

明 細 書

発明の名称 : 包装された固形物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、包装された固形物及びその製造方法に関するものである。より詳しく説明すると、本発明は1又は複数の固形物を、置換ガスとともに充填して密封した固形物及びその製造方法に関する。このようにすることで、本発明は、置換ガスが固形物に吸収されて、固形物と包材との隙間を少なくできるとともに、包材を開放した際には、固形物と包材との隙間に空気が入り込み、固形物を包材から取り出しやすくなる。

背景技術

[0002] 特許4062357号公報（下記特許文献1）には、固形乳が開示されている。

[0003] この固形乳は、圧縮成形された乳固形物である。たとえば、固形乳は、空隙率が多い。このため輸送時に壊れやすいという問題がある。

[0004] 特開2010-235599号公報（下記特許文献2）には、製剤をピロー包装する技術が開示されている。ピロー包装とは、内容物である固形物を包材で密封収容する包装技術である。

[0005] タブレット状の固形物（例えば、先に説明した固形乳）を1個又は複数個収容する際に、上記のピロー包装により固形物を収容することが考えられる。固形物を包材から出し入れできるように、隙間を設けると、固形物を輸送している間に、固形物同士が衝突するため、固形物が壊れやすい。一方、固形物を収容する包材の広さを固形物と同程度の大きさにすると、固形物を包材に詰めにくく、しかも固形物を包材から取り出しにくくなる。

[0006] このような場合、包材を脱気しつつ固形物を収容し、真空中で包材を密封することも考えられる。しかし、たとえば、真空チャンバー内に固形乳を収容すると、固形乳の表面から粉乳が離脱するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許4062357号公報

特許文献2：特開2010-235599号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] また、本発明は、固形物を収容し密封時には、固形物と包材とが少ない隙間で密封され、開放時には固形物と包材との間に十分な空隙が生ずる包装された固形物を提供することを第1の目的とする。

[0009] 本発明は、真空装置内で密封作業を行わなくても、容易に固形物を包材に収容させることができ、しかも包材を密封した場合に固形物と包材との隙間を少なくできる、固形物の包装方法を提供することを第2の目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、基本的には、固形物を包材に収容し、密封する際、固形物に吸収される性質を有する置換ガスを、あえて包材内に導入する。これにより、密封後に置換ガスが固形物に吸収されるので、固形物と包材との隙間が小さくなり、固形物と包材とが密着する。そして、置換ガスの吸収が平衡状態となると、包装体の体積が一定の状態を維持する。一方、包装体を開放した際には、固形物と包材との間に隙間が生ずる。

[0011] 輸送時における固形物の損傷を防止するためには、固形物が包材と密着している状態が好ましい。複数の固形物が一つの包材に包装されている場合、包装体中の空間が多いと、固形物が移動するので、固形物同士が衝突したり、固形物と包材とが衝突するからである。一方、包装体を開放した際の固形物の取り出しやすさは、包装体と固形物との隙間が多いほど好ましい。本発明は、密封時には、包装体内における隙間をできるだけ少なくしつつ、包装体を開放した際には、包装体と固形物との間に十分な隙間を生じることができるよう調整するものである。

[0012] 本発明の第1の側面は、固形物と、固形物を密封収容する包材と、を含む

包装体に関する。この包装体は、前記包材を密閉した際に、前記包材により密閉された空間には、置換ガスが含まれ、前記固形物に前記置換ガスの一部又は全部を吸収させた、包装体である。

[0013] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、固形物に置換ガスの一部又は全部を吸収させたことにより、固形物と包材とが密着した状態の包装体である。

[0014] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、置換ガスが、固形物に吸収される性質を有する気体を含む、包装体である。

[0015] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、置換ガスが、二酸化炭素を1体積%以上100体積%以下含む、包装体である。

[0016] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、置換ガスが、二酸化炭素を20体積%以上100体積%以下含む、包装体である。

[0017] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、包装体の体積が密封時の体積の1%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させた、包装体である。なお、本明細書において、特に断らない限り、包装体の体積が密封時の体積の○%とは、置換ガスを用いずに包材を密封した際の固形物を含む包装体の体積を100%としたときの固形物を含む包装体の体積を意味する。

[0018] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、包装体の体積が密封時の体積の10%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させた、包装体である。

[0019] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、包装体の体積が密封時の体積の50%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させた、包装体である。

[0020] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、固形物が、タンパク質を含む固形物である。

[0021] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、固形物が、菓子、フリーズドライ製品、医薬又は固形乳である。

[0022] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、固形物が、固形乳である。

- [0023] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、複数の並んだ固形物が1つの包材内に收容される、包装体である。
- [0024] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、包材が、金属製フィルムと、金属製フィルムの表面に形成された第1の樹脂フィルム及び金属製フィルムの裏面に形成された第2の樹脂フィルムを含み、金属製フィルムは、アルミ箔フィルム、アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム又はシリカ蒸着フィルムである、包装体である。
- [0025] 本発明の第1の側面の好ましい態様は、第1の樹脂フィルム及び第2の樹脂フィルムは、それぞれ同一でも異なってもよく、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びナイロンフィルムから選択されるいずれかのフィルム又はいずれかのフィルムを2層以上積層したフィルムである。
- [0026] 本発明の第2の側面は、固形物を包材で包装し、固形物を密封包装する方法に関する。この方法は、固形物に吸収される置換ガスを固形物に接触させつつ、固形物を收容するように包材を密封する工程と、
包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程と、
を含む方法である。
- [0027] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、固形物に置換ガスの一部又は全部を吸収させたことにより、固形物と包材とは密着した状態である。
- [0028] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、置換ガスが、固形物に吸収される性質を有する気体を含む、方法である。
- [0029] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、置換ガスが、二酸化炭素を1体積%以上100体積%以下含む、方法である。
- [0030] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、置換ガスが、二酸化炭素を20体積%以上100体積%以下含む、方法である。
- [0031] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程は、
方法の体積が密封時の体積の1%以上99%以下となるように、包材によ

り密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程である、方法である。

[0032] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程は、

方法の体積が密封時の体積の10%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程である、方法である。

[0033] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程は、

方法の体積が密封時の体積の50%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程である、方法である。

[0034] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、固形物が、タンパク質を含む固形物である。

[0035] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、固形物が、菓子、フリーズドライ製品、医薬又は固形乳である。

[0036] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、固形物が、固形乳である。

[0037] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、

複数の並んだ固形物が1つの包材内に収容される、方法である。

[0038] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、包材が、金属製フィルムと、金属製フィルムの表面に形成された第1の樹脂フィルム及び金属製フィルムの裏面に形成された第2の樹脂フィルムを含み、

金属製フィルムは、アルミ箔フィルム、アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム又はシリカ蒸着フィルムである、方法である。

[0039] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、第1の樹脂フィルム及び第2の樹脂フィルムは、それぞれ同一でも異なってもよく、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びナイロンフィルムから選択されるいずれかのフィルム又はいずれかのフィルムを2層以上積層したフィルムである、

方法である。

[0040] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、

包材を密封する工程は、
複数の固形物を並べる工程と、
置換ガスが複数の固形物上に放射されるように置換ガスを供給しつつ、
包材で複数の固形物を包み込み、包材が固形物を包み込んでできる空間に置換ガスを供給しつつ、包材を密封する工程とを含む、
方法である。

- [0041] 本発明の第2の側面の好ましい態様は、
二酸化炭素を吸収させる工程は、固形物を包材で密封した状態で、1秒以上1カ月以下保持する工程である、
方法である。

発明の効果

- [0042] 本発明の方法は、真空装置内で密封作業を行わなくても、容易に固形物を包材に収容させることができる。しかも、包材を密封した場合に固形物と包材との隙間が少なくなるため、固形物を輸送する際にも固形物が損傷しにくい。また、本発明の包装体を開放した場合には、包装体に過度の折り目が形成されていないので、包装体と固形物との間に隙間が生じ、固形物を包装体から取り出しやすくなる。

図面の簡単な説明

- [0043] [図1]図1は、包装体の例を示す図面に替わる写真である。
[図2]図2は、製造例において粉乳1から製造した固形乳の表面状態を示すSEM写真である。
[図3]図3は、製造例において粉乳2から製造した固形乳の表面状態を示すSEM写真である。
[図4]図4は、アルミ蒸着フィルム（400Å，600Å，800Å）及びアルミ箔積層フィルムで包装した固形乳の水分を示す図面に替わるグラフである。
[図5]図5は、アルミ蒸着フィルム，アルミナ蒸着フィルム及びアルミ箔積層フィルムで包装した固形乳の水分を示す図面に替わるグラフである

[図6]図6は、包装体を開放した際の様子を示す図面に替わる写真である。

[図7]図7(a)は、5個入りピローカートン（1つの箱に5個の固形乳を収容した包装体を3列×8個／列含むもの）が、包装体を収容した様子を示す図面に替わる写真である。図7(b)は、4個入りピローカートン（1つの箱に4個の固形乳を収容した包装体を1列×5個／列含むもの）が、包装体を収容した様子を示す図面に替わる写真である。

[図8]図8は、4個の固形乳を収容する包装体について、置換ガスに含まれる二酸化炭素濃度と、体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。

[図9]図9は、5個の固形乳を収容する包装体について、置換ガスに含まれる二酸化炭素濃度と、体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。

[図10]図10は、5個の固形乳を収容する包装体について、置換ガスに含まれる二酸化炭素濃度と、体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。

[図11]図11は、4個の固形乳を収容する包装体について、置換ガスに含まれる二酸化炭素濃度と、体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。

発明を実施するための形態

[0044] 本発明は、固形物を密封包装する方法を提供する。この本発明の方法は、固形物に吸収される置換ガスを固形物に接触させつつ、固形物を収容するように包材を密封する工程（密封工程）と、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程（吸収工程）とを含む。

[0045] この方法は、固形物に置換ガスの一部又は全部を吸収させたことにより、固形物と包材とが密着した状態の包装体となるものが好ましい。固形物と包材とが密着した状態とは、隙間が少ない包装体を意味する。隙間が少ない包装体の例は、たとえば、4個又は5個の固形物を1つの包装体に収容し、この包装体を固形物が積みあがる方向に変化させた際（たとえば横向き状態のスティック状の包装体を縦向き状態に変化させた場合）に、固形物が全く移動しないか、固形物の長手方向の長さをLとしたときに、0以上0.05L以下（好ましくは、0以上0.01L以下）しか移動しないものである。

[0046] 密封工程

密封工程は、固形物に吸収される性質を有する置換ガスを固形物に接触させつつ、固形物を収容するように包材を密封する工程である。

[0047] 固形物に吸収される性質を有する置換ガスは、固形物内又は固形物が存在する系に含まれるガスを他のガスに置換するためのガスである。置換ガスは、少なくとも固形物に吸収される性質を有するガスであり、空気や酸素と置換できる気体であればよい。置換ガスは、例えば、固形物の種類、個数及び形状に応じて適切なものを選択すればよい。酸素は、固形物の保存性に影響を与えるため、包装体内の酸素濃度はできる限り少ない方が好ましい。すなわち、固形物内又は固形物が存在する系に含まれ、置換されるガスの例は、酸素ガスである。包装体による密閉系内に含まれる気体中の酸素ガスの体積濃度は、例えば、2体積%以下となることが好ましく、1体積%以下であればより好ましい。

[0048] 置換ガスの例は、1体積%以上100体積%以下の二酸化炭素を含むものである。置換ガスが二酸化炭素を含む場合、二酸化炭素の濃度の例は、10体積%以上100体積%以下でも、20体積%以上100体積%以下でも、30体積%以上100体積%以下でも、30体積%以上90体積%以下でも、10体積%以上50体積%以下でも、50体積%以上90体積%以下でも、31体積%以上38体積%以下でもよい。すなわち、先に説明したとおり、固形物の種類、個数及び形状に応じて、置換ガスの混合比や組成を調整すればよい。後述するように、固形乳のように乳由来の成分を少なくとも10重量%以上有する製品を密封包装する場合は、上記の通り二酸化炭素を含む置換ガスを用いることが好ましい。二酸化炭素を含むことで、適切に固形物に置換ガスを吸着させることができる。

[0049] 置換ガスは、希ガス又は窒素を含んでもよい。希ガスの例は、アルゴンガスである。好ましい置換ガスは、二酸化炭素及び窒素からなる気体である。

[0050] 固形物は、ある程度の大きさを有する固形状のものであればよい。固形物の例は、フリーズドライ製品、菓子、医薬及び固形乳である。医薬の例は錠剤である。固形物の別の例は、医療器具である。本発明の固形物は、例えば

アミノ酸、ペプチド又はタンパク質を1重量%以上50重量%以下含むものが好ましく、5重量%以上30重量%以下でも、5重量%以上20重量%以下でも、10重量%以上30重量%以下でもよい。アミノ酸、ペプチド又はタンパク質は、二酸化炭素を吸収する性質がある一方、固形物の製造方法によっても二酸化炭素の吸収量は大きく変化するため、吸収させる置換ガスの量に応じて適切な配合量を採用すればよい。

[0051] 本発明の固形物の表面状態（例えば隙間及び空隙）によって、二酸化炭素濃度を変化させて置換ガスの吸着量を調整することができる。

[0052] 本発明の固形物は、たとえば、賦形剤が含まれる医薬、錠剤、及びタブレット状の菓子であってもよい。賦形剤の例は、分散剤、不活性な希釈剤、顆粒化剤、崩壊剤、結合剤、及び滑沢剤である。分散剤の例は、ジャガイモデンプンおよびデンプングリコール酸ナトリウムである。希釈剤の例は、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、ラクトース、結晶セルロース、リン酸カルシウム、リン酸水素カルシウムおよびリン酸ナトリウムである。顆粒化剤及び崩壊剤の例は、トウモロコシデンプンおよびアルギン酸である。結合剤の例は、ゼラチン、アカシア、アルファ化トウモロコシデンプン、ポリビニルピロリドンおよびヒドロキシプロピルメチルセルロースである。滑沢剤の例は、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸、シリカおよびタルクである。これらの賦形剤は、ガスの吸収量が異なるため、所望のガス吸収量となるように適宜配合量を調整すればよい。本発明の固形物は硬質カプセル剤でもよい。

[0053] 本発明の固形物は、1つの固形物が、窒素又は二酸化炭素を0.1mℓ以上10mℓ以下吸収する性質を有するものであることが好ましい。本発明の固形物は、窒素又は二酸化炭素を0.5mℓ以上10mℓ以下吸収するものでも、窒素又は二酸化炭素を1mℓ以上5mℓ以下吸収するものでも、窒素又は二酸化炭素を1mℓ以上3mℓ以下吸収するものでもよい。固形物が吸収する気体の量は、例えば、固形物の材質、空隙率、表面状態及び形状を調整することで変化させることができる。

- [0054] 固形物の形状の例は、タブレット状である。具体的な固形物の形状の例は、直方体、角が落とされた直方体、立方体、及び角が落とされた立方体である。固形物の体積の例は、 0.5 cm^3 以上 50 cm^3 以下であり、 1 cm^3 以上 10 cm^3 以下でもよく、 1 cm^3 以上 5 cm^3 以下でもよい。固形物は、気体を吸収しやすくするため適宜窪み部が設けられてもよい。
- [0055] 本発明では、1つの包装体に、複数の並んだ固形物が収容されるものが好ましい。1つの包装体に含まれる固形物の数は、例えば1個以上10個以下である。1つの包装体に含まれる固形物の数は、3個以上6個以下でもよいし、4個又は5個でもよい。
- [0056] 次に、本発明の好ましい固形物である固形乳を例にして説明する。以下説明する固形乳についての構成は、本発明の固形物についても適宜適用できるものである。
- [0057] 本明細書において「固形乳」とは、常温にて固形状態に調製した乳類を意味する。固形乳は、より具体的には、粉乳を所定の大きさ、重量に成形したものであり、水に溶かすと、粉乳を水に溶かしたものと同様なものになるものを意味する。固形乳の例は、タブレット状（固体状態）のミルクである。固形乳は、通常溶解させて乳児に投与するためのものである。このため、固形乳を溶解させたミルクは、母乳に近い風味であることが好ましい。すなわち、固形乳は、例えば、湯に溶解させ、母乳の代わりに新生児又は幼児に投与されるものがあげられる。また、コーヒーや紅茶に粉乳の代わりに混合される固形乳であってもよい。
- [0058] 本発明の固形乳の好ましい態様は、体積が $1\text{ cm}^3\sim 50\text{ cm}^3$ である。この態様の固形乳は、従来の粉乳に比べ大きな体積を持ち、容易に適量を計量でき、又運搬にも便利である。
- [0059] 本発明の固形乳の好ましい態様は、直方体形状をなす固形乳の短軸方向に荷重をかけて破断するときの力が、 $30\text{ N}\sim 300\text{ N}$ である。この態様は、高い強度を有するので、運搬の際に壊れる事態などを防止し得る。一方、固形乳が割線を有する場合、固形乳が上記の範囲の硬度を有するため、割線に

従って固形乳を割ることができる。

[0060] 本発明の固形乳の好ましい態様は、粉乳のみを原料とする固形乳である。

[0061] 本明細書において「A～B」とは、A以上B以下を意味する。

[0062] 本明細書において「空隙率」とは、粉体の嵩体積中空隙が占める体積の割合を意味し（例えば、宮嶋孝一郎編集「医薬品の開発」（第15巻）廣川書店平成元年（1989年）発行、第240頁参照）、より具体的には後述の試験例における「固形乳の空隙率測定」により測定される値を意味する。

[0063] 本明細書において「粉乳」とは、乳脂肪及び植脂などの脂溶性成分と；水，糖類，たん白質（ペプチドやアミノ酸も含む）及びミネラルなどの水溶性成分とを、混合したものを乾燥して粉末状にした調製乳などを意味する。粉乳の例は、全脂粉乳，調製粉乳，及びクリーミーパウダーである。

[0064] 本明細書において「添加剤」とは、結合剤，崩壊剤，滑沢剤及び膨張剤などの栄養成分以外の剤を意味する。

[0065] 本明細書において「添加剤を実質的に添加しない」とは、原料として基本的に粉乳のみを用いることを意味し、添加剤が固形乳の栄養成分に影響を与えない量、例えば0.5重量%以下（好ましくは、0.1重量%以下）である場合を意味する。なお、本発明において、原料として粉乳のみを用い、粉乳以外の添加剤を用いないことが好ましい。

[0066] 本発明の固形乳は、表面に多くの空隙（孔）を有することがある。本発明の固形乳の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）写真により観察すると、表面近傍で硬化層が殻状に観察され、硬化層の内部で粉乳がクルミ状に観察される。また、硬化層には小さな空隙（孔）が多数存在し、硬化層の内部には大きな空隙（孔）が存在することが観察される。本発明の固形乳の表面をSEM写真により観察すると、硬化層の凹凸が海島状に観察され、空隙（孔）が多数存在することが観察される。

[0067] 本発明の固形乳は、空隙率が、30%～50%であることが好ましい。空隙率が大きいほど、溶解性が高くなるが、強度が弱くなる。また、空隙率が小さいと、溶解性が低くなる。この空隙率は、おもに圧縮工程の圧縮力によ

って制御される。なお、本発明において、好ましい空隙率は、35%～50%であるが、空隙率をその用途などに応じて調整し30%～35%、30%～45%、40%～45%、又は40%～50%としてもよい。これらのような空隙率の範囲となるように調整すれば、後述のとおり、オイルオフなどの問題を解決した良好な固形乳を得ることができる。

[0068] 固形乳の空隙率は、次式により求めればよい。

$$\text{空隙率 (\%)} = (1 - W / PV) \times 100$$

W：固形物の重量 (g)

P：ベックマン空気式密度計を用いて測定した固形物の密度 (g / cm³)

V：固形物の直径、厚みをマイクロメーターで測定して算出した体積 (cm³)

[0069] それぞれの空隙は、固形乳に複数存在することが好ましい。各空隙（孔）は、好ましくは均一に分散している。空隙が固形乳でほぼ一様に分布するので、より高い溶解性を得ることができる。空隙が大きいほど水の侵入が容易であり速溶解性を得ることができる。一方、空隙の大きさが大きすぎると強度が弱くなるか、又は固形乳の表面が粗くなる。そこで、空隙の大きさは、10 μm～500 μmがあげられ、好ましくは50 μm～300 μmである。この空隙の大きさは、公知の手段、例えば固形乳の表面及び断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察することにより測定できる。なお、固形乳の溶解性は、以下のようにして測定すればよい。まず、200 mlの蓋付きのガラス容器に水100 ml入れ50℃とする。この水に固形乳を1個入れ、直ちに振とうし、固形乳が完全になくなるまでに要した時間を測定する。振とう条件は、1.5往復 / s、振幅30 cmとする。このような評価条件で固形乳の溶解性について判断することができる。

[0070] 固形乳の成分は、水分量を除く他、基本的には原料となる粉乳の成分と同様である。固形乳の成分として、脂肪、糖質、たん白質、ミネラル、及び水分があげられる。固形乳の脂肪含有率は、例えば5重量%～70重量%があげられ、好ましくは5重量%～50重量%であり、より好ましくは10重量

%～4.5重量%である。

[0071] 本発明の固形乳は、脂肪として、乳化した脂肪と遊離脂肪とを含んでいてもよい。すなわち、従来の粉乳や固形乳においては、遊離脂肪が風味を損ねるという問題や、温水に溶解した際に水に浮く（オイルオフ）などの問題があり積極的に排除されてきた。本発明の固形乳は、好ましくはこの遊離脂肪を積極的に含有する。そして、この遊離脂肪を、滑沢剤などの代わりに有効活用する。これにより、本発明は添加剤を用いなくても良好な固形乳を製造できる。ただし、遊離脂肪が多すぎるとオイルオフの問題が生ずる。そこで、本発明の固形乳において遊離脂肪の含有率は、0.5重量%～4重量%があげられ、好ましくは0.7重量%～3重量%であり、より好ましくは1重量%～2.5重量%である。これらの範囲であれば、後述の実施例において示されるとおり、好適な硬度、溶解性、及び過度なオイルオフを抑制できるからである。なお、オイルオフが問題となる遊離脂肪の量は、原料として用いる粉乳中の脂肪組成、及び脂肪球径などの物性により異なるので、固形乳に含まれる遊離脂肪の量は、上記の範囲内で適宜修正すればよい。

[0072] 遊離脂肪の含有率は、以下のようにして測定すればよい。まず、固形乳をすり潰さないように留意しながらカッターで細かくし粉砕する（粉砕工程）。その後、32メッシュ篩に粉砕された固形乳を通過させる（篩工程）。篩工程を経たものを試料とし、‘Determination of Free Fat on the Surface of Milk Powder Particles’, Analytical Method for Dry Milk Products, A/S NIROATOMIZER (1978)に記載された方法にしたがって遊離脂肪の含有率を測定する。なお、この方法によれば、遊離脂肪の含有率は、一定速度、時間の振とうにより四塩化炭素で抽出された脂肪の重量%で示される。

[0073] 固形乳に含まれる水分が多いと保存性が悪くなり、水分が少ないともろくなる。したがって、固形乳の水分含有率として、1重量%～4重量%があげ

られ、好ましくは2重量%～3.5重量%である。

[0074] 本発明の固形乳の形状は、ある程度の大きさをもつものであれば、特に限定されない。固形乳の形状として、円柱状、楕円柱状、立方体状、直方体状、板状、球状、多角柱状、多角錐状、多角錐台状、及び多面体状のものがあげられ、持ち運びの便利さなどの観点から円柱状又は四角柱状が好ましい。なお、固形乳が壊れる事態を防止するため、好ましくは角部分に面取りが施されている。

[0075] 本発明の固形乳は、1個～数個の固形乳（好ましくは1個の固形乳）を温水に溶解すれば、飲用する際の1回分の乳となるものが好ましい。したがって、固形乳の体積は、 $1\text{ cm}^3 \sim 50\text{ cm}^3$ があげられ、好ましくは $2\text{ cm}^3 \sim 30\text{ cm}^3$ であり、より好ましくは $4\text{ cm}^3 \sim 20\text{ cm}^3$ である。

[0076] 本発明の固形乳は、運搬する際に壊れる事態を極力さけるため、高い強度を持つ必要がある。本発明の固形乳は、後述の（硬度の評価）で、40N以上の硬度を有するものが好ましい。より好ましくは50N以上である。一方、溶解性の観点から、300N以下の硬度のものが好ましい。

[0077] 固形乳の錠剤硬度は、例えば、藤原製作所製ハードネステスターを使用して測定すればよい。すなわち、試料の破断面の面積が最小となる方向に荷重をかけ、破断したときの荷重を測ればよい。

[0078] 本発明の固形乳の製造方法は、粉乳を圧縮し固形状の粉乳圧縮物を得るための圧縮工程と、圧縮工程で得られた粉乳圧縮物を湿らせるための加湿工程と、加湿工程で加湿された粉乳圧縮物を乾燥させるための乾燥工程とを含む。

[0079] 圧縮工程は、粉乳を圧縮し固形状の粉乳圧縮物を得るための工程である。圧縮工程では、粉乳を次工程へ移行できる程度の比較的低い圧力で粉乳を打錠することにより、水が侵入するための空隙を確保した粉乳圧縮物を得る。圧縮工程では、適切な空隙を設けた保形性のある粉乳圧縮物を製造するという要件を満たすように粉乳を圧縮する。すなわち、この圧縮工程での空隙率が、固形乳の空隙率と密接に関連する。また、粉乳圧縮物の潤滑性が乏しけ

れば、打錠機などの装置に粉乳圧縮物の一部が付着するという打錠障害の問題を生ずる。さらに、粉乳圧縮物の保形性が悪ければ、固形乳を製造する過程において、形状を保てないものができるという問題を生ずる。

[0080] 圧縮工程における原料として、好ましくは粉乳のみを用い、添加剤を実質的に添加しない。粉乳は、市販のものを購入しても良いし、公知の製造方法（例えば、特開平10-262553号公報、特開平11-178506号公報、特開2000-41576号公報、特開2001-128615号公報、特開2003-180244号公報及び特開2003-245039号公報に記載の製造方法など）により製造したものを用いても良い。粉乳の組成は、上記の固形乳と同様のものがあげられる。なお、圧縮工程の原料に、脂肪を添加しても良い。ただし、脂肪を添加すると、この脂肪はオイルオフのもととなる。そして、添加された脂肪は、粉乳の表面に付着するので、臼への充填精度が下がることとなる。したがって、圧縮工程において、好ましくは目標となる遊離脂肪量を含むように製造した粉乳を用いる。

[0081] 粉乳の脂肪含有率が大きい場合は、圧縮力が小さくてすむ。一方、粉乳の脂肪含有率が小さい場合は、圧縮力を大きくしなければならない。よって、脂肪含有率が大きい粉乳を用いるほど、適切な空隙を設ける、保形性のある粉乳圧縮物を製造するという要件を満たすことができる。このような観点から、粉乳の脂肪含有率は、例えば5重量%～70重量%があげられ、好ましくは5重量%～50重量%であり、より好ましくは10重量%～45重量%である。

[0082] 粉乳は、上記のとおり遊離脂肪を含んでいるものが好ましい。本発明では、この遊離脂肪を、滑沢剤などの代わりに有効活用する。これにより、本発明は添加剤を添加しなくても良好な固形乳を製造できる。本発明の固形乳において遊離脂肪の含有率は、0.5重量%～3重量%があげられ、好ましくは0.7重量%～2.4重量%であり、より好ましくは1重量%～2重量%である。

[0083] 粉乳に含まれる水分が多いと保存性が悪くなり、水分が少ないともろくな

る（保形性が悪くなる）。したがって、粉乳の水分含有率として、1重量%～4重量%があげられ、好ましくは2重量%～3.5重量%である。

[0084] 圧縮工程では、粉乳を圧縮し固形状の粉乳圧縮物を得るための圧縮手段により粉乳圧縮物を製造する。圧縮手段は、粉乳を圧縮し固形状の粉乳圧縮物を得ることができるものであれば特に限定されない。圧縮手段として、公知の打錠機、圧縮試験装置などの加圧成形機があげられ、好ましくは打錠機である。なお、打錠機として、例えば、特公昭33-9237号公報、特開昭53-59066号公報、特開平6-218028号公報、特開2000-95674号公報、及び特許第2650493号公報に記載のものがあげられる。

[0085] なお、打錠機を用いて粉状物を圧縮する場合、粉状物を臼に入れ、杵を打ち付けることにより粉状物に圧縮力を付加し、固形状とする。なお、この際に粉状物が、潤滑性に乏しければ、杵の表面に粉状物が付着する事態が生ずる。これは、製品の品質を悪くするだけではなく、杵の表面を清掃しなければならなくなり、歩留まりが低下する。そこで、滑沢剤を添加することが、特に医薬を製造する際に行われている。しかし、滑沢剤は、水に溶けにくいワックスである。したがって、固形乳のように、温水に溶かした状態で飲用するものについては、滑沢剤を添加することは望ましくない。これは、固形乳を製造困難にさせていた理由のひとつである。本発明は、上記のとおり、これまでできるだけ発生させないことが望ましいとされていた遊離脂肪を滑沢剤として適量用い、これにより粉乳が杵に付着する事態を防止したものである。さらには、上記のとおり、適切な空隙率をもつ粉乳圧縮物を得ることで、溶解しやすく、保形性に優れた固形乳を得ることができたものである。また、崩壊剤を添加すると沈殿物が生ずるなどの事態が起きるが、本発明の固形乳の製造方法では、崩壊剤が不要であるので、このような事態を有効に回避できる。

[0086] 圧縮工程における環境温度は、特に限定されず室温にて行うことができる。より具体的には、圧縮工程における環境温度として、10℃～30℃があ

げられる。圧縮工程における湿度は、例えば30%RH～50%RHがあげられる。圧縮工程において好ましくは、粉乳の圧縮作業を連続的に行う。

[0087] 加湿工程は、圧縮工程で得られた粉乳圧縮物をトレイ等に乗せ、湿度60%RH～100%RH環境下に5秒～1時間置くなどして、湿らせるための工程である。粉乳圧縮物を湿らせることにより、粉乳圧縮物の表面が溶解し、架橋する。このとき、粉乳圧縮物の内部までは湿気が届かないので、加湿の効果は粉乳圧縮物の表面近傍に限定される。すなわち、表面部と中心部とで構造に差異を生じることとなる。

[0088] 加湿工程では、粉乳圧縮物を湿らせるための加湿手段により粉乳圧縮物を湿らせることができる。加湿手段として、高湿度室、スプレー、及びスチームなど公知の加湿手段があげられる。また、加湿方法として、高湿度環境下に置く方法、スプレーにより水を噴霧する方法、蒸気を吹き付ける方法など公知の加湿方法を採用できる。なお、高湿度環境における湿度として、60%RH～100%RHがあげられ、好ましくは80%RH～100%RHであり、より好ましくは90%RH～100%RHである。また、高湿度環境下に置く時間として、5秒～1時間があげられ、好ましくは10秒～20分であり、より好ましくは15秒～15分である。高湿度環境下に置く方法における温度として、たとえば30℃～100℃があげられ、好ましくは40℃～80℃である。なお、加湿の効果も粉乳圧縮物の表面近傍の適切な範囲に限定するために、粉乳圧縮物の大きさや形に合わせて、適宜加湿環境、加湿時間、加湿温度などを調整することが好ましい。たとえば、粉乳圧縮物が、1辺が1cm以上の体積1cm³～50cm³の直方体状であれば、60%RH～100%RH、5秒～1時間、30℃～100℃が好ましい。

[0089] 乾燥工程は、加湿工程で加湿された粉乳圧縮物をトレイ等に乗せ、乾燥させるための工程である。乾燥工程により、加湿工程で加湿された粉乳圧縮物が乾燥する。

[0090] 乾燥工程における乾燥方法として、加湿工程で加湿された粉乳圧縮物を乾燥させることができる公知の方法を採用でき、例えば、低湿度・高温度条件

下に置く方法、乾燥空気・高温乾燥空気を接触させる方法などがあげられる。

- [0091] 低湿度・高温度条件下に置く方法における「湿度」として、0%RH～30%RHがあげられ、好ましくは0%RH～25%RHであり、より好ましくは0%RH～20%RHである。このように、湿度はできるだけ低く設定することが好ましい。低湿度・高温度条件下に置く方法における「温度」として、20℃～150℃があげられ、好ましくは30℃～100℃であり、より好ましくは40℃～80℃である。低湿度・高温度条件下に置く方法における「乾燥時間」として、0.2分～2時間があげられ、好ましくは0.5分～1時間であり、より好ましくは1分～30分である。
- [0092] 先に説明したとおり、固形乳に含まれる水分が多いと保存性が悪くなり、水分が少ないともろくなる。したがって、乾燥工程においては、乾燥温度や乾燥時間などの条件を制御することによって、固形乳の水分含有率を原料として用いる粉乳の水分含有率の前後1%以内（好ましくは前後0.5%以内）に制御することが好ましい。
- [0093] 粉乳及び固形乳の製造方法は、粉乳を製造する工程と、その粉乳を原料として固形乳を製造する工程とを含む。なお、粉乳を製造する工程で製造された粉乳の一部を、そのまま粉乳として容器に充填し、製品としても良い。このようにすることにより、粉乳及び固形乳を得ることができる。
- [0094] 粉乳の製造工程は全粉乳、脱脂粉乳、育児用粉乳に代表される調製粉乳など製品の種類によって詳細は異なる。しかし、基本的には、「原料（調整）→清澄化→殺菌→濃縮→（均質化）→噴霧乾燥→篩過→充填」の工程により、粉乳を製造できる。なお、噴霧乾燥後の粉乳の大きさは、5 μ m～150 μ m程度であり、粉乳の造粒物の大きさは、100 μ m～500 μ m程度である。また、粉乳とその造粒物とが混ざり合った状態では、その空隙は5 μ m～150 μ m程度である。
- [0095] 粉乳の原料として、乳があげられる。乳として、生乳があげられ、より具体的には、牛（ホルスタイン、ジャージー種その他）、山羊、羊、水牛など

の乳があげられる。これらを遠心分離等の方法により、脂肪分の一部を取り除くことにより脂肪含量を調節することができる。また、下記の栄養成分などを添加することもできる。一方、調製粉乳を製造する場合は、水に下記の栄養成分を加え、混合して用いる。

[0096] 上記の原料液を公知の製造方法である「清澄化」、「殺菌」、「均質化」、「濃縮」、「噴霧乾燥」、「篩過」、及び「充填」の工程で処理することにより粉乳を製造することができる。

[0097] 粉乳の原料となるたん白質として、カゼイン、乳清たん白質（ α -ラクトアルブミン、 β -ラクトグロブリンなど）、乳清たん白質濃縮物（WPC）、乳清たん白質分離物（WPI）などの乳たん白質及び乳たん白質分画物；卵たん白質などの動物性たん白質；大豆たん白質、小麦たん白質などの植物性たん白質；これらのたん白質を酵素などにより種々の鎖長に分解したペプチド；及びさらにタウリン、シスチン、システイン、アルギニン及びグルタミンなどのアミノ酸；を単独又は混合して用いることができる。

[0098] 粉乳の原料となる油脂として、乳脂肪、ラード、牛脂および魚油などの動物性油脂や大豆油、ナタネ油、コーン油、ヤシ油、パーム油、パーム核油、サフラワー油、綿実油、アマニ油、MCTなどの植物性油脂、又は、これらの分別油、水素添加油及びエステル交換油を単独又は混合してできる。

[0099] 粉乳の原料となる糖質として、乳糖、ショ糖、ブドウ糖、麦芽糖やガラクトオリゴ糖、フルクトオリゴ糖、ラクチュロースなどのオリゴ糖、デンプン、可溶性多糖類、デキストリンなどの多糖類、また、人工甘味料などを単独又は混合して使用できる。

その他、水溶性、脂溶性のビタミン類、ミネラル類や香料、矯味料などを粉乳の原料として添加することができる。

[0100] 清澄化工程は、遠心分離機またはフィルターなど公知の手段によって、牛乳などに含まれる微細な異物を除去するための工程である。

[0101] 殺菌工程は、牛乳などに含まれる細菌などの微生物を死滅させるための工程である。殺菌工程での殺菌温度と保持時間は、粉乳の種類によって様々で

あり、公知の殺菌処理に関する条件を採用できる。

[0102] 濃縮工程は、後述の噴霧乾燥工程の前に牛乳などを予備的に濃縮するための任意の工程であり、真空蒸発缶など公知の手段と条件を採用できる。

[0103] 均質化工程は、牛乳などに分散している脂肪球などの固形成分を一定以下の大きさに均質化するための任意の工程であり、処理液に高圧を加えて狭い間隙を通過させるなど公知の手段と条件を採用できる。

[0104] 噴霧乾燥工程は、濃縮乳中の水分を蒸発させて粉体を得るための工程であり噴霧乾燥機など公知の手段や、公知の条件を採用できる。

[0105] 篩過工程は、噴霧乾燥工程で得られた粉体を篩に通すことで、固まり粉など粒径が大きなものを除去し、整粒するための工程である。

[0106] 充填工程は、粉乳を袋や缶などに充填するための工程である。

本発明の粉乳及び固形乳の製造方法では、上記のとおり粉乳を製造した後、上記の固形乳製造方法を採用できる。すなわち、上記の篩過工程を経た粉乳を原料として、上記の圧縮工程を行えばよい。

[0107] 本発明の固形乳は、一般的には温水に溶かして、飲用する。より具体的には、蓋のできる容器に、温水を入れた後、本発明の固形乳を必要個数投入する。そして、好ましくは容器を軽く振ることにより固形乳を早く溶かし、適温の状態で飲用する。

[0108] 本発明の固形乳は、表面の状態を調整することで、固形乳への気体の吸収量を大幅に制御できる。

[0109] 包材の例は、食品や医薬品を包装し、密封できる素材であれば公知の包材を採用できる。

[0110] 包材は、固形物をその内部に収容し、包装体を形成するための素材である。包材の例は、金属製フィルムと、金属製フィルムの表面に形成された第1の樹脂フィルム及び金属製フィルムの裏面に形成された第2の樹脂フィルムを含むものである。金属製フィルムの表面は、包装材の外表面である。金属製フィルムの例は、アルミ箔フィルム、アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム及びシリカ蒸着フィルムである。これらの中ではアルミ箔フィルムが

好ましい。アルミ箔の厚さの例は、 $3\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ である。アルミ箔の厚さは、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下でもよい。アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム及びシリカ蒸着フィルムの蒸着層の厚さは、たとえば、 $300\text{\AA}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下でも、 $700\text{\AA}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下でも、 $800\text{\AA}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下でもよい。アルミナ蒸着フィルム及びシリカ蒸着フィルムは、樹脂フィルム（例えば、PETフィルム又はナイロンフィルム）の片面に、それぞれアルミナ及びシリカを蒸着させてバリア層を付与したフィルムである。

[0111] 第1の樹脂フィルム及び第2の樹脂フィルムは、それぞれ同一でも異なってもよい。第1の樹脂フィルム及び第2の樹脂フィルムは、それぞれ単層でも、積層でもよい。樹脂フィルムの例は、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートやこれらの共重合体などのポリエステル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド12などのポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアリレート、再生セルロース、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アイオノマー樹脂等を成形加工したフィルムである。樹脂製フィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET、または延伸ポリエステルともいう。）フィルム、オリエンティッドポリプロピレン（OPP、または2軸延伸ポリプロピレンともいう。）フィルム、及びオリエンティッドナイロン（ONy）のいずれかであってもよいし、これらが2層以上積層されたものであってもよい。第1の樹脂フィルム及び第2の樹脂フィルムの素材の好ましい例は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びナイロンフィルムから選択されるいずれかのフィルムである。

[0112] 包材を密封する工程の例は、以下のものである。すなわち、複数の固形物を並べる。この複数の固形物は、例えばコンベアにより一方に並んで運搬さ

れてもよい。そして、置換ガスが複数の固形物上に放射されるように置換ガスを供給する。置換ガスが固形物上に放射されるようにするためには、たとえば、並んで運搬される固形物の上方を開放しておき、固形物の上方に敷設されたノズルより、置換ガスを固形物に向けて放射するものが考えられる。このようにすれば、固形物中に内包される酸素ガスを効果的に置換ガスと置換することができる。なお、置換ガスからなる密閉系において、固形物の包装が行われてもよい。

[0113] 密封工程の例は、固形物の上方に存在するノズルから置換ガスが固形物に放射されるのとは別に、包材で複数の固形物を包み込み、包材が固形物を包み込んでできる空間に置換ガスをさらに供給するものである。すなわち、固形物の運搬系の上方のみならず、包材を接着して形成される空間内部にノズルが挿入され、ノズルから置換ガスが放出される状態で包材の少なくとも一方の端部が接着されるようにしてもよい。この製造例は、たとえば、固形物を運搬するコンベアと固形物との間に包材が敷かれている。そして、包材が固形物を包み込むように、形状を変形させる。この際、固形物の下方に存在した包材の一部で固形物を覆い、合わせ目をヒート接着すればよい。また、所定個数の固形物を1つの包装体に収容できるように、所定の数ごとに、コンベアの進行方向又は進行方向逆側の端部分を熱溶着すればよい。

[0114] 吸収工程は、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させる工程である。固形物は置換ガスを全て吸収してもよいし、置換ガスの一部を吸収してもよい。この工程の例は、包装体の体積が密封時の体積の1%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させるものがあげられる。包装体の体積が密封時の体積の10%以上99%以下となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させてもよいし、包装体の体積が密封時の体積の50%以上99%以下（50%以上95%以下、60%以上95%以下、70%以上95%以下、80%以上95%以下、50%以上93%以下、60%以上93%以下、70%以上93%以下、80%以上93%以下、85%以上93%以下、50%以上90%以下、6

0%以上90%以下、又は70%以上90%以下)となるように、包材により密封された固形物に置換ガスを吸収させてもよい。

[0115] 吸収工程の例は、固形物を包材で密封した状態で、例えば、1秒以上1カ月以下保持する工程である。吸収工程の期間は、たとえば、3日以上2週間以下(4日以上10日以下、1週間以上10日以下)固形物を保管状態に保持するものであってもよい。

[0116] 例えば、固形物が固形乳である場合、固形乳を形成するタンパク質やアミノ酸に二酸化炭素が吸収される。このため、固形物が固形乳である場合、固形乳に置換ガスを吸着させるため置換ガスが二酸化炭素を含めばよい。一方、固形乳に吸収される気体(たとえば二酸化炭素)の量は、固形乳の原料、製造工程、表面の粗さ、固形乳の空隙率、及び固形乳の表面の状態、といった様々な製造条件により変化する。このように原料や製造工程等を調整することで、吸収される置換ガスの量を制御できる。

[0117] 上記のような製造工程を経ることで本発明の包装体を得ることができる。

[0118] 本発明は、固形物を含む包装体をも提供する。この包装体の例は、複数の1列に並べられたタブレット状の固形物と、複数の固形物を密封収容する包材と、を含む。そして、この包装体は、1又は複数の固形物を収容する。包装体が複数の固形物を収容する場合は、たとえば複数の固形物が並んだ状態で収容される。図1は、この包装体の例を示す図面に替わる写真である。

[0119] 本発明の包装体は、先に説明したとおり、密封時に包材内部に存在した置換ガスの全部または一部が固形物に吸収される。このようにすると密封時に存在した包材と固形物との間の隙間が少なくなる。すなわち、この包装体は、置換ガスが固形物に吸収される分、密封時に比べて体積が減少したものである。

[0120] 以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。しかしながら、本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではない。特に以下の実施例では固形乳を中心に説明を行う。しかしながら、本発明は固形乳に限定されるものではない。そして、本発明は、以下の実施例に基づいて、当業者が適宜変

更し得るものも含まれる。

[0121] [参考例 1 (粉乳の製造)]

表 1 に示すように、水に脂肪、糖質、たん白質、乳及びミネラル類を加えて混合した液を、均質化、濃縮、噴霧乾燥の工程の順で処理することにより、様々な成分を含む粉乳を製造した。

[0122] [表1]

Table1

組成	粉乳1	粉乳2
たん白質(%)	15	12
脂質(%)	18	26
糖質(%)	60	57
灰分(%)	4	2
水分その他(%)	3	3

[0123] [参考例 2 (固形乳の製造)]

参考例 1 で得た粉乳を原料として、圧縮成形し、加湿および乾燥することにより固形乳を製造した。

加湿工程では、コンビオーブン (Combi oven, 株式会社フジマック製, 「FCCM6」) を加湿機として用いた。このとき、加湿機内の室温を 65℃、湿度を 100%RH に維持し、それらの条件下に、粉乳圧縮成形物を 45 秒間 (加湿時間) で放置した。乾燥工程では、空気恒温槽 (ヤマト科学 (株) 製, 「DK600」) を乾燥機として用いて、当該粉乳圧縮成形物を 95℃、湿度 10%RH、5 分間で乾燥した。このようにして、固形乳を得た。

[0124] 得られた固形乳の表面状態を図 2 及び図 3 に示す。すなわち、図 2 は、粉乳 1 から製造した固形乳の表面状態を示す SEM 写真である。図 3 は、粉乳 2 から製造した固形乳の表面状態を示す SEM 写真である。

実施例 1

[0125] 以下の実施例においては、輸送時に要求される耐衝撃性を、包装体を収容

した箱を落下させた際の固形物の損傷状況を用いて評価・検討した。

[0126] 1. 1 保存性の観点からのピローフィルムの材質の検討

利便性の観点から、キューブ状の固形乳を4個又は5個直列に並べてピロー包装することを検討した。すなわち、このような包装形態とすることで、直接手を触れることなく固形乳を取り出すことができるので、衛生的であると考えられ、しかもピローから取り出す位置により取り出す固形乳の数を自由に調整できる。

[0127] ピローフィルムは、保存性に優れる必要がある。このため、ピローフィルムの材質として、アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム及びアルミ箔積層フィルムを検討した。アルミ蒸着フィルムとして、アルミ蒸着膜厚が400 Å、600 Å及び800 Åのものを用意した。いずれのアルミ蒸着フィルムも膜厚が12 µmのアルミ蒸着PETフィルムであった。アルミナ蒸着フィルムの膜厚は、12 µmであった。アルミ箔積層フィルムとして、アルミ箔厚が7 µmのものを用意した。それらのフィルムの酸素透過度及び水蒸気透過度を以下の表2に示す。

[0128] [表2]

Table2

項目	グレード	厚み	酸素透過度	水蒸気透過度
アルミ蒸着PET	400 Å	12 µ	1.0	1.4
	600 Å	12 µ	0.8	1.0
	800 Å	12 µ	0.8	0.8
アルミナ蒸着PET	超ハイバリア	12 µ	0.1	0.1
アルミ	一般	7 µ	0.0	0.0

[0129] 酸素透過度は、23℃、90%RHにおける、cc/m²・日・気圧で示される値である。水蒸気透過度は、40℃、90%RHにおけるg/m²・日で示される値である。

[0130] さらに表2に示したアルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム及びアルミ箔積層フィルムで包装した固形乳の水分を測定した。図4は、アルミ蒸着フィルム（400 Å、600 Å、800 Å）及びアルミ箔積層フィルムで包

装した固形乳の水分を示す図面に替わるグラフである。

[0131] アルミナ蒸着フィルムを用いて包装した固形乳は、アルミ箔積層フィルムに比較して固形乳の水分量が増加した。その結果、アルミの蒸着が薄く固形乳の水分量の増加が多い場合には、一部の固形乳が褐色に変化した。一方、アルミ箔積層フィルムで包装した固形乳は、褐変の問題がなく、固形乳の水分量も増加しなかった。すなわち、アルミナ蒸着フィルムに比較して、アルミ箔積層フィルムの方が固形乳の優れた包材であるといえる。

[0132] アルミナ蒸着フィルムを用いて包装した固形乳の水分量の変化をも検討した。図5は、

アルミナ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム及びアルミ箔積層フィルムで包装した固形乳

の水分を示す図面に替わるグラフである。図5に示される通り、アルミナ蒸着フィルム

で包装したのも、アルミ箔積層フィルムに比較して固形乳の水分量が上昇した。すなわち、保存性の観点から、アルミ箔積層フィルムが最も好ましいことがわかった。

[0133] 1. 2 取り出し性としわ防止の観点からのビローフィルムの材質の改良
アルミ箔は一般にしわが生じやすい。しわが入った製品は、需要者の嗜好にマッチしない。また、包装した固形乳を取り出す際に、包材を容易に開放できることが望ましい。そこで、取り出し性としわ防止の観点からビローフィルム

の材質を検討した。

[0134] アルミ箔を基材としながらフィルム自体に腰を持たせ、しわを防止する方

法を検討した結果、アルミ箔を樹脂フィルムで挟み込む構成を有するフィルムであれば、しわが発生する事態を効果的に防止でき、所望の方向への開放も容易であることがわかった。そのような樹脂フィルムの例は、ポリエチレンテレフタレート (PET, または延伸ポリエスナルともいう。) フィルム、及びオリエンテッドポリプロピレン (OPP, または2軸延伸ポリプロピレンともいう。) フィルム、及びオリエンテッドナイロン (ONY) で

ある。

[0135] 様々な材質を組み合わせたフィルムを作製し、ピロー包装機を用いてピロー包装を行い、開封性・取り出し性・バリア性を評価した。評価に用いた材質はPETフィルム、ポリエチレン(PE)フィルム、低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルム、及び2軸延伸ポリプロピレンフィルムである。また、フィルムの厚みについても検討した。フィルム構成について一部を例示する(表3)。その一部について結果を記載する(表4)。評価方法は、表5の評価基準にて、長い期間、容器包装の開発に携わってきた専門研究員5名によって実施し、その平均値を記載した。下記表において、PETは延伸ポリエステルを示し、ALはアルミ箔を示し、PEはポリエチレンを示し、LDPEは低密度ポリエチレンを示し、LLDPEは直鎖状低密度ポリエチレンを示し、OPPは延伸ポリプロピレンを示し、ONyはオリエンテッドナイロンを示す。数値は、厚さ(μm)を示す。

[0136] [表3]

Table3

フィルム構成の例示

No.	構成
1	PET12/PE15/AL7/PE15/LDPE30
2	PET12/PE15/AL7/PE30
3	PET14(引裂き性)/PE15/AL7/PE30
4	PET12/PE15/AL7/PE30
5	PET12/PE16(引裂き性)/AL7/LDPE30
6	ON15/AL蒸着PET12/L-LDPE40
7	PET16(シン目加工)/PE13/AL7/PE13/LDPE30
8	PET16(シン目加工)/AL蒸着PET14/PE35
9	PET16(シン目加工)/AL蒸着PET14/PE13/LDPE30
10	PET16(シン目加工)/AL蒸着PET14/LDPE30
11	PET12/PE15/AL蒸着PET12/LDPE30
12	PET12/AL蒸着PET12/PE16(引裂き性)/LDPE30
13	PET12/AL蒸着PET14/PE16(引裂き性)/LDPE30
14	PET16(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/PE35
15	PET16(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/LDPE30
16	PET25(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/PE35
17	PET25(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/LDPE30
18	PET16(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/PE20/L-LDPE15
19	PET19(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/PE20/L-LDPE15
20	PET16(シン目加工)/AL7/PET14(引裂き性)/LDPE30(引裂き性)
21	OPP25(引裂き性)/AL7/PET14(引裂き性)/PE20/L-LDPE15
22	OPP25(引裂き性)/AL7/PET14(引裂き性)/LDPE30

* 構成は外側を左に内側を右に記載

[0137] [表4]

Table4

No.	構成	開封性	取り出し性	バリア性
1	PET12/PE15/AL7/PE15/LDPE30	1	2	3
2	PET14（易引裂き性）/PE15/AL7/PE30	2	2	3
3	PET12/PE15/AL7/PE30	1	2	3
4	PET16（シン目加工）/PE13/AL7/PE13/LDPE30	2	2	3
5	PET16（シン目加工）/AL7/PET14（易引裂き性）/PE35	3	2	3
6	PET19（シン目加工）/AL7/PET14（易引裂き性）/PE20/L-LDPE15	1	1	3
7	PET16（シン目加工）/AL7/PET14（易引裂き性）/LDPE30（易引裂き性）	3	3	3
8	OPP25（引裂き性）/AL7/PET14（易引裂き性）/LDPE30	2	2	3

※構成に記載の数字はフィルムの厚みを示す（単位：μm）。

[0138] [表5]

Table5

	開封性	取り出し性	バリア性
3	手で簡単に開封でき、 開封口が滑らかである	内容物が引っ掛からずに 簡単に出てくる	酸素、水蒸気を 透過しない
2	手で簡単に開封できるが 開封口が滑らかでない	内容物が引っ掛かるが 簡単に出てくる	酸素、水蒸気が 僅かに透過する
1	手で開封できる	内容物が引っ掛かり 出づらい	酸素、水蒸気が 透過する

[0139] 表4に示される通り、特にNo. 7のフィルムで開封が容易かつ開封口が滑らかになり、ピローフィルムにしわが入らなかった。またピロー包装を行った際は、シール部のリークがなく、高速で製袋しても安定して包装することができた。

[0140] 取り出しやすさの評価

4個又は5個の固形乳を直列に並べた包装体を製造し、開放した際の取り出しやすさを評価した。置換ガスによるガス置換を行わずに包材を密閉し、包装体を得た。この場合、固形乳が4個入った包装体の体積は、52mlであった。一方、固形乳が5個入った包装体の体積は62mlであった。次に固形乳を含む包装体の体積が一定になるように調整した後、固形乳の取り出しやすさを評価した。包装体の体積は、包装体内の気体を吸引することで調整した。この包装体の体積を小さくしたものは、置換ガスが固形乳に吸収されることにより体積が減少したものに相当する。評価方法は、表6の評価基準にて、長期間、容器包装の開発に携わってきた専門研究員5名によって実施し、その平均値を記載した。その結果を表6に示す。図6は、包装体を開

放した際の様子を示す図面に替わる写真である。この結果から、4個入りでは密閉後の包装体の体積が46ml以上で取り出し性が良く、5個入りでは密閉後の包装体の体積が56ml以上で取り出し性が良かった。

[0141] [表6]

Table6

包装体の体積による取り出し性の評価

	包装体体積	取り出し性
4 個 入	50ml	3
	48ml	3
	46ml	3
	44ml	1
	42ml	1
5 個 入	60ml	3
	58ml	3
	56ml	3
	54ml	1
	52ml	1

	取り出し性
3	内容物が引っ掛からずに簡単に出てくる
2	内容物が引っ掛かるが簡単に出てくる
1	内容物が引っ掛かり出づらい

[0142] 1. 3 耐衝撃性の検討

1. 3. 1 カートン落下試験

輸送、店頭、家庭での荷扱いを考慮して、製品を落下させた時のよるブロックへの影響(破損)を確認した。落下強度試験ではピローが入ったカートンを50cm高さから落下させて、包装体内の固形乳破損状況を調べた。

[0143] 落下試験として、50cm高さより長側面→短側面→縦方向の順で箱3面を連続して落下した。長側面方向の落下は、平積状態のカートンが落下した際を想定したものである。縦方向の落下は、縦積み状態のカートンが落下した際を想定したものである。落下時のピロー体積は包装直後(5個入り60ml又は4個入り50ml)、1日経過後(58ml又は48ml)、所定期間経過後(56ml又は46ml)の3種類にて実施した。

5個入りカートンは、3回の試験を行った。4個入りカートンは、6回の試験を行った。つまり、破損した固形乳の数は、5個入りカートンでは12

0個の包装体について行った試験の結果であり、4個入りカートンでは360個の包装体について行った試験の結果である。また、体積減少率（固形乳の体積を含む）及び体積減少率（固形乳の体積を減じる）は、5個入り包装体のなんら隙間を減じる処理をしない際の包装体内の体積は62m^lであり、5個入り包装体の隙間がなく固形乳に接した状態の包装体内の体積は47m^lであり、4個入り包装体のなんら隙間を減じる処理をしない際の包装体内の体積は52m^lであり、4個入り包装体の隙間がなく固形乳に接した状態の包装体内の体積は37m^lであることから算出した。

カートンは、厚紙（板紙）製で厚紙は約1.4mmである。5個入りのカートンはL 126mm × W 98mm × H 205mm（L:長手方向長さ、W:幅 H:高さ）の直方体で、4個入りのカートンは:L 88mm × W 32mm × H 173mmの直方体であった。

[0144] 図7（a）は、5個入りピローカートン（1つの箱に5個の固形乳を収容した包装体を3列×8個／列含むもの）が、包装体を収容した様子を示す図面に替わる写真である。図7（b）は、4個入りピローカートン（1つの箱に4個の固形乳を収容した包装体を1列×5個／列含むもの）が、包装体を収容した様子を示す図面に替わる写真である。

[0145] 表7は、5個入りピローカートンの落下実験による、ブロック破損数の平均値（N=3）を示す。表8は、4個入りピローカートンの落下実験によるブロック破損数の平均値（N=6）を示す。表7及び表8から、体積が収縮するに従い、破損固形乳数が減少し、所定の体積に達したものは破損なく良好な状態であった。

[0146]

[表7]

Table7

密封後の包装 体内体積	体積率 (固形乳の体積を含む)	体積率 (固形乳の体積を減じる)	破損した 固形乳の数
ml	%	%	個
60	97	87	6
58	94	73	2
56	90	60	0
54	87	47	0
52	84	33	0

[0147] [表8]

Table8

密封後の包装 体内体積	体積率 (固形乳の体積を含む)	体積率 (固形乳の体積を減じる)	破損した 固形乳の数
ml	%	%	個
50	96	87	2
48	92	73	1
46	88	60	0
44	85	47	0
42	81	33	0

[0148] 上記表7及び表8において、密封後の包装体内体積は包装体と固形乳の体積を含む。体積率（固形乳の体積を含む）は、5個の固形乳を収容する包装体と4個の固形乳を収容する包装体において、密封後の包装体内体積62ml及び52mlを100%としたときの体積率を示す。体積率（固形乳の体積を減じる）は、5個の固形乳を収容する包装体と4個の固形乳を収容する包装体において、密封後の包装体内体積から47ml及び37mlを引いた値（包装体内の空隙部分の体積に相当する）の体積率を意味する。すなわち、体積率（固形乳の体積を減じる）の初期値（100%）は、5個の固形乳を収容する包装体と4個の固形乳を収容する包装体では、ともに15mlであった。

[0149] 1. 4 置換ガス流量の検討

実際に、改良したピロー包装機を用いてピロー包装を行った。このピロー包装機は、ピロー包装内のガス置換を行うための機構を有するものを用いた。この機構は、密封前の包材内部へ置換ガスを供給するためのメインノズルと、固形乳の上方から置換ガスを吹きつけるシャワーノズルとを有するものを用いた。メインノズルとシャワーノズルの流量と、包装内の酸素濃度及び二酸化炭素濃度との関係を測定した。その結果を表9に示す。

[0150] [表9]

Table9

メインノズル流量(L/min)	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0	12.8	14.0
シャワーノズル流量(L/min)	4.4	5.3	6.5	8.6	10.9	8.7	-
ピロー内O ₂ 濃度(%)	1.3	1.3	1.3	1.1	0.6	0.6	-
ピロー内CO ₂ 濃度(%)	33.8	33.1	33.6	34.1	34.0	35.2	-
噛み込み	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

[0151] メインノズルの流量が1～14 L/minの範囲では、密封工程において噛み込みが発生しなかった。また、メインガス流量が1.0 L/min～7.0 L/minでは流量を上げると包装内部のO₂濃度が低下した。一方、メインガス流量が7.0 L/min以上ではO₂濃度に変化が生じなかった。このため、ピロー包装における置換ガスの流量として、メインノズル7.0 L/min、及びシャワーノズル10.9 L/minを採用した。この流量設定にて連続運転時した場合、包装内部のO₂濃度が安定していた。

[0152] 1.5 置換ガスの混合比の検討

密封した固形乳のピロー包装体を保管すると、包材が収縮し、固形乳と包材との密着性が高まった。密着性が高まると、固形乳が包装体内で固定されるので、ピロー包装体を落下させても固形乳が破損しなかった。このように、一定期間後に包装体が収縮したのは、包装体内に含まれる二酸化炭素が固形乳に吸収されるためであると考えられる。一方、包装体内に含まれる二酸化炭素が多すぎる場合は、包装体が過度に収縮した。このため、包装体に明瞭な折り目が発生していた。この場合包装体を開放しても折り目が生じたままであったため、固形乳を取り出すことが容易ではなかった。このような観

点から、二酸化炭素の濃度を検討した。

[0153] 1. 5. 1 粉乳2を用いた固形乳

上記粉乳2を用いて固形乳を製造した。

[0154] 1つの包装体内の固形乳の数が4個及び5個の場合の、包装体内の容積をそれぞれ46m^l及び56m^lとし、この容積となる包装体内の二酸化炭素濃度（二酸化炭素と窒素ガスの混合比）を検討した。

[0155] 4個の固形乳を収容する包装体について、CO₂濃度を30体積%以上70体積%以下の範囲で調査した。一方、5個の固形乳を収容する包装体について、CO₂濃度を30体積%以上100体積%以下の範囲で調査した。なお、本実施例では、置換ガスとして二酸化炭素と窒素ガスの混合気体を用いた。置換ガスとして二酸化炭素と希ガスの混合気体、又は二酸化炭素、窒素ガス及び希ガスの混合気体を用いてもよい。また、複数のノズルから別々の気体を供給してもよい。

[0156] 図8は、4個の固形乳を収容する包装体について、置換ガスに含まれる二酸化炭素濃度と、体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。図における包装体内体積は、内容物を含む値である。この包装体の初期体積は約50m^lであった。図8から、密封後1週間程度で、包装体の収縮が平衡状態に達することがわかる。また、図8から、置換ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を変化させても、二酸化炭素濃度が30体積%以上70%以下では、体積収縮が同程度であった。

[0157] 図9は、5個の固形乳を収容する包装体について、置換ガスに含まれる二酸化炭素濃度と、体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。図における包装体内体積は、内容物を含む値である。この包装体の初期体積は約62m^lであった。図9から、密封後1週間程度で、包装体の収縮が平衡状態に達することがわかる。また、図9から、置換ガスに含まれる二酸化炭素の濃度を38体積%以上とすると包装体が過剰に収縮する。一方、置換ガスに含まれる二酸化炭素の濃度が31体積%の場合は、一定体積（56m^l）まで収縮するために必要な期間が長い。このため、内容物が固形乳である場合

，置換ガスに含まれる二酸化炭素の濃度は，31体積%以上38体積%以下が好ましく，35体積%が最適であると考えられる。

[0158] 1.5.2 粉乳1を用いた固形乳

上記粉乳1を用いて固形乳を製造した。

[0159] 図10は，5個の固形乳を収容する包装体について，置換ガスに含まれる

二酸化炭素濃度と，体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。この

例では，置換ガスに含まれる二酸化炭素の体積濃度を60体積%～100体

積%で調整し，包装体内の体積収縮経過を確認した。図における包装体内体

積は，内容物を含む値である。図10から，置換ガスとして100%二酸化

炭素を含むものが好ましいと考えられる。

[0160] 図11は，4個の固形乳を収容する包装体について，置換ガスに含まれる

二酸化炭素濃度と，体積収縮の様子を示す図面に替わるグラフである。図に

おける包装体内体積は，内容物を含む値である。置換ガスとして100%二

酸化炭素を含むものを用いると，密封後1週間程度で包装体の体積が一定と

なる。すなわち，この場合も，置換ガスとして100%二酸化炭素を含むも

のを好適に用いることができたといえる。

[0161] 粉乳2から製造した固形乳と粉乳1から製造した固形乳とを比べると，前

者の方が，タンパク質含有量が低いにもかかわらず，包装体の体積減少量が

多かった。これは，両者の表面状態が異なるためである。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明は食品産業や医薬産業において好ましく利用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] 固形物と、前記固形物を密封収容する包材と、を含む包装体であって、
- 前記包材を密閉した際に、前記包材により密閉された空間には、置換ガスが含まれ、
- 前記固形物に前記置換ガスの一部又は全部を吸収させた、包装体。
- [請求項2] 請求項1に記載の包装体であって、前記固形物に前記置換ガスの一部又は全部を吸収させたことにより、前記固形物と前記包材とが密着した状態である、包装体。
- [請求項3] 請求項1に記載の包装体であって、前記置換ガスが、前記固形物に吸収される性質を有する気体を含む、包装体。
- [請求項4] 請求項1に記載の包装体であって、前記置換ガスが、二酸化炭素を1体積%以上100体積%以下含む、包装体。
- [請求項5] 請求項1に記載の包装体であって、前記置換ガスが、二酸化炭素を20体積%以上100体積%以下含む、包装体。
- [請求項6] 請求項1に記載の包装体であって、前記包装体の体積が密封時の体積の1%以上99%以下となるように、前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させた、包装体。
- [請求項7] 請求項1に記載の包装体であって、前記包装体の体積が密封時の体積の10%以上99%以下となるように、前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させた、包装体。
- [請求項8] 請求項1に記載の包装体であって、前記包装体の体積が密封時の体積の50%以上99%以下となるように、前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させた、包装体。
- [請求項9] 前記固形物が、タンパク質を含む固形物である、請求項1に記載の包装体。
- [請求項10] 前記固形物が、菓子、フリーズドライ製品、医薬又は固形乳である、請求項1に記載の包装体。

- [請求項11] 前記固形物が、固形乳である、請求項1に記載の包装体。
- [請求項12] 請求項1に記載の包装体であって、
複数の並んだ固形物が1つの包材内に收容される、包装体。
- [請求項13] 請求項1に記載の包装体であって、
前記包材が、金属製フィルムと、前記金属製フィルムの表面に形成された第1の樹脂フィルム及び前記金属製フィルムの裏面に形成された第2の樹脂フィルムを含み、
前記金属製フィルムは、アルミ箔フィルム、アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム又はシリカ蒸着フィルムである、包装体。
- [請求項14] 請求項13に記載の包装体であって、
前記第1の樹脂フィルム及び前記第2の樹脂フィルムは、それぞれ同一でも異なってもよく、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びナイロンフィルムから選択されるいずれかのフィルム又はいずれかのフィルムを2層以上積層したフィルムである、
包装体。
- [請求項15] 固形物を包材で包装し、前記固形物を密封包装する方法であって、
前記固形物に吸収される置換ガスを前記固形物に接触させつつ、前記固形物を收容するように前記包材を密封する工程と、
前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程と、
を含む、方法。
- [請求項16] 請求項15に記載の方法であって、
前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程は、
前記固形物に前記置換ガスの一部又は全部を吸収させ、前記固形物と前記包材とが密着した状態とする工程である、方法。
- [請求項17] 請求項15に記載の方法であって、前記置換ガスが、前記固形物に

吸収される性質を有する気体を含む，方法。

[請求項18] 請求項15に記載の方法であって，前記置換ガスが，二酸化炭素を1体積%以上100体積%以下含む，方法。

[請求項19] 請求項15に記載の方法であって，前記置換ガスが，二酸化炭素を20体積%以上100体積%以下含む，方法。

[請求項20] 請求項15に記載の方法であって，
前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程は，

前記方法の体積が密封時の体積の1%以上99%以下となるように，前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程である，方法。

[請求項21] 請求項15に記載の方法であって，
前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程は，

前記方法の体積が密封時の体積の10%以上99%以下となるように，前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程である，方法。

[請求項22] 請求項15に記載の方法であって，
前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程は，

前記方法の体積が密封時の体積の50%以上99%以下となるように，前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程である，方法。

[請求項23] 前記固形物が，タンパク質を含む固形物である，請求項15に記載の方法。

[請求項24] 前記固形物が，菓子，フリーズドライ製品，医薬又は固形乳である，請求項15に記載の方法。

[請求項25] 前記固形物が，固形乳である，請求項15に記載の方法。

- [請求項26] 請求項 1 5 に記載の方法であって、
 複数の並んだ固形物が 1 つの包材内に収容される、方法。
- [請求項27] 請求項 1 5 に記載の方法であって、
 前記包材が、金属製フィルムと、前記金属製フィルムの表面に形成された第 1 の樹脂フィルム及び前記金属製フィルムの裏面に形成された第 2 の樹脂フィルムを含み、
 前記金属製フィルムは、アルミ箔フィルム、アルミ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム又はシリカ蒸着フィルムである、方法。
- [請求項28] 請求項 2 7 に記載の方法であって、
 前記第 1 の樹脂フィルム及び前記第 2 の樹脂フィルムは、それぞれ同一でも異なってもよく、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びナイロンフィルムから選択されるいずれかのフィルム又はいずれかのフィルムを 2 層以上積層したフィルムである、
 方法。
- [請求項29] 請求項 1 5 に記載の方法であって、
 前記包材を密封する工程は、
 複数の前記固形物を並べる工程と、
 前記置換ガスが前記複数の固形物上に放射されるように前記置換ガスを供給しつつ、前記包材で前記複数の固形物を包み込み、前記包材が固形物を包み込んでできる空間に前記置換ガスを供給しつつ、前記包材を密封する工程とを含む、
 方法。
- [請求項30] 請求項 1 5 に記載の方法であって、
 前記包材により密封された固形物に前記置換ガスを吸収させる工程は、前記固形物を包材で密封した状態で、二酸化炭素を 1 秒以上 1 カ月以下吸収させる工程である、
 方法。