- 【技術分類】1-4-2 食品の保護性を追求した包装容器/保香性包装容器/高遮断性プラスチック包装容器
- 【技術名称】1-4-2-1 エチレン・ビニルアルコール共重合体積層・共押出し多層フィルム容器、ポリビニルアルコール延伸多層フィルム容器

### 【技術内容】

PVA 系フィルムは非常にガス遮断性の優れたフィルムであるが、親水性であるため、水分子がポリマーに侵入するとガス遮断性が大きく低下する弱点をもっており、同時に様々な物性についても変化するという問題がある。この問題を解決する方法として、1)ホモポリマーフィルムの可塑剤含量をできるだけ少なくする方法、2)ホモポリマーフィルムに PVDC のような防湿性樹脂をコーティングする方法、3)ホモポリマーフィルムを二軸延伸加工し、結晶性を高める方法、4)オレフィンと共重合し、耐水性のコポリマーとする方法などがある。これらの方法のうち、2)は、PVA フィルムの両面に防湿性の高い PVDC を薄くコーティングする方法で OV(延伸ビニロン)フィルムとして上市されたが、現在は生産されていない。3)は、PVA を二軸延伸する方法で BOV(二軸延伸ビニロン)フィルムとして上市されている。4)はエチレンと共重合することにより EVOH として上市され、積層フィルムや共押出しフィルムとして多方面で多用されている。

EVOH は、実際にはエチレン・酢酸ビニル共重合体を部分ケン化して製造される。したがって、PVAの優れたガスバリアー性などの特性と、ポリエチレンの優れた熱溶融成形性などの特性とを合わせ持った結晶性ポリマーである。EVOHフィルムは、各種ガスに対するバリアー性、香気成分に対するバリアー性と低収着性などに優れていることが最大の特徴であり、透明性、光沢に優れ、耐油・耐有機溶剤性にも優れるなどの多くの優れた特性を持っている。

香り成分を各種プラスチックフィルムで包装し、香りが外に漏れ出してくる時間を官能的に判定することで香気バリアー性を評価した結果、EVOH(グレード: EF-F、EF-XL)は良好な香気バリアー性を持つことが確認されている(表 1)。代表的な用途としては、マヨネーズ、ケチャップ、ドレッシング、漬物、スープ・調味料などのほかに、味噌や削り節のように酸素バリアー性はもちろん、保香性も要求される食品用として広く利用されている(図 1)。

PVA は、ポリ酢酸ビニルをけん化して脱酢酸した結晶性の樹脂で、ポバールともいう。この樹脂を溶液流延法や押出し法により PVA フィルムに加工する。このフィルムは強い接着力があり、強さ・伸びともに大きく強靭であり、酸素バリアー性、保香性に優れている。このフィルムは水分によりバリアー性が大きく低下するので、両面を PVDC でコーティングしたり (OV)、延伸して結晶化を高め (BOV)、水分への影響を少なくしている。OV (グレード: OVA、OVH、OVE) の各種ラミネートフィルムで保香性試験を行った結果、PVDC 塗布フィルムや PET フィルムに比べて高い保香性があることが報告されている (表 2)。OV は優れた酸素バリアー性、保香性があるため、削り節パック、とろろ昆布、みそ、半生和洋菓子、日本茶、ふりかけ類、スナック食品などの包材として使われていた (表 3)。

### 図

表1 PVA 系フィルムを含む各種プラスチックフィルムの保香性の比較

71164	LDPE	OPP/PE	PET/PE	PC/PE	PAN/PE	KOP/PE	KON/PE	KOPVA/PE	EF-F/PE	EF-XL/P
サンプル	50	20/50	25/50	30/50	35/50	23/50	17/50	15/50	15/50	15/50
バニラエッセンス	$\times \times$	××	×	×	Δ	Δ	Δ	Δ	0	0
オレンジエッセンス	$\times \times$	×	Δ	0	0	(A)	0	0	0	0
ストロベリーエッセンス	$\times \times$	×	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
カレーパウダー	$\times \times$	Δ	×	Δ	0	Δ	Δ	Δ	Δ	Δ
ガーリックパウダー	$\times \times$	×	×	Δ		$\triangle$	Δ	×	Δ	Δ
コーヒーパウダー	$\times \times$	×	(△)	$\triangle$	0	(A)	0	(0)	0	0
リナロール	$\times \times$	Δ	Δ	Δ	Δ	(O)	0	0	0	0
ゲラニオール	$\times \times$	×	(△)	$\triangle$	Δ	0	0	0	0	0
メチルヨノン	$\times \times$	×	$\triangle$	$\triangle$	Δ	Δ	Δ	0	0	0
<b>ℓ</b> −メントール	$\times \times$	×	$\triangle$	×	0	0	0	0	0	0
安息香酸プレニルエステル	$\times \times$	×	×	×	Δ	Δ	Δ	0	0	0
酢酸イソアミルエステル	$\times \times$	×	$\triangle$	×	×	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$	Δ	Δ
安息香酸メチルエステル	$\times \times$	×	Δ	×	Δ	$\triangle$	$\triangle$	0	Δ	

透過時間:××1時間以内,×1日以内,△1週間以内,○2週間以内,◎2週間以上

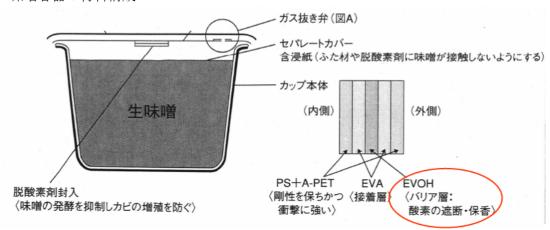
( ): 香りの変化したもの

EF-F:株クラレ エバールフィルムFタイプ、EF-XL:株クラレ 二軸延伸エバールフィルム

「エバール」: 株式会社クラレの登録商標

出典:「フィルムの香気収着・透過と保香包装」、最新 食品用機能性包材の開発と応用、2006年5月31日、大須賀弘著、日本食品包装研究協会編、株式会社シーエムシー出版発行、85頁 表 11 各種プラスチックフィルムの保香性(一部改変)

### 図1 味噌容器の材料構成



出典:「包装…? 知ってなっ得」、2002 年 9 月、社団法人日本包装技術協会編、社団法人日本包装技術協会経行、12 頁 無添加味噌 材料構成・構造(一部改変)

## 表 2 OV を含む各種ラミネートフィルムの保香性の比較

包 材 椎 成	厚さ	厚 さ 香りが初めて感知されるまでの期間 (日数)									
DS 97 194 AX	LL.	ヘリオトロープ	バニリン	ショウノウ	ソース	ラッキョウ漬					
OV/PE	15/50	150以上	150以上	150 以上	150 以上	150 以上					
PVDC=-FOPP/PE	22/50	1	2	1	1	2					
PVDCコートセロハン/PE	22/50	4	3	150以上	2	25					
PET/PE	12/50	150 以上	8	150 以上	1	45					

方法: 6 cm×10 cmの包材に、各 1 g の内容物を入れた袋を 750 ml のガラス容器に入れて密封して 20  $\mathbb C$  で保管し、ガラス容器中に香りが初めて感知されるまでの日数を測定。

表3 OVフィルムの用途およびそのフィルム構成例

用 途	包装形態 充填方法	包 材 構 成 例	要求品質
味 噌	ガゼット	OV/ON/PE	変色防止
外 相	<b>ピロー</b>	OV/PE, PET/OVA/PE	耐ピンホール
調味料	高速充填	液体スープ —— ON/OV/PE	変色防止
10 10 AT	同选元块	ジャム, マヨネーズ, からし — OVH/PE, PET/OV/PE	耐ピンホール
水・漬物	真空包装	守口漬, 鉄砲漬 —— OPP/OV/PE	変色防止
畜 肉	真空包装	ドライソーセージ、ハム — PET/OV/PE	変色防止
H 1/3	ガス充填	and the state of t	
かつお	ガス充填	ミニパック — OPP/OVA/PE, OVE/PE	変色防止
とろろ昆布	ガス充填	OPP/OV/PE	変色防止
茶	ガス充填	OV/CPP	保香性
コーヒー	ガス充填	PET/OV/PE	保香性
菓 子	カス充填	カステラ — 紙/OV/PE	カビ防止
* 1	脱酸素剤	ナッツ — OPP/OV/PE	酸化防止
		貼り薬OVE/PE	2 - 2 2 5 1 - 3
非食品		飼料——ON/OV/PE	
升 艮 前		ウエットティッシュ ― OV/PE	
		電子部品 —— OV, OV/PE	The state of the s

出典(表2):「食品包装用複合フィルム便覧」、1997年3月、日本食品出版株式会社編、日本食品 出版株式会社発行、252頁 表8 各種ラミネートフィルムの保香性(一部改変)

出典(表3):「食品包装用複合フィルム便覧」、1997年3月、日本食品出版株式会社編、日本食品 出版株式会社発行、254頁 表11 エンブラーOVの用途およびその構成例(一部改変)

### 【出典】

「フィルムの香気収着・透過と保香包装」、最新 食品用機能性包材の開発と応用、2006 年 5 月 31 日、大須賀弘著、日本食品包装研究協会編、株式会社シーエムシー出版発行、72-90 頁

「包装…? 知ってなっ得」、2002 年 9 月、社団法人日本包装技術協会編、社団法人日本包装技術協会発行、12-13 頁

「食品包装用複合フィルム便覧」、1997年3月、日本食品出版株式会社編、日本食品出版株式会社発行、249-256頁

### 【参考資料】

富士インパルス株式会社ホームページ、製品別サポート、包装関連コラム、プラスチックフィルムの 基礎知識 no.032、エチレンービニルアルコール共重合樹脂(EVOH)、2003 年 9 月 3 日公開 2006 年 6 月 12 日更新、検索日: 2006 年 12 月 12 日、

http://www.fujiimpulse.co.jp/docs/clmn/pls\_bscknwldg/pbk021\_040/pbk032.html

「最新 食品用機能性包材の開発と応用」、2006年5月31日、日本食品包装研究協会編、株式会社 シーエムシー出版発行、52-53頁

「包装技術便覧」、1995年7月1日、社団法人日本包装技術協会編、社団法人日本包装技術協会発行、 498-510頁

富士インパルス株式会社ホームページ、製品別サポート、包装関連コラム、プラスチックフィルムの 基礎知識 no.039、ポリビニルアルコール (PVA)、2003 年 9 月 3 日公開 2006 年 6 月 12 日更新、 検索日: 2006 年 12 月 12 日、

http://www.fujiimpulse.co.jp/docs/clmn/pls\_bscknwldg/pbk021\_040/pbk039.html

【技術分類】1-4-2 食品の保護性を追求した包装容器/保香性包装容器/高遮断性プラスチック包装容器

【技術名称】1-4-2-2 ポリ塩化ビニリデン単体・積層・塗布フィルム容器

#### 【技術内容】

ポリ塩化ビニリデン(PVDC)の大きな特徴は、ガスと水蒸気の両方に対して優れたバリアー性を持つということである。各種ガスのバリアー性に優れているということで、食品の香りを保ったり、移り香を防いだりすることができる。さらに、耐熱性、透明性、熱収縮性、コストなどバリアー材としてはトータルバランスに最も優れた樹脂の一つと言える。このような優れた特性を利用して、ハム・ソーセージのような食品の包装フィルムへの用途が開け、さらに、家庭用ラップにおいては、鮮度保持、使い勝手の良さ、密着性などの点が評価され、7割を PVDC フィルムが占めている。さらに、共押出法やラミネート法などにより、他のプラスチックや紙との複合フィルムとしても広く使われている。また、PVDC 塗布プラスチックフィルムは、共押出し品やラミネートよりも安価にバリアー性が得られることから、食品用途を中心に広く採用されている(表 1)。

各種プラスチックフィルムについて保香性を評価している結果の中から、各種香気成分の透過性を 単体フィルムで評価(表2)、ラミネートフィルムで評価(表3)した結果について示した。いずれの 結果も香気成分により透過性の差はあるものの、比較的良好な保香性を示し、保香性の低い一般フィ ルムに比べると十分な保香性があることがわかる。実際の食品として保蔵したのり佃煮の官能検査結 果(表4)についても、KPETで良好な保香性を示すことが確認できた。

# 【図】 表 1 PVDC の主な用途

用 途	使 用 例	活用特性
家庭用ラップ	冷蔵庫、電子レンジでの各種食品 の包装	バリア性、密着性、耐熱性、 透明性
包装フィルム	ハム、ソーセージ、チーズ等 の包装	バリア性、耐熱性、熱収縮性、 透明性
コーティング材	スナック食品、保香品(茶等) の包装	バリア性
多層フィルム構成材	高度の防湿・保香を要する保存食 品、チルドビーフの包装	バリア性
繊維	靴の中敷、人工芝、ドールへア、 たわし、水処理材等	難燃性、弾性回復性

出典: 「ポリ塩化ビニリデン (PVDC) とは 第1章 PVDC の特性」、塩化ビニリデン衛生協議会ホームページ、3頁 表 2 PVDC の主な用途、検索日: 2006 年 12 月 5 日、

http://www3.ocn.ne.jp/~vdkyo/pvdc/pdf/whats\_pvcd01.pdf

表 2 各種包装材料の香気透過性

包装材料 香 気	低密度ポリエチレン	高密度ポリエチレン	ポリプロピレン	熱可塑塩化ビニル	ポリ塩化ビニリデン	ポリアミド	ポリエステル	ポリカーボネート	ポリセロ	防湿セロハン
バニラエッセンス	0	0	$\bigcirc$	$\odot$	•	0		$\bigcirc$	0	$\circ$
スモークエッセンス	0	0	$\bigcirc$	0	0	0			$\bigcirc$	$\circ$
ストロベリーエッセンス	0	0	$\bigcirc$	0	0	0		$\oplus$	$\bigcirc$	0
オレンジエッセンス	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
レモンエッセンス	0	0	$\bigcirc$	0	0	0	$\oplus$			$\circ$
カレーパウダー	0	0		0	•	0		•	$\odot$	
ジンジャーエッセンス	0	$\bigcirc$		0		0	$\oplus$	•	$\oplus$	$\circ$
ガーリックエッセンス	0	0	0	0	•	0	•	•	$\bigcirc$	$\bigcirc$
コーヒーエッセンス	0	0	$\bigcirc$	0	0	0	•	•	٥	•
ココアエッセンス	0	$\bigcirc$	$\odot$	0	•	0	•	•		•
ソースエッセンス	0	0	$\bigcirc$	$\circ$	•	0		$\oplus$	$\bigcirc$	0
醤油エッセンス	0	0	$\bigcirc$	$\circ$	0	0		•	$\bigcirc$	0
らっきょう漬	0	$\circ$	$\circ$	$\circ$		0	•		$\bigcirc$	$\bigcirc$

<sup>○1</sup>時間以内, ◎1日以内, ◎1週間以内, ⊕2週間以内, ●2週間以上

表3 各種プラスチックフィルムの保香性

フィルム	LDPE	OPP/PE	PET/PE	PC/PE	PAN/PE	KOP/PE	KON/PE	KOPVA/PE	EF-F/PE	EF-XL/PE
サンプル	50	20/50	25/50	30/50	35/50	23/50	17/50	15/50	15/50	15/50
パニラエッセンス	$\times \times$	XX	×	$^{\prime}$ $\times$	Δ	Δ	Δ	Δ	0	0
オレンジエッセンス	$\times \times$	×		0	0	(△)	0	0	0	
ストロベリーエッセンス	$\times \times$	×	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$		$\triangle$		Δ	$\triangle$
カレーパウダー	$\times \times$		×	À	0	Δ	Δ '	Δ	Δ	Δ
ガーリックパウダー	$\times \times$	×	×	$\triangle$	Δ	Δ	Δ	$\times$	$\triangle$	Δ
コーヒーパウダー	$\times \times$	×	(△)	, , ,	0	(△)		(()		0
リナロール	$\times \times$			_	Δ	(◎)	0	. 0	0	0
ゲラニオール	$\times \times$	×	(△)	$\triangle$	Δ		0	0	0	0
メチルヨノン	$\times \times$	×		$\triangle$			$\triangle$	0	0	
<b>ℓ−メントール</b>	$\times \times$	×	$\triangle$	×	0		0	0		
安息香酸プレニルエステル	$\times \times$	×	$\times$	×	Δ		Δ	0	0	0
酢酸イソアミルエステル	$\times \times$	×	Δ	×	×		Δ	$\triangle$	$\triangle$	$\triangle$
安息香酸メチルエステル	$\times \times$	×	$\triangle$	×	Δ	Δ	Δ	0	$\triangle$	$\triangle$

透過時間:××1時間以内,×1日以内,△1週間以内,○2週間以内,◎2週間以上

( ): 香りの変化したもの

EF-F: (株)クラレ エバールフィルム F タイプ, EF-XL: (株)クラレ 二軸延伸エバールフィルム

「エバール」: 株式会社クラレの登録商標

表4 各種フィルムに保蔵したのり佃煮の官能検査結果

パネル フィルム	A	В	С	D	Е	F	総点
OPP <sub>25</sub> /PE <sub>60</sub>	1	1	2	1	2	1	8
PT <sub>20</sub> /PE <sub>60</sub>	1	1	1	1	1	1	6
PET <sub>12</sub> /PE <sub>60</sub>	2	3	2	1	1	3	12
KPET <sub>12</sub> /PE <sub>60</sub>	3	3	- 3	3	3	3	18
NY <sub>15</sub> /PE <sub>60</sub>	2	1	1	2	2	2	10
OPP <sub>20</sub> /VF <sub>20</sub> /PE <sub>60</sub>	2	2	1	2	1	2	10
$PET_{12}/VF_{20}/PE_{60}$	3	3	3	3	3	3	18
KPET <sub>12</sub> /VF <sub>20</sub> /PE <sub>60</sub>	3	2	2	3	3	2	15

- \* VF:ポリビニルアルコールフィルム
- \* 3…上位、2…中位、1…下位
- 出典(表2):「フィルムの香気収着・透過と保香包装」、最新 食品用機能性包材の開発と応用、 2006年5月31日、大須賀弘著、日本食品包装研究協会編、株式会社シーエムシー出版発行、 85頁 表10 各種包装材料の香気透過性(一部改変)
- 出典(表3):「フィルムの香気収着・透過と保香包装」、最新 食品用機能性包材の開発と応用、 2006 年 5 月 31 日、大須賀弘著、日本食品包装研究協会編、株式会社シーエムシー出版発行、 85 頁 表 11 各種プラスチックフィルムの保香性(一部改変)
- 出典(表4):「フィルムの香気収着・透過と保香包装」、最新 食品用機能性包材の開発と応用、 2006年5月31日、大須賀弘著、日本食品包装研究協会編、株式会社シーエムシー出版発行、 87頁 表15 各種フィルムに保蔵したのり佃煮の官能検査結果(一部改変)

#### 【出典】

「ポリ塩化ビニリデン (PVDC) とは 第 1 章 PVDC の特性」、塩化ビニリデン衛生協議会ホームページ、1-5 頁、検索日: 2006 年 12 月 5 日、http://www3.ocn.ne.jp/~vdkyo/pvdc/whats\_pvdc.html「フィルムの香気収着・透過と保香包装」、最新 食品用機能性包材の開発と応用、2006 年 5 月 31 日、大須賀弘著、日本食品包装研究協会編、株式会社シーエムシー出版発行、72-90 頁

#### 【参考資料】

エンプラネット、マーケット情報 (富士経済グループ提供)、PVDC コートフィルムの市場動向、2006年5月16日、株式会社富士グローバルネットワーク発行、検索日:2006年12月5日、http://www.enplanet.com/Ja/Market/Data/y04202.html