

紫外線吸収剤配合の包装フィルムについて

西郷英昭・松井悦造

On Packaging Films Containing Ultraviolet Absorbers

HIDEAKI SAIGO and ETSUZO MATSUI

Pouched foods have the advantage that the contents may be observed through packaging films, and, on the other hand, the disadvantage that the contents undergo deterioration by exposure to light.

As a means to permit the packed content observable from outside, and, at the same time, protect it from the effect of ultraviolet rays, the use of ultraviolet rays absorbers was investigated.

In the present test, two kinds of ultraviolet ray absorbers, benzophenone and salicylic acid derivatives, were used.

The absorbers were dissolved in ethyl alcohol to determine their respective light-absorbing capabilities benzophenone was found to strongly absorb the light over range of 280~340 m μ . and salicylic acid derivatives over the range of 290~330 m μ (Fig. 3, 4).

When these ultraviolet absorbers were contained in plastic films to the extent of 0.5%, the light in the ultraviolet range was found to be strongly absorbed (Fig. 5, 6).

A comparison of the light absorbing curves of film containing the ultraviolet absorber and ordinary films is shown in Fig. 2.

These ultraviolet absorbers are insoluble in water but easily soluble in organic solvents (Fig. 9, 10).

The extractibilities of the absorbers in ethyl alcohol of various concentrations are shown in Fig. 11.

The storage of bottled *sake* with films containing ultraviolet absorbers are examined in the light as to its adaptability, and it was found that change of hue is remarkably suppressed (Table. 2).

結 言

包装食品の変質は、食品に接触する酸素量に影響し、水分、重金属、光線、温度、湿度などがそれを促進する。

透明なフィルムで包装した食品は、店頭へ陳列された場合、内容品を透視できるということの特徴としているが、一方光線の透過による内容品の変質ということが一問題点となる。

包装食品の光の影響については前に報告したが¹⁾、包装食品を光線より守る方法として、色セロ

ファンで外装することや、アルミ箔をラミネートした包装材料を利用するといったことも考えられるが、内容品が透視できて、しかも光線の中でも内容品の変質に大きな影響を及ぼす紫外線を防止するものとして、紫外線吸収剤配合フィルムの利用をとりあげた。

元来、紫外線吸収剤は主としてプラスチック製品の品質劣化の防止を目的としているものであるが、紫外線吸収剤をプラスチック材に配合する場合、加工上の問題その他多くの条件が要求される。

とくに包装材料として考えた場合、ポリマーから滲出しないこと、水に溶解しないこと、毒性のないことなどの条件を必要とする。

市販の紫外線吸収剤の主なもの、サリチル酸誘導体、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などである²⁾。

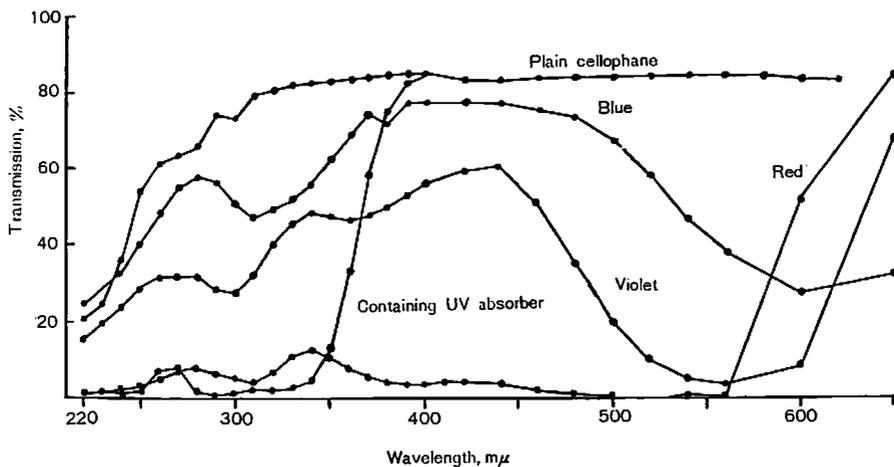


Fig. 1 The transmission spectra of cellophane films.

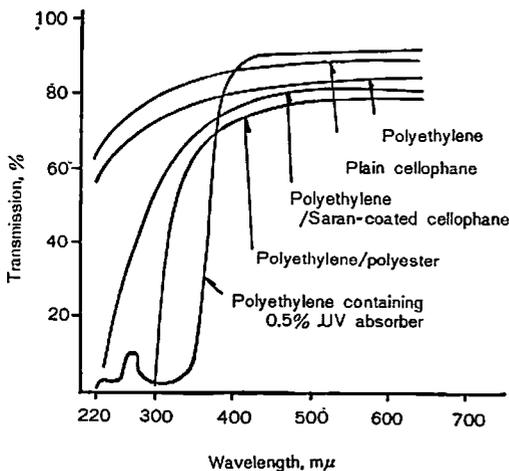


Fig. 2 Comparison of light permeation of films containing ultraviolet absorber.

市販の紫外線吸収剤を配合したセロファンと普通のセロファン及び着色セロファンの光線の吸収性を比較すると Fig. 1 に示す通りである。

また紫外線吸収剤配合のポリエチレンフィルムを他の配合しないフィルムと比較した結果を Fig. 2 に示す。

紫外線吸収剤を配合したものは紫外部波長をよく吸収していることがみられる。

このようにフィルムに配合する場合における紫外線吸収剤の光線の吸収性及び適性について知るため以下の実験を行なった。

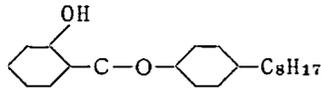
実 験 方 法

Spectrum の測定装置：日立 EPU-2A形 分光光度計

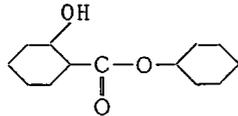
実験結果ならびに考察

紫外線吸収剤として、サリチル酸誘導体及びベンゾフェノン系の

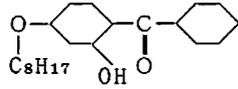
p-octylphenylsalicylate



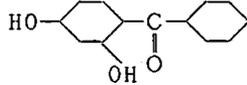
phenylsalicylate



2-hydroxy-4-octoxybenzophenone



2,4-dihydroxy benzophenone



の4種を選び、1 cm セルで 2.5 mg/100 ml アルコール溶液の光の吸収曲線を求めた結果 Fig. 3 の通り、サリチル酸誘導体では 290~330 m μ 、ベンゾフェノン系では 280~340 m μ の範囲で強い吸収を示す。

濃度を 5 mg/100 ml にした場合は Fig. 4 の通り、紫外線吸収剤の増加とともに光の吸収性も増加する。

紫外線吸収剤を樹脂に加えた場合について、塩化ビニール樹脂を用いて実験を行なった。

その配合は、

塩化ビニール (Geon 101 EP)	100部
紫外線吸収剤	
phenylsalicylate	0.5部

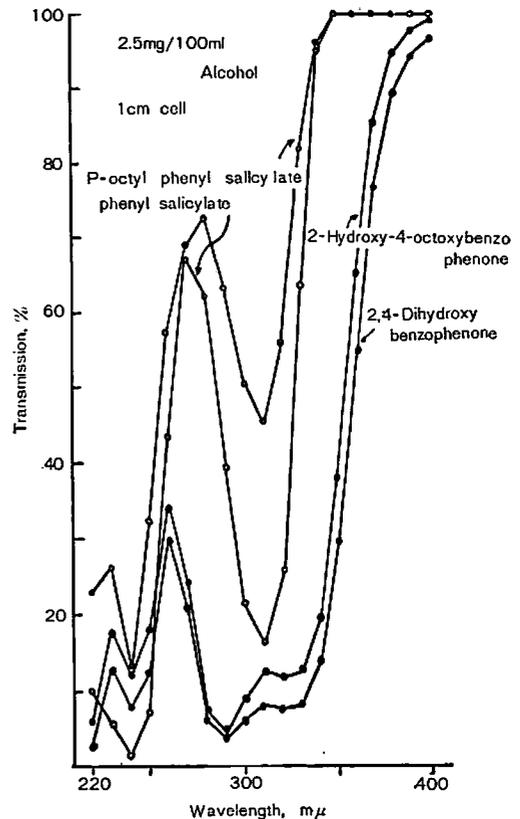


Fig. 3 Transmittance curves for solutions of four ultraviolet absorbers in alcohol. Solution concentrations are 2.5 mg. absorber per 100 ml. of ethyl alcohol 1.0 cm. cell were used.

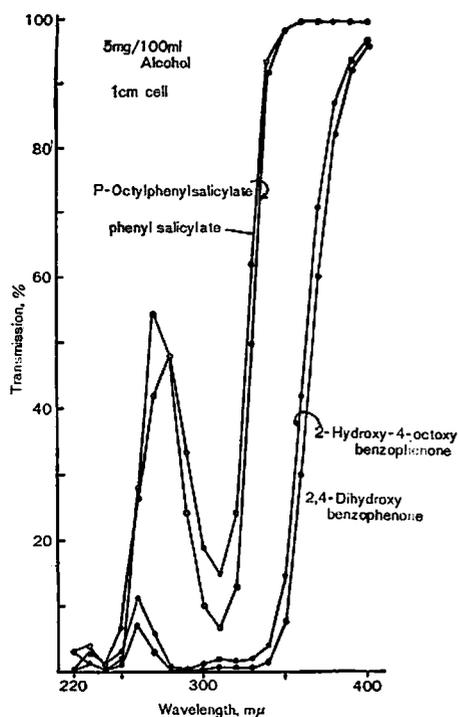


Fig. 4 Transmittance curves for solutions of four ultraviolet absorbers in ethyl alcohol. Solution concentration are 5 mg. absorber per 100 ml. of ethyl alcohol 1.0 cm. cell were used.

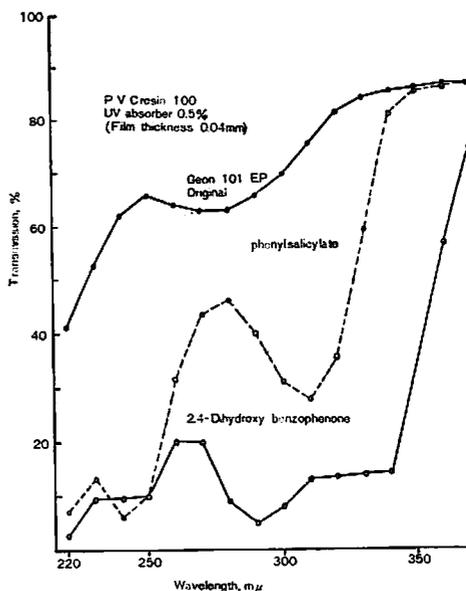


Fig. 5 Effectiveness of absorbers in 0.04 mm. polyvinylchloride films.

2,4-dihydroxy benzophenone 0.5部の2区で、これをシクロヘキサノンで溶液として流延、0.04 mm 厚に成膜し、光の吸収曲線を求めた (Fig. 5).

紫外線吸収剤無配合に比べ、かなり吸収性を増す。

同様に酢酸セルロースについて、

酢酸セルロース	100部
紫外線吸収剤	
p-octylphenylsalicylate	0.5部
phenylsalicylate	0.5部
2-hydroxy-4-octoxybenzophenone	0.3部
2,4-dihydroxy benzophenone	0.5部

のそれぞれ4区をアセトン溶液として流延、0.075mm に成膜し、光の吸収曲線を求めた (Fig. 6).

何れも無配合のものに比べ、紫外線を強く吸収している。

このように紫外線吸収剤は、樹脂に極僅か配合するだけで紫外線を強く吸収し、透明フィルムの

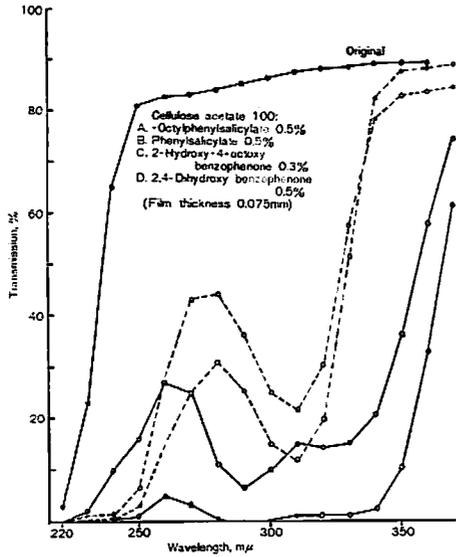


Fig. 6 Effectiveness of absorber in 0.075 mm. cellulose acetate films.

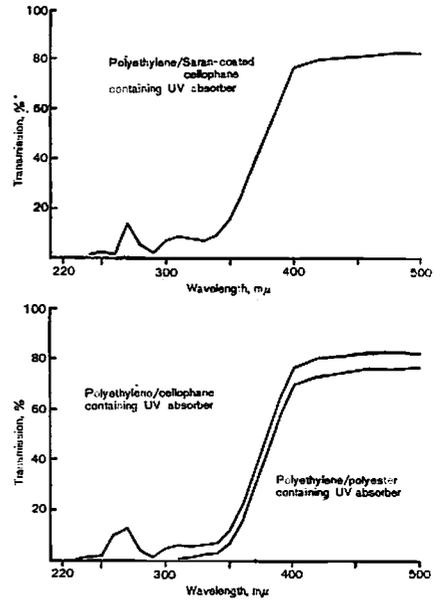


Fig. 7 Light permeation through ultra-violet absorber-containing films commercially produced.

紫外線の透過を防止する。

市販の紫外線吸収剤配合のフィルムについても調べた。

実験試料は、

ポリエチレン/セロファン 0.075 mm

ポリエチレン/

サランコートセロファン 0.08 mm

ポリエチレン/ポリエステル 0.075 mm

セロファン 0.025 mm

の4種で、各々の気体及び水蒸気の透過性はTable. 1 に示す通りで、紫外線吸収剤を含まない同タイプのフィルムとほぼ同じである。

各フィルムについて光線の透過性を230～500 mμ の範囲で測定した結果、何れも紫外部波長を強く吸収している (Fig. 7)。

なおポリエステルは構造上300 mμ 以下の光を透過しない。

試料フィルムの二層から成るラミネートを分

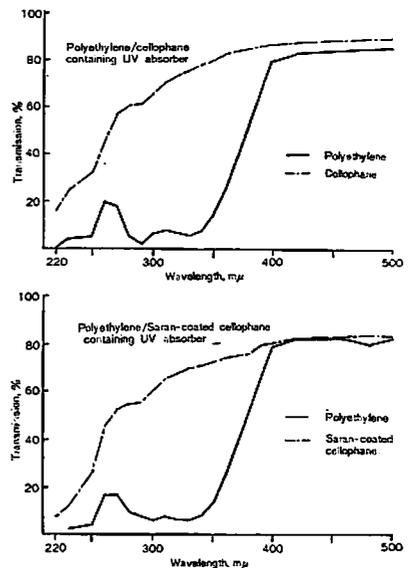


Fig. 8 Light permeation of ultraviolet absorber-containing films* commercially produced.

*Laminated films, which were peeled into polyethylene cellophane.

Table. 1 Gas permeabilities and water vapor transmission rates through of ultraviolet absorber-containing films.

Films	Thickness (mm)	Gas permeability. General Food method (cc/cm. sec. cmHg) $\times 10^{-11}$	WVTR JIS Z 0208 method g/m ² /24 hr.
Polyethylene/cellophane	0.075	0.015	11.3
Polyethylene/Saran-coated cellophane	0.08	0.008	8.0
Polyethylene/polyester	0.075	0.088	7.5

別し、分別したフィルムについて光の吸収曲線を求めたところ、紫外線吸収剤は何れもポリエチレン側に含まれていることがわかる (Fig. 8).

紫外線吸収剤は水に不溶であるが、ベンゼン、エタノール、アセトンを選んで、フィルムに配合した紫外線吸収剤の溶出性を試みたところ、何れの溶剤にも溶出され、有機溶剤には簡単に溶出される傾向がある (Fig. 9, 10).

5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80% のエタノールに24時間フィルムを浸し、各濃度別に紫外線吸収剤の溶出性をみると、例えば清酒のアルコール度の16%位の濃度に於ても紫外線吸収剤の溶出がみられる (Fig. 11).

食品で紫外線の影響を受けやすい清酒について、包装方法を次のようにし、暗所と光線照射下に保存した場合の色の变化を調べた。

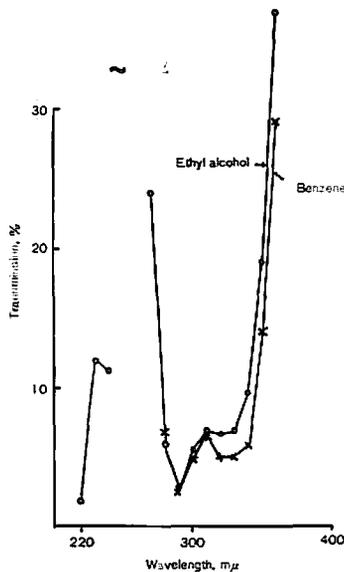


Fig. 9 Solubility of absorber contained in polyethylene film.

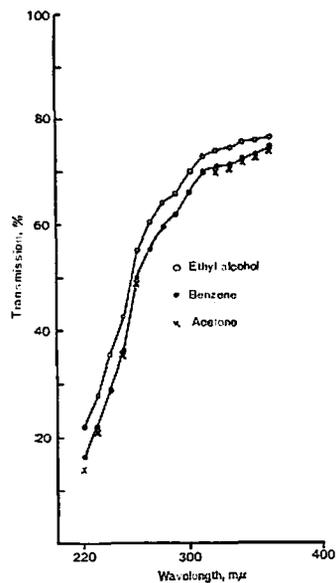


Fig. 10 Light permeation of ultraviolet absorber-containing polyethylene film after soaking in the solvents.

Table. 2 Change of color (at 420m μ) of bottled* sake covered or uncovered with films containing ultraviolet absorber.

Packaging	Storage time in days	5	10	17	20
	Storage condition				
Unprotected sample	Dark	0.035	0.037	0.046	0.057
	Light	0.102	0.137	0.156	0.175
Protected samples					
Covered with polyethylene /Saran-coated cellophane containing the ultraviolet absorber.	Light	0.072	0.107	0.129	0.168
Coverd with the cellophane containing the ultraviolet absorber.	Light	0.067	0.110	0.129	0.139

* Glass jar

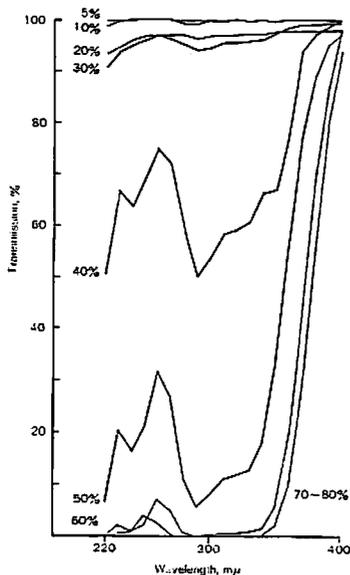


Fig. 11 Dissolution of ultraviolet absorber-containing film* in ethyl alcohol.
* Polyethylene /Saran-coated cellophane.

包装方法は、

1. ガラス瓶 (透明)
2. ガラス瓶を紫外線吸収剤配合のポリエチレン/サランコートセロファンで外装
3. ガラス瓶を紫外線吸収剤配合のセロファンで外装

以上の3区である。

結果は Table. 2 に示す通り、紫外線吸収剤配合包装材を使ったものが僅かであるが清酒の色の変化が遅い。

ま と め

紫外線吸収剤の光の吸収曲線を求め、食品包装材への紫外線吸収剤配合フィルムの利用を考えた。

普通プラスチックへの紫外線吸収剤の配合量は大体1%位とされているが、結果では0.5%という配合量でもかなりの紫外線吸収力がある。

紫外線吸収剤を配合した包装材を使う場合、内容品によっては包装材と接する面からの紫外線吸収剤の溶出ということも考えられるので、使用に当っては外装材として使用するか、ラミネートフィルムの内容品と接触しない層、つまり外側の層へ紫外線吸収剤を配合するなどが考えられる。

文 献

- 1) 西郷英昭, 松井悦造: 本誌 7, 120 (1968).
- 2) ラバーダイジェスト社: ゴムプラスチック配合薬品.