

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00120444.0

[51] Int. Cl.

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289597C

[22] 申请日 2000.7.7 [21] 申请号 00120444.0

[30] 优先权

[32] 1999. 7. 8 [33] JP [31] 194227/99

[73] 专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 田井伸二 中谷正和 下浩幸

佐藤寿昭 山下隆 向尾良树

审查员 徐伟锋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 40 页

[54] 发明名称

热塑性树脂组合物及采用该组合物的多层容器

[57] 摘要

提供一种氧气吸收性优异的热塑性树脂组合物。这种组合物含有热塑性树脂(A)、多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C)，该多层结构聚合物粒子(B)至少具有一层氧气吸收层，该氧气吸收层含有以共轭二烯类单体作为共聚成分的二烯类聚合物(B1)，而且该组合物含有该过渡金属盐(C)的比例，换算成金属元素为 1 ~ 5000ppm。

1. 一种热塑性树脂组合物，它是含有热塑性树脂 A、多层结构聚合物粒子 B 及过渡金属盐 C 的热塑性树脂组合物，其中，该热塑性树脂 A 是乙烯含量 20 mol%以上 50 mol%以下、皂化度 90%以上的乙烯-乙烯醇共聚物；该多层结构聚合物粒子 B 具有多层结构，该多层结构具有内层和包覆该内层的外层，其中至少一层为氧气吸收层，该氧气吸收层含有二烯类聚合物 B1，该二烯类聚合物 B1 是从苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丙烯酸酯共聚物以及苯乙烯-丁二烯共聚物中所选择的至少一种；该多层结构聚合物粒子 B 的最外层实质上不含二烯类聚合物 B1，而且用金属元素换算为 10-500 ppm 的比例含有该过渡金属盐 C。

2. 一种热塑性树脂组合物，它是含有热塑性树脂 A 及多层结构聚合物粒子 B 的热塑性树脂组合物，其中，该热塑性树脂 A 是乙烯含量 20 mol%以上 50 mol%以下、皂化度 90%以上的乙烯-乙烯醇共聚物；该多层结构聚合物粒子 B 具有多层结构，该多层结构具有内层和包覆该内层的外层，其中至少一层为氧气吸收层，该氧气吸收层含有二烯类聚合物 B1，该二烯类聚合物 B1 是从苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丙烯酸酯共聚物以及苯乙烯-丁二烯共聚物中所选择的至少一种；该多层结构聚合物粒子 B 的最外层实质上不含二烯类聚合物 B1，而且该组合物的氧气吸收速度在 $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上。

3. 按权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物，其中，以 10~99.9wt% 的比例含有前述热塑性树脂 A，且以 0.1~90wt% 的比例含有上述多层结构聚合物粒子 B。

4. 按权利要求 1 所述的树脂组合物，其中，前述过渡金属盐 C 是从铁盐、镍盐、铜盐、锰盐及钴盐中所选择的至少一种。

5. 按权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物，其中，构成前述多层结构聚合物粒子 B 的聚合物，以 $0.0001\text{mol}/\text{g}$ 以上的比例含有碳-碳双键。

6. 按权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物，其中，前述热塑性树脂 A 和多层结构聚合物粒子 B 的折射率之差在 0.01 以下。

7. 按权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物，其中，前述多层结构聚合物粒子 B 分散在上述热塑性树脂 A 的基体中。

-
8. 一种多层结构体，该多层结构体含有由按权利要求 1~7 任一项所述的热塑性树脂组合物构成的层。
9. 一种多层容器，该多层容器含有由按权利要求 1~7 任一项所述的树脂组合物构成的层。
- 5 10. 一种多层薄膜，该多层薄膜含有由按权利要求 1~7 任一项所述的树脂组合物构成的层、且全层厚度是 300 μm 以下。
11. 一种多层容器，该多层容器是由成型按权利要求 10 所述的多层薄膜构成的。
12. 一种多层容器，该多层容器含有由按权利要求 1~7 任一项
- 10 所述的树脂组合物构成的层及以热塑性聚酯构成的层。

热塑性树脂组合物及采用该组合物的多层容器

技术领域

5 本发明涉及一种具有氧气吸收性的热塑性树脂组合物。本发明还涉及一种除了氧气吸收性以外，对氧气、二氧化碳气体等的气体屏蔽性、防湿性、保香性、反射波(フレ-バ)屏蔽性也优异的树脂组合物。本发明还涉及一种采用这种组合物的多层结构体，它是一种外观，特别是透明性良好的结构体，例如，饮料、食品、医药品、化妆品等的
10 包装容器等。

背景技术

乙烯/乙烯醇共聚物(以下有时简称 EVOH)等气体屏蔽性树脂，一般可以熔融成型，作为氧气或二氧化碳气体屏蔽性优异的材料，广泛用于包装用的薄膜、片材、瓶子、容器等。这种树脂与耐湿性、机械
15 特性优异的热塑性树脂、尤其是聚烯烃类树脂叠层的多层塑料包装材料，以盒、瓶子、杯子、小口袋等形式作为氧气屏蔽性优异的容器，广泛用于食品、化妆品、医疗化学药品、盥洗卫生用品等各种领域。

采用这种树脂的包装材料，虽然氧气、二氧化碳气体等的屏蔽性优异，但是并非象罐装等用途所使用的金属材料、和瓶装等用途所使用的玻璃那样，对于氧气等气体的透过性无限地接近于零，透过气体的量尚不能忽视。特别是对于食品用途的包装材料，担心长期保存时
20 内容物品氧化引起的品质降低。

在需要将食品等包装内容物品、特别是容易被氧化的内容物品与氧气等隔离而保护起来的场合，如上所述，除采用隔离氧气和二氧化碳气体之类的手段之外，还通过在内容物品包装时和填充时把吸氧物质随内容物品一起混入包装容器内，以期待防止内容物品的变质。为此，提出了同封氧气吸收剂或在作为包装材料的树脂中混入氧气吸收剂赋予该树脂氧气吸收机能的方法。
25

例如，作为赋予包装材料 EVOH 氧气吸收机能的方法，曾提出了如下方法：(I)通过在 EVOH 中加入过渡金属等氧化催化剂，使该 EVOH 容易被氧化，使要透过的氧气与该 EVOH 反应，由此，赋予 EVOH 氧气吸收机能的方法(特开平 04-211444 号)；(II)通过使由聚烯烃和氧化催
30

化剂组成的树脂组合物分散在 EVOH 中,使要透过的氧气与 EVOH 中的聚烯烃反应,从而得到具有氧气吸收机能的树脂组合物的方法(特开平 05-156095 号);及(III)将 EVOH、聚烯烃及氧化催化剂配合,使要透过的氧气与聚烯烃及 EVOH 反应,从而得到具有氧气吸收机能的树脂组合物(特开平 05-170980 号)。

但是,上述(I)方法存在氧气吸收机能不充分,且由于氧化催化剂大量添加而存在透明性不充分的问题。(II)及(III)方法也存在由于在 EVOH 中加入聚烯烃,透明性显著受损的问题。

发明内容

10 本发明的第 1 种热塑性树脂组合物含有热塑性树脂(A)、多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C),该多层结构聚合物粒子(B)至少具有一层氧气吸收层,该氧气吸收层含有以共轭二烯类单体作为聚合成分的二烯类聚合物(B1),而且,这种组合物含有该过渡金属盐(C)的比例以换算成金属元素设计为 1~5000ppm。

15 本发明的第 2 种热塑性树脂组合物含有热塑性树脂(A)及多层结构聚合物粒子(B),该多层结构聚合物粒子(B)至少具有一层氧气吸收层,该氧气吸收层含有含共轭二烯类单体作为聚合成分的二烯类聚合物(B1),而且该组合物的氧气吸收速度在 $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上。

特别地,本发明提供一种热塑性树脂组合物,它是含有热塑性树脂 A、多层结构聚合物粒子 B 及过渡金属盐 C 的热塑性树脂组合物,其中,该热塑性树脂 A 是乙烯含量 20 mol% 以上 50 mol% 以下、皂化度 90% 以上的乙烯-乙烯醇共聚物;该多层结构聚合物粒子 B 具有多层结构,该多层结构具有内层和包覆该内层的外层,其中至少一层为氧气吸收层,该氧气吸收层含有二烯类聚合物 B1,该二烯类聚合物 B1 是从 25 苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丙烯酸酯共聚物以及苯乙烯-丁二烯共聚物中所选择的至少一种;该多层结构聚合物粒子 B 的最外层实质上不含二烯类聚合物 B1,而且用金属元素换算为 10-500 ppm 的比例含有该过渡金属盐 C。

30 本发明还提供一种热塑性树脂组合物,它是含有热塑性树脂 A 及多层结构聚合物粒子 B 的热塑性树脂组合物,其中,该热塑性树脂 A 是乙烯含量 20 mol% 以上 50 mol% 以下、皂化度 90% 以上的乙烯-乙烯醇共聚物;该多层结构聚合物粒子 B 具有多层结构,该多层结构具有

内层和包覆该内层的外层，其中至少一层为氧气吸收层，该氧气吸收层含有二烯类聚合物 B1，该二烯类聚合物 B1 是从苯乙烯-丁二烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-丙烯酸酯共聚物以及苯乙烯-丁二烯共聚物中所选择的至少一种；该多层结构聚合物粒子 B 的最外层实质上不含二烯类聚合物 B1，而且该组合物的氧气吸收速度在 $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 以上。

在最佳实施方案中，本发明的热塑性树脂组合物，以 $10 \sim 99.9\text{wt}\%$ 的比例含有上述热塑性树脂 (A)，且以 $0.1 \sim 90\text{wt}\%$ 的比例含有上述多层结构聚合物粒子 (B)。

10 在最佳实施方案中，上述热塑性树脂 (A) 是从由聚乙烯醇类树脂 (A1)、聚酰胺类树脂 (A2) 及聚酯类树脂 (A3) 组成的群体中所选择的至少一种。

在最佳实施方案中，上述二烯类聚合物 (B1) 是只将共轭二烯类单体作为聚合成分的聚合体、及将共轭二烯类单体和其它可以共聚的乙烯基类单体作为聚合成分的聚合体中的至少一种。

15 在最佳实施方案中，上述过渡金属盐 (C) 是从铁盐、镍盐、铜盐、锰盐及钴盐中所选择的至少一种。

在最佳实施方案中，上述热塑性树脂 (A) 是聚乙烯醇类树脂 (A1)，该聚乙烯醇类树脂 (A1) 是乙烯含量 $3 \sim 60\text{mol}\%$ 、皂化度 90% 以上的乙烯/乙烯醇共聚物。

20 在最佳实施方案中，构成上述多层结构聚合物粒子 (B) 的聚合物含有碳-碳双键的比例为 $0.0001\text{mol}/\text{g}$ 以上。

在最佳实施方案中，上述热塑性树脂 (A) 和多层结构聚合物粒子 (B) 的折射率之差在 0.01 以下。

25 在最佳实施方案中，上述多层结构聚合物粒子 (B) 分散在热塑性树脂 (A) 的基体中。

30 本发明的第 3 种热塑性树脂组合物含有多层结构聚合物粒子 (B) 及过渡金属盐 (C)。在此组合物中，多层结构聚合物粒子 (B) 至少含有 2 层热塑性树脂层，该 2 层中的 1 层是含有由含有以共轭二烯类单体作为聚合成分的二烯类聚合物 (B1) 的树脂组成的氧气吸收层，在该二烯类聚合物 (B1) 中，该共轭二烯类单体作为共聚成分，以构成该氧气吸收层的树脂总量为基准，其含量比例为 $10\text{mol}\%$ 以上，另外一层实质上

不含有该二烯类聚合物(B1)，该层形成多层结构聚合物粒子(B)的最外层。在组合物中，用金属元素换算以1-5000ppm的比例含有过渡金属盐(C)。

5 本发明包括含有由上述热塑性树脂组合物构成的层的多层结构物及多层容器。

本发明还包括含有由上述热塑性树脂组合物构成的层，全层厚度为300 μm 以下的多层薄膜及成型该多层薄膜构成的多层容器。

本发明还包括具有由上述热塑性树脂组合物构成的层及以热塑性聚酯构成的层的多层容器。

10 具体实施方式

因此，本发明可以达到如下目的：提供一种可以用于饮料、食品、医药品、化妆品等的包装材料为首的众多领域的，具有优异的氧气吸收机能的热塑性树脂组合物；提供一种除了上述优异的氧气吸收机能以外，对气体屏蔽性、特别是对氧气的屏蔽性优异的树脂组合物；提供15 一种除了上述优异的氧气吸收机能及气体屏蔽性机能以外，还具有良好透明性的树脂组合物；以及提供一种采用这种组合物的多层结构体，例如，多层容器。

本说明书中，所谓“吸收”氧气是指从给氧环境中吸收或消耗氧气，或者使氧量减少。

20 本发明的树脂组合物中所含的热塑性树脂(A)的种类并没特殊限制。可以列举的有，例如，聚乙烯醇类树脂、聚酰胺类树脂、聚酯类树脂、聚烯烃类树脂、聚苯乙烯类树脂、聚氯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、聚偏氯乙烯类树脂、聚缩醛类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚氨酯类树脂等。本发明中所用的热塑性树脂包括热塑性弹性体。它们中尤其25 优选聚乙烯醇类树脂(A1)、聚酰胺类树脂(A2)、聚酯类树脂(A3)。由于它们的气体屏蔽性优异，如果利用这样的树脂，除了氧气吸收机能以外，还可以得到良好的气体屏蔽机能。

上述聚乙烯醇类树脂(A1)可以通过将乙烯酯的均聚物、或乙烯酯与其它单体的共聚物(特别是乙烯酯与乙烯的共聚物)用碱性催化剂等30 皂化得到。

作为上述乙烯酯，典型的化合物可以列举乙酸乙烯酯，也可以使用其它的脂肪酸乙烯酯(丙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等)。

上述聚乙烯醇类树脂(A1)的乙烯酯成分的皂化度优选在90%以上,尤其优选95%以上,更优选在97%以上。如果皂化度不到90mol%,有恐在高湿度下的气体屏蔽性降低。而对于乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)的情况,热稳定性恶化,导致在所得成型品上容易产生凝胶物·颗粒。

5 对于聚乙烯醇类树脂是皂化度不同的2种类以上的聚乙烯醇类树脂的混合物的情况,将从配合重量比所算出的平均值作为皂化度。这种聚乙烯醇类树脂的皂化度可以通过核磁共振法(NMR)求出。

作为本发明所用的聚乙烯醇类树脂(A1),从可以熔融成型,且从高温下气体屏蔽性良好的观点考虑,优选乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)。

10 EVOH的乙烯含量优选在5~60mol%。如果乙烯含量不到5mol%,有时在高湿度下的气体屏蔽性降低,熔融成型性也恶化。EVOH的乙烯含量优选在10mol%以上,尤其优选15mol%以上,最优选在20mol%以上。乙烯含量如果超过60mol%,难以得到充分的气体屏蔽性。乙烯含量优选在55mol%以下,更优选在50mol%以下。EVOH的乙烯含量可以
15 通过核磁共振法(NMR)求出。

对于所优选采用的EVOH,乙烯含量在5~60mol%,皂化度在90%以上。

对于EVOH是由乙烯含量或皂化度不同的2种类以上的EVOH配合物构成的情况,将由配合重量比所算出的平均值作为乙烯含量或皂化
20 度。

但是,在将2种类EVOH配合之际,优选两者乙烯含量之差在15mol%以下,且皂化度之差在10%以下。在脱离这些条件的情况下,有恐树脂组合物层的透明性受损。从得到良好透明性的观点,乙烯含

量之差尤其优选在 10mol% 以下，更优选在 5mol% 以下。同样，从得到良好透明性的观点，皂化度之差尤其优选在 7% 以下，更优选在 5% 以下。

而对于聚乙烯醇类树脂(A1)，特别是 EVOH，在不妨碍本发明的目的 5 的范围内，也可以少量含有其它单体作为共聚成分。

作为可以成为共聚成分的单体的例子，可以列举丙烯、1-丁烯、异丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等 α -烯烃；衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酸酐等不饱和羧酸、其盐、其部分或全部 10 酯、其酰胺、其酐；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类；乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷类化合物；不饱和磺酸或其盐；烷基硫醇类；乙烯基吡咯烷酮类等。

尤其在 EVOH 中作为共聚物成分含有乙烯基硅烷类化合物 0.0002 ~ 0.2mol% 的情况，可以改善共挤出成型或共注射成型之际与 15 基材树脂的熔融粘度匹配性，可以制造均质的成型品。在此，作为乙烯基硅烷类化合物，可以列举乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等。尤其优选采用乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

进一步，在 EVOH 中添加硼化合物的情况，从以下观点考虑也是 20 有效的。即，可以改善共挤出成型或共注射成型之际与基材树脂的熔融粘度匹配性及热稳定性，在长时间运转时，也可以得到均质的共挤出或共注射成型品。在此，所谓硼化合物，可以列举硼酸类、硼酸酯、硼酸盐、氢化硼类等。具体地，作为硼酸类，可以列举硼酸、原硼酸、偏硼酸、四硼酸等；作为硼酸酯类，可以列举硼酸三乙酯、硼酸三甲 25 酯等；作为硼酸盐，可以列举上述的各种硼酸类的碱金属盐、碱土类金属盐、硼砂等。这些化合物中，尤其优选硼酸、原硼酸、 NaBH_4 。

在添加硼化合物的场合，其含量换算成硼元素在 20 ~ 2000ppm， 30 优选在 50 ~ 1000ppm。在此范围内，可以得到加热熔融时的转矩变动被抑制的 EVOH。如果不到 20ppm，这样的效果小，而超过 2000ppm，存在容易凝胶化，导致成型不良的情况。

在 EVOH 中预先添加碱金属盐，换算成碱金属元素为 5 ~ 5000ppm 时，对层间粘接性和相容性的改善有效果。

碱金属盐更适宜的添加量，换算成碱金属元素在 20~1000ppm，
优选 30~500ppm。作为碱金属，可以列举锂、钠、钾等，作为碱金属
盐，可以列举一价金属的脂肪族羧酸盐、芳香族羧酸盐、磷酸盐、金
属络合物等。可以列举的有，例如，乙酸钠、乙酸钾、磷酸钠、磷酸
5 锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、乙二胺四乙酸钠盐等。尤其优选乙酸钠、
乙酸钾、磷酸钠。

相对 EVOH，优选换算成磷元素为 2~200ppm，尤其优选 3~
150ppm，最优选 5~100ppm 的比例添加磷化合物。在 EVOH 中的磷浓
10 度小于 2ppm 时和大于 200ppm 时，有时在熔融成型性和热稳定性上出
现问题。特别是在进行经历长时间的熔融成型之际，导致容易发生凝
胶状颗粒物和着色。

在 EVOH 中添加的磷化合物的种类没有特殊限制。可以采用磷酸、
亚磷酸等的各种酸和其盐等。作为磷酸盐，可以包括一代磷酸盐、二
代磷酸盐、三代磷酸盐中的任一种形式，其磷酸盐的阳离子种类也没
15 有特殊限制。作为磷酸盐，可以列举碱金属盐、碱土类金属盐等。其
中，尤其优选添加磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二
钾形式的磷化合物。

本发明中可以使用的 EVOH 的适宜熔融流动速率(MFR)(210℃、
2160g 负荷下，根据 JIS K7210)是 0.1~100g/10min，尤其优选 0.5~
20 50g/10min，更优选 1~30g/10min。

另外，根据需要，在 EVOH 中也可以预先混合热稳定剂、紫外线
吸收剂、抗氧剂、着色剂、填料、其它树脂(聚酰胺、聚烯烃等)。已
经添加了上述硼化合物、碱金属盐、磷化合物等的 EVOH 市场上有售。

上述聚酰胺树脂(A2)的种类没有特殊限制。例如，可以利用以下
25 聚酰胺树脂：

聚己内酰胺(尼龙-6)、聚- ω -氨基庚酸(尼龙-7)、聚- ω -
氨基壬酸(尼龙-9)、聚十一酰胺(尼龙-11)、聚月桂内酰胺(尼龙-
12)、聚己二酰乙二胺(尼龙-2,6)、聚己二酰丁二胺(尼龙-4,6)、
聚己二酰己二胺(尼龙-6,6)、聚癸二酰己二胺(尼龙-6,10)、聚
30 十二烷二酰己二胺(尼龙-6,12)、聚己二酰辛二胺(尼龙-8,6)、
聚己二酰癸二胺(尼龙-10,6)、聚癸二酰十二烷二胺(尼龙-12,
10)、己内酰胺/月桂内酰胺共聚物(尼龙-6/12)、己内酰胺/ ω -氨

基壬酸共聚物(尼龙-6/9)、己内酰胺/己二酰己二胺共聚物(尼龙-6/6, 6)、月桂内酰胺/己二酰己二胺共聚物(尼龙-12/6, 6)、己二酰己二胺/癸二酰己二胺共聚物(尼龙-6, 6/6, 10)、己二酰乙二胺/己二酰己二胺共聚物(尼龙-2, 6/6, 6)、己内酰胺/己二酰己二胺/癸二酰己二胺共聚物(尼龙-6/6, 6/6, 10)、聚间苯二甲酰己二胺、聚对苯二甲酰己二胺、间苯二甲酰己二胺/对苯二甲酰己二胺共聚物。这些聚酰胺树脂既可以分别单独使用,也可以将两种以上混合使用。

上述聚酯类树脂(A3)的种类没有特殊限制。作为聚酯类树脂,作为有代表性的可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(对苯二甲酸乙二醇酯/间苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯/对苯二甲酸环己二甲醇酯)。进一步,在这些聚合物中,作为共聚成分,也可以采用使其含有乙二醇、丁二醇、环己二甲醇、新戊二醇、戊二醇等二醇类;或间苯二甲酸、二苯甲酮二羧酸、二苯砜二羧酸、二苯甲烷二羧酸、亚丙基双(苯基羧酸)、二苯醚二羧酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、二乙基丁二酸等二羧酸的共聚合聚酯。

本发明的热塑性树脂组合物中所含有的多层结构聚合物粒子(B),主要是由热塑性树脂组成的多层结构(2层结构以上)的粒子,该粒子至少含有一层氧气吸收层。此氧气吸收层含有含以共轭二烯类单体作为聚合成分的二烯类聚合物(B1)。二烯类聚合物(B1)具有如后述的氧气吸收机能。多层结构聚合物粒子(B)一般具有称为芯/壳的层结构,即由外层包覆内层的内层/外层结构,既可以以2层或3层构成,也可以以4层以上构成。在此,所谓层也包括多层结构粒子的核部分(将此核部分称为芯层)。上述的内层及外层是相对的术语,例如,由芯层、中间层及最外层组成的3层的多层结构粒子的情况,中间层相对芯层是外层,相对最外层是内层。

多层结构聚合物粒子(B)通常在上述氧气吸收层以外含有硬质层。此硬质层与氧气吸收层相比,是具有高硬度的树脂层,是以维持该粒子的形状,提高处理性等目的而设置的。

本发明的多层结构聚合物粒子为2层结构时,通常为氧气吸收层(芯层)/硬质层(最外层)结构,3层结构的场合,为硬质层(芯层)/氧

气吸收层(中间层)/硬质层(最外层)、氧气吸收层(芯层)/硬质层(中间层)/硬质层(最外层)或氧气吸收层(芯层)/氧气吸收层(中间层)/硬质层(最外层)结构。4层结构的情况,是例如,氧气吸收层(芯层)/硬质层(中间层)/氧气吸收层(中间层)/硬质层(最外层)结构。在具有
5 3层以上的层结构的多层结构聚合物粒子中,聚合物粒子也可以含有2层以上氧气吸收层。

在多层结构聚合物粒子(B)中,以赋予粒子柔软性改善耐冲击性等力学特性、或改善耐气候性为目的,在氧气吸收层及硬质层以外,也可以在任意部位设置橡胶层。进一步,在实用性上于不妨碍氧气吸
10 收机能的范围内,也可以将氧气吸收层或硬质层自身改性,使其具有橡胶弹性(任一项都如后述)。

上述各种多层结构也可以是例如,内层一部分被外层所包围的形态。进一步,是在多层结构聚合物粒子中的任一层或其以上的层上,具有至少一个微小空隙(包括微孔、孔、穴)的形态,以及在这样的
15 形态,也包括该空隙是具有一个以上与粒子的外侧空间相连的通路的形态等。

本发明的多层结构聚合物粒子的最外层,如后述,希望是实质上不含二烯类聚合物(B1)的层。

另外,本说明书中所用的“粒子”,具有高分子化学中所用的聚
20 合物粒子通常具有的性质。这样的聚合物粒子的概述如在以下的文献中所记载:作为机能性材料的微粒子聚合物的新进展(东レリサーチセンター);超微粒子聚合物的最尖端技术(シ-エムシ-,1991);微粒子设计(工业调查会,1987)。

多层结构聚合物粒子的结构并非限于上面所述的,还可以进行种
25 种改变。

上述氧气吸收层所用的二烯类聚合物(B1)是将共轭二烯类单体作为聚合成分的聚合物。这样的聚合物是只将共轭二烯类单体作为聚合成分的聚合物、及将共轭二烯类单体与其它可以共聚的乙烯基类单体作为聚合成分的聚合物之中的至少一种。

30 这样化合物,由于分子内具有反应性的双键,故可以与氧反应,因此具有氧气吸收机能。

作为上述共轭二烯类单体,有丁二烯、异戊二烯等。作为只将这

样的单体作为聚合成分的聚合物，优选聚丁二烯、聚异戊二烯、丁二烯/异戊二烯共聚物等。

作为将共轭二烯类单体与其它可以共聚的乙烯基类单体作为聚合成分的聚合物中所含的乙烯基类单体，有(甲基)丙烯酸酯、芳香族
5 乙烯基化合物、丙烯腈等。其中，作为(甲基)丙烯酸酯，有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸(2-乙基己酯)、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙
10 烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸萘基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯等。作为芳香族乙烯基化合物，有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等。上述术语“(甲基)丙烯酸酯”意指“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”的总称。

作为将共轭二烯类单体与其它可以共聚的乙烯基类单体作为聚
15 合成成分的聚合物的具体例子，有苯乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/异戊二烯共聚物、丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/异戊二烯共聚物、丙烯酸酯/丁二烯共聚物、丙烯酸酯/异戊二烯共聚物等。它们被优选使用。

作为二烯类聚合物(B1)，通过采用将共轭二烯类单体与其它可以
20 共聚的乙烯基类单体作为聚合成分的聚合物，可以很容易控制热塑性树脂(A)与多层结构聚合物粒子(B)的折射率之差。进而，使调制粒子的聚合物层时的反应时间的控制变得容易了。例如，在作为热塑性树脂(A)使用聚乙烯醇类树脂(A1)的情况下，从控制与该树脂的折射率之差的观点考虑，优选含有以苯乙烯作为共聚成分的聚合物，从缩短
25 聚合反应时间的观点考虑，优选含有将丙烯酸酯作为共聚成分的聚合物。从控制折射率之差和缩短聚合反应时间的双重观点考虑，特别优选苯乙烯/丁二烯/丙烯酸酯共聚物及苯乙烯/异戊二烯/丙烯酸酯共聚物。

从得到充分的氧气吸收机能的观点考虑，上述二烯类聚合物(B1)
30 中作为聚合成分所含有的共轭二烯类单体，以氧气吸收层全部聚合物的重量为基准，可以按10wt%以上，优选20wt%以上，更优选30wt%以上的比例含有。作为聚合成分的共轭二烯类单体的含量上限没有特

殊限制，共轭二烯类单体的量也可以是100%。就是说，氧气吸收层也可以只由只以共轭二烯类单体作为聚合成分的聚合物构成。但是，如果考虑减小热塑性树脂(A)与多层结构聚合物粒子(B)的折射率之差，以及调制聚合物层之际的反应时间控制，该共轭二烯类单体，可以优选按90wt%以下，更优选80wt%以下的比例含有。因此，该聚合物中作为聚合成分所含有的共轭二烯类单体的含量，以氧气吸收层总量为基准，优选在10~90wt%。

作为构成上述多层结构聚合物粒子(B)中硬质层的聚合物，可以使用具有高于25℃的玻璃化温度(T_g)的聚合物，其种类没有特殊限制。硬质层优选作为最外层设置。通过使用将硬质层作为最外层的多层结构聚合物粒子(B)，至使该粒子的处理性以及和热塑性树脂(A)的熔融混炼时的分散性良好。为形成硬质层可以使用的聚合性单体通常使用的例如，有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸(2-乙基己酯)、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸萘基酯、甲基丙烯酸异冰片基酯等甲基丙烯酸酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物；丙烯腈等。它们中尤其优选单独使用甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯形成硬质层，或者以其一方为主要成分，通过组合2种以上的上述单体形成硬质层。

作为构成上述橡胶层的聚合物，可以列举乙烯/丙烯共聚物等烯烃类橡胶、聚丙烯酸酯等丙烯酸橡胶、有机聚硅氧烷、热塑性弹性体、乙烯类离子键聚合物等，其中，特别优选由聚丙烯酸酯构成的丙烯酸类橡胶。作为可以形成丙烯酸类橡胶的丙烯酸酯，可以列举的有，例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸(2-乙基己酯)、丙烯酸辛酯等丙烯酸烷基酯等。其中尤其优选丙烯酸丁酯、丙烯酸(2-乙基己酯)。这种橡胶层，可以设置在上述多层结构聚合物粒子(B)中的任意部位。

进一步，如上所述，在实用上于不妨碍氧吸收功能的范围内，也可以通过改性氧气吸收层自身，使其具有橡胶弹性。更详细地说，也优选氧气吸收层为表现出橡胶弹性而具有交联的分子结构，及/或在

氧气吸收层的分子链和与其相邻层中分子通过化学键接枝。为此，期望例如在使氧气吸收层形成的单体聚合中，将少量的多官能团性的聚合性单体作为交联剂或接枝剂并用。多官能团性聚合性单体是分子内具有2个以上碳-碳双键的自由基聚合性单体，可以包括例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸等不饱和羧酸、和烯丙醇、甲代烯丙醇等不
5 饱和醇或乙二醇、丁二醇等二元醇的酯；邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、马来酸等二元羧酸与前述不饱和醇的酯等。作为多官能团性聚合性单体，具体地可以列举丙烯酸烯丙酯、丙烯酸甲代烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸甲代烯丙酯、肉桂酸烯丙酯、肉桂酸甲基丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、二乙烯基苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯等。其中，前述的术语“二(甲基)丙烯酸酯”意指“二丙烯酸酯”和“二甲基丙烯酸酯”的总称。

15 多官能团性聚合性单体，既可以单独，也可以将多种组合使用。它们中尤其优选采用丁二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯等。但是，使用多官能团性聚合性单体的情况下，如果其量过多，使多层结构聚合物粒子中作为橡胶的性能降低。其结果，得到的热塑性树脂组合物的耐冲击性和氧吸收性下降。多官能团性聚合性单体的量，优选在形成氧气吸收层的聚合性单体总量的10wt%。另外，采用以共轭二烯类化合物为主要成分的聚合性单体的情况下，由于其自身起到作为交联点或接枝点的机能，所以未必并用多官能团性聚合性单体，也可以形成具有橡胶弹性的氧气吸收层。

25 氧气吸收层占多层结构聚合物粒子(B)总量的比例，未必受限定，但优选在20~95wt%的范围内，更优选在50~90wt%的范围内。如果形成氧气吸收层的聚合部分的量过少，有恐本发明的树脂组合物的氧气吸收能力不充分。

30 多层结构聚合物粒子(B)的最外层优选实质上不含该二烯类聚合物(B1)。这是由于多层结构聚合物粒子(B)的处理性及与热塑性树脂(A)熔融混炼时的粒子分散性优异的缘故。具体地，优选该二烯类聚合物(B1)在5mol%以下。最外层优选为硬质层。

在构成多层结构聚合物粒子(B)的全部树脂中，以该树脂全部的

重量为基准, 优选以 0.0001mol/g 以上的比例含有碳-碳双键。这种碳-碳双键可以来自于上述二烯类聚合物(B1)。碳-碳双键的含量不足 0.0001mol/g 时, 使氧气吸收速度不充分, 存在本发明的组合物氧气吸收效果不充分的情况。从得到充分的氧气吸收效果观点考虑, 碳-碳双键的含量尤其优选在 0.0005mol/g 以上, 更优选在 0.001mol/g 以上。

另外, 在此所谓的碳-碳双键是指脂肪族化合物及芳香环侧链的双键, 也包括共轭双键, 但不包括芳香环所含有的多重键。

多层结构聚合物粒子(B)根据情况可以含有抗氧化剂。作为抗氧化剂的例子, 可以列举 2,5-二叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、4,4'-硫代双(6-叔丁基苯酚)、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲苈基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、四(3-十二烷基硫代丙酸)季戊四醇酯等。

关于抗氧化剂的含量, 可以通过考虑热塑性树脂组合物中的成分的种类、含量比例、使用目的、保存条件等, 决定最佳量。通常抗氧化剂含量多时, 妨碍将要透过树脂组合物的氧气与多层结构聚合物粒子(B)中的双烯类聚合物(B1)的反应。因此, 存在不能充分发挥本发明组合物氧气吸收机能的情况。相反, 不含抗氧化剂或其含量过少的情况下, 热塑性树脂组合物的保存或熔融加工时与氧反应, 也存在在实际使用时氧气吸收机能降低的情况。

在不活性气氛下保存多层结构聚合物粒子(B)的情况下, 和在比较低的温度或在氮气密封状态下熔融混合制造树脂组合物的情况等, 抗氧化剂的量也可以少。

本发明的树脂组合物在含有由如后述的过渡金属盐(C)组成的氧化催化剂的情况下, 即使多层结构聚合物粒子(B)含有某种程度量的抗氧化剂, 也可以得到具有良好氧气吸收能力的树脂组合物。这时抗氧化剂的含量优选 0.01~1wt%, 更优选 0.05~0.5wt%。这种抗氧化剂也可以如上述在多层结构聚合物粒子(B)调制时添加, 或者在混合树脂组合物各成分时加入。

多层结构聚合物粒子(B)的制造方法没有特殊限制。例如, 采用

通常的乳液聚合法，很容易得到球状的多层结构聚合物粒子(B)。例如，在制备具有芯层为氧气吸收层、最外层为硬质层的2层结构的粒子时，首先，采用可以形成氧气吸收层的单体进行乳液聚合，然后将可以形成硬质层的单体投入反应体系，进行乳液聚合，由此可以得到目的物2层结构的粒子。关于乳液聚合方法，根据需要可以按照公知的手段采用正辛硫醇、十二烷基硫醇等链转移剂。另外，乳液聚合后，从聚合物乳液中分离取得多层结构聚合物粒子(B)，可以按照公知的方法，例如，通过凝固干燥进行。

关于多层结构聚合物粒子(B)的平均粒子直径没有特殊的限制，但是优选在 $0.02\sim 2\mu\text{m}$ 范围内，更优选在 $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ 的范围内。如果平均粒子直径过小，多层结构聚合物粒子(B)的制造成本增大。相反，如果过大，有恐失去本发明树脂组合物的透明性。

关于所制造的多层结构聚合物粒子(B)的形态，没有特殊的限制。例如，可以是相互以最外层熔融粘着的切片状态，也可以为粉末状或粒状，任一种情况，都可用于本发明树脂组合物的制造。

上述多层结构聚合物粒子(B)的折射率，与热塑性树脂(A)的折射率之差，从树脂组合物的透明性观点考虑，特别优选在0.01以下。如果热塑性树脂(A)与多层结构聚合物粒子(B)的折射率之差超过0.01的情况下，有恐本发明树脂组合物的透明性差。为得到良好的透明性，优选热塑性树脂(A)与多层结构聚合物粒子(B)的折射率之差在0.007以下，更优选在0.005以下。在此，所谓多层结构聚合物粒子(B)的折射率，是指将多层结构聚合物粒子(B)在金属模具温度 210°C 下压延成型，测定所得厚度 $20\mu\text{m}$ 未拉伸薄膜折射率的值。

优选这种多层结构聚合物粒子(B)自身也透明性优异。将这种多层结构聚合物粒子(B)在金属模具温度 210°C 下压延成型，所得厚度 $20\mu\text{m}$ 的未拉伸薄膜内部雾度值优选在10%以下。

本发明的树脂组合物中的热塑性树脂(A)及多层结构聚合物粒子(B)的含有比例没有特殊的限制，通常以热塑性树脂(A)为 $10\sim 99.9\text{wt}\%$ ，多层结构聚合物粒子(B)为 $0.1\sim 90\text{wt}\%$ 的比例含有。优选热塑性树脂(A)为 $70\sim 99\text{wt}\%$ ，多层结构聚合物粒子(B)为 $1\sim 30\text{wt}\%$ 的比例，更优选热塑性树脂(A)为 $80\sim 98\text{wt}\%$ ，多层结构聚合物粒子(B)为 $2\sim 20\text{wt}\%$ 的比例含有。多层结构聚合物粒子(B)的含有比例不

到 0.1wt%的情况下,有时不能充分发挥氧气吸收机能。以气体屏蔽性为目的,作为热塑性树脂(A)采用 EVOH 等气体屏蔽性树脂的情况下,如果该气体屏蔽性树脂的量少,树脂组合物整体的气体屏蔽性差。

本发明的树脂组合物中,优选含有过渡金属盐(C)。含有过渡金属盐(C)的情况下,其含量换算成金属元素为 1~5000ppm,优选 5~1000ppm,更优选 10~500ppm。

由此,可以促进多层结构聚合物粒子(B)中的二烯类聚合物(B1)的氧气氧化反应。例如,在由本发明的树脂组合物所得的包装材料内部存在的氧气及要透过包装材料中的氧气与二烯类聚合物(B1)高效反应。其结果,本发明树脂组合物的氧气吸收作用提高。但是,如果在过渡金属盐(C)的含量用金属元素换算超过 5000ppm 的范围使用时,本发明的树脂组合物的热稳定性降低,导致分解气体产生和凝胶·颗粒物产生显著。从这种观点考虑,过渡金属盐(C)的含量优选上述范围。

这种过渡金属盐(C)所用的金属优选从元素周期表第 1、第 2 或第 3 过渡系列中选择。适宜的金属包括锰、铁、钴、镍、铜、铈、钛、铬、钒、及钨,但并不限于这些。这些金属中优选铁、镍、铜、锰、钴,尤其优选锰、钴,更优选钴。

作为过渡金属盐(C)所用的金属平衡离子,可以列举来自有机酸或氯化物的阴离子。作为有机酸,包括乙酸、硬脂酸、乙酰丙酮、二甲基氨基羧酸、棕榈酸、2-乙基己酸、新癸酸、亚油酸、松浆(油)酸、油酸、树脂酸、正癸酸及萘烷酸,但并非限于这些。作为特别优选的盐,可以列举 2-乙基己酸钴、新癸酸钴及硬脂酸钴。金属盐也可以是具有聚合物性质的平衡离子的所谓离子键聚合物。

本发明的第 1 种热塑性树脂组合物含有热塑性树脂(A)、多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C)。

本发明的第 2 种热塑性树脂组合物含有热塑性树脂(A)及多层结构聚合物粒子(B),其特征在于,具有氧气吸收速度在 $0.01\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以上。

本发明的第 3 种热塑性树脂组合物含有多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C),该多层结构聚合物粒子(B)具有后述特定的结构。

另外,在上述任一种树脂组合物中,也可以根据需要,混合各种

添加剂。作为这样的添加剂的例子，可以列举抗氧化剂、增塑剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、润滑剂、着色剂、填料、干燥剂或其它高分子化合物，可以在本发明的作用效果不受妨碍的范围内混合它们。

5 进一步，也可以在本发明的作用效果不受妨碍的程度混合1种以上其它高分子化合物。

为改善熔融稳定性，可以在本发明的作用效果不受妨碍的程度，在本发明的树脂组合物中添加水滑石化合物、高级脂肪族羧酸的金属盐(例如，硬质酸钙、硬质酸镁等)中的一种或两种以上。使用它们时，
10 相对于树脂组合物优选添加0.01~1wt%。

本发明的树脂组合物中混合水滑石化合物时，可以防止树脂组合物组成的层中产生凝胶及鱼眼，可以进一步改善长时间运转的稳定性。

而在树脂组合物中，混合高级脂肪族羧酸的金属盐时，可以防止
15 凝胶及鱼眼的产生，可以进一步改善长时间运转的稳定性。

在此，作为高级脂肪族羧酸的金属盐，优选使用碳原子数8~22的高级脂肪酸金属盐。作为碳原子数8~22的高级脂肪酸，可以列举月桂酸、硬质酸、肉豆蔻酸等，作为构成金属盐的金属，可以列举钠、钾、镁、钙、锌、钡、铝等。其中优选镁、钙、钡等碱土类金属。

20 对于本发明的树脂组合物例如，上述第1及第2组合物，多层结构聚合物粒子(B)及根据需要过渡金属盐(C)的粒子，优选分散在热塑性树脂(A)，特别是具有气体屏蔽性的热塑性树脂的基体中。这样的树脂组合物及使用该树脂组合物的多层容器等成型品，氧气吸收性及透明性良好。采用具有气体屏蔽性的热塑性树脂的情况下，致使成型
25 品的气体屏蔽性及氧气吸收性极良好。本发明的树脂组合物中多层结构聚合物粒子(B)的分散状态未必进行限定，以每个粒子完全独立形态均匀分散的状态，以数个粒子以相互凝集组成的凝集粒子形态均匀分散的状态，这些状态共存的状态等任一种状态都可以。但是，多层结构聚合物粒子(B)的分散粒径(单一粒子或数个粒子组成的集合体的粒径)
30 优选在10 μm 以下。分散粒径超过10 μm 时，热塑性树脂(A)和多层结构聚合物粒子(B)的界面面积变小，氧气吸收性能降低。分散在热塑性树脂(A)的基体中的多层结构聚合物粒子(B)的平均粒径

尤其优选在 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选在 $2\mu\text{m}$ 以下.特别优选以具有 $0.03\sim 1\mu$ 范围内的粒子直径的粒子状态均匀分散在热塑性树脂组合物中。

如上所述,本发明的第3种热塑性树脂组合物,含有多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C),该多层结构聚合物粒子(B)具有特定的结构。在此多层结构聚合物粒子(B)中所含有的至少2层热塑性树脂层中的1层是氧气吸收层(由含有以共轭二烯类单体作为聚合成分的二烯类聚合物(B1)的层)。在此氧气吸收层中,以该共轭二烯类单体组成的共聚成分,按 $10\text{mol}\%$ 以上的比例含有。另外一层是形成最外层的层,这层实质上不含该二烯类聚合物(B1)。在此,所谓“实质上不含二烯类聚合物(B1)”是指二烯类聚合物(B1)的含量在 $5\text{mol}\%$ 以下。

这样,由于最外层是实质上不含该二烯类聚合物(B1)的层,通常是硬质层,所以,该粒子的处理性良好。这样的组合物可以例如,只混合多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C)熔融成型,以多层结构聚合物粒子(B)的最外层之间连结状态成为各种成型品。这样的成型品优选用于例如,薄膜用途等。这种组合物也可以进一步含有热塑性树脂(A)。

上述本发明的第2种组合物的氧气吸收速度在 $0.01\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上,在其它组合物中,也优选氧气吸收速度在 $0.01\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上。尤其优选树脂组合物的氧气吸收速度在 $0.05\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上,更优选在 $0.1\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以上。如果氧气吸收速度不到 $0.01\text{ml}/\text{m}^2\cdot\text{day}$,有恐导致采用本发明的树脂组合物所成型的多层容器等成型品的氧气吸收效果不充分。

上述氧气吸收速度是在将树脂组合物的薄膜放置在一定量的空气中的情况下,每单位表面上,单位时间内该薄膜吸收的氧气的体积。具体的测定方法,如后述实施例所示。

本发明树脂组合物适宜的熔融流动速率(MFR)(210°C 、 2160g 负荷下,根据 JIS K7210)在 $0.1\sim 100\text{g}/10\text{min}$,尤其优选 $0.5\sim 50\text{g}/10\text{min}$,更优选 $1\sim 30\text{g}/10\text{min}$ 。本发明树脂组合物适宜的熔融流动速率脱离 $0.1\sim 100\text{g}/10\text{min}$ 范围时,有恐导致熔融成型时的加工性变差。

本发明的热塑性树脂组合物根据目的可以成型为各种成型品。

例如后述，可以制造含有由这种热塑性树脂组合物组成的层的多层结构体，例如，多层薄膜、多层容器。多层容器优选通过将该多层薄膜成型而制造。

5 将本发明的热塑性树脂组合物的各成分混合成型的方法并没有特殊限制。混合各成分之际的顺序也并没有特殊限制。

例如，在将热塑性树脂(A)、多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C)3成分混合制造成型品时，其混合顺序并没有特殊限制。既可以同时混合热塑性树脂(A)、多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C)，也可以在混合多层结构聚合物粒子(B)及过渡金属盐(C)之后再与热塑性树脂(A)混合。而且，既可以在混合热塑性树脂(A)及过渡金属盐(C)之后再与多层结构聚合物粒子(B)混合，也可以在热塑性树脂(A)及多层结构聚合物粒子(B)混合之后再与过渡金属盐(C)混合。进一步，也可以将热塑性树脂(A)及多层结构聚合物粒子(B)混合所得的混合物，与热塑性树脂(A)及过渡金属盐(C)混合的混合物再混合。

15 作为混合本发明的树脂组合物各成分的手段，可以列举螺带式掺混机、高速混合器、捏合挤压机、混合压辊、挤出机、高功率炼胶机等。

20 本发明的树脂组合物各成分也可以干混合后原封不动地供给熔融成型。更优选例如，用班伯里混合机、单螺杆或双螺杆挤出机等混炼，切片化后供给熔融成型。从防止混合操作时多层结构聚合物粒子(B)被氧化的观点，优选将料斗用氮气密封，在低温下挤出。使用混炼机能高的挤出机，使分散状态细且均匀，以至使氧气吸收机能、透明性良好，同时可以防止凝胶物、颗粒的产生和混入，因此是优选的。

25 为使树脂组合物中的各成分良好地分散，混炼操作很重要。为了得到具有高度分散的组合物，作为混炼机，连续式高功率炼胶机、捏合式双螺杆挤出机(同向或异向)等连续型混炼机最适合，但也可以采用班伯里混合机、高功率炼胶机、加压捏合机等间歇型混炼机。另外，作为其它的连续混炼装置，也可以采用具有如石磨那样磨碎机构回转圆板的装置，例如(株)KCK制的KCK混炼挤出机。作为混炼机，在通常所使用的机器之中，也可以列举在单螺杆挤出机上设置混炼部位(ダルメージ、CTM等)的机器、或者布拉本德混炼机等简易型混炼机。

其中，作为本发明目的中最优选的，可以列举连续式高功率炼胶机。作为市售的机种有Farrel社制FCM、(株)日本制钢所制CIM或(株)神户制钢所制KCM、LCM或ACM等。实际上，优选采用在这些混炼机下具有单螺杆挤出机，将混炼和挤出切片化同时进行的装置。而具有捏合盘或混炼用转动部件的双螺杆挤出机，例如，(株)日本制钢所制的TEX、Werner&Pfleiderer社的ZSK、东芝机械(株)制TEM、池贝铁工(株)制的PCM等也可以用于本发明的混炼目的。

使用这些连续型混炼机时，混炼用转动部件、捏合盘的形状起到重要的作用。特别是混合室和转动部件尖端部分或捏合盘的尖端部分的间隙(径向尖端间隙)很重要，过窄过宽都不能得到具有良好分散性的组合物。作为径向尖端间隙最宜在1~5mm。

混炼机转动部件的转数可以采取100~1200rpm，希望150~1000rpm，更希望200~800rpm的范围。混炼机腔体内径(D)可以列举30mm以上，希望在50~400mm的范围。与混炼机腔体长度(L)的比L/D优选4~30。而混炼机既可以单独，还可以将2个以上连接起来使用。

混炼时间长，可以得到好的结果，但从防止热塑性树脂(A)氧化及经济性的观点考虑在10~600秒，优选在15~200秒，最优选在15~150秒。

本发明的树脂组合物可以用各种成型方法，成型为薄膜、片材、容器及其它包装材料等。

例如，通过熔融挤出成型可以成型为薄膜、片材、管子等；通过注射成型可以成型为容器形状；而通过中空成型可以成型为瓶子形状等中空容器。中空成型分为通过挤出成型形成型坯，再将其进行吹塑成型的挤出中空成型；通过注射成型成型为预塑型坯，再将其进行吹塑成型的注射中空成型。

本发明中，通过上述成型所得的成型品也可以是单层，但从可以赋予多机能的观点考虑，更优选作为由其它各种树脂构成层的叠层体(多层结构体)使用。以单层使用本发明的树脂组合物时，有时由于内容物品或外部大气中的水分作用使氧气吸收性降低，而且有时使机械强度不充分。从弥补此问题的观点，优选在水分多的一侧叠层有水蒸汽屏蔽性的层，或叠层机械强度高的层。

而在本发明中，通过将树脂组合物层外侧用其它树脂层覆盖，可

以抑制外部氧气的浸入速度，可以长时间维持树脂组合物的氧气吸收机能，由此考虑，优选多层结构。

另外，容器的最内层是树脂组合物的场合，可以快速发挥容器内的氧气吸收机能，有时是有效的。

5 作为多层结构体的具体层结构，如果将由其它树脂组成的层作为X层，将树脂组合物层作为Y层，将粘接性树脂层作为Z层，则可以列举X/Y、X/Y/X、X/Z/Y、X/Z/Y/Z/X、X/Y/X/Y/X、X/Z/Y/Z/X/Z/Y/Z/X等层结构，但在它们之上适当附加其它层也无任何妨碍，并不限于上述例子。设置由多数其它树脂组成的层的情况下，既可以不同种类，
10 也可以是相同种类。进一步，可以将由成型时修整等产生的废料组成的回收树脂层设置为其它用途，也可以将回收树脂混合在由其它树脂组成的层中。关于多层结构体的厚度构成也没有特殊限制，但考虑成型性及成本等时，树脂组合物层相对于整个层厚的厚度比优选在2~20%。

15 作为与本发明的树脂组合物层的其它树脂层的材料，从加工性等观点考虑，优选热塑性树脂。作为这种热塑性树脂，并没有特殊限制，可以列举乙烯均聚物及乙烯共聚物、丙烯均聚物及丙烯共聚物、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(1-丁烯)等聚烯烃；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯；聚ε-己内酰胺、聚己二酰己二胺、聚己二酰间苯二甲胺等聚酰胺；聚偏氯乙烯、
20 聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等。这种热塑性树脂层既可以是未拉伸物，也可以是单轴或两轴拉伸或压延物。

在这些热塑性树脂中，聚烯烃耐湿性、力学特性、经济性、热封性等优异，因此是优选的。而聚酯透明性良好，力学特性也优异，因此与透明性良好的本发明树脂组合物叠层时的实用性大。
25

在本发明中，为使本发明的树脂组合物层与其它的树脂层粘接，可以使用粘接性树脂。粘接性树脂只要是可以将各层间粘接的树脂即可，并没有特殊限制，但优选采用聚氨酯类、聚酯类单液型或双液型硬化性粘接剂、羧酸改性聚烯烃树脂等。羧酸改性聚烯烃树脂是含有
30 将不饱和羧酸或其酐(马来酸酐等)作为共聚成分的烯烃类聚合物或共聚物；或使不饱和羧酸或其酐在烯烃类聚合物或共聚物上接枝所得的接枝共聚物。

它们中尤其是从聚烯烃等的表面层与树脂组合物层的粘接性观点考虑,更优选粘接性树脂是羧酸改性聚烯烃树脂。作为这种羧酸改性聚烯烃树脂的例子,可以列举的有,将聚乙烯{低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、超低密度聚乙烯(VLDPE)}、聚丙烯、共聚聚丙烯、乙烯/乙酸乙烯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸酯(甲酯或乙酯)共聚物等羧酸改性的聚烯烃树脂。

作为得到多层结构体的方法,可以列举挤出叠层法、干叠层法、共注射成型法、共挤出成型法等,并没有特殊的限制。作为共挤出成型法,可以列举共挤出叠层法、共挤出薄片成型法、共挤出气胀成型法、共挤出吹塑成型法等。

将这样操作所得的多层结构体片材、薄膜、型坯等,在所含树脂的熔点以下范围再加热,通过用拉深成型等热成型法、辊拉伸法、缩放仪式拉伸法、或气胀拉伸法、吹塑成型法等单轴或双轴拉伸,也可以得到被拉伸的成型品。

本发明的树脂组合物,通过考虑折射率,适宜选择构成所含的热塑性树脂(A)及多层结构聚合物粒子(B)的树脂种类,可以使透明性良好。因此,通过选择透明性优异的树脂作为叠层的其它树脂,可以得到容易目视内容物品的包装容器。想得到透明性优异的多层结构体时,选定内部雾度值为10%以下,尤其优选5%以下,更优选3%以下。

采用本发明树脂组合物的容器等成型品,特别是多层结构体,可以用于各种用途。其中,尤其采用氧气吸收性优异,且通过适当选择热塑性树脂(A),气体屏蔽性也优异的本发明树脂组合物,在用于各种容器时,可以较大地发挥其优越性,特别适宜作为食品、医药用品、农药等由于氧气的存在品质容易恶化物品的包装容器。

进一步,本发明的树脂组合物,通过适宜选择树脂,可以具有良好透明性,因此,也适宜作为容易目视内容物品的包装容器。即使在这种包装容器内,也对透明性的性能要求严格,使用本发明的树脂组合物,作为实用性大的状态,可以列举例如以下2种实施方案。

即,1种是含有由本发明的树脂组合物构成的层,由全层厚度在300 μm 以下的多层薄膜构成的容器,另一种是由本发明的树脂组合物构成的层及热塑性聚酯层构成的多层容器。下面,依次对这些实施方案加以说明。

含有由本发明的树脂组合物构成的层，并由全层厚度在 $300\ \mu\text{m}$ 以下的多层薄膜构成的容器，是由全层厚度比较薄的多层结构体构成的柔性容器，通常加工成小口袋等形状。

5 一般作为要求良好透明性的容器，构成多层结构体的各树脂层厚度薄，可制造成整体的厚度薄的容器。例如，采用聚烯烃类结晶性的树脂的情况下，厚度大时，由于结晶散射，很多情况透明性恶化，相反，如果是厚度薄的容器，可以得到良好的透明性。而一般情况下，未拉伸结晶化的树脂即使透明性不好，但拉伸取向结晶化的树脂透明性转好。这种被单轴或双轴拉伸的薄膜通常厚度薄，由此也看出，很多情况下厚度薄的多层结构体可以赋予良好的透明性。

10 本发明的树脂组合物通过选择适宜的树脂透明性会非常好。因此，适用于透明性被要求得多，由厚度薄的多层薄膜组成的容器。这样薄的薄膜，即使经历时间透明性恶化，其程度也小。

这种多层薄膜的厚度没有特殊的限制，优选 $300\ \mu\text{m}$ 以下，很容易维持良好的透明性。尤其优选 $250\ \mu\text{m}$ 以下，更优选 $200\ \mu\text{m}$ 以下。另一方面，厚度下限值也没有特殊的限制，如果考虑容器的力学强度，优选 $10\ \mu\text{m}$ 以上，尤其优选 $20\ \mu\text{m}$ 以上，更优选 $30\ \mu\text{m}$ 以上。

层构成没有特殊的限制，通过将本发明的树脂组合物层与其它热塑性树脂层干叠层、共挤出叠层等方法多层化，可以得到多层薄膜。

20 进行干叠层时，可以使用未拉伸薄膜、单轴拉伸薄膜、双轴拉伸薄膜、压延薄膜。在它们中，从强度、透明性等方面考虑，作为优选的薄膜，可以列举双轴拉伸聚丙烯薄膜、双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、双轴拉伸聚 ϵ -己内酰胺薄膜。双轴拉伸聚丙烯薄膜防湿性良好，特别优选。

25 为密封包装容器，也优选在构成此包装容器的多层薄膜的至少一个面的最表面上，设置由可以热封的树脂构成的层。作为这种树脂，可以列举聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃。

30 而叠层后再加热，通过用拉深成型等热成型法、辊拉伸法、缩放仪式拉伸法、或气胀薄膜拉伸法等单轴或双轴拉伸，也可以得到被拉伸的多层薄膜。

这样操作所得的多层薄膜，可以加工成袋状，作成填充内容物品的包装容器。由于柔软简便，且透明性及氧气吸收性优异，极适用于

由于氧气存在容易变质的内容物品、特别是食品等的包装。

由本发明的树脂组合物构成的层及热塑性聚酯层构成的多层容器，通过适宜选择树脂，可以得到良好的透明性，且气体屏蔽性、氧气吸收性优异。

- 5 通常聚酯树脂透明性良好，通过与本发明的树脂组合物叠层，可以得到透明性良好的多层结构体。

由本发明的树脂组合物构成的层及热塑性聚酯层构成的多层容器的形状并没有特殊的限制，可以列举袋状容器、杯状容器、中空成型容器等，尤其重要的是中空成型容器。中空成型容器的制法没有特殊的限制，可以列举吹塑成型、注射成型等，实用上吹塑成型重要，尤其瓶子形状重要。

由热塑性聚酯树脂构成的吹塑成型瓶子，现在广泛用于作为饮料容器。对于这样的用途，要求必需防止内容物品的变质，同时消费者还要求可以充分目视作内容物的饮料。而且，对于包装啤酒之类由于氧气作用口味极易变差的内容物品的情况下，希望具有极其高度的气体屏蔽性和氧气吸收性能，而满足这样要求是不容易的。

由本发明的树脂组合物构成的层及热塑性聚酯层构成的多层吹塑成型瓶子，既维持透明性，又保持内容物品品质的性能极优异，所以，最适宜这种用途。

20 作为用于由上述热塑性树脂组合物构成的层及热塑性聚酯层构成的本发明的多层容器中的聚酯树脂，可以使用由芳香族二元羧酸或它们的烷基酯和二元醇所形成的缩聚物。特别是为了达到本发明的目的，优选对苯二甲酸乙二醇酯为主要成分的聚酯。对于本发明所使用的聚酯，通常对苯二甲酸单元和乙二醇单元的合计比例(mol%)，相对于构成聚酯总结构单元的合计摩尔数，优选在70mol%以上，尤其优选在90mol%以上。如果聚酯中对苯二甲酸单元和乙二醇单元的合计比例不到70mol%，导致所得的聚酯是非结晶性，拉伸容器被加热填充(热装)时收缩大，耐热性差，而且强度也低。进一步，在为减少树脂内所含的低聚物而进行的固相聚合同时，由于树脂软化，容易产生胶粘现象，生产也困难。

上述聚酯树脂，根据需要，在不大幅度损害加工性、强度、耐热性的范围内，可以含有对苯二甲酸单元和乙二醇单元以外的双官能团

化合物单元。作为其比例(mol%)，相对于构成聚酯全部结构单元的合计摩尔数，优选在30mol%以下，尤其优选在20mol%以下，更优选在10mol%以下。

5 作为优选的使其含有的双官能团化合物单元，可以列举从二元羧酸单元、二元醇单元及羟基羧酸单元所选择的至少1种双官能团化合物。它们可以是脂肪族双官能团化合物单元、脂环式双官能团化合物单元、芳香族双官能团化合物单元中的任一种。

而从成型性及透明性的观点考虑，有时也优选热塑性聚酯以对苯二甲酸乙二醇酯为主要成分，且其熔点在240~250℃。

10 在熔点超过250℃的情况下，聚酯结晶化速度快，在注射成型时或吹塑成型时，由于加热，容易结晶化，其结果以致所得的瓶子上容易产生白化，存在透明性受损的情况。还存在拉伸取向性降低赋形性也恶化的情况。因此，可以得到良好的制品的制造条件范围狭窄，容易导致劣质品率高。熔点更优选248℃以下。

15 另一方面，熔点不到240℃的情况下，多层容器的耐热性降低。而聚酯树脂的结晶性也低至必要以上，因此拉伸取向性降低，强度也降低。进一步，由于熔点低，固相聚合温度也不得不降低，也产生由于反应速度降低带来的生产率降低的问题。熔点尤其优选242℃以上，最优选244℃以上。

20 为得到具有这样熔点的聚酯，可以使对苯二甲酸乙二醇酯为主要成分的聚酯树脂中含有适当量的共聚成分。具体地，相对于构成聚酯全部结构单元的合计摩尔数，优选含有1~6mol%共聚成分。尤其优选在1.5~5mol%，最优选2~4mol%。

25 在考虑制造时副产品二甘醇共聚量的基础上，将共聚单体加入至聚对苯二甲酸乙二醇酯制造的体系中，由此可以得到上述范围的共聚量的树脂。作为共聚单体，没有特殊的限制，可以采用前述作为双官能团化合物单元所举出的各种单体，作为优选的单体，尤其可以列举新戊二醇、环己烷二甲醇、环己烷二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸。

30 特别是间苯二甲酸，在采用所得的共聚聚酯的情况下，可以制造良好制品的制造条件宽，其结果，具有劣质品率低的优点。进一步，从抑制结晶速度，可以防止成型品的白化方面考虑，也是优选的。

1,4-环己烷二甲醇单元、或1,4-环己烷二羧酸单元，从由其

所得成型品的落下强度优异方面考虑,也是优选的。

而萘二羧酸,从所得聚酯的玻璃化温度高上看,其结果,最终所得容器的耐热性提高方面考虑,是优选的。进一步,将萘二羧酸作为共聚成分的聚酯,可以吸收紫外线,所以,特别适用于内容物品由于紫外线作用而容易变质的情况。例如,适用于啤酒之类内容物品由于氧化、紫外线作用容易变质的情况。

在共注射拉伸吹塑成型容器中,用以防紫外线保护内容物品为目的时,优选热塑性聚酯相对全部羧酸成分,在0.5~15mol%的范围内含有2,6-萘二甲酸成分,更优选在1.0~10mol%的范围内含有。

在聚酯树脂制造之际使用聚合催化剂的情况下,可以使用聚酯制造通常所用的催化剂,可以列举的有,例如,三氧化铋等铋化合物;二氧化锆、四乙氧基锆、四正丁氧基锆等锆化合物;四甲氧基钛、四乙氧基钛、四正丙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛等钛化合物;二月桂酸二正丁基锡、二正丁基锡氧化物、二乙酸二正丁基锡等锡化合物等,这些催化化合物既可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。这些聚合催化剂中,从可以使所得的聚酯色调良好方面考虑,优选锆化合物,从催化剂成本方面考虑,优选铋化合物。作为锆化合物,特别优选二氧化锆,作为铋化合物,特别优选三氧化铋。缩聚催化剂,相对二元羧酸100重量份,优选添加0.002~0.8重量份。

从成型性的观点考虑,与铋化合物相比,优选采用锆化合物。即,通常采用铋化合物聚合的聚酯结晶速度比采用锆化合物聚合的聚酯快,在注射成型时或吹塑成型时由于加热带来的结晶化容易进行,其结果,导致所得的瓶子上容易产生白化,透明性受损。而且,存在拉伸取向性降低,赋形性也恶化的情况。因此,得到良好制品的制造条件范围变狭窄,劣质品率容易上升。

因而,由于在使用不含有副产品的二甘醇以外的共聚成分的聚对苯二甲酸乙二醇酯的情况下,与采用以其它共聚成分少量改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯时相比,结晶速度快,所以,催化剂的选择特别重要,优选采用锆化合物。

本发明的多层吹塑瓶子的热塑性聚酯层所使用的聚酯树脂的制造方法,没有特殊的限制,可以采用上述二元醇、二元羧酸、聚合催化剂等,用通常的方法调制。

下面,对上述具有热塑性聚酯层的多层容器中瓶子形状容器的制造加以说明。

这样的容器的制造方法没有特殊限制,从生产性等方面考虑,优选采用共注射吹塑成型法。就共注射吹塑成型法而言,具有多层结构的容器前身(型坯),通常可以通过用具有2台注射筒体的成型机在单一金属模具上进行一次合模操作,将熔融的聚酯树脂(PES)及本发明的氧气吸收性树脂组合物,或通过各自的注射筒体错开同步交替注射,或从同心圆状的喷嘴同时注射,或将两者并用得到。可以用例如, (1)首先注射内外层用的PES,然后,将为中间层的树脂组合物与内外层同时注射,制作PES/树脂组合物/PES的3层结构的容器的方法; 或者(2)首先注射内外层用的PES,然后,将树脂组合物与内外层同时注射,进一步,与其同时或者之后,将作为中心层的PES与前述各层同时注射,制作PES/树脂组合物/PES/树脂组合物/PES的5层结构的容器的方法;通过上述的方法等,可以得到内层被PES层完全封住的有底型坯。这些方法是一般的有底型坯的制造方法,特别是设备上不受任何特殊限制。而上述层结构中,在PES层与树脂组合物层之间,根据需要也可以配置粘接性树脂层。

作为有底型坯的注射成型条件,PES优选在250~330℃的温度范围内注射,尤其优选在270~320℃的温度范围内注射,更优选在280~310℃的温度范围内注射。PES的注射温度不到250℃的情况下,PES切片不能充分熔融,故成型品上混入未熔融物(鱼眼),产生外观不良。而且因此成型品的强度降低。进一步,极端的情况下,螺杆转矩上升,引起成型机故障。相反,PES的注射温度超过330℃的情况下,导致PES的分解显著,由于分子量降低,引起成型品的强度降低。还有不仅由于分解时产生的乙醛等气体使填充到成型品中的物质的性质受到损害,而且由于分解时产生的低聚物的作用,导致金属模具的污染严重,使成型品的外观受损。

上述成型中,本发明的热塑性树脂组合物,优选在170~250℃的温度范围内注射,尤其优选在180~240℃的温度范围内注射,更优选在190~230℃的温度范围内注射。

树脂组合物的注射温度不到170℃的情况下,树脂组合物切片不能充分熔融,成型品上混入未熔融物(鱼眼),导致外观不良。进一步,

5 极端的情况下，螺杆转矩上升，引起成型机故障。相反，树脂组合物的注射温度超过 250℃的情况下，多层结构聚合物粒子(B)中的二烯类聚合物(B1)被氧化。其结果，树脂组成物的氧气吸收能力降低，容易引起氧气吸收性降低。同时，由于着色和凝胶物导致成型品的外观不良，或者由于分解气体和凝胶物导致流动性不均匀或受到阻碍，有时出现树脂组合物层缺陷部分。而极端的情况下，由于凝胶物的产生，导致不能注射成型。为了抑制熔融时氧化的进行，也优选将原料的供给料斗用氮气密封。

10 另外，对于树脂组合物，既可以以预先将热塑性树脂(A)、多层结构聚合物粒子(B)及根据需要的过渡金属盐(C)熔融混合过的切片形式供给成型机，也可以将干混合的材料供给成型机。

关于 PES 及树脂组合物流入的热流道部分的温度，优选在 220~300℃的范围内注射，尤其优选在 240~280℃的范围内注射，更优选在 250~270℃的范围内注射。

15 热流道部分的温度不到 220℃的情况下，PES 结晶化，在热流道部分固化，导致成型困难。相反，热流道部分的温度超过 300℃的情况下，多层结构聚合物粒子(B)氧化，树脂组合物的氧气吸收能力降低，容易引起氧气吸收性的降低。同时，由于着色和凝胶物，导致成型品的外观不良，或者由于分解气体和凝胶物，导致流动性不均匀或流动性受到阻碍，有时也出现树脂组合物层部分脱落。在极端的情况下，由于凝胶物的产生，导致不能注射成型。

20 对于将上述有底型坯拉伸吹塑成型所得的多层容器，为了得到良好的耐脱层(耐层间剥离)性、透明性，在上述注射成型时，尽可能地抑制型坯 PES 及热塑性树脂(A)的结晶是重要的。由此，可以得到均匀的拉伸性，可以得到耐脱层性、透明性及形状优异的成型品。为了抑制型坯 PES 及热塑性树脂(A)的结晶化，优选将金属模具的温度设定在 0~70℃的范围，尤其优选设定在 5~50℃的范围，更优选设定在 10~30℃的范围。如果金属模具的温度不到 0℃，由于金属模具结露，型坯的外观受损，不能得到良好成型品。而金属模具温度超过 70

25 30 ℃的情况下，型坯 PES 及热塑性树脂(A)的结晶，不能得到均匀的拉伸性，拉伸吹塑成型所得的成型品的耐脱层性降低，难以得到所赋意图形状的成型品。进一步，由于 PES 结晶化，透明性受损。

关于型坯的厚度，优选总厚度为 2~5mm，热塑性树脂组合物层合

计为 10 ~ 500 μm 。

这样得到的多层型坯在高温状态直接、或者用程序段加热器、红外线加热器等发热体再加热至 75 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ ，然后送至拉伸吹塑工序。在拉伸吹塑工序中，多层型坯在纵向拉伸 1 ~ 5 倍后，用压缩空气等吹塑成型至 1 ~ 4 倍，可以得到 PES 树脂层及氧气吸收性树脂组合物层被单轴或双轴拉伸的多层聚酯拉伸吹塑容器。

这种情况下，如果多层型坯加热时的温度过高，以至聚酯容易结晶，拉伸吹塑容器白化，外观受损，而且拉伸吹塑容器的脱层增加，不优选。相反，如果多层型坯加热时的温度过低，聚酯上产生皱纹，呈灰白风格，有损透明性。因此，加热时多层型坯的温度优选 85 ~ 140 $^{\circ}\text{C}$ ，尤其优选 90 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选 95 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 。

本发明的吹塑容器的容器筒体部分总厚度一般为 100 ~ 2000 μm ，优选 150 ~ 1000 μm ，可以根据用途灵活掌握。这时氧气吸收性树脂组合物层的合计厚度优选在 2 ~ 200 μm 范围内，尤其优选 5 ~ 100 μm 。

这样操作，可以得到由本发明的热塑性树脂组合物构成的层及热塑性聚酯层构成的多层容器。这种容器可以制造成具有良好的透明性及气体屏蔽性的容器，而且氧气吸收性极其优异。因此，适用于由于氧气存在而容易变质的内容物品，例如，食品、医药品等的包装。特别是极适用于作为啤酒等饮料的容器。进一步，可以将由全层厚度在 300 μm 以下的多层薄膜构成的容器或与热塑性聚酯层叠层构成的多层容器调制成具有气体屏蔽性及氧气吸收性，而且透明性优异的容器，采用本发明的树脂组合物的实际利益很大。

实施例

下面具体说明本发明的实施例，但本发明不因此受任何限制。本实施例中分析及评价如下进行。

(1) 聚乙烯醇类树脂(A1)的乙烯含量及皂化度

聚乙烯醇类树脂(A1)的乙烯含量及皂化度，是通过以重氢化二甲基亚砷作为溶剂测定的 ^1H -NMR(核磁共振)谱(日本电子社制“JNM-GX-500型”)算出的。

(2) 多层结构聚合物粒子(B)的碳-碳双键含量

多层结构聚合物粒子(B)的碳-碳双键含量，是通过以重氯仿作

为溶剂测定的 H^1NMR (核磁共振) 谱 (日本电子社制“JNM-GX-500型”) 算出的。在此, 碳-碳双键含量, 是通过计算 1g 多层结构聚合物粒子 (B) 中所含双键的摩尔数 (mol/g) 求出的。

(3) 聚酯中各结构单元的含量

- 5 聚酯中各结构单元的含量, 是通过以重氢化三氟乙酸作为溶剂测定的 H^1NMR (核磁共振) 谱 (日本电子社制“JNM-GX-500型”) 算出的。

(4) 聚乙烯醇类树脂 (A1) 中磷酸根的含量

- 10 磷酸根的含量, 通过如下所示的方法, 得到磷酸离子 (PO_4^{3-}) 含量。将作为试样的干燥过的聚乙烯醇类树脂 (A1) 10g 投入 0.01 当量的盐酸水溶液 50ml 中, 在 95℃ 搅拌 6 小时。将搅拌后的水溶液用离子色谱法定量分析, 得到磷酸离子含量。柱使用 (株) 横川电机制的 CIS-A23, 洗提液选取含有 2.5mM 的碳酸钠和 1.0mM 的碳酸氢钠的水溶液。另外, 定量之际采用以磷酸水溶液作成的校正曲线。

(5) 聚乙烯醇类树脂 (A1) 中 Na、K、Mg 离子的含量

- 15 将作为试样的干燥切片 10g 投入 0.01 当量的盐酸水溶液 50ml 中, 在 95℃ 搅拌 6 小时。将搅拌后的水溶液用离子色谱法定量分析, 定量 Na 离子、K 离子及 Mg 离子的量。色谱法的柱使用 (株) 横河电机制的 ICS-C25, 洗提液选取含有 5.0mM 的酒石酸和 1.0mM 的 2, 6-吡啶二羧酸的水溶液。定量之际各自采用以氯化钠、氯化钾及氯化镁水溶液作成的校正曲线。从这样所得的 Na 离子、K 离子及 Mg 离子含量, 得到干燥切片中按照用金属元素换算的量的碱金属盐及碱土类金属盐的含量。

(6) 聚酯的特性粘度

- 25 从多层容器筒体部位的聚酯层切取样品薄膜层, 使其溶解在苯酚和四氯乙烷的等重量混合溶剂中。采用乌伯娄德粘度计 (林制作所制“HRK-3型”), 在 30℃ 测定所得溶液的粘度。

(7) 聚酯的玻璃化转变温度及熔点

- 30 从多层容器筒体部位的聚酯层切取样品 (试样) 薄膜层, 根据 JIS K7121, 通过示差量热分析 (DSC), 进行如下测定。使用精工 (セイコ) 电子工业 (株) 制 (DSC) RDC220/SSC5200H 型示差扫描量热分析仪, 将试样在 280℃ 的温度保持 5 分钟后, 以降温速度 100℃/分的条件下, 降至 30℃, 再保持 5 分钟后, 以升温速度 10℃/min 的条件测

定。其中，温度校正使用铟和铅。而本发明中所谓的玻璃化转变温度是指前述 JIS 中所说的中间点玻璃转变温度(T_{mg})，进一步，本发明中所谓的熔点是指前述 JES 中所说的溶解峰的温度(T_{pm})。

(8) 熔融流动速率

5 用熔融指数仪 L244(宝工业株式会社制)测定。具体地，将待测定的树脂切片填充在内径 9.55mm，长度 162mm 的圆筒内，在 210℃ 熔融后，对于熔融的树脂，通过重量 2160g、直径 9.48mm 的柱塞均匀地加负荷，测定由在圆筒中央设置的直径 2.1mm 喷孔挤出树脂的流出速度(g/10min)，将其作为熔融流动速率。

10 (9) 树脂的折射率

将热塑性树脂(A)或多层结构聚合物粒子(B)压延成型，得到厚度 20 μm 的未拉伸薄膜。用所得的薄膜，采用阿贝折射仪(株式会社アスコ社制 4T 型、株式会社东芝制 SL-Na-1 灯)，测定折射率。

(10) 雾度值(模糊度)

15 将多层结构聚合物粒子(B)或树脂组合物压延成型，得到厚度 20 μm 的未拉伸薄膜。用所得的薄膜，根据 ASTM D1003-61，使用(ポイック)积分球式光线透过率·全光线反射率仪(村上色彩技术研究所制“HR-100型”)测定。而多层薄膜也同样测定。

20 进一步，对于多层瓶子，将瓶子的瓶体中央在圆周上分割成 4 份，在 4 个地方测定各处的内部雾度值，取其平均值作为瓶子的雾度值(模糊度)。

(11) 树脂组合物的氧气吸收速度

25 采用树脂组合物进行薄膜挤出成型，得到厚度 20 μm 的薄膜。将所得单层薄膜 0.9m² (0.2m × 4.5m; 表面积 1.8m²)，在薄膜制膜 5 小时后卷成棍状，放入充满 20℃、65%RH 空气的内部容量 375ml 的三角烧瓶中。三角烧瓶中的空气以 21: 79 的比例(体积比)含有氧气和氮气。将三角烧瓶口使用环氧树脂，用含有铝层的多层薄片密封后，在 20℃ 放置。将封入 48 小时后、96 小时后、192 小时后的内部空气用注射器取样，用气相色谱仪测定该空气的氧气浓度。测定时每逢多层薄片上打开的细孔用环氧树脂密封。测定是从用气相色谱仪所得的氧气和氮气的体积比，通过计算氧气的减少量而求出的。将 2 日后~8 日后 6 日间的氧气减少量(氧气吸收量)除以日数和表面积，由此算出树

脂组合物的氧气吸收速度($\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$).

(12) 多层容器的氧气透过量

以所得瓶子原封不动的状态, 在氮气气氛下将瓶子外部温湿度调整至 $20^\circ\text{C} - 65\%\text{RH}$, 瓶子内部温湿度调整至 $20^\circ\text{C} - 100\%\text{RH}$, 之后, 用氧气透过量测定装置(モダンコントロール社制 OX-TRAN-10/50A), 测定每个成型 10 日后的容器的氧气透过量($\text{ml}/\text{container} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$).

合成例 1: 多层结构聚合物粒子(B-a)的制造例

在高压釜加入蒸馏水 200 重量份、乳化剂油酸钠 4.0 重量份、雕白粉(次硫酸钠与甲醛之加成物)0.267 重量份、乙二胺四乙酸钠 0.13 重量份及硫酸亚铁 7 水合物 0.008 重量份, 一边用氮气置换气氛, 一边在搅拌下升温至 50°C . 30 分钟后加入形成芯层的单体苯乙烯 33.1 重量份, 丙烯酸丁酯 7.4 重量份及丁二烯 29.5 重量份, 进一步, 保持此温度继续搅拌 30 分钟. 然后, 在同温度加入氢过氧化枯烯 0.1 重量份引发第一聚合. 4 小时后用气相色谱确认单体已经完全消耗. 这样得到聚合物胶乳.

然后, 将所得的聚合物胶乳在氮气气氛下移至装配有搅拌浆、冷却管及滴液漏斗的聚合容器中, 升温至 70°C . 进一步, 加入过二硫酸钾 0.1 重量份后, 将形成最外层的单体甲基丙烯酸甲酯 28.5 重量份及丙烯酸甲酯 1.5 重量份的混合物用滴液漏斗持续 2 小时滴下, 滴下结束后, 在 70°C 进一步在搅拌下继续反应 30 分钟, 用气相色谱确认单体已经完全消耗, 结束第 2 聚合. 采用激光粒径解析系统 PAR-III(大塚电子株式会社), 用动态光散射法测定这样所得的胶乳中所含粒子(多层结构聚合物粒子(B-a))的粒子直径. 其结果该粒子(B-a)的粒子直径为 $0.15 \mu\text{m}$.

将所得的胶乳在 -20°C 冷却 24 小时, 使粒子凝集后, 取出凝集物, 用 80°C 的热水清洗 3 次, 进一步, 在 50°C 减压干燥 2 天, 得到多层结构聚合物粒子(B-a). 所得的多层结构聚合物粒子(B-a)是作为芯层含有由苯乙烯 47.3wt%、丙烯酸丁酯 10.5wt%及丁二烯 42.2wt% 构成的氧气吸收层, 作为最外层含有由甲基丙烯酸甲酯 95wt%及丙烯酸甲酯 5wt%构成的硬质层的芯壳型 2 层结构的粒子. 该多层结构聚合物粒子(B)中的丁二烯(二烯类聚合物中作为共聚成分所含有的)的含量为该粒子(B)整体的 29.5wt%.

将所得的多层结构聚合物粒子(B-a)在金属模具温度 210℃下进行压延成型,得到厚度 20 μm 的单层薄膜。测定所得薄膜的折射率及雾度值(模糊度),分别为 1.531 及 0.9%。而所得多层结构聚合物粒子(B-a)中的碳-碳双键的含量为 0.005mol/g。

5 实施例 1

作为聚乙烯醇类树脂(A1),准备乙烯含量 32mol%、皂化度 99.5%、熔融流动速率(210℃-2160g 负荷)8.4g/10min 的 EVOH。测定该 EVOH 的磷酸根含量及 Na、K、Mg 离子的含量,分别为 100ppm、20ppm、60ppm、20ppm。而且测定了 EVOH 的折射率,为 1.533。

10 将上述 EVOH95 重量份、按合成例 1 调制的多层结构聚合物粒子(B-a)5 重量份、及作为过渡金属盐(C)的硬质酸钴(II)0.2121 重量份(钴原子 0.0200 重量份)混合,用 φ30mm 的双螺杆挤出机((株)日本制钢所 TEX-30SS-30CRW-2V),在 210℃螺杆转数 300rpm,挤出树脂量 25kg/hr 的条件下挤出制成切片。将其在 30℃减压干燥 16 小
15 时,得到树脂组合物切片。该树脂组合物的熔融流动速率(210℃-2160g 负荷)为 9.5g/10min。用电子显微镜观察此切片断裂面,多层结构聚合物粒子(B-a)大致以 1 μm 左右的粒子形状,分散在由 EVOH 组成的基体中。

20 用上述树脂组合物切片,在金属模具温度 210℃下进行压延成型,制成厚度 20 μm 的薄膜。测定所得单层薄膜的内部雾度值及氧气吸收量。

然后,用上述树脂组合物及下述热塑性聚酯树脂,通过下述方法进行共注射吹塑成型,制造多层瓶子。

25 热塑性聚酯树脂:使用二氧化锆作为聚合催化剂调制。通过 NMR 测定求出聚酯树脂各结构单元的含量,该聚酯树脂中的对苯二甲酸单元、乙二醇单元及二甘醇单元的含率分别为 50.0mol%、48.9mol%、1.1mol%。特性粘度、熔点、玻璃化转变温度分别为 0.83dl/g、252℃、80℃。

30 关于多层瓶子的制造,使用日精 ASB 制共注射拉伸吹塑成型机(ASB-50HT 型 750ml、2 个注射筒体),在 PES 侧注射机温度 290℃、树脂组合物侧注射温度 220℃、PES 和树脂组合物合流的热流道部件部分 260℃、注射金属模具芯温度 15℃、注射金属模具阴模温度 15

℃下，进行共注射成型，成型 PES/树脂组合物/PES 的 2 种 3 层型坯。

然后，将型坯的表面温度加热至 105℃，进行拉伸吹塑成型，得到瓶体部分的平均厚度为(内层 PES200 μm、中间层树脂组合物 20 μm、外层 PES70 μm)的 2 种 3 层多层的共注射吹塑成型瓶子。

5 测定所得瓶子的瓶体部分的雾度值及该瓶子的氧气透过量。

上述试验结果如表 1 所示。后述的实施例 2~4 及比较例 1 的结果也一并如表 1 所示。

实施例 2

10 除了变更成硬质酸钴(II)0.1060 重量份(钴原子 0.0100 重量份)之外，与实施例 1 相同地进行操作。

实施例 3

除了将 EVOH 的量变更为 90 重量份、将多层结构聚合物粒子的量变更为 10 重量份之外，与实施例 1 相同地进行操作。

实施例 4

15 在本实施例中，使用乙烯含量 44mol%、皂化度 99.5%、熔融流动速率(210℃ - 2160g 负荷)13.0g/10min、磷酸根含量 75ppm、及 Na 离子含量 75ppm、K 离子含量 30ppm、Mg 离子含量 20ppm、折射率 1.528 的 EVOH。采用此 EVOH 95 重量份、与实施例 1 中使用的相同的多层结构聚合物粒子 5 重量份及硬质酸钴(II)0.2121 重量份(钴原子
20 0.0200 重量份)。除此之外，与实施例 1 同样操作，制造组合物及瓶子，并进行评价。

比较例 1

25 单独使用与实施例 1 中使用的相同的 EVOH 树脂，在金属模具温度 210℃下进行压延成型，得到厚度 20 μm 的薄膜。测定此时所得单层薄膜的内部雾度值，为 0.7%。与实施例中的树脂氧气吸收速度相同地，测定此 EVOH 薄膜的氧气吸收速度，为 0.000ml/m²·day。

30 然后，用此 EVOH 树脂及与实施例 1 中使用的相同热塑性聚酯树脂，与实施例 1 同样进行共注射吹塑成型，得到瓶体部分的平均厚度为(内层 PES200 μm、中间层 EVOH 20 μm、外层 PES70 μm)的 2 种 3 层的多层共注射吹塑成型瓶子。

用所得瓶子，测定瓶子的瓶体部分的雾度值及瓶子的氧气透过

量, 分别为 2.4%及 0.02cc/container · day · atm (容器 · 天 · 大气压)。

表 1

	EVOH(A1)		多层结构聚合物粒子 (B) (重量份)	过渡金属盐 (C) (ppm) *a)	树脂组合物		多层瓶子	
	乙烯含量 (mol%)	(重量份)			氧气吸收速度 (ml/m ² ·day)	雾度值 (%)	氧气透过量 *b)	雾度值 (%)
实施例1	32	95	5	200	0.418	0.9	0.00	2.3
实施例2	32	95	5	100	0.230	0.8	0.00	2.4
实施例3	32	90	10	200	0.510	1.3	0.00	2.6
实施例4	44	95	5	200	1.258	1.5	0.00	2.9
比较例1	32	100	0	0	0.000	0.7	0.02	2.4

*a) 用金属元素换算的

*b) 容器·天·大气压

合成例 2: 多层结构聚合物粒子(B-b)的制造例

用形成芯层的单体苯乙烯 16 重量份, 丙烯酸丁酯 13.5 重量份及丁二烯 40.5 重量份, 进一步, 形成最外层的单体苯乙烯 10 重量份, 甲基丙烯酸甲酯 19 重量份及丙烯酸甲酯 1 重量份, 与合成例 1 同样操作, 得到多层结构聚合物粒子(多层结构聚合物粒子(B-b))。此粒子的粒子直径为 $0.13\ \mu\text{m}$ 。

所得的多层结构聚合物粒子(B-b)是含有由苯乙烯 22.9wt%、丙烯酸丁酯 19.2wt%及丁二烯 57.9wt%构成的芯层(氧气吸收层), 含有由苯乙烯 33.3wt%、甲基丙烯酸甲酯 63.4wt%及丙烯酸甲酯 3.3wt%构成的最外层(硬质层)的芯壳型 2 层结构的粒子。该多层结构聚合物粒子(B-b)中的丁二烯(二烯类聚合物中作为共聚成分所含有的)的含量为该粒子(B-b)整体的 40.5 wt%。

将所得的多层结构聚合物粒子(B-b)在金属模具温度 210°C 下压延成型, 得到厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的单层薄膜。测定所得的薄膜的折射率及雾度值(模糊度), 分别为 1.525 及 0.8%。而所得的多层结构聚合物粒子(B-b)中的碳-碳双键的含量为 0.007mol/g 。

合成例 3: 多层结构聚合物粒子(B-c)的制造例

用形成芯层的单体苯乙烯 54.1 重量份及丁二烯 24.7 重量份, 进一步, 形成最外层的单体苯乙烯 16.2 重量份, 甲基丙烯酸甲酯 4.7 重量份及丙烯酸甲酯 0.3 重量份, 与合成例 1 同样操作, 得到多层结构聚合物粒子(多层结构聚合物粒子(B-c))。此粒子的粒子直径为 $0.11\ \mu\text{m}$ 。

所得的多层结构聚合物粒子(B-c)是含有由苯乙烯 68.7wt%及丁二烯 31.3wt%组成的芯层(氧气吸收层), 含有由苯乙烯 76.4wt%、甲基丙烯酸甲酯 22.2wt%及丙烯酸甲酯 1.4wt%组成的最外层(硬质层)的芯壳型 2 层结构的粒子。该多层结构聚合物粒子(B-c)中的丁二烯(二烯类聚合物中作为共聚成分所含有的)的含量为该粒子(B-c)整体的 24.7wt%。

将所得的多层结构聚合物粒子(B-c)在金属模具温度 210°C 下进行压延成型, 得到厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的单层薄膜。测定所得的薄膜的折射率及雾度值(模糊度), 分别为 1.570 及 0.9%。而所得的多层结构聚合物粒子(B-c)中的碳-碳双键的含量为 0.0045mol/g 。

实施例 5

本实施例中，使用了聚酰胺树脂尼龙 6(宇部兴产 1024fdx41、IV 值 = 3.68)。测定了此尼龙 6 的折射率，为 1.525。

将 95 重量份上述尼龙 6、按合成例 2 调制的多层结构聚合物粒子 (B-b)5 重量份及作为过渡金属盐 (C) 的硬质酸钴 (II)0.2121 重量份 (钴原子 0.0200 重量份) 混合，用 ϕ 30mm 的双螺杆挤出机 ((株) 日本制钢所 TEX-30SS-30CRW-2V)，在 240℃，螺杆转数 300rpm，挤出树脂量 25kg/hr 的条件下挤出制成切片。将其在 80℃ 减压干燥 10 小时，得到树脂组合物切片。用电子显微镜观察此切片的断裂面，果然
10 多层结构聚合物粒子 (B-b) 大致以 1 μ m 左右的粒子形状，分散在由尼龙 6 组成的基体中。

用上述树脂组合物切片，在金属模具温度 240℃ 下进行薄膜挤出成型，制成厚度 20 μ m 的薄膜。测定所得薄膜的内部雾度值。进一步，测定薄膜的氧气吸收量，算出氧气吸收速度。

15 上述试验结果如表 2 所示。后述的实施例 6 及 7，及比较例 2-4 的结果也一并如表 2 所示。

实施例 6

本实施例中，使用了聚酯树脂聚对苯二甲酸乙二醇酯 (クラレ、KS750RC、IV 值 = 0.74)。测定了此聚对苯二甲酸乙二醇酯的折射率，
20 为 1.575。

将上述聚对苯二甲酸乙二醇酯 95 重量份、按合成例 3 调制的多层结构聚合物粒子 (B-c)5 重量份及作为过渡金属盐 (C) 的硬质酸钴 (II)0.2121 重量份 (钴原子 0.0200 重量份) 混合，用 ϕ 30mm 的双螺杆挤出机 ((株) 日本制钢所 TEX-30SS-30CRW-2V)，在 270℃，螺杆转
25 数 300rpm，挤出树脂量 25kg/hr 的条件下挤出制成切片。将其在 80℃ 减压干燥 10 小时，得到树脂组合物切片。用电子显微镜观察此切片的断裂面，多层结构聚合物粒子 (B-c) 大致以 1 μ m 左右的粒子形状，分散在由聚对苯二甲酸乙二醇酯构成的基体中。

用此树脂组合物切片，在挤出温度 270℃ 下进行薄膜挤出成型，
30 制成厚度 20 μ m 的薄膜。测定所得薄膜的内部雾度值。进一步，测定薄膜的氧气吸收量，算出氧气吸收速度。

比较例 2

单独使用与实施例 5 中使用的相同的尼龙 6，在挤出温度 240℃ 下进行挤出成型，得到厚度 20 μm 的薄膜。测定此时所得单层薄膜的内部雾度值。测定薄膜的氧气吸收量，算出氧气吸收速度。

比较例 3

- 5 单独使用与实施例 5 中使用的相同的聚对苯二甲酸乙二醇酯，在挤出温度 270℃ 下进行挤出成型，得到厚度 20 μm 的薄膜。测定所得单层薄膜的内部雾度值。进一步，测定薄膜的氧气吸收量，算出氧气吸收速度。

合成例 4: 多层结构聚合物粒子 (B-d) 的制造例

- 10 用形成芯层的单体苯乙烯 16 重量份、丙烯酸丁酯 13.5 重量份及丁二烯 40.5 重量份，进一步，用形成最外层的单体苯乙烯 10 重量份，甲基丙烯酸甲酯 18.9 重量份、丙烯酸甲酯 1 重量份及正辛硫醇 0.1 重量份，与合成例 1 同样操作，得到多层结构聚合物粒子 (多层结构聚合物粒子 (B-d))。此粒子的粒子直径为 0.12 μm。

- 15 所得的多层结构聚合物粒子 (B-d) 是含有由苯乙烯 22.9wt%、丙烯酸丁酯 19.2wt%、及丁二烯 57.9wt% 组成的芯层 (氧气吸收层)，含有由苯乙烯 33.4wt%、甲基丙烯酸甲酯 63.0wt%、丙烯酸甲酯 3.3wt% 及正辛硫醇 0.3wt% 构成的最外层 (硬质层) 的芯壳型 2 层结构的粒子。该多层结构聚合物粒子 (B-d) 中的丁二烯 (二烯类聚合物中作为
20 共聚成分所含有的) 的含量为该粒子 (B-d) 整体的 40.5wt%。

将所得的多层结构聚合物粒子 (B-d) 在金属模具温度 210℃ 下进行压延成型，得到厚度 20 μm 的单层薄膜。测定所得薄膜的折射率及雾度值 (模糊度)，分别为 1.525 及 0.5%。而所得的多层结构聚合物粒子 (B-d) 中的碳-碳双键的含量为 0.007mol/g。

- 25 实施例 7

- 将按合成例 4 调制的多层结构聚合物粒子 (B-d) 100 重量份及硬质酸钴 (II) 0.2121 重量份 (钴原子 0.0200 重量份) 混合，用 φ30mm 的双螺杆挤出机 ((株) 日本制钢所 TEX-30SS-30CRW-2V)，在 220℃，螺杆转数 300rpm，挤出树脂量 25kg/hr 的条件下挤出制成切片。
30 将其在 80℃ 减压干燥 10 小时，得到树脂组合物切片。

用上述树脂组合物切片，在挤出温度 220℃ 下进行薄膜挤出成型，调制单层薄膜。测定此薄膜的内部雾度值。进一步，测定薄膜的

氧气吸收量，算出氧气吸收速度。

比较例 4

- 单独使用按合成例 4 调制的多层结构聚合物粒子(B-d)，在挤出温度 220℃ 下进行薄膜挤出成型，得到厚度 20 μm 的单层薄膜。测定
- 5 所得薄膜的内部雾度值。进一步测定薄膜的氧气吸收量，算出氧气吸收速度。

表 2

	热塑性树脂 (A)		多层结构聚合物粒子 (B) (重量份)	过渡金属盐 (C) (ppm) *a)	树脂组合物	
	树脂	(重量份)			氧气吸收速度 (ml/m ² ·day)	雾度值 (%)
实施例5	尼龙6	95	5	200	0.280	0.9
实施例6	聚对苯二甲酸乙二醇酯	95	5	200	0.215	0.6
实施例7	---	---	100	200	3.183	0.5
比较例2	尼龙6	100	0	200	0.000	0.7
比较例3	聚对苯二甲酸乙二醇酯	100	0	200	0.000	0.5
比较例4	---	---	100	0	0.000	0.5

*a) 用金属元素换算的