

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6505699号
(P6505699)

(45) 発行日 平成31年4月24日(2019.4.24)

(24) 登録日 平成31年4月5日(2019.4.5)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 101/12 (2006.01)	CO8L 101/12	
CO8L 65/00 (2006.01)	CO8L 65/00	
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098	
CO8K 5/13 (2006.01)	CO8K 5/13	
BO1J 20/26 (2006.01)	BO1J 20/26	A
請求項の数 13 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-534412 (P2016-534412)
 (86) (22) 出願日 平成27年7月13日 (2015.7.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/069980
 (87) 国際公開番号 W02016/009975
 (87) 国際公開日 平成28年1月21日 (2016.1.21)
 審査請求日 平成28年12月26日 (2016.12.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-144751 (P2014-144751)
 (32) 優先日 平成26年7月15日 (2014.7.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (74) 代理人 100182084
 弁理士 中道 佳博
 (72) 発明者 廣瀬 航
 日本国岡山県倉敷市玉島乙島7471番地
 株式会社クラレ内
 審査官 久保 道弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収性樹脂組成物

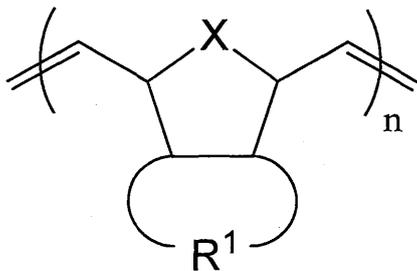
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

20、65%RHの条件下で測定した酸素透過速度が500mL・20μm/(m²・day・atm)以下であるガスバリア性樹脂(A)と、

以下の一般式(I)：

【化1】



(I)

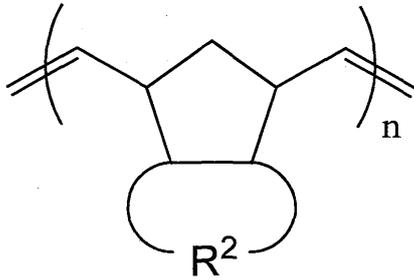
(式中、Xはメチレン基または酸素原子であり、R¹は炭素数3~12のアルケニレン基であり、そしてnは5から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂(B)と、

鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩およびコバルト塩からなる群から選択される少なくとも1種の金属塩(C)と、

同一分子中においてアクリレート構造とヒンダードフェノール構造とを有する化合物である二官能型加工安定剤(D)と含有する、酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂(B)が、以下の一般式(II)：
【化2】



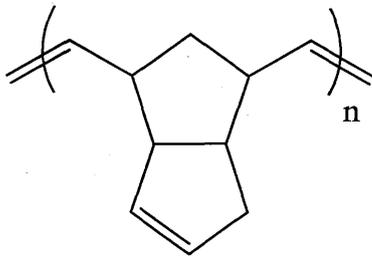
(II)

10

(式中、 R^2 は炭素数3~9のアルケニレン基であり、そしてnは5から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含む、請求項1に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項3】

前記熱可塑性樹脂(B)が、以下の一般式(III)：
【化3】



(III)

20

(式中、nは10から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含む、請求項1または2に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

30

【請求項4】

前記熱可塑性樹脂(B)が、ジシクロペンタジエンをタングステン化合物の存在下、開環メタセシス重合することにより得られる樹脂である、請求項3に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項5】

前記二官能型加工安定剤(D)が、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-t-アミル-6-(3',5'-ジ-t-アミル-2'-ヒドロキシ-メチルベンジル)フェニルアクリレート、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、および2,5-ジ-t-ブチル-6-(3',5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシメチルベンジル)フェニルアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種の化合物である、請求項1から4のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

40

【請求項6】

前記二官能型加工安定剤(D)を、前記熱可塑性樹脂(B)の質量を基準として、500ppmから20,000ppmの割合で含有する、請求項1から5のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項7】

前記ガスバリア性樹脂(A)と前記熱可塑性樹脂(B)との質量合計を基準として、該

50

ガスバリア性樹脂（A）の含有量が70質量%から99質量%であり、そして、該熱可塑性樹脂（B）の含有量が30質量%から1質量%である、請求項1から6のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項8】

前記金属塩（C）を、前記ガスバリア性樹脂（A）と前記熱可塑性樹脂（B）との質量合計を基準として、金属原子換算で50ppmから1,000ppmの割合で含有する、請求項1から7のいずれかに記載の酸素吸収組成物。

【請求項9】

前記ガスバリア性樹脂（A）が、少なくともエチレン単位含有量が5mol%から60mol%でありかつケン化度が90mol%以上であるエチレン-ビニルアルコール共重合体である、請求項1から8のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

10

【請求項10】

さらにフェノール系一次酸化防止剤（E）を含有する、請求項1から9のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項11】

前記フェノール系一次酸化防止剤（E）を、前記熱可塑性樹脂（B）の質量を基準として、50ppmから2,000ppmの割合で含有する、請求項10に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1から11のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物からなる層を有する多層構造体。

20

【請求項13】

請求項1から11のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物からなる層を有する多層構造体からなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた酸素吸収性を有する酸素吸収性樹脂組成物、該樹脂組成物からなる層を含む多層構造体、および該多層構造体からなる成形体に関する。

【背景技術】

30

【0002】

ガスバリア性樹脂、例えばエチレン-ビニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略すことがある）は、酸素バリア性に優れた材料である。このような樹脂は溶融成形が可能であるので、耐湿性、機械的特性などに優れた熱可塑性樹脂（ポリオレフィン、ポリエステルなど）の層と積層され、多層包装材料として好ましく用いられている。しかし、これらのガスバリア性樹脂の気体透過性は完全にゼロであるわけではなく、無視し得ない量の気体を透過する。このような気体の透過、とりわけ、包装体の内容物、特に食品の品質に大きな影響を及ぼす酸素の透過を低減するために、また、内容物の包装時点ですでに包装体内部に存在する酸素を吸収させて除去するために、包装材料に酸素吸収剤を混合させて使用することが知られている。

40

【0003】

酸素吸収に適した配合物として、不飽和炭化水素を有する熱可塑性樹脂と遷移金属触媒とを含有する組成物が提案されている。

【0004】

例えば、特許文献1は、当該熱可塑性樹脂としてポリオクテニレンを用いる酸素吸収性樹脂組成物を開示している。このポリオクテニレンは、ルテニウム化合物等の遷移金属カルベン錯体触媒を用いて環状オレフィンの開環メタセシス重合を通じて製造される。しかし、このような酸素吸収性樹脂組成物は、包装材料としての使用に際し、酸素吸収が進むにつれて分解し、不快な臭気が発生する場合がある点が指摘されていた。そのため、より高度な無臭性が要求される用途においてさらなる改良が所望されていた。

50

【 0 0 0 5 】

また、特許文献 2 は、熱可塑性樹脂としてポリノルボルネンを用いる酸素吸収性樹脂組成物を開示している。このような熱可塑性樹脂は、例えば、ルテニウム化合物を用いてノルボルネンの開環メタセシス重合を通じて製造される。しかし、このような酸素吸収性樹脂組成物もまた、酸素吸収が進むにつれて分解し、不快な臭気が発生する場合は指摘されていた。このため、酸素吸収性に優れ、かつ酸素吸収による不快な臭気発生を一層抑制し得る、酸素吸収性樹脂組成物の開発が所望されている。

【 0 0 0 6 】

さらに、非特許文献 1 では、タングステン化合物を用いてジシクロペンタジエンの開環メタセシス重合を行うことにより、ポリ(ビシクロ[3.3.0]オクタ-2-エン-6,8-ジイリデン)(以下、ポリ(ジシクロペンタジエン)または、PDCPDと略称することがある。)が製造され得ることを開示している。しかし、当該物質が、例えば、酸素吸収性を有するかどうか、酸素吸収が進むにつれて分解し不快な臭気が発生するかどうかについては記載されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 6 1 5 7 号

【特許文献 2】国際公開第 2 0 0 8 / 0 3 2 7 4 3 号

【非特許文献】

【 0 0 0 8 】

【非特許文献 1】European Polymer Journal, Vol.36, 2000, pp.1213-19

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記問題の解決を課題とするものであり、その目的とするところは、酸素吸収性に優れるとともに、酸素吸収の際の分解に伴う不快な臭気発生を抑制することができる、酸素吸収性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

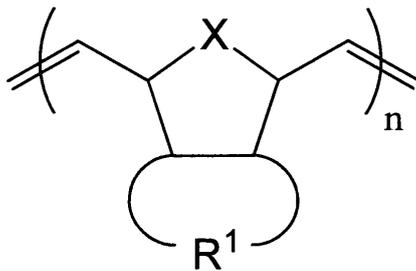
【 0 0 1 0 】

本発明は、20、65%RHの条件下で測定した酸素透過速度が $500\text{ mL} \cdot 20\ \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下であるガスバリア性樹脂(A)と、

以下の一般式(I)：

【 0 0 1 1 】

【化 1】



【 0 0 1 2 】

(式中、Xはメチレン基または酸素原子であり、 R^1 は炭素数3~12のアルケニレン基であり、そしてnは5から5000の整数である)で示される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂(B)と、

鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩およびコバルト塩からなる群から選択される少なくとも1種の金属塩(C)と、

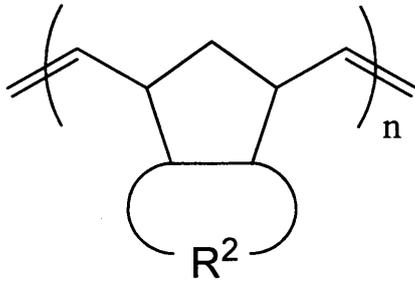
同一分子中においてアクリレート構造とヒンダードフェノール構造とを有する化合物である二官能型加工安定剤(D)とを含有する、酸素吸収性樹脂組成物を提供する。

【0013】

1つの実施形態では、上記熱可塑性樹脂(B)は、以下の一般式(II)：

【0014】

【化2】



(II)

10

【0015】

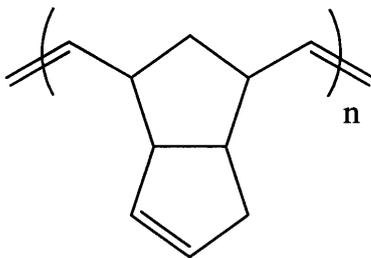
(式中、 R^2 は炭素数3~9のアルケニレン基であり、そしてnは5から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含む。

【0016】

1つの実施形態では、上記熱可塑性樹脂(B)は、以下の一般式(III)：

【0017】

【化3】



(III)

30

【0018】

(式中、nは10から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含む。

【0019】

さらなる実施形態では、上記熱可塑性樹脂(B)は、ジシクロペンタジエンをタングステン化合物の存在下、開環メタセシス重合することにより得られる樹脂である。

【0020】

1つの実施形態では、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、上記二官能型加工安定剤(D)を、上記熱可塑性樹脂(B)の質量を基準として、500ppmから20,000ppmの割合で含有する。

【0021】

40

50

1つの実施形態では、上記ガスバリア性樹脂(A)と上記熱可塑性樹脂(B)との質量合計を基準として、該ガスバリア性樹脂(A)の含有量は70質量%から99質量%であり、そして、該熱可塑性樹脂(B)の含有量は30質量%から1質量%である。

【0022】

1つの実施形態では、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、上記金属塩(C)を、上記ガスバリア性樹脂(A)と上記熱可塑性樹脂(B)との質量合計を基準として、金属原子換算で50ppmから1,000ppmの割合で含有する。

【0023】

1つの実施形態では、上記ガスバリア性樹脂(A)は、少なくともエチレン単位含有量が5mol%から60mol%でありかつケン化度が90mol%以上であるエチレン-10
ビニルアルコール共重合体である。

【0024】

1つの実施形態では、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、さらにフェノール系一次酸化防止剤(E)を含有する。

【0025】

さらなる実施形態では、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、上記フェノール系一次酸化防止剤(E)を上記熱可塑性樹脂(B)の質量を基準として、50ppmから2,000ppmの割合で含有する。

【0026】

本発明はまた、上記酸素吸収性樹脂組成物からなる層を有する多層構造体である。 20

【0027】

本発明はまた、上記酸素吸収性樹脂組成物からなる層を有する多層構造体からなる成形体である。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、酸素吸収性に優れるとともに、酸素吸収の際の分解に伴う不快な臭気の発生を抑制することができる。本発明はまた、熱可塑性樹脂(B)としてPDCPDを用いたとしても、ペレット化が容易となり、得られる樹脂成形体の成形性を高めることができる。これにより、例えば、多層フィルム、多層容器などの、酸素による劣化を受け易い食品などの製品を保存するのに適した容器を提供することができる。 30

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明について詳述する。

【0030】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、ガスバリア性樹脂(A)と、熱可塑性樹脂(B)と、金属塩(C)と、二官能型加工安定剤(D)とを含有する。

【0031】

(ガスバリア性樹脂(A))

本発明の組成物を構成するガスバリア性樹脂(A)は、20、相対湿度(RH)65%の条件下で測定した酸素透過速度が $500\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下のガスバリア性を有する樹脂である。ここで、本明細書中に用いられる用語「酸素透過速度」とは、1気圧の酸素の差圧がある状態で、面積 1 m^2 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルムを1日に透過する酸素の体積を表す。酸素透過速度が $500\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ を超える樹脂を使用すると、得られる酸素吸収性樹脂組成物のガスバリア性が不十分となるおそれがある。 40

【0032】

本発明におけるガスバリア性樹脂(A)の酸素透過速度は、 $100\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下が好ましく、 $20\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下がより好ましく、 $5\text{ mL} \cdot 20\text{ }\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下がさらに好ましい。このようなガスバリア性樹脂(A)を、後述の熱可塑性樹脂(B)、金属塩(C) 50

、および二官能型加工安定剤(D)と混合することにより、ガスバリア性に加えて酸素吸収機能が発揮され、高度なガスバリア性を有する酸素吸収性樹脂組成物を得ることができる。

【0033】

ガスバリア性樹脂(A)の例としては、必ずしも限定されないが、ポリビニルアルコール系樹脂(A-i)、ポリアミド樹脂(A-ii)、ポリ塩化ビニル樹脂(A-iii)、およびポリアクリロニトリル樹脂(A-iv)、ならびにこれらの組合せが挙げられる。

【0034】

上記ガスバリア性樹脂(A)のうち、ポリビニルアルコール系樹脂(A-i)は、ビニルエステルの単独重合体、またはビニルエステルと他の単量体との共重合体(例えば、ビニルエステルとエチレンとの共重合体)を、アルカリ触媒などを用いてケン化して得たものを使用することができる。ビニルエステルの例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルが挙げられる。

10

【0035】

ポリビニルアルコール系樹脂(A-i)のビニルエステル成分のケン化度は、90mol%以上が好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂(A-i)のビニルエステル成分のケン化度が90mol%未満であると、ガスバリア性樹脂および本発明の組成物において高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれがある。特に、ポリビニルアルコール系樹脂(A-i)がエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EVOHと称する)である場合、ケン化度が90mol%未満では熱安定性が不十分となり、成形体にゲル・ブツが含まれやすくなる場合がある。

20

【0036】

本発明において、ガスバリア性樹脂(A)としては溶融成形が可能であり、かつ高湿度下でのガスバリア性が良好であるとの理由から、EVOHを用いることが好ましい。

【0037】

さらに本発明においては、当該EVOHのエチレン単位含有量は5mol%~60mol%であることが好ましい。EVOHのエチレン単位含有量が5mol%未満であると、酸素吸収性樹脂組成物における高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化することがある。一方、EVOHのエチレン単位含有量が60mol%を超えると、酸素吸収性樹脂組成物に対して十分なガスバリア性を提供することができない場合がある。EVOHの上記エチレン単位含有量およびケン化度は、例えば、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

30

【0038】

EVOHは、本発明の目的が阻害されない範囲で、エチレン単位およびビニルアルコール単位以外の単量体の単位を共重合単位として少量含有していてもよい。このような単量体の例としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シランなどのビニルシラン化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類などが挙げられる。

40

【0039】

EVOHは上記の共重合成分としてビニルシラン化合物を0.0002mol%~0.2mol%の範囲で含有していてもよい。またEVOHはホウ素化合物を含有していてもよく、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で20ppm~2,000ppmの範囲が好ましい。またEVOHはアルカリ金属塩を含有していてもよく、アルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属換算で5ppm~5,000ppmの範囲が好ましい。またEVOHはリン酸化合物を含有していてもよく、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で20ppm~500ppmの範囲が好ましい。

50

【0040】

EVOHのメルトフローレート(MFR)(210、2160g荷重下、JIS K 7210に基づく)は、0.1g/10分~100g/10分の範囲が好ましい。

【0041】

ガスバリア性樹脂(A)のうち、ポリアミド樹脂(A-ii)の種類は特に限定されない。ガスバリア性樹脂(A)として使用され得るポリアミドの例としては、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリラウロラクタム(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン6,6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6,10)などの脂肪族ポリアミド単独重合体;カプロラクタム/ラウロラクタム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体(ナイロン6/11)、カプロラクタム/ -アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミド共重合体(ナイロン6/6,6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジパミド/ヘキサメチレンセバカミド共重合体(ナイロン6/6,6/6,10)などの脂肪族ポリアミド共重合体;ポリメタキシリレンアジパミド(MX-ナイロン)、ヘキサメチレンテレフタラミド/ヘキサメチレンイソフタラミド共重合体(ナイロン6T/6I)などの芳香族ポリアミド、ならびにこれらの組合せが挙げられる。ポリカプロラクタム(ナイロン6)およびポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン6,6)、ポリメタキシリレンアジパミド(MX-ナイロン)が得られた組成物に良好なガスバリア性を付与することができる点で好ましい。

【0042】

ポリ塩化ビニル樹脂(A-iii)の例としては、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンの単独重合体のほか、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンと酢酸ビニル、マレイン酸誘導体、高級アルキルビニルエーテルなどとの共重合体、ならびにそれらの組合せが挙げられる。

【0043】

ポリアクリロニトリル樹脂(A-iv)の例としては、アクリロニトリル単独重合体のほか、アクリロニトリルとアクリル酸エステルなどとの共重合体が挙げられる。

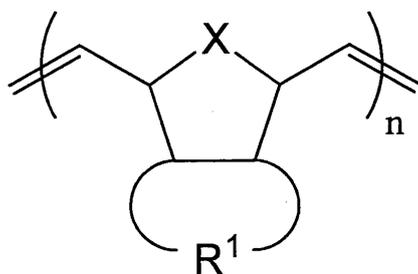
【0044】

(熱可塑性樹脂(B))

本発明の組成物を構成する熱可塑性樹脂(B)は以下の一般式(I):

【0045】

【化4】



(I)

【0046】

で示される繰り返し単位を含む。

【0047】

ここで、式(I)において、

Xは、メチレン基または酸素原子、好ましくはメチレン基であり;

R¹は炭素数3~12のアルケニレン基、好ましくは炭素数3~9のアルケニレン基、より好ましくは炭素数3~6のアルケニレン基であり;そして

nは5~5,000の整数、好ましくは10~5,000、より好ましくは100~4

10

20

30

40

50

、000、さらに好ましくは150~3,000、とくに好ましくは200~2,500のいずれも整数である。

【0048】

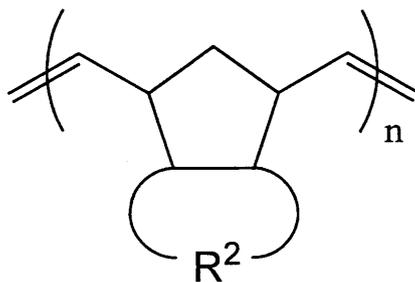
R¹が表す、炭素数3~12のアルケニレン基としては、炭素数3~12の未置換のアルケニレン基、および炭素数1~3のアルキル基で置換された炭素数3~11のアルケニレン基が挙げられる。炭素数3~12の未置換のアルケニレン基の例としては、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基、ノネニレン基、デセニレン基、ウンデセニレン基、およびドデセニレン基が挙げられる。

【0049】

本発明の組成物においては、上記式(I)の熱可塑性樹脂(B)のうち、以下の一般式(II)：

【0050】

【化5】



(II)

【0051】

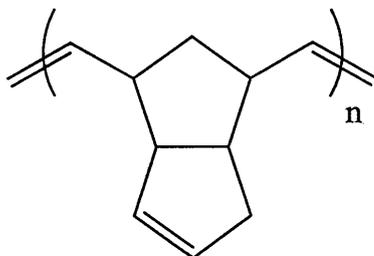
(式中、R²は、炭素数3~9のアルケニレン基であり、そしてnは5から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。ここでR²が表す、炭素数3~9のアルケニレン基は、例えば上記炭素数3~12のアルケニレン基に含まれる炭素数3~9のアルケニレン基が挙げられる。

【0052】

さらに、当該熱可塑性樹脂(B)が、以下の一般式(III)：

【0053】

【化6】



(III)

【0054】

(式中、nは10から5,000の整数である)で示される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

【0055】

熱可塑性樹脂(B)は、含まれる繰り返し単位内に炭素-炭素二重結合を有する。この

10

20

30

40

50

ため、酸素と効率よく反応することが可能であり、その結果、酸素吸収機能を有する。ここで、本明細書中に用いられる用語「含まれる繰り返し単位内の炭素 - 炭素二重結合」とは、熱可塑性樹脂 (B) に含まれる上記一般式 (I) で表される繰り返し単位のうち、主鎖を構成する部分に含まれる「炭素 - 炭素二重結合」を言い、「炭素 - 炭素二重結合」には、芳香環中の炭素 - 炭素二重結合を含まない。

【0056】

熱可塑性樹脂 (B) に含まれる繰り返し単位内の炭素 - 炭素二重結合の合計量は、好ましくは $0.001 \text{ mol/g} \sim 0.020 \text{ mol/g}$ であり、より好ましくは $0.003 \text{ mol/g} \sim 0.019 \text{ mol/g}$ であり、さらにより好ましくは $0.005 \text{ mol/g} \sim 0.018 \text{ mol/g}$ である。当該合計量が 0.001 mol/g 未満である場合、得られる酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収機能が不十分となる場合がある。当該合計量が 0.020 mol/g を超える場合は、このような熱可塑性樹脂を含む酸素吸収性樹脂組成物を、他の樹脂と一緒にして成形すると、得られる成形体に着色やブツが生じる場合がある。

10

【0057】

本発明において、上記熱可塑性樹脂 (B) に含まれる繰り返し単位は、上記一般式 (I) を満たすため、主鎖に二重結合が存在するのみならず、主鎖を構成する環が2環性であり、主鎖を構成しない環部分にも二重結合が存在する。ここで、当該繰り返し単位において、主鎖を構成しない環部分の二重結合の反応性は主鎖を構成する二重結合と比較して高いため、当該環部分における室温での酸素吸収量の増加を期待することができる。このため、主鎖部分の二重結合が酸素を吸収する前に、主鎖を構成しない環部分の二重結合が酸素を優先的に吸収し、主鎖部分の二重結合による酸素吸収の機会をできるだけ遅延させることができる。これにより、主鎖切断が起きにくく、当該切断による臭気成分の新たな発生が抑制され得る。さらに、主鎖切断が起きた場合であっても、切断による生じる分子の分子量は大きいいため、揮発性が低く、結果として臭気を抑制することができる。

20

【0058】

さらに、式 (I) に示される環状の繰り返し単位により、熱可塑性樹脂 (B) を含む酸素吸収性樹脂組成物は、優れた初期酸素吸収速度および透明性を実現することができる。

【0059】

本発明において、熱可塑性樹脂 (B) の重量平均分子量 (M_w) は、 $10,000 \sim 250,000$ の範囲が好ましく、 $40,000 \sim 200,000$ の範囲がより好ましい。熱可塑性樹脂 (B) の重量平均分子量 (M_w) が $10,000$ 未満である場合または $500,000$ を超える場合には、得られる酸素吸収性樹脂組成物の成形加工性、ハンドリング性、成形品とした場合の強度や伸度などの機械的性質が低下するおそれがある。また、上記ガスバリア性樹脂 (A) と混合して使用する際に、熱可塑性樹脂 (B) の分散性が低下し、その結果、酸素吸収機能が低下し、かつガスバリア性樹脂 (A) の性能 (例えば、ガスバリア性) を十分に発揮することができないおそれがある。

30

【0060】

本発明において、熱可塑性樹脂 (B) の含有量は、上記ガスバリア性樹脂 (A) との関係から以下のように設定され得る。すなわち、ガスバリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との質量合計 (100 質量%) を基準として、ガスバリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との含有量の比 (質量比) は $99/1$ 質量% $\sim 70/30$ 質量% が好ましく、 $98/2$ 質量% $\sim 80/20$ 質量% がより好ましい。ガスバリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との含有量の質量比が $99/1$ を上回る場合には、得られる樹脂組成物の、酸素吸収能が不十分となる場合がある。ガスバリア性樹脂 (A) と熱可塑性樹脂 (B) との含有量の質量比が $70/30$ を下回る場合には、得られる樹脂組成物の外観が劣る場合がある。

40

【0061】

熱可塑性樹脂 (B) は、特に限定されないが、例えば、環状有機化合物の開環メタセシス重合を通じて製造することができる。当該開環メタセシス重合には、開環メタセシス重

50

合触媒(x)として、当該重合において周知のタングステン化合物を用いることができる。より具体的には、例えば、上記式(III)で表される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂は、ジシクロペンタジエンをタングステン化合物の存在下、開環メタセシス重合することにより得ることができる。

【0062】

上記開環メタセシス重合において用いられ得る開環メタセシス重合触媒(x)としては、例えば、遷移金属ハロゲン化物を主成分とする触媒(x-1)、遷移金属カルベン錯体触媒(x-2)等が挙げられる。遷移金属ハロゲン化物を主成分とする触媒(x-1)は、遷移金属ハロゲン化物を主成分とし、助触媒を含む触媒である。

【0063】

遷移金属ハロゲン化物を主成分とする触媒(x-1)に含まれる遷移金属ハロゲン化物は、好ましくはタングステン(W)ハロゲン化物である。このようなタングステンハロゲン化物の例としては、 WBr_2 、 WCl_2 、 WBr_4 、 WCl_4 、 WCl_5 、 WCl_6 、 WF_4 、 WI_2 、 $WOB r_4$ 、 $WOC l_4$ 、 WOF_4 、および $WCl_4(O C_6 H_4 Cl_2)_2$ 、ならびにこれらの組合せが挙げられる。

【0064】

さらに、上記助触媒の具体例としては、テトラアリルシラン、ジアリルジメチルシラン等のアリルシラン化合物が挙げられる。

【0065】

上記遷移金属カルベン錯体触媒(x-2)は、好ましくは、タングステンカルベン錯体触媒である。タングステンカルベン錯体触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、および $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、ならびにそれらの組合せが挙げられる。ここで、「 $N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3$ 」は2,6-ジイソプロピルフェニルイミノ基を表し、「 $CHBu^t$ 」はt-ブチルメチレン基(2,2-ジメチルプロピリデン基)を表し、「 OBu^t 」はt-ブトキシ基を表し、「 $OCMe_2CF_3$ 」は、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エトキシ基を表し、「 $OCMe(CF_3)_2$ 」は、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エトキシ基を表し、「 $CHCMe_2Ph$ 」は、2-メチル-2-フェニルプロピリデン基を表す。例えば上記、「 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 」は、(2,6-ジイソプロピルフェニルイミノ)(2,2-ジメチルプロピリデン)[ビス(t-ブトキシ)]タングステンを表す。

【0066】

開環メタセシス重合触媒(x)の使用量は、触媒(x)と重合反応に供せられる環状有機化合物(すなわち、環状有機オレフィン単量体)とのmol比で触媒(x):環状有機化合物=1:100~1:2,000,000の範囲が好ましく、1:500~1:1,000,000の範囲がより好ましく、1:1,000~1:700,000の範囲がさらに好ましい。触媒量が多すぎると反応後の触媒除去が困難となり、少なすぎると十分な重合活性が得られない場合がある。

【0067】

開環メタセシス重合では連鎖移動剤を含んでいてもよい。連鎖移動剤は特に制限されないが、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等のオレフィンや2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィンを使用することができる。これらは、水酸基、アルコキシ基、アシル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。これらは、単独で使用することもできるし、複数を混合して使用することもできる。

10

20

30

40

50

【0068】

連鎖移動剤の使用量は、重合反応において十分な分子量のポリマーが生成可能な量であればよく、特に制限されない。例えば、環状オレフィンに対する連鎖移動剤のmol比で、環状オレフィン：連鎖移動剤 = 1, 000 : 1 ~ 20 : 1 の範囲が好ましく、800 : 1 ~ 50 : 1 の範囲がより好ましい。

【0069】

開環メタセシス重合は溶媒の不存在下または存在下のいずれで行ってもよいが、溶媒の存在下にて行うことが好ましい。使用可能な溶媒としては、開環メタセシス重合に不活性であれば特に制限はなく、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素；テトラヒドロフランなどのエーテル；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。溶媒を使用する場合、その使用量に特に制限はないが、通常、環状有機化合物の質量を基準として、1質量倍 ~ 1,000質量倍の範囲が好ましく、2質量倍 ~ 200質量倍の範囲がより好ましく、3質量倍 ~ 100質量倍の範囲がさらに好ましい。開環メタセシス重合は溶媒の使用の有無、溶媒を使用する場合は使用する溶媒の沸点などによっても異なるが、開環メタセシス重合は、例えば -78 ~ 200 の温度範囲が採用され、そして例えば、72時間以内で行われる。

【0070】

(金属塩(C))

本発明の組成物を構成する金属塩(C)は、鉄塩、ニッケル塩、銅塩、マンガン塩およびコバルト塩からなる群から選択される少なくとも1種の金属塩である。金属塩(C)の金属原子としては、鉄、ニッケル、銅、マンガンおよびコバルト、ならびにこれらの組合せから選択される。これらの中でも、マンガンまたはコバルトがより好ましく、コバルトがさらに好ましい。

【0071】

金属塩(C)の金属原子の対イオンとしては、有機酸由来のアニオンが好ましく、かかる有機酸としては、例えば酢酸、ステアリン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、カプリン酸、ナフテン酸などが挙げられる。金属塩(C)としては、2-エチルヘキサン酸コバルト、ネオデカン酸コバルトおよびステアリン酸コバルトが特に好ましい。

【0072】

本発明において、金属塩(C)は、上記熱可塑性樹脂(B)の質量を基準として、金属原子換算で50ppm ~ 1,000ppmの範囲が好ましく、100ppm ~ 800ppmの範囲がより好ましく、200ppm ~ 400ppmの範囲がさらに好ましい。金属塩(C)の含有量が金属原子として50ppm未満では、得られる酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収機能が不十分となる場合がある。金属塩(C)の含有量が金属原子として1,000ppmを超えると、得られる酸素吸収性樹脂組成物内で金属塩(C)が凝集し、異物やストリークを発生し外観を低下させるおそれがある。

【0073】

(二官能型加工安定剤(D))

本発明の組成物を構成する二官能型加工安定剤(D)は、同一分子中においてアクリレート構造とヒンダードフェノール構造とを有する化合物である。二官能型加工安定剤(D)は、実質的に無酸素の状態下で高熱に曝された際に生じるポリマーラジカルを捕捉することによって樹脂の熱劣化を防止することができる。

【0074】

このような二官能型加工安定剤(D)の例としては、必ずしも限定されないが、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート(例えば、SUMILIZER GM(住友化学株式会社製)という商品名にて市販されている)、2,4-ジ-t-アミル-6-(3',5'-ジ-t-アミル-2'-ヒドロキシ- -メチルベンジル)フェニルアクリレート(SUMILIZ

10

20

30

40

50

Z E R G S (住友化学株式会社製)という商品名にて市販されている)、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、および2, 5 - ジ - t - ブチル - 6 - (3', 5' - ジ - t - ブチル - 2' - ヒドロキシメチルベンジル)フェニルアクリレート、ならびにこれらの組合せが挙げられる。これらの中で、2 - t - ブチル - 6 - (3' - t - ブチル - 5' - メチル - ヒドロキシベンジル) - 4 - メチルフェニルアクリレート、および2, 4 - ジ - t - アミル - 6 - (3', 5' - ジ - t - アミル - 2' - ヒドロキシ - - メチルベンジル)フェニルアクリレートが好ましく、2, 4 - ジ - t - アミル - 6 - (3', 5' - ジ - t - アミル - 2' - ヒドロキシ - - メチルベンジル)フェニルアクリレートがより好ましい。

10

【0075】

本発明において、当該二官能型加工安定剤(D)は、例えば、上記熱可塑性樹脂(B)内に予め添加かつ混合されていてもよく、熱可塑性樹脂(B)とは別々に本発明の酸素吸収性樹脂組成物内に添加かつ混合されていてもよく、これらの両方を組み合わせて添加かつ混合されていてもよい。

【0076】

本発明において、二官能型加工安定剤(D)は、上記熱可塑性樹脂(B)の質量を基準として、500ppm~20,000ppmの範囲が好ましく、1,000ppm~10,000ppmの範囲がより好ましく、2,000ppm~5,000ppmの範囲がさらに好ましい。二官能型加工安定剤(D)の含有量が500ppm未満であると、押出機内で発生するラジカルを十分に捕捉することができず、熱可塑性樹脂(B)および/またはガスバリア性樹脂(A)の架橋が進行して、ペレット化または製膜した後のフィルムに対して外観不良となるか、ペレット化そのものができなくなる場合がある。二官能型加工安定剤(D)の含有量が20,000ppmより多いと、熱可塑性樹脂(B)が有する酸素吸収を阻害して、得られる樹脂組成物としての酸素吸収性能が不十分となる場合がある。

20

【0077】

(フェノール系一次酸化防止剤(E))

本発明の酸素吸収性樹脂組成物はまた、上記ガスバリア性樹脂(A)、熱可塑性樹脂(B)、金属塩(C)および二官能型加工安定剤(D)以外に、フェノール系一次酸化防止剤(E)を含有していてもよい。

30

【0078】

本発明において、フェノール系一次酸化防止剤(E)は、酸素存在下で生じる過酸化ラジカルを捕捉することにより樹脂の酸化による劣化を防止することができる化合物である。

【0079】

このようなフェノール系一次酸化防止剤(E)の例としては、必ずしも限定されないが、トリエチレングリコール - ビス〔3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス〔3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 4 - ビス - (n - オクチル) - 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、ペンタエリスリチル - 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〕(例えば、IRGANOX 1010 (BASF社製)という商品名で市販されている)、2, 2 - 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(例えば、IRGANOX 1076 (BASF社製)という商品名で市販されている)、N, N' - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナマミド)、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォスフォネート - ジエチルエステル、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼ

40

50

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、オクチル化ジフェニルアミン、2 , 4 - ビス [(オクチルチオ) メチル] - o - クレゾール、およびイソオクチル - 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、ならびにそれらの組合せが挙げられる。これらの中で、ペンタエリスリチル - 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] およびオクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネートが好ましい。

【 0 0 8 0 】

本発明において、当該フェノール系一次酸化防止剤 (E) は、例えば、上記熱可塑性樹脂 (B) 内に予め添加かつ混合されていてもよく、熱可塑性樹脂 (B) とは別々に本発明の酸素吸収性樹脂組成物内に添加かつ混合されていてもよく、これらの両方を組み合わせて添加かつ混合されていてもよい。

10

【 0 0 8 1 】

本発明において、フェノール系一次酸化防止剤 (E) は、上記熱可塑性樹脂 (B) の質量を基準として、5 0 p p m ~ 2 , 0 0 0 p p m の範囲が好ましく、1 0 0 p p m ~ 1 , 0 0 0 p p m の範囲がより好ましく、2 0 0 p p m ~ 5 0 0 p p m の範囲がさらに好ましい。フェノール系一次酸化防止剤 (E) の含有量が 5 0 p p m 未満であると、保管中および/または押出機内で発生する過酸化ラジカルにより、熱可塑性樹脂 (B) および/またはガスバリア性樹脂 (A) の架橋が進行して、ペレット化または製膜した後のフィルムに対して外観不良となる場合がある。フェノール系一次酸化防止剤 (E) の含有量が 2 , 0 0 0 p p m より多いと、熱可塑性樹脂 (B) が有する酸素吸収を阻害して、得られる樹脂組成物としての酸素吸収性能が不十分となる場合がある。

20

【 0 0 8 2 】

(その他の熱可塑性樹脂 (F) および添加剤)

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない程度に、ガスバリア性樹脂 (A) 、熱可塑性樹脂 (B) 、金属塩 (C) 、および二官能型加工安定剤 (D) 、ならびに必要に応じて添加され得るフェノール系一次酸化防止剤 (E) 以外に、他の熱可塑性樹脂 (F) を含有していてもよい。

【 0 0 8 3 】

このような熱可塑性樹脂 (F) としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレンまたはプロピレン共重合体 (エチレンまたはプロピレンと次の単量体のうち少なくとも 1 種との共重合体 : 1 - ブテン、イソブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンなどの - オレフィン ; イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物 ; ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートなどのカルボン酸ビニルエステル類 ; ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物 ; 不飽和スルホン酸およびその塩 ; アルキルチオール類 ; ビニルピロリドン類など) 、ポリ (4 - メチル - 1 - ペンテン) 、ポリ (1 - ブテン) などのポリオレフィン ; 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) 、ポリ (エチレンナフタレート) などのポリエステル ; ポリスチレン ; ポリカーボネート ; およびポリメチルメタクリレートなどのポリアクリレート ; ならびにそれらの組合せが挙げられる。熱可塑性樹脂 (F) をさらに含有する場合、その含有量は、本発明の酸素吸収性樹脂組成物全体の質量を基準として、1 0 質量 % 以下となるように設定することが好ましい。

30

40

【 0 0 8 4 】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物には、本発明の作用効果が阻害されない範囲内で少なくとも 1 種の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、可塑剤、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、乾燥剤、充填剤、加工助剤、難燃剤、防曇剤などが挙げられる。

50

【 0 0 8 5 】

(酸素吸収性樹脂組成物の製造)

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、上記各成分 (A) ~ (D) と、必要に応じて成分 (E) および (F) 、ならびに添加剤とを混合することにより製造することができる。本発明の酸素吸収性樹脂組成物の製造にあたり、これらの各成分を混合する方法は特に限定されない。さらに各成分を混合する際の順序も特に限定されない。

【 0 0 8 6 】

混合の具体的な方法としては、工程の簡便さおよびコストの観点から熔融混練法が好ましい。このとき、高い混練度を達成することのできる装置を使用し、各成分を細かく均一に分散させることが、酸素吸収機能、透明性を良好にすると共に、ゲル・ブツの発生や混入を防止できる点で好ましい。

【 0 0 8 7 】

高い混練度を達成し得る装置としては、連続式インテンシブミキサー、ニーディングタイプ二軸押出機 (同方向または異方向) 、ミキシングロール、コニーダーなどの連続型混練機 ; 高速ミキサー、バンパリーミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダーなどのバッチ型混練機 ; 株式会社 K C K 製 K C K 混練押出機などの石臼のような摩砕機構を有する回転円板を使用した装置、単軸押出機に混練部 (ダルメージなど) を設けた装置 ; リボンブレンダー、プラベンダーミキサーなどの簡易型の混練機などが挙げられる。これらの中でも、連続型混練機が好ましい。本発明においては、これらの連続式混練機の吐出口に押出機およびペレタイザーを接続し、混練、押出およびペレット化を同時に実施する装置を採用することが好ましい。また、ニーディングディスクまたは混練用ロータを有する二軸混練押出機を用いることもできる。混練機は 1 機でもよいし、また 2 機以上を連結して用いることもできる。

【 0 0 8 8 】

混練温度は、例えば、120 ~ 300 の範囲である。熱可塑性樹脂 (B) の酸化防止のためには、ホッパー口を窒素シールし、低温で押出すことが好ましい。混練時間は、長い方が良い結果を得られるが、熱可塑性樹脂 (B) の酸化防止および生産効率の観点から、例えば 10 秒 ~ 600 秒の範囲が好ましく、15 秒 ~ 200 秒の範囲がより好ましく、15 秒 ~ 150 秒の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 8 9 】

このようにして、本発明の酸素吸収性樹脂組成物を得ることができる。

【 0 0 9 0 】

(多層構造体および成形体の製造方法)

多層構造体を得る方法としては、例えば、押出ラミネート法、ドライラミネート法、共射出成形法、共押出成形法などが挙げられるが、特に限定されない。共押出成形法としては、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレーション成形法、共押出ブロー成形法などが挙げられる。

【 0 0 9 1 】

このようにして得られた多層構造体のシート、フィルム、パリソンなどを、含有される樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形などの熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、インフレーション延伸法、ブロー成形法などにより一軸または二軸延伸して、延伸された成形体を得ることもできる。

【 0 0 9 2 】

(多層構造体の層構成)

本発明の酸素吸収性樹脂組成物を用いて多層構造体を得る場合、層構成において、上記酸素吸収性樹脂組成物からなる層以外の樹脂からなる層は、成多層構造体内部の酸素を吸収しやすくする観点から、多層構造体の内層を形成する樹脂として、比較的ガス透過性が高く疎水性の樹脂が好ましく、用途によってはヒートシール可能であることが好ましい。このような樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。一方、多層構造体の外層を形成する

樹脂は、成形性および機械的物性に優れる樹脂が好ましい。このような樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。

【0093】

容器外側から侵入する酸素を防止するため、酸素吸収性樹脂組成物からなる層の外層側に、ポリアミド、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのガスバリア性樹脂からなる層が積層されていることが好ましい。さらに、酸素吸収性樹脂組成物からなる層とガスバリア性樹脂からなる層との間に、他の層が含まれていてもよい。

【0094】

本発明の多層構造体を、例えばレトルト用包装材料や容器の蓋材として用いる場合、外層には、ポリアミド、ポリエステル、またはポリプロピレンなどのポリオレフィンが用いられ、特にポリプロピレンが好ましく用いられる。内層には、ポリプロピレンが好ましく用いられる。ポリオレフィンは耐湿性、機械的特性、経済性、ヒートシール性などの点で好ましい。ポリエステルは機械的特性、耐熱性などの点で好ましい。

【0095】

本発明の多層構造体が、例えば、包装材料として用いられ、高湿度下に曝されることを考慮すると、酸素吸収性樹脂組成物からなる層の両側に、または包装材料を使用する際に高湿度となる側に、水蒸気バリア性の高い層を設けることが好ましい。このような層を設けた成形体は、酸素吸収性能の持続期間が特に延長され、そのため、極めて高度なガスバリア性がより長い時間継続される観点から好適である。また、酸素吸収性樹脂組成物を最内層に有する成形体において、例えば多層容器は、容器内の酸素吸収が速やかに発揮される。

【0096】

(用途)

本発明の成形体は、優れた酸素吸収性能を有し、かつ酸化に伴う臭気物質の発生、移動などが極めて小さいため、酸素の影響で何らかの劣化が生じやすい内容物、例えば食品、医薬品などに好適に使用できる。特に風味を重視する食品、飲料、品質変化に敏感なペットフードなどの包装材料として好ましく用いられる。

【実施例】

【0097】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されない。なお、得られた樹脂組成物等の評価は、以下の方法にて行った。

【0098】

(EVOH(A)のエチレン単位含有量およびケン化度)

DMSO-d₆を溶媒とした核磁気共鳴分光法(¹H-NMR)(日本電子株式会社製「JNM-GX-500」)により、EVOH(A)のエチレン単位含有量およびケン化度を算出した。

【0099】

(熱可塑性樹脂(B)の分子構造)

CDCl₃を溶媒とした核磁気共鳴分光法(¹H-NMR、¹³C-NMR)(日本電子株式会社製「JNM-GX-500」)により構造決定を行った。

【0100】

(熱可塑性樹脂(B)の数平均分子量および重量平均分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定を行い、ポリスチレン分子量換算値として表記した。なお、測定条件は以下の通りである。

・測定条件

装置：東ソー株式会社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー「HLC-8220」

カラム：東ソー株式会社製「TSKgel SuperHM-H」×2 + 「TSKgel SuperH2500」(6.0mm × 150mm × 3本)

カラム温度：40

10

20

30

40

50

移動相：テトラヒドロフラン、流速：0.6 mL / 分

検出器：RI、試料濃度：0.1重量%（テトラヒドロフラン溶液）。

【0101】

（酸素吸収性能）

酸素吸収性樹脂組成物のペレットを超遠心粉碎機（株式会社レッチェ製「ZM-100」）により粉碎した。得られた粉碎品0.1gを30mLのガラス容器に添加し、1mLの水を入れた2mLのガラス容器を30mLのガラス容器内に設置し、テフロン（登録商標）/シリコン製のパッキンをつけアルミシールをした。その後20 または60 で一定期間保管後、残存酸素濃度計（飯島電子工業株式会社製「パックマスター」）により容器内の酸素濃度を測定した。また、酸素吸収性樹脂組成物の粉碎物を入れていない、1mLの水を入れた2mLのガラス容器を設置した30mLのガラス容器中の酸素濃度を用いて、酸素吸収性樹脂組成物を入れて測定した酸素濃度を補正し、粉碎品1g当りの酸素吸収量を算出した。

10

【0102】

（臭気官能評価）

酸素吸収性樹脂組成物のペレットを超遠心粉碎機（株式会社レッチェ製「ZM-100」）により粉碎した。得られた粉碎品0.1gを30mLのガラス容器に添加し、1mLの水を入れた2mLのガラス容器を30mLのガラス容器内に設置し、テフロン（登録商標）/シリコン製のパッキンをつけアルミシールをした。次いで、60 で1週間保管し、アルミシールを外し、以下の評価基準に従って臭気を官能評価した。

20

0. 無臭

1. 何のにおいかわからないがやっとかすかに感じる程度（検知閾値）

2. 何のにおい判別できる弱いにおい（認知閾値）

3. らくに感じる中等度のにおい

4. 強いにおい

5. 耐えられないほど強いにおい。

【0103】

（多層シートの外観）

以下の評価基準に従って多層シートの外観を目視で評価した。

・評価基準

1. 異物・欠点がない

2. わずかに異物・欠点が見られる

3. わずかにストリークが見られる

4. 異物・欠点があり、ストリークが見られる

5. 異物・欠点があり、ストリークが見られ、所々ピンホールが空いている。

30

【0104】

（レトルト後のパウチ内への酸素侵入量）

光学式酸素濃度計（PreSens社製「Fibox3」（製品名））により、レトルト処理直後および一定期間保管後（1日後、3日後、7日後、および30日後）のパウチ内の溶存酸素濃度を測定した。得られた測定値を、レトルト処理前の溶存酸素濃度で補正し、レトルト処理後の酸素侵入量とした。

40

【0105】

（多層シートの作成）

以下の共押し製膜方法により多層シート（層の構成および各層の厚み：PP/Tie/酸素吸収性樹脂組成物/Tie/PP = 225 μm / 25 μm / 50 μm / 25 μm / 225 μm）を作成した。

・多層シート作製条件

装置：フィードブロック型3種5層フィルム押し成形機

押し機：32 単軸押し機（株式会社プラスチック工学研究所製）（PP層）

20 単軸押し機（株式会社テクノベル製）（Tie層）

50

20 単軸押出機（株式会社東洋精機製作所製）（酸素吸収性樹脂組成物層）
 回転数：32 単軸押出機（PP層） 97rpm
 20 単軸押出機（Tie層） 36rpm
 20 単軸押出機（酸素吸収性樹脂組成物層） 42rpm
 押出温度：32 単軸押出機（PP層） 供給部 / 圧縮部 / 計量部 = 170 / 230 / 230
 20 単軸押出機（Tie層） 供給部 / 圧縮部 / 計量部 = 170 / 230 / 230
 20 単軸押出機（酸素吸収性樹脂組成物層） 供給部 / 圧縮部 / 計量部 = 170 / 220 / 220
 ダイ温度：230
 冷却ロール温度：90
 引取り速度：1.1m/分

10

（ここで「PP」は、ポリプロピレン：日本ポリプロ株式会社製「ノバテック（登録商標）PP EA7A」（以下、PPと略称する）を表す。また、「Tie」は、三井化学株式会社製「アドマー（登録商標）QF500」（以下、Tieと略称する）を表す。）

【0106】

<パウチの作製>

無延伸ポリプロピレンフィルム（トーセロ株式会社製「RXC-18（商品名）」、厚さ50 μ m、以下CPPと略称する）、アルミニウム箔（住軽アルミ箔株式会社製、厚さ7 μ m、以下Alと略称する）、延伸ナイロンフィルム（ユニチカ株式会社製「エンブレム（登録商標）ON-BC」、厚さ15 μ m、以下ONと略称する）、および延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製「ルミラー（登録商標）P60」、厚さ12 μ m、以下「PET」と略記することがある）を2液型の接着剤（三井化学株式会社製、「タケラック（登録商標）A-520」および「タケネート（登録商標）A-50」、以下ACと略称する）を用いてラミネートし、アルミニウム層含有ラミネートフィルム（CPP/AC/Al/AC/ONy/AC/PET=50 μ m/2 μ m/7 μ m/2 μ m/15 μ m/2 μ m/12 μ m）を作製した。

20

【0107】

上記の多層シート作製条件で作製した多層シート（PP/Tie/酸素吸収性樹脂組成物/Tie/PP=225 μ m/25 μ m/50 μ m/25 μ m/225 μ m）と、上述の方法で作成したアルミニウム層含有ラミネートフィルム（CPP/AC/Al/AC/ONy/AC/PET=50 μ m/2 μ m/7 μ m/2 μ m/15 μ m/2 μ m/12 μ m）を12cm \times 12cmに切り出し、これらをPP層とCPP層とが対向するように重ねた後、その3辺をヒートシールして袋を作製した。次いで、当該袋の内側の面（PP層の面）に光学式酸素濃度計（PreSens社製「Fibox3」）用のガラス基盤タイプの5mm 酸素センサースポット（PreSens社製「SP-PS t3-GSUP-YOP-D5」）をエポキシ系接着剤で貼り付けた。その後、イオン交換水を窒素パブリングして得た溶存酸素濃度1.6ppm~1.8ppm（23 $^{\circ}$ C）の脱気水40mLを上記袋に入れ、残りの1辺をヒートシールして密閉し、脱気水が封入されたパウチを作製した。

30

40

【0108】

（パウチのレトルト）

得られたパウチをレトルト装置（株式会社日阪製作所製 高温高圧調理殺菌試験機「RCS-60/10RSPXG-FAM」）にて、120 $^{\circ}$ C、30分間の条件でレトルト処理をした。

【0109】

（合成例1）熱可塑性樹脂（B）（ポリ（ジシクロペンタジエン）（B-1））の合成
 攪拌機および温度計を備えた容量20Lの4つ口フラスコをアルゴンガス置換した後、トルエン7.6Lおよび脱水したジシクロペンタジエン1766g（13.36mol）

50

を添加し、撹拌した。続いて、容量1.0 Lの3つ口フラスコに六塩化タングステン10.2 g (0.027 mol)を添加し、アルゴンガス置換した後にトルエン0.4 Lに溶解させたジアリルジメチルシラン7.6 g (0.054 mol)を加え撹拌した。得られた六塩化タングステンからなる触媒溶液を4つ口フラスコに滴下した。滴下後、室温で4時間撹拌後、0.2重量%濃度のNaOH/メタノール溶液100 mLを4つ口フラスコに添加した。この反応液を50 L容器に移し、トルエン24 Lを添加した後に不溶分をろ過により取除いた。得られたろ液をイオン交換水で洗浄し、触媒残渣を除去した。メタノール300 Lに水洗後の有機層を添加した。析出物をろ過で回収し、真空乾燥機を用いてメタノールを除去した。得られた析出物をトルエン24 Lに溶解させ、溶液をメタノール300 Lに添加して、再沈殿させた。析出物をろ過で回収し、さらに真空乾燥機を用いて室温で1週間乾燥させて、数平均分子量14,000、重量平均分子量が267,000、分子量1,000未満のオリゴマー含有率が2.49%のポリ(ジシクロペンタジエン)(B-1)1352 g (収率76.1%)を得た。ここで「ポリ(ジシクロペンタジエン)」は、ポリ(ピシクロ[3.3.0]オクタ-2-エン-6,8-ジイリデン)であった。

10

【0110】

(参考合成例1)ルテニウム触媒を使用したポリ(ジシクロペンタジエン)の合成

撹拌機および温度計を備えた容量300 mLの4つ口フラスコを窒素置換した後、トルエン90 mL、脱水したジシクロペンタジエン30.9 g (0.234 mol)およびcis-4-オクテン105 mg (0.94 mmol)を添加した。次いで、窒素雰囲気下でベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド36.7 mg (0.059 mmol)、トルエン5 mLより調製した触媒溶液を4つ口フラスコに滴下した。滴下した直後、反応液がゲル化を経て固化し、撹拌不能となりポリ(ジシクロペンタジエン)を得ることはできなかった。

20

【0111】

(比較合成例1)熱可塑性樹脂(B)(ポリノルボルネン(B-3))の合成

撹拌機および温度計を備えた容量300 mLの4つ口フラスコを窒素置換した後、トルエン90 mL、ノルボルネン22.0 g (0.234 mol)およびcis-4-オクテン105 mg (0.94 mmol)を添加した。次いで窒素雰囲気下でベンジリデン(1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド36.7 mg (0.059 mmol)、トルエン5 mLより調製した触媒溶液を4つ口フラスコに滴下した。滴下後、室温で2時間撹拌した後、エチルビニルエーテル8.7 mg (17.6 mmol)を反応液に添加した。続いて、メタノール2 Lに反応液を添加した。析出物をろ過で回収し、真空乾燥機を用いてメタノールを除去した。得られた析出物をトルエン100 Lに溶解させ、溶液をメタノール2 Lに添加して、再沈殿させた。析出物をろ過で回収し、さらに真空乾燥機を用いて室温で1週間乾燥させて、重量平均分子量154,000、分子量1,000未満のオリゴマー含有率が2.8%のポリノルボルネン(B-3)15.0 g (収率68.0%)を得た。

30

【0112】

(実施例1)

ガスバリア性樹脂(A-1)としてエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)(エチレン単位含有量27 mol%、ケン化度99 mol%以上、MFR4.0 g/10分(210、2160 g荷重)、酸素透過速度0.2 mL・20 μm/(m²・day・atm))96質量部、および熱可塑性樹脂(B-1)として合成例1で調製したポリ(ジシクロペンタジエン)4質量部、ならびに熱可塑性樹脂(B)の質量を基準として、金属塩(C-1)としてステアリン酸コバルト2,121 ppm(コバルト原子として200 ppm)、二官能型加工安定剤(D-1)として2,4-ジ-t-アミル-6-(3',5'-ジ-t-アミル-2'-ヒドロキシ-メチルベンジル)フェニルアクリレート(住友化学株式会社製「SUMILIZER(登録商標)GS」)2,000 ppm

40

50

、およびフェノール系一次酸化防止剤（E - 1）としてオクタデシル - 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（BASF株式会社製「IRGANOX（登録商標）1076」）200ppmをドライブレンドし、以下の熔融混練条件により、二軸押出機を使用して熔融混練し、かつ造粒し、酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）のペレットを得た。

【0113】

・熔融混練条件

装置：26mm 二軸押出機（株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル「15C300」）

L/D：25

スクリー：同方向完全噛合型

ダイスホール数：2ホール（3mm）

押出温度：供給部 / 圧縮部 / 計量部 / ダイ = 200 / 230 / 230 / 230

回転数：100rpm

吐出量：約5kg / 時間。

10

【0114】

また、得られた酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）を上記の多層シート作製条件により、多層シート（1 - 2）を得た。得られた多層シート（1 - 2）を用いて、上記のパウチの作製条件によりパウチ（1 - 3）を作製した。

【0115】

得られた酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）の酸素吸収性能（酸素吸収量）、臭気官能評価、および多層シート（1 - 2）の外観、およびレトルト後のパウチ（1 - 3）内への酸素侵入量を上記の方法によりそれぞれ評価した。本実施例の製造条件を表1に示し、そして得られた評価結果を表2および表3に示す。

20

【0116】

（実施例2～20）

表1に示すように、ガスバリア性樹脂（A）の種類、（A） / （B）の質量比、金属塩（C）の金属原子換算濃度、二官能型加工安定剤（D）の濃度、フェノール系一次酸化防止剤（E）の濃度を変更したこと以外は、実施例1の酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）の作製と同様にして、実施例2～20の酸素吸収性樹脂組成物（2 - 1）～（20 - 1）を作製した。また酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）を酸素吸収性樹脂組成物（2 - 1）～（20 - 1）に変更した以外は実施例1の多層シート（1 - 2）の作製と同様にして、多層シート（2 - 2）～（20 - 2）を作製した。多層シート（1 - 1）を多層シート（2 - 2）～（20 - 2）に変更した以外は実施例1のパウチ（1 - 3）の作製と同様にして、パウチ（2 - 3）～（20 - 3）を作製した。そして得られた酸素吸収性樹脂組成物、多層シート、パウチについて評価した。評価結果は表2、表3に示す。なお、実施例2ではガスバリア性樹脂（A - 2）としてエチレン - ビニルアルコール共重合体（EVOH）（エチレン単位含有量32mol%、ケン化度99mol%以上、MFR3.7g / 10分（210、2160g荷重）、酸素透過速度0.4mL・20μm / （m²・day・atm））を用いた。

30

40

【0117】

（比較例1）

ガスバリア性樹脂（A - 1）のみを用いて実施例1の酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）、多層シート（1 - 2）、パウチ（1 - 3）の作製と同様にして樹脂組成物（C1 - 1）のペレット、酸素吸収性多層シート（C1 - 2）、パウチ（C1 - 3）を得た。

【0118】

（比較例2）

金属塩（C - 1）を加えなかったこと以外は実施例1の酸素吸収性樹脂組成物（1 - 1）、多層シート（1 - 2）、パウチ（1 - 3）の作製と同様にして、樹脂組成物（C2 - 1）のペレット、酸素吸収性多層シート（C2 - 2）、パウチ（C2 - 3）を得た。

50

【0119】

(比較例3)

二官能型加工安定剤(D-1)を加えなかったこと以外は実施例1の酸素吸収性樹脂組成物(1-1)、多層シート(1-2)、パウチ(1-3)の作製と同様にして、二軸押出機を使用して溶融混練を行った。しかし、この溶融混練により、異物が発生し酸素吸収性樹脂組成物(C3-1)のペレットを得ることができなかった。

【0120】

(比較例4)

熱可塑性樹脂(B-2)として、ポリブタジエン(日本ゼオン社製ポリブタジエンゴム「Nipol(登録商標)BR1220」、数平均分子量 160,000)(B-2)を用いたこと以外は、実施例1の酸素吸収性樹脂組成物(1-1)、多層シート(1-2)、パウチ(1-3)の作製と同様にして、樹脂組成物(C4-1)のペレット、酸素吸収性多層シート(C4-2)、パウチ(C4-3)を得た。

10

【0121】

(比較例5)

熱可塑性樹脂(B-3)として比較合成例2で調製したポリノルボルネンを用いたこと以外は、実施例1の酸素吸収性樹脂組成物(1-1)、多層シート(1-2)、パウチ(1-3)の作製と同様にして、樹脂組成物(C5-1)のペレット、酸素吸収性多層シート(C5-2)、パウチ(C5-3)を得た。

【0122】

比較例の樹脂組成物(C1-1)~(C5-1)の製造条件を表1に示す。樹脂組成物(C1-1)~(C5-1)の評価結果を表2に示す。多層シート(C1-2)、(C2-2)、(C4-2)、(C5-2)、パウチ(C1-3)、(C2-3)、(C4-3)、(C5-3)の評価結果を表3に示す。

20

【0123】

【 表 1 】

酸素吸収性樹脂組成物										
実施例	ガスバリア性樹脂(A)	熱可塑性樹脂(B)	質量比(A/B)	金属塩(C)			二官能型加工安定剤(D)		フェノール系一次酸化防止剤(E)	
				金属塩種	金属塩換算濃度(ppm)	金属原子換算濃度(ppm)	(D)種	濃度(ppm)	(E)種	濃度(ppm)
実施例1	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200
実施例2	A-2	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200
実施例3	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	500	E-1	200
実施例4	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	1000	E-1	200
実施例5	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	5000	E-1	200
実施例6	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	10000	E-1	200
実施例7	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	20000	E-1	200
実施例8	A-1	B-1	98/2	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200
実施例9	A-1	B-1	94/6	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200
実施例10	A-1	B-1	92/8	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200
実施例11	A-1	B-1	96/4	C-1	530	50	D-1	2000	E-1	200
実施例12	A-1	B-1	96/4	C-1	1061	100	D-1	2000	E-1	200
実施例13	A-1	B-1	96/4	C-1	4242	400	D-1	2000	E-1	200
実施例14	A-1	B-1	96/4	C-1	8484	800	D-1	2000	E-1	200
実施例15	A-1	B-1	96/4	C-1	10605	1000	D-1	2000	E-1	200
実施例16	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	50
実施例17	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	100
実施例18	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	500
実施例19	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	1000
実施例20	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	2000
比較例1	A-1	-	100/0	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	A-1	B-1	96/4	-	-	-	D-1	2000	E-1	200
比較例3	A-1	B-1	96/4	C-1	2121	200	-	-	E-1	200
比較例4	A-1	B-2	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200
比較例5	A-1	B-3	96/4	C-1	2121	200	D-1	2000	E-1	200

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	酸素吸収性樹脂組成物/樹脂組成物番号	試験方法		酸素吸収量 (ml/g)							臭気 60°C/1週間
		形状	試験量 (g)	20°C/100%RH			60°C/100%RH				
				3日後	7日後	14日後	1日後	3日後	7日後	官能評価	
実施例1	1-1	粉体	0.1	2.5	3.1	6.0	4.9	5.7	9.2	1	
実施例2	2-1	粉体	0.1	2.7	3.2	6.3	5.1	6.0	9.4	1	
実施例3	3-1	粉体	0.1	3.1	3.6	6.6	6.1	7.1	9.9	1	
実施例4	4-1	粉体	0.1	3.1	3.6	6.6	6.1	7.1	9.9	1	
実施例5	5-1	粉体	0.1	1.9	2.6	5.4	4.6	5.1	8.6	1	
実施例6	6-1	粉体	0.1	1.4	2.1	4.9	3.6	3.9	7.6	1	
実施例7	7-1	粉体	0.1	0.9	1.6	4.1	2.9	3.3	6.9	1	
実施例8	8-1	粉体	0.1	1.3	1.6	3.0	2.7	3.2	5.0	1	
実施例9	9-1	粉体	0.1	3.5	4.6	9.2	6.3	8.2	13.7	1	
実施例10	10-1	粉体	0.1	5.0	6.2	12.0	8.8	10.2	16.9	1	
実施例11	11-1	粉体	0.1	1.1	1.4	3.9	3.1	3.4	7.1	1	
実施例12	12-1	粉体	0.1	1.6	2.1	5.1	3.4	4.1	7.6	1	
実施例13	13-1	粉体	0.1	3.1	3.6	6.7	6.1	6.9	10.1	1	
実施例14	14-1	粉体	0.1	3.2	3.5	6.4	5.9	6.8	10.2	1	
実施例15	15-1	粉体	0.1	3.0	3.4	6.5	6.0	7.0	9.9	1	
実施例16	16-1	粉体	0.1	2.0	2.5	5.4	4.5	4.9	8.3	1	
実施例17	17-1	粉体	0.1	2.1	2.6	5.6	4.6	5.1	8.4	1	
実施例18	18-1	粉体	0.1	3.1	3.6	6.4	6.1	7.0	9.8	1	
実施例19	19-1	粉体	0.1	1.4	2.1	5.1	3.4	3.9	7.4	1	
実施例20	20-1	粉体	0.1	0.9	1.6	3.9	3.1	3.4	6.9	1	
比較例1	C1-1	粉体	0.1	0.0	0.1	0.3	0.1	0.3	0.5	1	
比較例2	C2-1	粉体	0.1	0.1	0.3	0.5	0.5	0.7	1.9	1	
比較例3	C3-1										
比較例4	C4-1	粉体	0.1	0.5	1.3	2.5	3.1	3.3	6.6	2	
比較例5	C5-1	粉体	0.1	0.2	0.4	1.3	5.7	10.3	11.7	1	

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【表 3】

	多層シート番号	外観	パウチ番号	レトルト後酸素侵入量(ppm)			
				1日後	3日後	7日後	30日後
				120°C/30分レトルト後 20°C/65%RH保管			
実施例1	1-2	1	1-3	-1.2	-1.2	-1.2	-1.9
実施例2	2-2	1	2-3	-1.3	-1.4	-1.5	-1.7
実施例3	3-2	3	3-3	-1.4	-1.6	-1.7	-2.5
実施例4	4-2	3	4-3	-1.4	-1.6	-1.7	-2.5
実施例5	5-2	1	5-3	-1.0	-1.1	-1.1	-1.5
実施例6	6-2	1	6-3	-0.9	-0.9	-0.9	-1.2
実施例7	7-2	1	7-3	-0.7	-0.7	-0.7	-1.0
実施例8	8-2	1	8-3	-0.6	-0.6	-0.6	-0.9
実施例9	9-2	1	9-3	-1.8	-1.9	-2.0	-3.1
実施例10	10-2	2	10-3	-2.3	-2.4	-2.4	-3.8
実施例11	11-2	1	11-3	-0.6	-0.7	-0.7	-0.9
実施例12	12-2	1	12-3	-0.8	-0.8	-0.9	-1.1
実施例13	13-2	1	13-3	-1.3	-1.6	-1.8	-2.6
実施例14	14-2	2	14-3	-1.4	-1.6	-1.7	-2.4
実施例15	15-2	3	15-3	-1.5	-1.5	-1.8	-2.5
実施例16	16-2	3	16-3	-0.9	-1.0	-1.0	-1.3
実施例17	17-2	2	17-3	-1.0	-1.1	-1.2	-1.5
実施例18	18-2	1	18-3	-1.4	-1.6	-1.7	-2.5
実施例19	19-2	1	19-3	-0.8	-0.9	-0.9	-1.2
実施例20	20-2	1	20-3	-0.7	-0.8	-0.8	-1.0
比較例1	C1-2	1	C1-3	0.9	1.1	1.6	2.1
比較例2	C2-2	1	C2-3	0.7	0.9	1.4	2.0
比較例3				ペレットサイズ不可			
比較例4	C4-2	2	C4-3	-0.4	-0.3	-0.3	-0.2
比較例5	C5-2	2	C5-3	-0.4	-0.3	0.0	0.5

10

20

【0126】

比較例1の樹脂組成物(C1-1)は、熱可塑性樹脂(B)、金属塩(C)、および二官能型加工安定剤(D)を含まないため、実質的に酸素吸収能を示さないものであった。比較例2の樹脂組成物(C2-1)は、金属塩(C)を含まないため、僅かな酸素吸収を示すにすぎないものであった。比較例1の多層シート(C1-2)を用いたパウチ(C1-3)、比較例2の多層シート(C2-2)を用いたパウチ(C2-3)と比較して、実施例1~20で得られた多層シート(1-2)~(20-2)を用いたパウチ(1-3)~(20-3)はいずれも、レトルト処理後の酸素侵入を効果的に抑制していた。

【0127】

比較例3の樹脂組成物(C3-1)は、二官能型加工安定剤(D)を含まないため、二軸押出機を使用した熔融混練時に異物が発生し、ペレット自体を得ることができなかった。樹脂組成物が無酸素の状態下で高熱に晒されたときに生じるポリマーラジカルを二官能型加工安定剤(D)が捕捉するため、樹脂組成物の熱劣化が著しく改善される。このため、実施例では熔融混練時に異物の発生が抑制され、良好なペレットを得ることができ、さらに多層シートとした際の外観も良好となった。

30

40

【0128】

実施例1~20で得られた酸素吸収性樹脂組成物(1-1)~(20-1)は、比較例4の樹脂組成物(C4-1)に比べ、いずれも優れた酸素吸収能を示し、また酸素吸収後の臭気の発生も少ない。実施例1~20で得られた多層シート(1-2)~(20-2)は、比較例4の多層シート(C4-2)に比べ、いずれも良好な外観を示した。実施例1

50

～ 20 で得られたパウチ (1 - 3) ～ (20 - 3) は、比較例 4 のパウチ (C 4 - 3) に比べ、いずれもレトルト処理後の酸素侵入を効果的に抑制した。

【 0 1 2 9 】

実施例 1 ～ 20 で得られた酸素吸収性樹脂組成物 (1 - 1) ～ (20 - 1) は、比較例 5 の樹脂組成物 (C 5 - 1) に比べ、60 / 100 % RH における酸素吸収性能は同等またはそれ以上の酸素吸収能を有した。また、実施例 1 ～ 20 で得られた酸素吸収性樹脂組成物 (1 - 1) ～ (20 - 1) は、比較例 5 の樹脂組成物 (C 5 - 1) に比べ、20 / 100 % RH における酸素吸収性能がいずれも優れていた。実施例 1 ～ 20 で得られた多層シート (1 - 2) ～ (20 - 2) は、比較例 5 の多層シート (C 5 - 2) に比べ、いずれも良好な外観を示した。実施例 1 ～ 20 で得られたパウチ (1 - 3) ～ (20 - 3) は、比較例 5 のパウチ (C 5 - 3) に比べ、いずれもレトルト処理後の酸素侵入を効果的に抑制した。

10

【 0 1 3 0 】

以上より、実施例 1 ～ 20 で得られた本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、優れた酸素吸収性能を有し、かつ酸素吸収後の臭気の発生が少ない。さらに、本発明の組成物は、溶融混練時に異物が発生せず、酸素吸収性多層シートのような所望の多層構造体に成形した際の外観に優れ、かつ当該酸素吸収性多層シートを用いたパウチにおいてはレトルト後に当該パウチ内への酸素の侵入が長期にわたって抑制することができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 1 】

20

本発明によれば、酸素吸収性能に優れ、かつ酸素吸収後の臭気の発生を抑制し得る酸素吸収性組成物を提供することができる。本発明の組成物を用いた多層構造体から得られる成形体は、例えば、レトルト処理後の内容物に含まれる酸素を吸収し、かつ長期にわたって外部からの酸素侵入を抑制することができる。このため、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、例えば、酸素に敏感な食品、飲料、医薬品などを包装するための包装用途において有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	20/28	(2006.01)	B 0 1 J	20/28 Z
B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 3 2 B	27/18 G
B 3 2 B	27/28	(2006.01)	B 3 2 B	27/28 1 0 2

(56)参考文献 国際公開第2008/032743(WO, A1)
 特開2007-119607(JP, A)
 国際公開第2004/018564(WO, A1)
 特開2001-040226(JP, A)
 国際公開第2014/073215(WO, A1)
 特開2009-279787(JP, A)
 特開2003-292531(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9
 B 0 1 J 2 0 / 0 0 - 2 0 / 3 4
 B 3 2 B 2 7 / 0 0 - 2 7 / 4 2
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)