部の端部に形成された口部に栓体が螺合された絞り出し容器を外袋で密封包装した多層プラスチック容器詰め製品の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下本発明を詳細に説明する。本発明の多層プラスチック容器詰め製品は、多層プラスチック容器（特に、絞り出し容器）に、液状またはペースト状食品が充填され、さらに外袋に密封包装されたものであるが、まず多層プラスチック容器について詳述する。

【0018】

多層プラスチック容器の中間層を構成する内側バリア層および外側バリア層はガスバリア性を有し、容器外方より進入する酸素を好適に遮断する観点から酸素透過率の小さい熱可塑性樹脂が用いられる。好ましくは30～60%RHにおける酸素透過率が $10(\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、より好ましくは $1.0(\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下の熱可塑性樹脂が用いられる。また、内側バリア層および外側バリア層を構成する熱可塑性樹脂は融点が好ましくは180以上であり、より好ましくは185以上、さらに好ましくは190以上である。上記熱可塑性樹脂としてはエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（EVOH）又はポリアミドなどが好適に用いられるが、特に、EVOHが好適であり、一般にエチレン含有量が60mol%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化度90%以上にケン化したものが用いられる。

【0019】

前記内側バリア層および外側バリア層を構成するガスバリア性熱可塑性樹脂には、酸素吸収性樹脂が好ましくは5～50wt%、より好ましくは5～15wt%の範囲で配合される。本発明で用いる多層プラスチック容器の内側バリア層および外側バリア層に添加される酸素吸収性樹脂としては、公知の酸素吸収性樹脂を用いることができ、炭素-炭素二重結合を有する熱可塑性樹脂、ポリオレフィン系樹脂（特に主鎖に三級炭素原子を有するもの）又はメタキシリレンアジパミド（MX-ナイロン）、ポリアミドとポリアミド反応性の被酸化性ポリジエン又は被酸化性ポリエーテルとの反応生成物又はその混合物等の酸化触媒の存在下において酸化されやすく空気中の酸素と反応して酸素吸収性能（酸素掃去機能）を発現させる酸化性樹脂が好適に用いることができる。

10

【0020】

さらに、その特性を損なわない範囲で、各種公知の添加剤、着色剤、耐熱・耐候剤、帯電防止剤、酸化触媒などを配合することができる。特に、酸素吸収性樹脂の酸素吸収性能を向上させる観点から酸化触媒として遷移金属塩が金属原子重量で5000ppm以下の範囲で添加される。遷移金属塩はコバルト、鉄、ニッケル、さらには銅、チタン、クロム、マンガン、ルテニウムなどの遷移金属の無機塩、有機塩、または錯塩であり、特にカルボン酸塩、スルホン酸塩などの有機酸塩が好適であり、その具体例としては酢酸塩、ステアリン酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩、オクタン酸塩、ネオデカン酸塩、などが挙げられる。

【0021】

さらにまた、本発明で用いる多層プラスチック容器の内側バリア層および外側バリア層を構成するガスバリア性熱可塑性樹脂には、その機能を失わない範囲で接着性樹脂など他の熱可塑性樹脂を適宜必要に応じて加えることができる。接着性樹脂としては、カルボキシル基を有するオレフィン系共重合体が好適に用いられ、中でもエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、無水マレイン酸変性ポリエチレン等がポリオレフィン系樹脂層との接着に適している。ガスバリア性を失わない範囲として内側バリア層および外側バリア層に配合される接着性樹脂の添加量は20wt%以下であることが好ましい。

20

【0022】

また、本発明で用いる多層プラスチック容器の内層および外層を構成する耐湿性樹脂にはポリオレフィン系樹脂が好適に用いられ、その他ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂などを用いることも可能である。ポリオレフィン系樹脂としては密度が 0.935 g/cm^3 未満の低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体及びその混合物など適宜公知の樹脂を用いることができる。

30

【0023】

またさらに、本発明で用いる多層プラスチック容器の内側バリア層および外側バリア層の間に配置される介在層を構成する樹脂としては、内層および外層を構成する耐湿性樹脂と同一の樹脂とすることが成形設備を簡略化する観点から好ましく、前記内外層および介在層は一つの押出機により熔融混練されて多層ヘッドに供給されて多層構造体として押し出すことが可能となる。

40

【0024】

上記多層プラスチック容器を構成する層の他、適宜異なる機能を有する樹脂からなる層を追加することが可能である。例えば、内層または外層と中間層の間にリサイクル性の観点から再生樹脂からなる層を追加することができる。成形時に発生するスクラップ樹脂を粉碎し、再生樹脂として利用することは、製造コストの低減のみでなく、資源の有効利用の観点からも重要である。

【0025】

本発明で用いる多層プラスチック容器はダイレクトブロー成形により形成される。また、ブロー成形により形成される多層プラスチック容器としては内層側より、内層/内側バリア

50

ア層／介在層／外側バリア層／外層の5層からなる層構成が特に好適である。

【0026】

本発明で用いる多層プラスチック容器の層構造としては、内層と外層の間に中間層が容器壁面の総肉厚に対して容器の容器外壁面から10～40%の範囲内に位置するように配置される。ここで平均肉厚とは、容器胴部の上下方向略中央より切り出した容器壁面の断面をCCDカメラによって300倍に拡大して測定した各層の5点における厚さを算術平均した値である。また、中間層は内側バリア層、外側バリア層および内外バリア層の間に配置されて内側バリア層と外側バリア層を離間する介在層から構成され、容器胴部における前記介在層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して1～5%の範囲内にある。これにより、酸素吸収樹脂組成物の酸素吸収速度を低下させることなく、吸湿によるバリア性の低下を防止することができ、長期にわたって容器内への酸素の透過を防止することが可能となる。上記構成により酸素バリア性が著しく向上する仕組みについて詳細は不明であるが、酸素吸収性樹脂が配合されたバリア層を内側バリア層と外側バリア層に分離させることにより、吸湿によるバリア層の酸素バリア性の低下と酸素吸収速度の向上という相反する性質に対して、内側バリア層と外側バリア層による機能を分離して酸素バリア性能を向上させるものである。

10

【0027】

つまり、内側バリア層が容器内部から透過してくる水分を比較的多く吸湿して酸素バリア性が低下する反面、吸湿した水分がトリガーとなって酸素吸収速度が向上するとともに、内側バリア層により水分が吸湿されるため外側バリア層には水分が到達せず高い酸素バリア性を維持することができることによるものと推測される。内外バリア層としてバリア層を分離しない場合には介在層による境界面が存在しないため容器内部からの水分はバリア層内に分散してバリア層全体の酸素バリア性が低下して、容器外部から進入してくる酸素により酸素吸収性樹脂の酸素吸収性能は早期に失活して短期間のうちに容器内へ酸素が透過することとなる。また、外側バリア層の平均肉厚を内側バリア層の平均肉厚より大きくすることにより、前記効果が一層顕著に発揮される。

20

【0028】

本発明で用いる多層プラスチック容器の胴部の平均肉厚に対する内層、外層および中間層の各層における厚みの構成比率は外層が10～25%好ましくは15～20%、中間層が5～30%、内層が60～85%の範囲であることが好ましい。つまり、内層および外層の間であって肉厚中心線よりも容器外周面側に位置する中間層は、容器胴部の平均肉厚を100%とした場合に容器外壁面から10～40%、好ましくは15～30%の範囲内に位置している。

30

【0029】

本発明の外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品は、多層プラスチック容器に内容物として液状又はペースト状食品が充填されてなるものである。充填すべき液状またはペースト状食品としては、酸素により品質が劣化し易い成分を含有したものであれば好ましく使用することができ、例えば、ソース、タルタルソース、ドレッシング、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、練り芥子、マスタード、たれなどが挙げられる。

40

【0030】

本発明で用いる外袋は、温度25℃、湿度60%の条件で、JIS K 7126 B法に規定される方法で測定したときの酸素透過度が $2,000 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以上、好ましくは $4,000 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以上の単層もしくは復層フィルムから構成される。酸素透過度が $2,000 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下であると、酸素バリア性に優れた多層プラスチック容器を用いたとしても、多層プラスチック容器自体の酸素バリア性が低下し、内容物の保存性が低下し、酸化劣化が進行することが懸念され、好ましくない。他方、本発明において、外袋の酸素透過度の上限は特に規定していないが、酸素透過度が高過ぎるとフィルムの厚さが薄くなり、流過程で外袋が破袋し易くなるので、 $30,000 \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下のフィルムからなる外袋が好ま

50

しい。

【0031】

本発明で用いる外袋の材質は、上記酸素透過度が得られるフィルムの材質であれば特に限定されないが、例えば、延伸ポリプロピレン（OPP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリ乳酸（PLA）、エチレンメタクリル酸共重合体（EMAA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ4メチルペンテン-1などの単層フィルム、およびこれらを積層した複合フィルムなどが挙げられる。特に、フィルムの材質としてポリ乳酸（PLA）含むものは、多層プラスチック容器の有する酸素バリア性を損なうことなく維持できることから好ましい。

10

【0032】

本発明の外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品は、常法により製造することができ、例えば、多層プラスチック容器である絞り出し容器に液状またはペースト状食品を充填密封した後、得られた製品を外袋の開口部から内部に投入し、開口部の口をヒートシール法などにより密封包装することにより製造することができる。

【実施例】

【0033】

各実施例及び比較例に記載の肉厚構成比率にて各層を形成したブロー成形製の多層プラスチック容器（絞り出し容器）を成形し、以下の測定法で用いたロイコメチレンブルー寒天溶液を充填密封（できる限り満注充填する）および密栓した。次に得られた充填物を各実施例及び比較例に記載の外装で密封包装した。この多層プラスチック容器詰め製品の酸素バリア性能を、以下の測定法及び基準により評価した。多層プラスチック容器は、内容物を押し出し可能なスクイーズ性を有する絞り出し容器であって、胴部および胴部から上方へ向かって縮径された首部の端部に形成された口部を有し、口部には栓体が螺合されている。参考例は、外装で密封包装せずに試験を行った。

20

【0034】

<酸素バリア性試験評価用のロイコメチレンブルー寒天溶液の調製>

まず、0.01Mメチレンブルー水溶液（A液）10mL、0.01MSnCl₂・0.01MHCl水溶液（B液）50mLおよび2wt%寒天水溶液1L（C液）を調製した。次いで、上記A液および上記B液の20mLをビーカーに入れてA液による青色を消失させた。すなわち、ロイコメチレンブルー水溶液（D液）を調製し、その後、あらかじめ煮沸しておいた上記C液に上記B液の30mLを加え、更に煮沸を続け、これに上記D液を加え、直ちに約70～80℃に冷却し、ロイコメチレンブルー寒天溶液を調製した。多層プラスチック容器に充填密封したゲル化したロイコメチレンブルー寒天溶液は、酸素が浸入すると白色から青色へと変色する。ロイコメチレンブルー寒天溶液を多層プラスチック容器に充填密封（できる限り満注充填する）および密栓した後、これを冷蔵庫内に入れ、寒天溶液をゲル化（固化）させた。

30

【0035】

<評価方法>

各製品を35℃、乾燥状態の環境下で保管して酸素透過が始まる時期、つまり白色から青色へと変化する時期を確認した。

40

【0036】

[参考例1]

下記イ)およびロ)記載の樹脂を用いて、内側より、内層/内側バリア層/介在層/外側バリア層/外層からなる5層のブロー成形製の多層プラスチック容器を作製した。

イ)内層、外層および介在層：密度0.920g/cm³の低密度ポリエチレン樹脂。

ロ)内側バリア層および外側バリア層：エチレン-酢酸ビニル共重合体に対して酸素吸収性樹脂が配合された熱可塑性樹脂に対して接着性樹脂を10wt%添加した。

50

各層の肉厚構成比率は内層から71:1:5:3:20(%)であり、中間層は容器外壁面の20~29%の範囲内に位置していた。多層プラスチック容器の容量は200cc、容器胴部の平均膜厚は400 μ mあった。

ロイコメチレンブルー寒天溶液を多層プラスチック容器に充填密封(できる限り満注充填する)および密栓した後、これを冷蔵庫内に入れ、寒天溶液をゲル化(固化)させ、充填物を製した。

得られた充填物は、条件35-dryにおいて15週間実質的に酸素透過がないことを確認した。使用に際しては好適なスクイーズ性を示した。

【0037】

[実施例1-1]

PLA(15 μ m)/CPP(13 μ m)

上記層構成の外袋用複合フィルム(酸素透過度:約12,000ml/m²·day·MPa)を押しラミネート法により作成し、当該複合フィルムを用いて外袋に成形した。次いで、参考例1で得られた充填物1個を、上記外袋に詰めた後、開口部をヒートシールして密封し、外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35-dryにおいて15週間実質的に酸素透過がないことを確認した。

【0038】

[実施例1-2]

PLA(40 μ m)/CPP(20 μ m)

上記層構成の外袋用複合フィルム(酸素透過度:約4,500ml/m²·day·MPa)を押しラミネート法により作成し、当該複合フィルムを用いて外袋に成形した。前記外袋を用いて実施例1-1と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35-dryにおいて15週間実質的に酸素透過がないことを確認した。

【0039】

[実施例1-3]

PET(12 μ m)/CPP(20 μ m)

上記層構成の外袋用複合フィルム(酸素透過度:約2,200ml/m²·day·MPa)を押しラミネート法により作成し、当該複合フィルムを用いて外袋に成形した。前記外袋を用いて実施例1-1と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35-dryにおいて14週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【0040】

[比較例1]

シリカ蒸着PET(12 μ m)/CPP(20 μ m)

上記層構成の外袋用複合フィルム(酸素透過度:約5ml/m²·day·MPa)を押しラミネート法により作成し、当該複合フィルムを用いて外袋に成形した。前記外袋を用いて実施例1-1と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35-dryにおいて5週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められたが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【0041】

[参考例2]

各層の肉厚構成比率を内層から71:2:5:2:20(%)とした他は、参考例1に記載の方法に準じて多層プラスチック容器を作製し、充填物を製した。得られた充填物は、条件35-dryにおいて12週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【0042】

[実施例2-1]

参考例 2 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 1 で用いた外袋に詰めた後、開口部をヒートシールして密封し、外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 1 2 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【 0 0 4 3 】

[実施例 2 - 2]

参考例 2 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 2 の外袋を用いて実施例 2 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 1 2 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

10

【 0 0 4 4 】

[実施例 2 - 3]

参考例 2 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 3 の外袋を用いて実施例 2 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 1 1 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【 0 0 4 5 】

[比較例 2]

参考例 2 で得られた充填物 1 個を、比較例 1 の外袋を用いて実施例 2 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 5 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

20

【 0 0 4 6 】

[参考例 3]

各層の肉厚構成比率を内層から 6 4 : 1 : 1 2 : 3 : 2 0 (%) とした他は、参考例 1 に記載の方法に準じて多層プラスチック容器を作製し、充填物を製した。得られた充填物は、条件 3 5 - d r y において 8 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【 0 0 4 7 】

[参考例 3 - 1]

参考例 3 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 1 で用いた外袋に詰めた後、開口部をヒートシールして密封し、外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 8 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

30

【 0 0 4 8 】

[参考例 3 - 2]

参考例 3 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 2 の外袋を用いて参考例 3 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 8 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

40

【 0 0 4 9 】

[参考例 3 - 3]

参考例 3 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 3 の外袋を用いて参考例 3 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 7 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【 0 0 5 0 】

[比較例 3]

参考例 3 で得られた充填物 1 個を、比較例 1 の外袋を用いて参考例 3 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条

50

件35 - d r yにおいて4週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【0051】

[実施例4]

実施例1-1において、ロイコメチレンブルー寒天溶液に換えて酸性水中油型乳化食品であるマヨネーズ(ペースト状食品、キューピー(株)製)を充填した以外は実施例1-1と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35 - d r yの条件において15週間保存した後に容器壁面近傍のマヨネーズをサンプリングして風味を確認したが、保存前と比較して変化は確認されなかった。また、マヨネーズを押し出す際には良好なスクイーズ性を示し、注出量は終始一定であった。

10

【0052】

[実施例5]

実施例1-1において、ロイコメチレンブルー寒天溶液に換えて酸性水中油型乳化食品であるサラダドレッシング(液状食品、キューピー(株)製)を充填した以外は実施例1-1と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35 - d r yの条件において15週間保存した後に容器壁面近傍のサラダドレッシングをサンプリングして風味を確認したが、保存前と比較して変化は確認されなかった。また、サラダドレッシングを押し出す際には良好なスクイーズ性を示した。

20

【0053】

[参考例4]

内層、外層を前記参考例1で用いた樹脂イ)およびバリア層を前記参考例1で用いた樹脂口)として、内層側より、内層/バリア層/外層からなる3層のブロー成形製の多層プラスチック容器を作製し、参考例1に記載の方法に準じて充填物を製した。

各層の肉厚構成比率は内層から76:4:20(%)であり、中間層は容器外壁面の20~24%の範囲内に位置していた。多層プラスチック容器の容量は200cc、容器胴部の平均膜厚は400μmであった。

得られた充填物は、条件35 - d r yにおいて7週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

30

【0054】

[比較例4-1]

参考例4で得られた充填物1個を、実施例1-1で用いた外袋に詰めた後、開口部をヒートシールして密封し、外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35 - d r yにおいて7週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【0055】

[比較例4-2]

参考例4で得られた充填物1個を、比較例1の外袋を用いて比較例4-1と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件35 - d r yにおいて3週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

40

【0056】

[参考例5]

各層の肉厚構成比率を内層から52:2:18:2:26(%)とした他は、参考例1に記載の方法に準じて多層プラスチック容器を作製し、充填物を製した。中間層は容器外壁面の26~48%の範囲内に位置していた。得られた充填物は、条件35 - d r yにおいて6週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後酸素の透過が認められた。

【0057】

[比較例5-1]

50

参考例 5 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 1 で用いた外袋に詰めた後、開口部をヒートシールして密封し、外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 6 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【 0 0 5 8 】

[比較例 5 - 2]

参考例 5 で得られた充填物 1 個を、比較例 1 の外袋を用いて比較例 5 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 3 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

10

【 0 0 5 9 】

[参考例 6]

各層の肉厚構成比率を内層から 6 0 : 1 : 2 2 : 3 : 1 4 (%) とした他は、参考例 1 に記載の方法に準じて多層プラスチック容器を作製し、充填物を製した。中間層は容器外壁面の 1 4 ~ 4 0 % の範囲内に位置していた。得られた充填物は、条件 3 5 - d r y において 7 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後酸素の透過が認められた。

【 0 0 6 0 】

[比較例 6 - 1]

参考例 6 で得られた充填物 1 個を、実施例 1 - 1 で用いた外袋に詰めた後、開口部をヒートシールして密封し、外袋に密封包装された多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 7 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

20

【 0 0 6 1 】

[比較例 6 - 2]

参考例 6 で得られた充填物 1 個を、比較例 1 の外袋を用いて比較例 6 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y において 3 週間実質的に酸素透過がないことを確認したが、以後僅かに酸素の透過が認められた。

【 0 0 6 2 】

[参考例 7]

各層の肉厚構成比率を内層から 7 5 : 2 : 1 2 : 2 : 9 (%) とした他は、参考例 1 に記載の方法に準じて作製した多層容器に酸性水中油型乳化食品であるマヨネーズ (ペースト状食品、キューピー (株) 製) を充填・密栓し、酸性水中油型乳化食品を充填した充填物を製した。上記多層容器の胴部又は首部の壁を押圧し、マヨネーズを押し出したところ層間剥離が観察された。なお、他の参考例、実施例および比較例で用いた多層プラスチック容器 (絞り出し容器) にマヨネーズを充填・密栓し、多層容器の胴部又は首部の壁を押圧し、マヨネーズを押し出したところ層間剥離は観察されなかった。

30

【 0 0 6 3 】

[比較例 7]

P S (4 0 μ m)

上記外袋用フィルム (酸素透過度 : 約 3 4 , 0 0 0 m l / m ² · d a y · M P a) を用いて外袋に成形した。実施例 1 - 1 において、ロイコメチレンブルー寒天溶液に換えて酸性水中油型乳化食品であるマヨネーズ (ペースト状食品、キューピー (株) 製) を充填し、前記外袋を用いた以外は実施例 1 - 1 と同様の方法で多層プラスチック容器詰め製品を製した。得られた多層プラスチック容器詰め製品は、条件 3 5 - d r y の条件において 1 5 週間保存した後に容器壁面近傍のマヨネーズをサンプリングして風味を確認したが、保存前と比較して変化は確認されなかった。また、マヨネーズを押し出す際には良好なスクイーズ性を示し、注出量は終始一定であった。

40

【 0 0 6 4 】

しかしながら、得られた多層プラスチック容器詰め製品 1 0 0 個を箱詰めし、実際のトラ

50

ックで市街地での輸送試験を行ったところ一部に外袋の破袋が観察された。なお、同様な輸送試験を実施例 1 - 1 ~ 3 および比較例 1 で得られたもので行ったところ外袋の破袋は観察されなかった。

【 0 0 6 5 】

以上、参考例の充填物、並びに実施例および比較例の酸素透過の試験結果を下記表 1 に纏めて示す。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

	多層プラスチック容器						中間層の 位置(%) (外壁面 から)	層間 剥離	外袋用 酸素 透過度 (ml/m ² · day·MPa)	酸素透過 結果
	肉厚構成比率(%)					20~29				
	内層	中間層		外層	20					
		内側 A'97	介在 層							
参 1	71	1	5	3		20	20~29	○	なし	1.5 週間
実 1-1	71	1	5	3	20	20~29	○	12,000	1.5 週間	
実 1-2	71	1	5	3	20	20~29	○	4,500	1.5 週間	
実 1-3	71	1	5	3	20	20~29	○	2,200	1.4 週間	
比 1	71	1	5	3	20	20~29	○	5	5 週間	
参 2	71	2	5	2	20	20~29	○	なし	1.2 週間	
実 2-1	71	2	5	2	20	20~29	○	12,000	1.2 週間	
実 2-2	71	2	5	2	20	20~29	○	4,500	1.2 週間	
実 2-3	71	2	5	2	20	20~29	○	2,200	1.1 週間	
比 2	71	2	5	2	20	20~29	○	5	5 週間	
参 3	64	1	12	3	20	20~36	○	なし	8 週間	
参 3-1	64	1	12	3	20	20~36	○	12,000	8 週間	
参 3-2	64	1	12	3	20	20~36	○	4,500	8 週間	
参 3-3	64	1	12	3	20	20~36	○	2,200	7 週間	
比 3	64	1	12	3	20	20~36	○	5	4 週間	
参 4	76	4			20	20~24	○	なし	7 週間	
比 4-1	76	4			20	20~24	○	12,000	7 週間	
比 4-2	76	4			20	20~24	○	5	3 週間	
参 5	52	2	18	2	26	26~48	○	なし	6 週間	
比 5-1	52	2	18	2	26	26~48	○	12,000	6 週間	
比 5-2	52	2	18	2	26	26~48	○	5	3 週間	
参 6	60	1	22	3	14	14~40	○	なし	7 週間	
比 6-1	60	1	22	3	14	14~40	○	12,000	7 週間	
比 6-2	60	1	22	3	14	14~40	○	5	3 週間	
参 7	75	2	12	2	9	9~25	×			

10

20

30

【 0 0 6 7 】

上記試験測定の結果から、次のことが明らかにされた。

所定の外袋を用いた、実施例 1 ~ 3 - 1 と比較例 4 ~ 6 - 1 の対比において、用いた多層プラスチック容器が酸素吸収性樹脂を配合したガスバリア性を有する内側バリア層および外側バリア層と、内外バリア層を離間する介在層との少なくとも 3 層より構成される中間層を容器胴部の肉厚中心線よりも容器外周面側で容器胴部の平均肉厚を 100% とした場合に容器外壁面から 10 ~ 40% の範囲内に位置し、かつ、容器胴部における前記介在層の平均肉厚が容器胴部の平均肉厚に対して 1 ~ 20% の範囲内であることで高い酸素バリア性を得ることができ、2ヶ月間以上実質的に酸素透過をゼロとすることができる。

40

【 0 0 6 8 】

所定の外袋を用いた、実施例 1 - 1 と実施例 2 - 1、実施例 1 - 2 と実施例 2 - 2、実施例 1 - 3 と実施例 2 - 3 のそれぞれの対比において、外側バリア層の平均肉厚を内側バリア層の平均肉厚より大きくしたことにより、容器外方からの酸素を遮断する酸素バリア性が向上する。

【 0 0 6 9 】

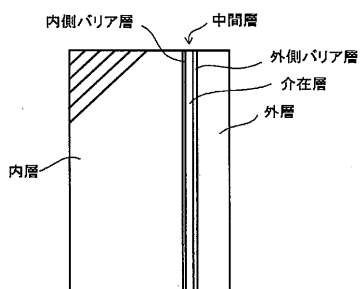
所定の外袋を用いた、実施例 1 - 1 と実施例 2 - 1、さらに参考例 7 との対比において、胴部における外層の平均肉厚を容器胴部の平均肉厚に対して 10 ~ 25% の範囲内とすることで、好適な酸素バリア性を有し、使用に際して多層プラスチック容器が内外層と中間層との層間剥離を発生しない。

50

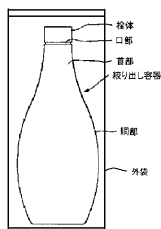
【0070】

参考例1と実施例1-1~3と比較例1、参考例2と実施例2-1~3と比較例2、参考例3と参考例3-1~3と比較例3の対比により、酸素透過度が $2,000\text{ ml/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以上、好ましくは $4,000\text{ ml/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{MPa}$ 以上の外袋用フィルムから形成された外袋を用いることで、外袋に充填密封されていない充填物と同等の酸素バリア性を維持できる。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-110674(JP,A)
特開2000-43839(JP,A)
特開2006-70108(JP,A)
特開2004-196357(JP,A)
特開平5-319459(JP,A)
特開平4-268085(JP,A)
特開2003-63542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B65D 65/40, B65D 1/00, B32B 1/02, B32B 27/32