

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4462033号
(P4462033)

(45) 発行日 平成22年5月12日(2010.5.12)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

(51) Int.Cl.	F I	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	1 0 4
B 6 5 D 30/02 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	H
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 30/02	
B 6 5 D 81/26 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	A
C 0 8 F 8/48 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-375807 (P2004-375807)	(73) 特許権者	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(22) 出願日	平成16年12月27日(2004.12.27)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巖
(65) 公開番号	特開2006-181778 (P2006-181778A)	(74) 代理人	100085833 弁理士 松崎 清
(43) 公開日	平成18年7月13日(2006.7.13)	(72) 発明者	北原 静夫 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日 本ゼオン株式会社内
審査請求日	平成19年9月19日(2007.9.19)	審査官	山本 晋也
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 酸素吸収性多層フィルム、これからなる包装材料及び包装容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガスバリア材層、酸素吸収剤層及び密封材層が、この順に積層されてなる酸素吸収性多層フィルムであって、該酸素吸収剤層を構成する酸素吸収剤が共役ジエン重合体を酸触媒の存在下に環化反応させて得られる共役ジエン重合体環化物を主成分とするものであることを特徴とする、厚みが250µm未満の酸素吸収性多層フィルム。

【請求項2】

請求項1の酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料。

【請求項3】

請求項2の包装材料を成形してなる包装容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は食品、医薬品等の酸素による品質の劣化を防ぐための包装に使用される酸素吸収性多層フィルム、この多層フィルムからなる包装材料及びこの包装材料を成形してなる包装容器に関し、より詳しくは、酸素吸収性に優れ、金属の含有量が少なく、透明性があり、安全性の高い酸素吸収性多層フィルム、この多層フィルムからなる包装材料及びこの包装材料を成形してなる包装容器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、食品包装容器の材料として、金属、ガラス、各種プラスチック等が使用されている。近年、その軽量性、形状の設計容易性、耐衝撃性、コスト等の観点から、プラスチック容器が各種食品の包装容器として使用されることが多くなっている。

食品包装容器に外部から酸素が透過すると、内容食品が変質・劣化して、その風味や鮮度の低下を引き起こす。このような事態を避けるため、外部からの酸素等の透過防止性能が要求される。金属缶やガラス瓶では、外部からの気体透過は皆無といってよい程度であるが、プラスチックは、無視できない量の気体を透過させる。そこで、外部からの気体透過防止のために、プラスチック包装材料は多層構造とするのが通常であり、その各層を構成する金属箔・樹脂等の成分・組成等について、広範な研究が行われている。

【0003】

一方、包装内の酸素による変質・劣化を防ぐことも必要であり、内部を減圧にしたり、不活性ガスを充填したりすることが行われる。しかしながら、このような方法のみでは不十分であり、包装内に酸素吸収性の物質を封入することが行われる。

包装内に封入される物質の代表的なものは、鉄粉である。鉄粉を主成分とする酸素吸収剤が小袋に収納されて、これが食品容器に同封される。鉄粉は、安価で酸素吸収速度が大きいという利点を有しているが、他方で、いくつかの問題を有している。即ち、食品包装後の異物を検知するために金属探知機を利用する場合に異物の存在の判定が難しくなるほか、内容物を封入したまま電子レンジにかけることができないといった問題がある。また、幼児や老人が誤ってこれを食べてしまうという問題も指摘されている。更に、乾燥雰囲気下においては、酸素吸収性能が低下するという問題もある。

【0004】

最近では、酸素吸収性を有する化合物を包装材料用樹脂に含有させたり、包装材料用樹脂自体に酸素吸収性を付与したりする手法が報告されている。酸素吸収性を有する樹脂を包装材料に使用することにより、包装内部の酸素を吸収するほか、包装外部からの酸素の透過を防止する機能が発揮される。

例えば、特許文献1には、特定量の炭素-炭素二重結合を有するエチレン系不飽和炭化水素のポリマー、例えば、ポリペンテナマー、1,2-ポリブタジエン、トランスポリイソプレン、及び、マンガン、コバルト等の2-エチルヘキサン酸塩やネオデカン酸塩等の遷移金属触媒からなる組成物が開示されている。

特許文献2には、ポリ(-ピネン)、ポリ(-ピネン)、ポリ(ジペンテン)等のポリテルペンとオレイン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト等の遷移金属塩とからなる酸素掃去性組成物が開示されている。

特許文献3には、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体等のエチレン性不飽和炭化水素と、コバルト、マンガン等の遷移金属のステアリン酸塩、ネオデカン酸塩等とから構成される酸素スカベンジャーを熱可塑性ポリマーに混合することが記載されている。

更に、特許文献4には、エチレンと環状アルキレン(好ましくはシクロペンテン)との共重合体及び遷移金属触媒との組成物をポリエチレン等の半結晶性ポリマーに配合することが開示されている。遷移金属触媒としては、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅等の2-エチルヘキサン酸塩、オレイン酸塩、ネオデカン酸塩等が記載されている。

【0005】

しかしながら、これらの特許文献に開示された各組成物は、酸素吸収性能が十分ではなく、また、包装容器内に酸素捕捉反応の副生成物によると考えられる独特の臭気を残すという問題がある。また、いずれも、遷移金属を含有するものであるため、酸素吸収反応が進むにつれ重合体が劣化して包装材料の機械的強度が著しく低下したり、遷移金属塩が溶出したりする恐れがあり、用途によっては適用が困難である。

【0006】

【特許文献1】特表平08-502306号公報

【特許文献2】特表2001-507045号公報

【特許文献3】特開2003-071992号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特表2003-504042号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、食品、医薬品等の酸素による品質の劣化を防ぐために使用される酸素吸収性多層フィルムであって、コバルト等の遷移金属塩を含有していなくても、酸素吸収性に優れ、臭気の問題を引き起こすことのない酸素吸収性多層フィルムを提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料を提供することにある。本発明の更に他の目的は、この包装材料を成形してなる包装容器を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層からなる多層フィルムにおいて、酸素吸収剤層を構成するための材料として、特定構造の重合体を使用すればよいことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層が、この順に積層されてなる酸素吸収性多層フィルムであって、該酸素吸収剤層を構成する酸素吸収剤が共役ジエン重合体環化物を主成分とするものであることを特徴とする、厚みが250 μ m未満の酸素吸収性多層フィルムが提供される。

20

また、本発明によれば、上記酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料が提供される。

更に、本発明によれば、上記包装材料を成形してなる包装容器が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の酸素吸収性多層フィルムは、酸素吸収性に優れ、残存臭気の問題を引き起こすことがない。本発明の酸素吸収性多層フィルムは、遷移金属の使用を必須としないので、安全性が高く、金属探知や電子レンジ等での使用にも問題がなく、包装材料の劣化による強度低下等の恐れがない。本発明の酸素吸収性多層フィルムは、各種食品、化学品、医薬品、化粧品等の包装材料として好適である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の酸素吸収性多層フィルムは、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層がこの順に積層されてなる、厚みが250 μ m未満の多層フィルムである。

ガスバリアー材層は、外部からの気体の透過を阻止するために設けられる層である。ガスバリアー材層は、酸素吸収性多層フィルムを用いて、例えば、袋状の包装材料を構成したときに、外層となる。ガスバリアー材層の酸素透過度は加工性やコストが許す限りできるだけ小さくすることが好ましく、その膜厚に関係なく100 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ (25、100%RH)以下であることが必要であり、より好ましくは50 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ (25、100%RH)以下である。

40

【0012】

ガスバリアー材層を構成するための材料は、酸素、水蒸気等の気体を透過させないものであれば、特に限定されず、金属、無機材料、樹脂等が用いられる。

金属としては、一般に気体透過性の低いアルミニウムが用いられる。金属は、箔としてこれを樹脂フィルム等に積層してもよく、蒸着によって樹脂フィルム等上に薄膜を形成してもよい。

無機材料としては、シリカやアルミナ等の金属酸化物が用いられ、これらの金属酸化物を単独で又は併用して、樹脂フィルム等に蒸着して用いられる。

樹脂は、ガスバリアー性では金属及び無機材料に及ばないものの、機械的性質、熱的性質、耐薬品性、光学的性質、並びに製造方法において多様な選択肢があり、これらの利点

50

からガスバリアー材として好ましく使用されている。本発明のガスバリアー材層に使用される樹脂は特に限定されず、良好なガスバリアー性を有する樹脂であればいずれも使用することができるが、塩素を含まない樹脂を使用すると焼却処分時に有害ガスを発生することがないので好ましい。

これらのうち、樹脂フィルムに無機酸化物を蒸着した透明蒸着フィルムが好ましく用いられる。

【0013】

ガスバリアー材層として用いられる樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、MXDナイロン（ポリメタキシリレンアジパミド）、及びこれらの共重合体等のポリアミド樹脂；ポリアラミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリアセタール樹脂；フッ素樹脂；ポリエーテル系、アジペートエステル系、カプロラクトンエステル系、ポリ炭酸エステル系等の熱可塑性ポリウレタン；ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリアクリロニトリル；等を挙げることができる。これらのガスバリアー層に酸化アルミニウムや酸化シリコン等の無機酸化物の蒸着を行うこともできる。

これらの樹脂は、ガスバリアー性、強度や靱性や剛性等の機械的特性、耐熱性、印刷性、透明性、接着性等、所望の要求特性を勘案して、多層フィルムとする目的に応じて適宜選択することができる。これらの樹脂は、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

【0014】

ガスバリアー材層として用いる樹脂には、熱安定剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；着色剤；顔料；中和剤；フタル酸エステル、グリコールエステル等の可塑剤；充填剤；界面活性剤；レベリング剤；光安定剤；アルカリ土類金属酸化物等の脱水剤；活性炭やゼオライト等の脱臭剤；粘着性付与剤（ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン）；ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等）；ハジキ改良剤；他の樹脂（ポリオレフィン等）；等を配合することもできる。

また、必要に応じて、ブロッキング防止剤、防曇剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、滑剤、帯電防止剤、補強剤、難燃剤、カップリング剤、発泡剤、離型剤等を添加することができる。

【0015】

ガスバリアー材層の外側に、耐熱性付与等の目的で、保護層を形成することができる。

保護層に用いる樹脂としては、高密度ポリエチレン等のエチレン重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体等のプロピレン重合体；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；等を挙げることができる。これらのうち、ポリアミド及びポリエステルが好ましい。

なお、ガスバリアー材層として、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、無機酸化物蒸着フィルム、塩化ビニリデン被覆フィルム等を使用した場合は、これらのガスバリアー材層が同時に保護層としても機能する。

【0016】

本発明の酸素吸収性多層フィルムの酸素吸収剤層は、ガスバリアー材層を透過してくる外部からの酸素を吸収する。また、酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料を用いて、例えば、袋状の包装容器を構成したときに、酸素透過性層（密封材層）を介して包装容器内部の酸素を吸収する機能を有する層となる。

前記酸素吸収剤層は、共役ジエン重合体環化物を主成分とする酸素吸収剤で構成される。酸素吸収剤中の共役ジエン重合体環化物の含有量は、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、更に好ましくは70重量%以上である。共役ジエン重合体環化物の含有量が少ないと、酸素吸収性が低下するので好ましくない。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明の酸素吸収性多層フィルムにおいて、酸素吸収剤層は、本発明の効果を損なわない限り、共役ジエン重合体環化物以外の公知の酸素吸収性成分を含有していてもよい。共役ジエン重合体環化物以外の酸素吸収性成分の量は、酸素吸収性成分の全量（共役ジエン重合体環化物と共役ジエン重合体環化物以外の酸素吸収性成分との合計量）に対して、50重量%未満、好ましくは40重量%未満、更に好ましくは30重量%未満である。

【0018】

本発明の酸素吸収性多層フィルムにおいて、酸素吸収剤層は、酸素吸収性成分以外の樹脂成分を含有していてもよい。このような樹脂成分の具体例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂等を挙げることができる。

10

【0019】

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られるものである。

共役ジエン重合体としては、共役ジエン単量体の単独重合体及び共重合体並びに共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体を使用することができる。

共役ジエン単量体は、特に限定されず、その具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0020】

共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、-メチルスチレン、-メチル-p-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、p-ブロモスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン等の鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネン等の環状オレフィン単量体；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等のその他の(メタ)アクリル酸誘導体；等が挙げられる。

30

これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】

共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム(NR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、イソプレン-イソブチレン共重合体ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体ゴム(EPDM)、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)等を挙げることができる。中でも、ポリイソプレンゴム及びポリブタジエンゴムが好ましく、ポリイソプレンゴムがより好ましい。

40

【0022】

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上である。中でも、実質的に共役ジエン単量体単位のみからなるものが特に好ましい。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、適切な範囲の不飽和結合減少率を得ることが困難になる恐れがある。

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタン等を触媒成分として含むチーグラ-系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒又はラジカル重合触媒等の適切な触媒を用いて、溶液重合又は乳化重合により行われる。

【0023】

50

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、前記の共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られる。

環化反応に用いる酸触媒としては、公知のものを使用することができる。その具体例としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、炭素数2～18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、これらの無水物及びアルキルエステル等の有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄等のルイス酸；等が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸やキシレンスルホン酸がより好ましい。

10

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

【0024】

環化反応は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素溶媒中に溶解して行う。

炭化水素溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；等が挙げられる。これらの炭化水素溶媒の沸点は、70以上であることが好ましい。

20

共役ジエン重合体の重合反応に用いる溶媒と環化反応に用いる溶媒とは、同一種であってもよい。この場合は、重合反応が終了した重合反応液に環化反応用の酸触媒を添加して、重合反応に引き続いて環化反応を行うことができる。

炭化水素溶媒の使用量は、共役ジエン重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

【0025】

環化反応は、加圧、減圧及び大気圧のいずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましい。環化反応を、乾燥気流下、特に乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分によって引き起こされる副反応を抑えることができる。

30

環化反応における反応温度や反応時間は、特に限定されない。反応温度は、通常、50～150、好ましくは70～110であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

環化反応を行った後、常法により、酸触媒を不活性化し、酸触媒残渣を除去し、次いで炭化水素溶媒を除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物を得ることができる。

【0026】

共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、通常、10%以上、好ましくは40～75%、より好ましくは55～70%である。共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、環化反応における酸触媒の量、反応温度及び反応時間等を適宜選択して調節することができる。

40

共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率が小さすぎるとガラス転移温度が低くなり接着強度が低下する。逆に、不飽和結合減少率が余りに大きすぎると共役ジエン重合体環化物は、その製造が困難であり、脆いものしか得られない。

【0027】

ここで、不飽和結合減少率は、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、不飽和結合が環化反応によって減少した程度を表す指標であり、以下のようにして求められる数値である。即ち、プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、全プロトンのピーク面積に対する二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積の比率を、環化反応前後について、それぞれ求め、その減少率を計算する。

50

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をS B T、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をS B U、環化反応後の全プロトンピーク面積をS A T、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をS A Uとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(S B)は、

$$S B = S B U / S B T$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(S A)は、

$$S A = S A U / S A T$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率}(\%) = 100 \times (S B - S A) / S B$$

10

【0028】

共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィで測定される標準ポリスチレン換算値で、通常、1,000~1,000,000、好ましくは10,000~700,000、より好ましくは30,000~500,000である。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、環化に供する共役ジエン重合体の重量平均分子量を適宜選択して調節することができる。

共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が小さすぎると、フィルムに成形し難く、機械的強度が低くなる恐れがある。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が大きすぎると、環化反応の際の溶液粘度が上昇して、取り扱い難くなると共に、押出成形時の加工性が低下する恐れがある。

20

【0029】

共役ジエン重合体環化物のゲル(トルエン不溶分)量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しないことが特に好ましい。ゲル量が多いと、フィルムの平滑性を損なう恐れがある。

【0030】

本発明において、酸化防止剤が共役ジエン重合体環化物中に存在すると、共役ジエン重合体環化物の有する酸素吸収能が阻害されるため、共役ジエン重合体環化物は実質的に酸化防止剤を含有しないことが望ましい。しかしながら、共役ジエン重合体環化物の加工時の安定性を担保するため、また、酸素吸収能の制御を目的として、2000ppm以下、好ましくは10~700ppm、更に好ましくは50~600ppmの範囲で添加することができる。

30

【0031】

酸化防止剤は、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものであれば特に制限されない。このような酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードフェノール系、リン系及びラクトン系の酸化防止剤を挙げることができる。これらの酸化防止剤は、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリストールテトラキス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド〕、ジエチル〔〔3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕ホスフォネート、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-t-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、ヘキサメチレンビス〔3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-t-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-ト

40

50

リオン、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-フェニル)エチル]-4,6-ジ-t-ペンチルフェニルアクリレート等を示すことができる。

リン系酸化防止剤としては、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、亜リン酸ビス〔2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル〕エチルエステル、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホナイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト等を示すことができる。

10

また、5,7-ジ-t-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン等とo-キシレンとの反応生成物であるラクトン系酸化防止剤を併用してもよい。

【0032】

共役ジエン重合体環化物には、そのほか、必要に応じて、通常添加される各種の化合物を配合してもよい。そのような化合物としては、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン等の充填剤；粘着性付与剤（水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン等）；可塑剤（フタル酸エステル、グリコールエステル等）；界面活性剤；レベリング剤；紫外線吸収剤；光安定剤；脱水剤；ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等）；ハジキ改良剤；等の、接着剤に一般に使用されているものを挙げる事ができる。

20

【0033】

本発明の酸素吸収性多層フィルムにおいて、密封材層は、熱によって溶融して相互に接着する（ヒートシールされる）ことによって、包装容器に包装容器外部と遮断された空間を形成する機能を有し、かつ、包装容器内部において酸素吸収剤層と被包装物との直接接触を防ぎつつ酸素を透過させて酸素吸収剤層に吸収させる層である。

密封材層の形成に用いられるヒートシール性樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン等の α -オレフィンの単独重合体、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、メタロセンポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン；エチレンと α -オレフィンとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体； α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、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；ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂；エチレンとメタクリル酸との共重合体にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂；これらの混合物；等が挙げられる。

30

【0034】

ヒートシール性樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤；粘着性付与剤（水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン等）；帯電防止剤；充填剤；可塑剤（フタル酸エステル、グリコールエステル等）；界面活性剤；レベリング剤；耐熱安定剤；耐候性安定剤；紫外線吸収剤；光安定剤；脱水剤；ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等）；ハジキ改良剤；ブロッキング防止剤；防曇剤；滑剤；補強剤；難燃剤；カップリング剤；発泡剤；離型剤；着色剤；顔料；等を添加することができる。

40

【0035】

酸化防止剤としては、共役ジエン重合体環化物に添加しうるものと同様の種類のものを挙げる事ができる。

50

ブロッキング防止剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、ゼオライト、でんぷん等を示すことができる。ブロッキング防止剤は、樹脂に練り込んでもよく、樹脂の表面に付着させてもよい。

防曇剤としては、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンジラウレート、トリグリセリンモノオレエート等の高級脂肪酸グリセリド；ポリエチレングリコールオレエート、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレングリコールパルミテート、ポリエチレングリコールステアレート等のポリエチレングリコール高級脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン高級脂肪酸アルキルエーテル；等を挙げる事ができる。

10

【0036】

滑剤としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；高級脂肪酸エステル；ワックス；等を挙げる事ができる。

帯電防止剤としては、高級脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステル等を挙げる事ができる。

補強剤としては、金属繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を挙げる事ができる。

難燃剤としては、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、ハロゲン化物等を挙げる事ができる。

カップリング剤としては、シラン系、チタネート系、クロム系、アルミニウム系カップリング剤を挙げる事ができる。

20

着色剤ないし顔料としては、フタロシアニン系、インジゴ系、キナクリドン系、金属錯塩系等の各種アゾ系顔料；塩基性及び酸性の水溶性染料；アゾ系、アントラキノン系及びペリレン系の油溶性染料；酸化チタン系、酸化鉄系、複合酸化物系等の金属酸化物；クロム酸塩系、硫化物系、ケイ酸塩系、炭酸塩系等のその他の無機顔料を挙げる事ができる。

発泡剤としては、塩化メチレン、ブタン、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げる事ができる。

離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等を挙げる事ができる。

30

【0037】

本発明の酸素吸収性多層フィルムは、基本的に、ガスバリアー材層、酸素吸収剤層及び密封材層がこの順に積層されてなるが、上述した外部保護層のほか、各層の間に、所望により、例えばポリウレタンから構成される接着剤層を設けたり、熱可塑性樹脂層を設けたりしてもよい。

【0038】

本発明の多層フィルムの全体厚さは、250 μm 未満である。好ましくは50～150 μm である。全体の厚さを上記範囲とすることにより、透明性に優れた多層フィルムとすることができる。

酸素吸収剤層の厚さは、通常、1～50 μm 程度であり、好ましくは、5～30 μm 程度である。

40

ガスバリアー材層の厚さは、通常、5～50 μm 程度であり、好ましくは、10～50 μm 程度である。

密封材層の厚さは、通常、10～150 μm 程度であり、好ましくは、20～100 μm 程度である。

各層の厚さが薄すぎると、厚さが不均一となったり、剛性や機械的強度が不足したりする恐れがある。また、ヒートシール性樹脂の場合には、厚すぎても薄すぎてもヒートシール性が発揮されない恐れがある。

【0039】

本発明の酸素吸収性多層フィルムの製造方法は特に限定されず、多層フィルムを構成す

50

る各層の単層フィルムを得て、これらを積層してもよく、多層フィルムを直接成形してもよい。

単層フィルムは、公知の方法で製造することができる。例えば、各層を構成する樹脂組成物等を溶媒に溶かした後、概ね平坦な面上に溶液を塗布・乾燥する溶液キャスト法によりフィルムが得られる。また、例えば、各層を構成する樹脂組成物等を押し出し機で熔融混練した後、T-ダイ、サーキュラーダイ（リングダイ）等を通して所定の形状に押し出すことにより、T-ダイ法フィルム、ブローンフィルム等が得られる。押し出し機としては、一軸押し出し機、二軸押し出し機、パンバリーミキサー等の混練機を使用することができる。Tダイフィルムはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルムとすることができる。

以上のようにして得られた単層フィルムから、押し出しコート法や、サンドイッチラミネーション、ドライラミネーションによって多層フィルムを製造することができる。

多層押し出しフィルムの製造には、公知の共押し出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数の押し出し機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は上記と同様にして押し出成形を行えばよい。

共押し出成形法としては、共押し出ラミネーション法、共押し出しシート成形法、共押し出しインフレーション成形法等を挙げることができる。

一例を示せば、水冷式又は空冷式インフレーション法により、ガスバリア材層、酸素吸収剤層及び密封材層を、それぞれ、構成する各樹脂を、数台の押し出し機によりそれぞれ熔融加熱し、多層環状ダイから、例えば、190～210の押し出し温度で押し出し、直ちに冷却水等の液状冷媒により急冷固化させることによってチューブ状原反とすることができる。

【0040】

多層フィルムの製造に当たっては、ガスバリア材層用樹脂、共役ジエン重合体環化物及び密封材層用樹脂の温度を160～250とすることが好ましい。160未満では厚みむらやフィルム切れを生じ、250を超えるとフィルム切れを引き起こす場合がある。より好ましくは、170～230である。

多層フィルム製造時のフィルム巻取り速度は、通常、2～200m/分、好ましくは50～100m/分である。巻取り速度が低すぎると生産効率が悪くなる恐れがあり、速すぎるとフィルムの冷却を十分に行うことができず、巻取り時に融着する場合がある。

【0041】

ガスバリア材層フィルムが延伸可能な材料からなり、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン等のように、延伸することによってフィルム特性が向上する場合は、共押し出によって得られた多層フィルムを更に一軸又は二軸延伸することができる。必要であれば、更にヒートセットすることもできる。

延伸倍率は、特に限定されないが、通常、縦方向(MD)及び横方向(TD)に、それぞれ、1～5倍、好ましくは、縦横方向に、それぞれ、2.5～4.5倍である。

延伸は、テンター延伸方式、インフレーション延伸方式、ロール延伸方式等の公知の方法で行うことができる。延伸の順序は縦横いずれが先でも構わないが、同時が好ましく、チューブラー同時二軸延伸法を採用してもよい。

【0042】

また、ガスバリア材層フィルムには、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷あるいは裏刷り印刷等を施すことができる。

【0043】

本発明の酸素吸収性多層フィルムの形状は、特に限定されず、フラットフィルム、エンボス加工フィルム等のいずれであってもよい。

本発明の酸素吸収性多層フィルムは、包装材料として有用である。

本発明の酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料は、各種形状の包装容器に成形して使用することが可能である。

本発明の包装材料から得られる包装容器の形態としては、ケーシング、袋状物等を示すことができる。本発明の多層フィルムから得られる包装材料の形態としては、三方又は四

10

20

30

40

50

方シールの通常のパウチ類、ガセット付パウチ類、スタンディングパウチ類、ピロー包装袋等が挙げられる。酸素吸収性多層フィルムがフラットフィルムである場合は、通常の方法により成形して所望の形態の包装材料とすればよく、チューブ状原反の場合は、そのまま、ケーシングや袋状物とすればよい。

本発明の包装材料は、これを構成する樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、又はインフレーション延伸法等により、一軸又は二軸延伸することによって、延伸された成形品とすることができる。

【0044】

本発明の酸素吸収性多層シートからなる包装材料から得られる包装容器は、酸素による内容物の劣化を防止し、シェルライフを向上させるために有効である。充填できる内容物としては、例えば、餅、ラーメン、果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、食用油、ソース類、佃煮類、乳製品類、和洋菓子類等の食品；医薬品；化粧品；接着剤、粘着剤等の化学品；ケミカルカイロ等の雑貨品；等などが挙げられる。

10

【実施例】

【0045】

以下に製造例、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は特に断りのない限り、質量基準である。

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

〔共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量（Mw）〕

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算分子量として求める。

20

【0046】

〔共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率〕

下記（i）及び（ii）の文献に記載された方法を参考にして、プロトンNMR測定により求める。

（i） M . A . Golub and J . Heller , Can . J . Chem , 41 , 937 (1963) .

（ii） Y . Tanaka and H . Sato , J . Polym . Sci : Polym . Chem . Ed . , 17 , 3027 (1979) .

【0047】

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

30

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率（SB）は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率（SA）は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率}(\%) = 100 \times (SB - SA) / SB$$

40

【0048】

〔酸素濃度〕

酸素濃度計（米国セラマテック社製 フードチェッカー HS - 750）を用いて測定する。

【0049】

〔酸素吸収後の包装容器内の臭い〕

酸素吸収性多層フィルムを、密封材層を内側にして2箇所をヒートシールして、400mm×200mmの袋を作成する。この袋に、200ミリリットルの空気を入れ、ヒートシールして密封する。この袋を40の雰囲気下に7日間静置した後、開封して、5名のパネルメンバーによる臭いの評価を行う。

50

【 0 0 5 0 】

(製造例 1 : 共役ジエン重合体環化物 A の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10 mm 角に裁断したポリイソプレン(シス - 1, 4 - 構造単位 73%、トランス - 1, 4 - 構造単位 22%、3, 4 - 構造単位 5%、重量平均分子量 174, 000) 300 部を、シクロヘキサン 700 部とともに仕込み、反応器内を窒素置換した。内容物を 85 に加温して攪拌下でポリイソプレンをシクロヘキサンに完全に溶解した後、水分量 150 ppm 以下の p - トルエンスルホン酸 2.4 部を 15% トルエン溶液で投入し、75 で環化反応を行った。4 時間反応を継続した後、25% 炭酸ナトリウム水溶液 3.7 部を投入して反応を停止した。75 で、イオン交換水 2, 000 部を用いた洗浄を 3 回繰り返して、系中の触媒残渣を除去した。

10

得られた環化ポリイソプレンの溶液に、環化ポリイソプレンに対して、300 ppm に相当する量の酸化防止剤テトラキス〔メチレン - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕メタンを添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行ってシクロヘキサン及びトルエンを除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物 A を得た。共役ジエン重合体環化物 A の不飽和結合減少率及び重量平均分子量を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

(製造例 2 : 共役ジエン重合体環化物 B の製造)

p - トルエンスルホン酸をキシレンスルホン酸に変え、その使用量を 2.25 部に変更し、環化反応後に添加する 25% 炭酸ナトリウム水溶液の量を 3.20 部に変更し、酸化防止剤を環化ポリイソプレンに対して、300 ppm に相当する量の 2 - t - ブチル - 6 - (3' - t - ブチル - 2' - ヒドロキシ - 5' - メチルベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレートに変更すること以外は、製造例 1 と同様にして、共役ジエン重合体環化物 B を得た。共役ジエン重合体環化物 B の評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	製造例 1	製造例 2
共役ジエン重合体環化物	A	B
重量平均分子量	130, 500	139, 800
不飽和結合減少率(%)	64	56

30

【 0 0 5 3 】

(実施例 1)

共役ジエン重合体環化物 A のシクロヘキサン 20% 溶液を厚みが 25 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム(パイレン P 1128 東洋紡績社製)上にワイヤーバーを用いて、塗布・乾燥して、厚みが 20 μm のキャストフィルムを形成した。得られたキャストフィルムと、ポリエチレンテレフタレート(厚み 12 μm) / 接着剤 / アルミニウム(厚み 15 μm)の構成を有するバリアフィルム(昭和電工パッケージング社より入手)とを 140 に設定したホットロールラミネーター(EXCELAM II 355Q : Gmp CO. LTD 製)を用いて、無延伸ポリプロピレンフィルム(密封材層) / 共役ジエン重合体環化物 A (酸素吸収剤層) / アルミニウム層 / ポリエチレンテレフタレート層(ガスバリア材層)の順になるようにラミネート接着し、酸素吸収性多層フィルムを得た。400 mm x 200 mm の寸法の袋になるように 2 箇所をヒートシールして、更に 200 ミリリットルの空気と共にヒートシールして密封した。これを 40 で 7 日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定した。また、フィルムの酸素吸収後に袋内の臭気の有

40

50

無を判定した。これらの結果を表2に示す。

【0054】

(実施例2)

共役ジエン重合体環化物Aに代えて共役ジエン重合体環化物Bを用い、エパールEF-XLフィルム(厚み12 μ m。クラレトレーディング社から入手)の片面を無水マレイン酸変性ポリプロピレンで表面処理して得たバリアフィルムを使用して、無延伸ポリプロピレンフィルム/共役ジエン重合体環化物B/無水マレイン酸変性ポリプロピレン表面処理層/エパールEF-XLフィルムの順になるようにラミネート接着して、酸素吸収性多層フィルムを得た。この多層フィルムを用いて、以下、実施例1と同様にして、袋内の酸素濃度を測定し、臭気の有無を判定した。これらの結果を表2に示す。

10

【0055】

(実施例3)

酸素と接触させないようにしながら、共役ジエン重合体環化物Aの20%トルエン溶液を調製した。これに、共役ジエン重合体環化物Aに対してコバルト金属が500ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。この溶液からトルエンの一部を留去した後、真空乾燥を行って、トルエンを除去して、ネオデカン酸コバルト配合共役ジエン重合体環化物Cを得た。

共役ジエン重合体環化物Aに代えて、共役ジエン重合体環化物Cを用いる以外は、実施例1と同様にして、袋内の酸素濃度を測定し、臭気の有無を判定した。これらの結果を表2に示す。

20

【0056】

(比較例1)

酸素と接触させないようにしながら、ポリイソブレンD(シス-1,4構造単位73%、トランス-1,4構造単位22%、3,4構造単位5%、重量平均分子量174,000)の20%シクロヘキサン溶液を調製し、厚みが25 μ mの無延伸ポリプロピレンフィルム(パイレンP1128 東洋紡績社製)上にワイヤーバーを用いて、塗布・乾燥して、厚みが20 μ mのキャストフィルムを形成した。得られたキャストフィルムを、実施例1と同様にしてバリアフィルムとラミネート接着し、無延伸ポリプロピレン(密封材層)/ポリイソブレンD(酸素吸収剤層に対応)/バリアフィルム(ガスバリア材層)の順になるようにラミネート接着し、多層フィルムを得た。400mm \times 200mmの寸法の袋になるように2箇所をヒートシールして、更に200ミリリットルの空気と共にヒートシールして密封した。これを40で7日間放置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計で測定した。また、フィルムの酸素吸収後に袋内の臭気の有無を確認した。これらの結果を表2に示す。

30

【0057】

(比較例2)

酸素と接触しないようにしながら、ポリイソブレンD(シス-1,4構造単位73%、トランス-1,4単位22%、3,4-単位5%、重量平均分子量174,000)の20%トルエン溶液を調製した。これに、ポリイソブレンDに対してコバルト金属が500ppmになる量のネオデカン酸コバルトを添加した。この溶液からトルエンの一部を留去した後、真空乾燥を行って、トルエンを除去して、ネオデカン酸コバルト配合ポリイソブレンEを得た。

40

共役ジエン重合体環化物Aに代えて、ポリイソブレンEを用いる以外は、実施例1と同様にして、袋内の酸素濃度を測定し、臭気の有無を判定した。これらの結果を表2に示す。

【0058】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
重合体	共役ジエン 重合体 環化物 A	共役ジエン 重合体 環化物 B	共役ジエン 重合体 環化物 C	ポリ イソプレン D	ポリ イソプレン E
コバルト塩の 有無	なし	なし	有り	なし	有り
酸素濃度(%)	0.5	1.1	0.5	20.8	8.5
酸素吸収後の 臭い	微臭	微臭	少し酸臭	酸臭	酸臭

10

【0059】

表2の結果から、無延伸ポリプロピレン/ポリイソプレンD/(ポリエチレンテレフタレート/アルミニウム)バリアフィルムの構造を有する多層フィルムでは、袋内の酸素濃度は、ほとんど減少しておらず、また、酸臭が観察された(比較例1)。コバルト塩を含有させたポリイソプレンEを用いると、袋内の酸素濃度はある程度低下したものの、同様に酸臭が観察された(比較例2)。

20

これらに対して、本発明の無延伸ポリプロピレン(密封材層)/共役ジエン重合体環化物A又は共役ジエン重合体環化物B(酸素吸収剤層)/バリアフィルム(ガスバリア材層)構造の酸素吸収性多層フィルムでは、顕著な酸素吸収が見られ、袋内の酸素濃度が大幅に低下し、しかも酸臭等の残臭もごくわずかに観察される程度であった(実施例1及び2)。なお、これにコバルト塩を含有させると酸素濃度は、コバルト塩を含まない共役ジエン重合体環化物を用いた場合と同程度減少したが、酸臭が少し観察された(実施例3)。

これらの結果から、本発明の酸素吸収性多層フィルムは、遷移金属塩不存在下でも酸素吸収性に優れ、特に遷移金属塩を使用しない場合は酸素吸収後の酸臭等の残臭もごくわずかに観察される程度であったことが分かる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 B 6 5 D 81/26 S
 C 0 8 F 8/48

(56)参考文献 特開2003-012944(JP,A)
 特開2003-253131(JP,A)
 特開2005-230756(JP,A)
 特開2006-059620(JP,A)
 国際公開第2004/18556(WO,A1)
 特開2002-523311(JP,A)
 特開2001-106920(JP,A)
 特開2003-071992(JP,A)
 特開平08-502306(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 B 6 5 D 3 0 / 0 0 - 3 3 / 3 8
 B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 8 1 / 3 8
 B 0 1 J 2 0 / 2 6
 A 2 3 L 3 / 3 4 3 6
 C 0 8 F 8 / 4 8
 C 0 8 F 3 6 / 0 0 - 3 6 / 2 2
 C 0 8 L 1 5 / 0 0