

發明專利說明書

200536488

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 94104787

※申請日期： 94.2.18

※IPC 分類： A23L 3/3436

B65D 81/26

一、發明名稱：(中文/英文)

氧吸收劑、其製造方法、使用其之氧吸收性組成物及包裝材

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可樂麗股份有限公司

代表人：(中文/英文)

和久井 康明

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本岡山縣倉敷市酒津 1621 番地

國籍：(中文/英文)

日本

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 辻 嘉久

2. 小谷 美枝

3. 渡邊 知行

4. 岩崎 秀治

國籍：(中文/英文)

日本

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2004.02.23；2004-045675

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於氧吸收劑、其製造方法、使用其之氧吸收性組成物及包裝材。

【先前技術】

如食品等之容易因氧而變質的物品，欲安定地保存，在氧少的環境下保存是重要的。為能夠如此保存，過去以來有各種的氧吸收劑被提出。作為此等氧吸收劑，曾有以無機物擔載有機化合物之氧吸收劑被提出(例如，日本專利特開平 11-278845 號公報、特開 2000-462 號公報、特開 2000-5596 號公報、特開 2000-86415 號公報、特開 2002-320917 號公報)。

然而，使用過去所曾提出之氧吸收劑，於分散於樹脂中時性能會大幅降低，是問題所在。

【發明內容】

鑑於如此之狀況，本發明之目的之一係提供可構成氧吸收能力高的樹脂組成物之氧吸收劑及其製造方法，以及使用其之氧吸收性之樹脂組成物及包裝材。

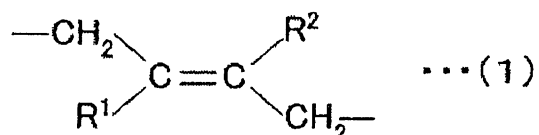
為達成上述目的，本發明之氧吸收劑，含有無機物粒子、化學吸附於該無機物粒子上之有機化合物(有機基)、與氧吸收促進劑。

於上述本發明之氧吸收劑中，該有機化合物，為藉由選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種有機化合物(A)與該無機物粒子進行反應所形成之有機

化合物。

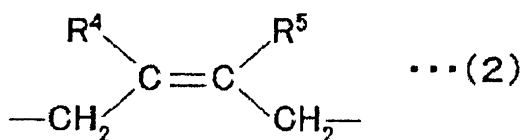
於上述本發明之氧吸收劑中，該有機化合物亦可為不飽和之有機化合物。

於上述本發明之氧吸收劑中，該有機化合物亦可含有以下述式(1)表示之構造；



[式中， R^1 及 R^2 為分別獨立選自氫原子、烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基、 $-\text{COOR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^3$ 、氰基及鹵原子中之 1 種； R^3 為選自烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基中之 1 種]。

上述本發明之氧吸收劑，亦可含有以下式(2)表示之構造；



[式中， R^4 及 R^5 為分別獨立選自氫原子、烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基、 $-\text{COOR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^3$ 、氰基及鹵原子中之 1 種； R^3 為選自烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基中之 1 種]。

於上述本發明之氧吸收劑中，該有機化合物亦可具有不飽和之脂環型構造。

於上述本發明之氧吸收劑中，該有機化合物之化學式量可為 3000 以下。

於上述本發明之氧吸收劑中，該無機物粒子可為由層狀無機化合物所構成者。

於上述本發明之氧吸收劑中，該無機物粒子可為於表面有羥基者。此場合，該無機物粒子可為水滑石之粒子。

於上述本發明之氧吸收劑中，該氧吸收促進劑可為選自過渡金屬鹽、自由基產生劑及光觸媒中之至少 1 種。

又，本發明之製造方法，係用以製造含有無機物粒子與氧吸收促進劑的氧吸收劑；包含使有機化合物化學吸附於該無機物粒子之製程。

於上述本發明之製造方法中，該有機化合物可為不飽和之有機化合物。

於本發明之製造方法中，該無機物粒子可為於表面有羥基者，該有機化合物可為有可和羥基反應之官能基者。

於本發明之製造方法中，該有機化合物亦可為選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種。

上述本發明之製造方法，亦可含有下述製程：(i)調製含有該有機化合物、該無機物粒子、與有機溶劑的混合物之製程；與(ii)自該混合物除去該有機溶劑之製程。此場合，亦可含有於該(ii)的製程之後將該混合物在水的沸點以上的溫度加熱之製程。

上述本發明之製造方法，亦可含有下述製程：(I)調製含有該有機化合物與該無機物粒子的混合物之製程；與(II)

藉由將該混合物加熱使該有機化合物化學吸附於該無機物粒子之製程。此場合，該(II)之製程亦可含有將該混合物在水的沸點以上的溫度加熱之製程。

於上述本發明之製造方法中，亦可使該混合物在氮環境氣氛下或在減壓下進行加熱。

於上述本發明之製造方法中，該無機物粒子亦可為由層狀無機化合物所構成者。

又，本發明之其他的氧吸收劑，係藉由上述本發明之製造方法所製造之氧吸收劑。

又，本發明之氧吸收性組成物，為含有樹脂與分散於該樹脂中之氧吸收劑者；該氧吸收劑為上述本發明之氧吸收劑。

於上述氧吸收性組成物中，該樹脂含有乙烯-乙烯醇共聚物亦可。

又，本發明之包裝材，含有由上述本發明之氧吸收性組成物所構成的部分。

由於本發明之氧吸收劑為粒子狀，故可容易地均一分散於樹脂中。又，本發明之氧吸收劑，由於有氧化之有機化合物化學吸附於無機物粒子上，故可發揮高的氧吸收能力。

又，依據本發明之製造方法，可容易地得到氧化之有機化合物化學吸附於無機物粒子所成之氧吸收劑。

又，本發明之氧吸收性組成物，由於使用本發明之氧吸收劑，故可發揮高的氧吸收能力，並可抑制滲出之發生。

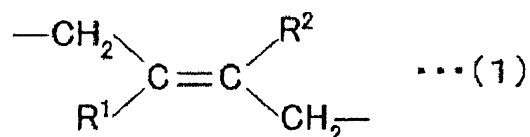
又，可防止於使氧吸收劑與樹脂混練時，氧化之有機化合物自排氣口揮發之情形。又，即使於使氧吸收劑混練於樹脂之前將氧吸收劑洗淨的場合，亦可防止氧化之有機化合物被除去。藉由用如此之樹脂組成物，可得到氧吸收能力高、成形加工性優異、食品衛生上安全性高的包裝材。又，藉由用如此之包裝材，可減少使用包裝材所形成的包裝物內部的氧氣。

【實施方式】

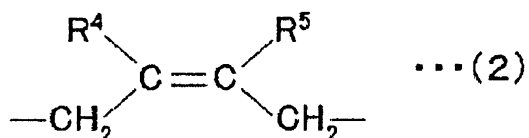
以下，就本發明之實施形態加以說明。又，作為下述說明中之可發揮特定的作用之化合物，雖例示出具體的化合物，惟，本發明並非限定於此。又，例示之材料，只要未特別說明，可單獨使用，亦可組合而使用。

(實施形態 1)

於實施形態 1 中，就本發明之氧吸收劑作說明。本發明之氧吸收劑，含有無機物粒子、化學吸附於該無機物粒子之有機化合物(有機基)、與氧吸收促進劑。該有機化合物，於用過渡金屬鹽或自由基產生劑作為氧吸收促進劑的場合，為含有碳-碳雙鍵的不飽和之有機化合物。該場合中，鄰接於不飽和鍵的甲撐基以未經取代為佳。藉由如此之構成，可得到高的氧吸收能力，並可抑制因有機化合物的氧化所致之低分子化合物的產生。作為此等構成，例如亦可含有以下述式(1)或(2)表示的構造。



[式中， R^1 及 R^2 為分別獨立選自氫原子、烷基、有取代基之烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基、 $-\text{COOR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^3$ 、氰基及鹵原子中之 1 種； R^3 為選自烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基中之 1 種]。



[式中， R^4 及 R^5 為分別獨立選自氫原子、烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基、 $-\text{COOR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^3$ 、氰基及鹵原子中之 1 種； R^3 為選自烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基中之 1 種]。

於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 為有取代基之烷基、有取代基之芳基、有取代基之芳烷基的場合，該取代基，以可提高與樹脂的親和性者為佳，可例示羥基、碳數 1~10 之烷氧基。

化學吸附於無機物粒子之有機化合物，可藉由含有可和無機物粒子表面反應的官能基之有機化合物(以下亦稱為有機化合物(A))與無機物粒子的表面進行反應形成。無機物粒子、化學吸附於其上之有機化合物(A)、與氧吸收促進劑的比例並無特別限定，可依使用的材料與使用目的而決定。作為一例，對無機物粒子 100 重量份，吸附於其上之有機化合物(A)的量宜為 1 重量份~100 重量份的範圍，而以 1 重量份~50 重量份為佳。又，於用過渡金屬鹽作為氧

吸收促進劑的場合，對有機化合物(A)100 重量份，過渡金屬鹽的量可定為 10^{-4} 重量份~5 重量份的範圍。又，於用自由基產生劑或光觸媒作為氧吸收促進劑的場合，對有機化合物(A)100 重量份，氧吸收促進劑的量可定為 0.1 重量份~100 重量份。

無機物粒子之平均粒徑並無特別限定，以 1000nm 以下為佳，而以 500nm 以下為更佳。藉由使無機物粒子之平均粒徑定為 1000nm 以下，可藉由表面積之增加而使有機化合物(A)更有效地化學吸附。又，可提高對高分子之分散性，並可賦予透明性。

無機物粒子，以在表面有反應性的官能基為佳，尤以在表面有羥基為特佳。又，無機物粒子，以由層狀無機化合物所構成為佳。作為層狀化合物，可列舉例如：水滑石等之層狀雙氫氧化物、蒙脫石或高嶺石等之層狀黏土礦物；水矽鈉石(kanemite)等之層狀矽酸鹽；層狀金屬磷酸鹽、層狀氫氧化銅等。藉由使得由層狀化合物所構成的粒子做層分離，可製造氣體隔絕性高的氧吸收性組成物及包裝材。又，藉由層分離，可增大表面積，而可實質上有效利用反應性高的官能基，可使有機化合物(A)吸附更多。其中尤以水滑石，由於在其表面有甚多的羥基，故藉由用水滑石作為無機物粒子，可使吸附於其上之有機化合物(A)的量增加。而且，水滑石，由於係有酸與鹼之兩端的中性化合物，故即使於分散於各種樹脂的場合中，亦不會侵蝕樹脂，而可安定地構成組成物。因此，水滑石，於用於氧吸收性

組成物的場合，亦可發揮安定的氧吸收性。

有機化合物(A)，含有可與無機物粒子的表面反應之官能基，於在無機物粒子表面含有羥基的場合，為含有可和羥基反應的官能基。作為和羥基的反應性高的官能基，可列舉例如：羧基、酯基、醛基、烷氧甲矽烷基、胺基等。亦即作為有機化合物，可列舉例如：選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種的化合物。藉由此等化合物與無機物粒子表面的羥基進行反應，可形成化學吸附於無機物粒子表面之有機化合物。

通常，有機化合物(A)的一部份(例如氫原子或羥基等)，於與無機物粒子的表面之羥基反應時會形成水而脫離。例如，於進行反應之官能基為羧基、酯基、或醛基的場合，會以其等之-C-O-的部分等與無機物粒子鍵結。又，於進行反應之官能基為烷氧甲矽烷基的場合，係以其 Si-O-的部分與無機物粒子結合。又，於進行反應之官能基為胺基的場合，係以其氮的部分等與無機物粒子鍵結。

有機化合物(A)、及化學吸附於無機物粒子之有機化合物，可為含有以上述式(1)表示之構造之選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種的化合物。

又，有機化合物(A)、及化學吸附於無機物粒子之有機化合物，亦可為含有以上述式(2)表示之構造之選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種的化合物。

又，有機化合物(A)、及化學吸附於無機物粒子之有機

化合物，亦可為具有 5 員環~10 員環之脂環型構造之選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種的化合物。藉由使用具有不飽和之脂環型構造的化合物，可抑制於吸收氧時因有機化合物的氧化所致之低分子化合物的產生，藉此，可抑制氧吸收所伴隨之氣味之產生。又，於構成環狀構造的碳所鍵結之氫，亦可藉由其他的取代基取代。於有複數的取代基存在的場合，其等可為相同亦可不同。作為取代基，可列舉例如：氫原子，烷基(有取代基亦可)、烷氧基(有取代基亦可)、鹵原子、含有甲撐基之環狀取代基、及含有氧甲撐基之環狀取代基。

作為適用作為有機化合物(A)之代表性的羧酸可列舉例如：棕櫚烯酸、油酸、亞油酸、亞麻酸、花生酸、二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸、二聚酸、亞麻仁油脂肪酸、大豆油脂肪酸、桐油脂肪酸、糖油脂肪酸、胡麻油脂肪酸、棉籽油脂肪酸、菜子油脂肪酸、魚油脂肪酸、妥爾油(tall oil)脂肪酸等之不飽和羧酸。此等之中，尤以亞麻酸，由於在分子內有 3 個雙鍵，故 1 分子單位的氧吸收量高，而可得到氧吸收能力高的氧吸收劑。於用光觸媒作為氧吸收促進劑的場合，於上述不飽和酸之外，亦可使用例如：蟻酸、醋酸、丙酸、丁酸、硬脂酸等之飽和脂肪族單羧酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸等之飽和脂肪族二羧酸；苯甲酸、苯二甲酸、對苯二甲酸等之芳香族羧酸。

又，適用作為有機化合物(A)之代表性之酯，可舉出上

述羧酸之酯。

又，適用作為有機化合物(A)之代表性之醛，可列舉例如：丁烯醛、千里光醛、戊烯醛、己烯醛、7-辛烯醛、壬烯醛、5-降冰片烯-2-醛、丙烯醛、甲基丙烯醛等。於用光觸媒作為氧吸收促進劑的場合，於上述不飽和醛之外，亦可使用例如：乙醛、丙醛、丁醛、異丁醛、戊醛、異戊醛、己醛、辛醛、壬醛、癸醛、壬二醛等之飽和脂肪酸醛。

又，適用作為有機化合物(A)之代表性之烷氧矽烷衍生物，亦即有烷氧甲矽烷基之化合物，可列舉例如：含有三甲氧矽烷基或三乙氧矽烷基等之化合物。於烷氧甲矽烷基以外的部分並無特別限定，可含有例如：鹵素、烷基(有取代基亦可)、脂烯基(有取代基亦可)、炔基(有取代基亦可)、芳基(有取代基亦可)、芳烷基(有取代基亦可)、烷氧基、羧基、醯基、氰基等之原子團。

又，適用作為有機化合物(A)之代表性之胺，可列舉例如：烯丙胺、油胺、N-甲基烯丙胺、二烯丙胺、N,N'-二乙基-2-丁烯-1,4-二胺、N-烯丙基環戊胺、烯丙基環己胺、2-(1-環己烯)乙胺等。於用光觸媒作為氧吸收促進劑的場合，於上述不飽和胺之外，亦可使用例如：甲胺、乙胺、丙胺、異丙胺、丁胺、異丁胺、第二丁胺、第三丁胺、戊胺、異戊胺、第三戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二異丁胺、二戊胺、二己胺、二辛胺、乙撐二胺、1,3-二胺基丙烷、1,2-二胺基丙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,7-

二胺基庚烷、1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷等之飽和脂肪族胺。

此等化合物中，尤其是羧酸，由於可在無機物粒子的表面強固地吸附，故為較佳。

有機化合物(A)的分子量並無特別限定，惟，藉由將化學吸附於光觸媒粒子之有機化合物的化學式量定為 3000 以下(例如 500 以下)，可容易地分散於樹脂中。因而，有機化合物(A)的分子量亦以 3000 以下(例如 500 以下)為佳。

氧吸收促進劑，為用以促進氧之吸收的添加劑。藉由氧吸收促進劑，可促進化學吸附於無機物粒子之有機化合物(A)的氧化，其結果，可消耗周遭氣體之氧。本發明之氧吸收劑，由於含有氧吸收促進劑，故無機物粒子並不須要具有光觸媒作用。氧吸收促進劑，可用例如，選自氧化觸媒(例如過渡金屬鹽)、自由基產生劑及光觸媒所構成群中至少 1 種。

氧化觸媒，可用過渡金屬鹽。作為構成鹽之過渡金屬，可列舉例如：鐵、鎳、銅、錳、鈷、銻、鈦、鉻、鈮及鈿。此等之中，以鐵、鎳、銅、錳及鈷為佳。作為構成過渡金屬鹽之陰離子，可舉出例如源自有機酸或氯化物的陰離子。作為有機酸，可列舉例如：醋酸、硬脂酸、二甲基二硫代胺基甲酸、棕櫚酸、2-乙基己酸、新癸酸、亞油酸、妥爾酸、油酸、樹脂酸、癸酸、及萘酸。作為代表性的過渡金屬鹽，可用例如：2-乙基己酸鈷、新癸酸鈷、萘酸鈷、及硬脂酸鈷。又，作為過渡金屬，亦可用離子鍵聚合物

(ionomer)。

作為自由基產生劑，可列舉例如：N-羥基琥珀酸醯亞胺、N-羥基順式丁烯二酸醯亞胺、N,N'-二羥基環己烷四羧酸二醯亞胺、N-羥基苯二甲酸醯亞胺、N-羥基四氯苯二甲酸醯亞胺、N-羥基四溴苯二甲酸醯亞胺、N-羥基六氫苯二甲酸醯亞胺、3-磺基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、3-甲氧基羧基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、3-甲基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、3-羥基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、4-硝基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、4-氯-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、4-甲氧基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、4-二甲基胺基-N-羥基苯二甲酸醯亞胺、4-羧基-N-羥基六氫苯二甲酸醯亞胺、4-甲基-N-羥基六氫苯二甲酸醯亞胺、N-羥基海特酸醯亞胺、N-羥基-5-降冰片烯-2,3-二羧酸醯亞胺、N-羥基偏苯三酸醯亞胺、N,N'-二羥基均苯四甲酸等。此等之中，尤其特佳者為：N-羥基琥珀酸醯亞胺、N-羥基順式丁烯二酸醯亞胺、N-羥基六氫苯二甲酸醯亞胺、N,N'-二羥基環己烷四羧酸二醯亞胺、N-羥基苯二甲酸醯亞胺、N-羥基四溴苯二甲酸醯亞胺、N-羥基四氯苯二甲酸醯亞胺。

作為光觸媒，可列舉例如：二氧化鈦、氧化鎢、氧化鋅、氧化硒、鈦酸鋇、鈮酸鉀。此等，通常係以粉末型態使用。此等之中，就光觸媒作用高、經認可作為食品添加劑、安全且廉價考量，以二氧化鈦為佳。二氧化鈦以銳鈦礦型為佳，並以二氧化鈦粉末的 30 重量%以上(以 50 重量%以上為更佳)為銳鈦礦型二氧化鈦為佳。藉由用銳鈦礦型

二氧化鈦粒子，可得到高的光觸媒作用。

氧吸收促進劑，可與無機物粒子單純地混合，亦可吸附於無機物粒子。又，亦可使無機物粒子分散於樹脂等之分散媒中。

於實施形態 1 之氧吸收劑中，有機化合物(A)化學吸附(化學鍵結)於無機物粒子的表面是重要的。如此之化學吸附，可藉由例如實施形態 2 的方法來達成。

本發明之氧吸收劑，由於能以粉末的型態使用，故可容易地均一分散於樹脂中。因此，可容易地得到均一的氧吸收性組成物。又，於本發明之氧吸收劑中，由於有機化合物(A)化學吸附於無機物粒子的表面，故與於無機物粒子未化學吸附著有機化合物之以往的氧吸收劑相比，可得到下述之效果：(1)藉由化學吸附，可得到較物理吸附的場合更高的氧吸收能力。(2)不同於物理吸附的場合，不易發生滲出之情形；(3)於與樹脂混練時，可防止有機化合物(A)從通風口之揮發；(4)為了抑制與樹脂混練時游離之有機化合物之分解，於混練前以先洗淨氧吸收劑為佳，惟，不同於物理吸附之場合，可抑制於洗淨時之有機化合物(A)自無機物粒子的表面脫落的情形；(5)得到之樹脂組成物，與物理吸附的場合不同，溶入溶劑之情況可得到抑制。

(實施形態 2)

於實施形態 2 中，就用以製造氧吸收劑之本發明之方法加以說明。又，以實施形態 2 的方法所製造之氧吸收劑為本發明之氧吸收劑之一。

本發明之製造方法包含使不飽和的有機化合物化學吸附於無機物粒子的製程。不飽和有機化合物及無機物粒子可適用實施形態 1 中所說明之有機化合物(A)及無機物粒子。又，無機物粒子通常係以無機物粒子的集合物之粉末型態使用。

以下，就無機物粒子於表面有羥基、有機化合物(A)具有可與羥基反應之官能基的場合之製程，舉 2 例做說明。

於第 1 方法中，首先調製有機化合物(A)與無機物粒子與有機溶劑的混合物(製程 1a)。有機溶劑，只要可使有機化合物與無機物粒子均一地分散或溶解皆可。作為如此之有機溶劑可列舉例如：甲苯、二甲苯、二異丙醚、四氫呋喃(THF)、二氯甲烷、氯仿、醋酸甲酯、醋酸乙酯等。其中尤以己烷與甲苯，由於可藉由使有機化合物(A)與無機物粒子表面的羥基反應時所生成的水進行共沸脫水而除去，故為較佳者。

然後，自上述混合物將有機溶劑除去(製程 2a)。有機溶劑之除去方法並無特別限定，可使用例如：過濾、減壓乾燥、及加熱等方法中之至少 1 種。有機化合物(A)，藉由選擇無機物粒子及有機溶劑的種類，可藉由製程 2a 使有機化合物(A)的一部份化學吸附於無機物粒子上。

於第 2 方法中，首先調製含有有機化合物(A)與無機物粒子之混合物(製程 1b)。然後，藉由對混合物加熱使有機化合物(A)化學吸附於無機物粒子上。

於本發明之方法中，於製程 2a 及製程 2b 中，以將官

能基與羥基的反應所生成的水除去為特佳。藉由將水除去，可促進有機化合物(A)的官能基與無機物粒子的表面的羥基之反應而可提高化學吸附之有機化合物(A)的比例。因此，於在製程 2a 及製程 2b 進行加熱的場合，以在容易將水除去的環境氣氛下(如在氮氣流下等之氮環境氣氛下或減壓下等)進行為佳。同樣地，製程 2a 及製程 2b，以含有在水的沸點以上的溫度將混合物加熱的製程為佳。又，加熱以在未達有機化合物(A)的分解溫度進行為佳。於在製程 2a 中將水除去的場合，可將有機溶劑與水分別地除去，亦可同時地除去。例如，亦可將有機溶劑除去後再將經除去有機溶劑的混合物在水的沸點以上的溫度加熱。

藉由上述製程，可得到化學吸附(化學鍵結)著有機化合物(A)之無機物粒子。實施形態 1 中所說明之氧吸收促進劑，亦可在上述製程之中途與有機化合物(A)一起吸附於無機物粒子。亦可於上述製程之後吸附於無機物粒子。又，亦可使上述製程中得到之無機物粒子與氧吸收劑做乾式混練。又，亦可使上述製程中得到之無機物粒子與氧吸收劑分散到樹脂等之分散媒中。

如此可得到實施形態 1 中所說明之氧吸收劑。又，實施形態 1 及 2 之氧吸收劑，可單獨使用，亦可分散於樹脂中使用。

(實施形態 3)

於實施形態 3 中，就本發明之氧吸收性組成物做說明。實施形態 3 之氧吸收性組成物，含有樹脂(高分子化合物)、

與分散於樹脂中之氧吸收劑。該氧吸收劑為實施形態 1 或 2 中所說明之氧吸收劑。

實施形態 3 之組成物中所含有之氧吸收劑的量並無特別限定，可依目的而調整。作為一例之組成物，為對樹脂 100 重量份之氧吸收劑的量宜定為例如 1 重量份~30 重量份，而以定為 1 重量份~10 重量份的範圍為佳。

樹脂可依組成物的用途而選擇。作為代表性的樹脂，可列舉例如：聚乙烯醇系樹脂、聚醯胺系樹脂、及聚丙烯系樹脂等之合成樹脂。此等樹脂，由於氧隔絕性高，故可得到適合於有會因氧而變質的問題之物品的包裝材料之組成物。

作為上述以外之樹脂，亦可用例如：聚乙烯、聚丙烯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚-1-丁烯等之聚烯烴。又，亦可用乙烯-丙烯共聚物、聚偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯。又，亦可用聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚萘酸乙二醇酯等之聚酯。又，亦可用乙烯或丙烯與其他的單體之共聚物。作為其他的單體，可列舉例如：1-丁烯、異丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等之 α -烯烴；衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、順式丁烯二酸酐等之不飽和羧酸、其鹽、其部分或完全酯類、其腈、其醯胺、其酸酐；甲酸乙烯酯、醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、十二烷酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、花生酸乙烯酯等之羧酸乙烯酯類；乙烯三甲氧基矽烷等之乙烯矽烷系化合物；不飽和磺酸或其鹽；

烷基硫醇類；乙烯吡咯烷酮類。

聚乙烯醇系樹脂，可藉由乙烯酯之均聚物、或乙烯酯與其他單體之共聚物(尤其是乙烯酯與乙烯之共聚物)用鹼觸媒進行皂化而得到。作為乙烯酯，可舉出例如醋酸乙烯酯，亦可用其他之脂肪酸乙烯酯(丙酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯等)。

聚乙烯醇系樹脂之乙烯酯成分之皂化度以 90 莫耳%以上為佳(例如 95 莫耳%以上)。藉由使皂化度定為 90 莫耳%以上，可抑制於高濕度下之氣體隔絕性。又，亦可用皂化度不同之 2 種以上之聚乙烯醇系樹脂。聚乙烯醇系樹脂之皂化度可藉由核磁共振(NMR)法求得。

聚乙烯醇系樹脂之較佳的熔融流動速率(MFR)(於 210 °C，2160g 負荷下，依據 JIS K7210 測定)宜為 0.1~100g/10 分，而以 0.5~50g/10 分為佳，尤以 1~30g /10 分為更佳。於熔融流動速率偏離 0.1g~100g/10 分的範圍之場合，於進行熔融成形時之加工性常常會變差。

於聚乙烯醇系樹脂中，尤其是乙烯-乙烯醇共聚物(以下，亦稱為 EVOH)，具有可熔融成形、且於高濕度下之氣體隔絕性良好之特徵。EVOH 之構造單位中所佔之乙烯單位的比例，宜為例如 5~60 莫耳%(以 10~55 莫耳%為佳)之範圍。藉由將乙烯單位之比例定為 5 莫耳%以上，可抑制於高濕度下之氣體隔絕性之降低。又，藉由將乙烯單位之比例定為 60 莫耳%以下，可得到高氣體隔絕性。乙烯單位之比例，可藉由核磁共振(NMR)法求得。又，亦可使用乙

烯單位的比例不同之至少 2 種之 EVOH 的混合物。

又，只要可得到本發明之效果，EVOH 亦可含有作為共聚合成分之少量的其他之單體。作為此等單體之例，可列舉例如：丙烯、1-丁烯、異丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等之 α -烯烴；衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、順式丁烯二酸酐等之不飽和羧酸及其衍生物；乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷、乙烯三(β -甲氧基-乙氧基)矽烷、 γ -甲基丙烯氧丙基三甲氧基矽烷等之乙烯矽烷系化合物；不飽和磺酸或其鹽；烷基硫醇類；乙烯吡咯烷酮類。於 EVOH 含有作為共聚合成分之乙烯矽烷系化合物 0.0002~0.2 莫耳%的場合，於藉由共擠壓成形或共射出成形進行成形之時，可容易地製造均質的成形物。作為乙烯矽烷系化合物，較佳者可用乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷。

又，亦可於 EVOH 中添加硼化合物。藉此，於藉由共擠壓成形或共射出成形進行成形的場合，可容易地製造均質的成形物。作為硼化合物，可列舉例如：硼酸類(例如正硼酸)、硼酸酯、硼酸鹽、氫化硼類。又，亦可對 EVOH 添加鹼金屬鹽(例如，醋酸鈉、醋酸鉀、磷酸鈉)。藉此，可提高層間接著性與相溶性。又，亦可對 EVOH 添加磷酸化合物(例如，磷酸二氫鈉、磷酸二氫鉀、磷酸氫二鈉、磷酸氫二鉀)。藉此，可提高 EVOH 之熱安定性。添加有硼化合物、鹼金屬鹽及磷化合物等之添加劑的 EVOH，可用公知的方法製造。

聚醯胺系樹脂的種類並無特別限定，可列舉例如：聚己醯胺(尼龍-6)、聚十一烷醯胺(尼龍-11)、聚月桂基內酯(尼龍-12)、聚六甲撐己二醯二胺(尼龍-6,6)、聚六甲撐癸二醯二胺(尼龍-6,12)等之脂肪族聚醯胺均聚物；己內醯胺/月桂醯胺共聚物(尼龍-6/12)、己內醯胺/胺基十一酸共聚物(尼龍-6/11)、己內醯胺/ ω -胺基壬酸共聚物(尼龍-6/9)、己內醯胺/六甲撐己二醯二胺共聚物(尼龍-6/6,6)、己內醯胺/六甲撐己二醯二胺共聚物/六甲撐癸二醯二胺共聚物(尼龍-6/6,6/6,10)等之脂肪族聚醯胺共聚物；聚間二甲苯己二醯二胺(MX-尼龍)、六甲撐對苯二甲酸醯胺/六甲撐異苯二甲酸醯胺共聚物(尼龍-6T/6I)等之芳香族聚醯胺等。此等聚醯胺樹脂，可單獨分別使用，亦可混合 2 種以上使用。此等之中，尤以聚己醯胺(尼龍-6)及聚六甲撐己二醯二胺(尼龍-6,6)為佳。

作為聚丙烯腈系樹脂，可舉出：丙烯腈之均聚物、丙烯酸酯等之單體與丙烯腈之共聚物。

實施形態 3 之組成物，只要可得到本發明之效果，亦可含有氧化防止劑、可塑劑、熱安定劑(熔融安定劑)、光起始劑、除臭劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、潤滑劑、著色劑、填充劑、顏料、染料、加工助劑、防火劑、防霧劑、及乾燥劑等之添加劑之至少 1 種。

作為除臭劑，可列舉例如：鋅化合物、鋁化合物、矽化合物、鐵(II)化合物、有機酸類。

本發明之組成物，可藉由混合氧吸收劑(亦即吸附著有

機化合物的無機物粒子及氧吸收促進劑)、樹脂及添加劑之成分來形成。混合各成分之方法及混合之順序並無特別限定。例如，可將全部成分同時混合。又，亦可於將氧吸收劑與添加劑混合之後再與樹脂混合，亦可將氧吸收劑與樹脂混合之後再與添加劑混合。又，亦可將添加劑與樹脂混合後再與氧吸收劑混合。又，於此等場合中，吸附著有機化合物之無機物粒子與氧吸收促進劑，可先行混合，亦可在其他階段分別與其他的成分混合。

作為混合之具體方法，可列舉例如：使各成分溶解於溶劑中製作成複數的溶液，將此等溶液混合後再將溶劑蒸發的方法；於熔融的樹脂中添加其他的成分進行混練的方法。

混練可用例如螺帶式摻混機(ribbon blender)、高速混合機、捏合機、混合輥、擠壓機、或強力混合機(intensive mixer)進行。

本發明之組成物，可形成為各種形態，例如，薄膜、片、容器等。此等成形物，可用作為包裝材或脫氧劑。又，本發明之組成物，可作為顆粒再進行成形，亦可使組成物之各成分進行乾式混合，再進行直接成形。

(實施形態 4)

於實施形態 4 中，就本發明之包裝材做說明。本發明之包裝材，含有由實施形態 3 中所說明的氧吸收性組成物所構成的部分。此部分，可為各種形態，例如，層狀、瓶狀、或蓋狀等之形狀。此包裝材可藉由使實施形態 3 之組

成物加工成各種形狀來形成。

實施形態 3 之組成物，亦可藉由例如成形為薄膜、片材、及管之形狀。又，亦可藉由射出成形法成形為容器形狀。又，亦可藉由中空成形法成形為瓶等之中空容器。作為中空容器，例如，可適用擠壓中空成形與射出中空成形。

實施形態 4 之包裝材，可單獨由實施形態 3 之組成物所構成的層(以下，亦稱為層(A))來構成，亦可為其與其他材料所構成的層(以下，亦稱為層(B))之積層物。藉由作成為積層物，可更進一步提高機械特性、水蒸氣隔絕性、氧隔絕性等之特性。層(B)的材料及層數，可依包裝材所須的特性來選擇。

積層物的構造並無特別限定，於層(A)與層(B)之間，亦可配置用以接合兩者之接著性樹脂(以下，亦稱為層(C))。積層物的構成，可列舉例如：層(A)/層(B)、層(B)/層(A)/層(B)、層(A)/層(C)/層(B)、層(B)/層(C)/層(A)/層(C)/層(B)、層(B)/層(A)/層(B)/層(A)/層(B)、及層(B)/層(C)/層(A)/層(C)/層(B)/層(C)/層(A)/層(C)/層(B)。於積層物含有複數的層(B)的場合，其等可為相同亦可為不同。積層物之各層之厚度，並無特別限定。藉由設定層(A)的厚度相對於總厚度之比例為 2~20%的範圍，於成形性及成本方面較有利。

層(B)可由例如熱塑性樹脂或金屬形成。作為可使用於層(B)之金屬，可舉出例如鋼或鋁等。可使用於層(B)之樹脂並無特別限定，可用例如關於層(A)所例示之樹脂。例如，

可用聚乙烯、聚丙烯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚-1-丁烯等之聚烯烴。又，亦可用乙烯-丙烯共聚物、聚偏氯乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、乙烯-乙醇共聚物。又，亦可用聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚萘酸乙二醇酯等之聚酯。又，亦可用聚己醯胺、六甲撐己二醯二胺、聚間甲苯己二醯二胺等之聚醯胺。又，亦可用乙烯或丙烯與其他的單體之共聚物。作為其他的單體，可列舉例如：1-丁烯、異丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等之 α -烯烴；衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、順式丁烯二酸酐等之不飽和羧酸、其鹽、其部分或完全酯類、其腈、其醯胺、其酸酐；甲酸乙烯酯、醋酸乙酯類、丙酸乙烯酯類、丁酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、十二烷酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、花生酸乙烯酯等之羧酸乙烯酯類；乙烯三甲氧基矽烷等之乙烯矽烷系化合物；不飽和磺酸或其鹽；烷基硫醇類；乙烯吡咯烷酮類。

層(A)及層(B)，亦可為未拉伸者，亦可為經單軸拉伸、雙軸拉伸或經壓延者。

可使用於層(C)之接著性樹脂，只要是可使各層間接合者皆可，並無特別限定，可用例如：聚胺基甲酸酯系、聚酯系之一液型或二液型硬化性接著劑、以不飽和羧酸或其酸酐(順式丁烯二酸酐等)與烯烴系聚合物進行共聚合或進行接枝改質者(羧酸改質之聚烯烴樹脂)。於層(A)及層(B)含有聚烯烴樹脂之場合，藉由使用羧酸改質之聚烯烴樹脂可達成高接著性。作為羧酸改質之聚烯烴樹脂，可列舉例

如：對聚乙烯、聚丙烯、共聚聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、及乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等之聚合物進行羧酸改質所得之樹脂。

亦可於構成積層物的層之至少 1 層配合以除臭劑。除臭劑可用例如於實施形態 3 所例示之除臭劑。

實施形態 4 之積層物之製造方法並無特別限定，例如可用公知的方法形成。可使用例如：擠壓積層法、乾式積層法、溶劑流塑法、共射出成形法、共擠壓成形法等之方法。作為共擠壓成形法可適用共擠壓積層成形法、共擠壓片材成形法、共擠壓膨脹成形法、共擠壓吹塑成形法。

於本發明之包裝材為有多層構造的容器之場合，藉由使由實施形態 3 的組成物所構成之層配置於接近容器的內面之層(例如，最內層)，可迅速地吸收容器內之氧氣。

本發明，於多層容器之中，較佳者為，使用於全層之厚度為 $300\ \mu\text{m}$ 以下的多層容器，或藉由擠壓吹塑成形法所製造之多層容器。

全層之厚度為 $300\ \mu\text{m}$ 以下的多層容器，為由多層膜般的比較薄的多層構造物所構成之容器，通常係以袋子的形態使用。既柔軟、且製造亦簡便，而且氣體隔絕性優異，更具有持續的氧吸收作用，故於對氧敏感性高而容易變質的製品之包裝極有用。藉由使全層的厚度作成為 $300\ \mu\text{m}$ 以下，可得到高度的柔軟性。藉由使全層的厚度作成為 $250\ \mu\text{m}$ 以下，尤其是 $200\ \mu\text{m}$ 以下，可得到更高的柔軟性。又，若考慮機械強度，則全層厚度以 $10\ \mu\text{m}$ 以上為佳，而

以 $20\ \mu\text{m}$ 以上為更佳。

欲使如此之多層容器進行密封，多層薄膜之至少一方的表面層，以由可進行熱封的樹脂所構成為佳。作為如此之樹脂，可舉出例如：聚乙烯與聚丙烯等之烯烴。藉由將內含物填充於加工成袋狀的多層薄膜中再進行熱封，可得到多層容器。

另一方面，藉由擠壓吹塑成形法製造之多層容器，通常係以瓶等之形態使用，由於生產性高、且氣體隔絕性優異，並且有持續的氧吸收作用，故於對氧敏感性高而容易變質的製品之包裝極有用。

瓶形的容器之本體部分之厚度，通常宜為 $100\sim 2000\ \mu\text{m}$ 的範圍，可依用途而選擇。此場合，由實施形態 2 之組成物所構成的層之厚度可定為例如 $2\sim 200\ \mu\text{m}$ 的範圍。

本發明之包裝材，亦可為容器用的填充物(墊料；gasket)，尤其是容器用的墊料。此場合，可藉由實施形態 3 的組成物來形成墊料。

以下，用實施例就本發明更詳細地做說明。

[實施例 1]

於實施例 1 中顯示本發明之氧吸收劑之氧吸收能力之評價結果。又，於下述的樣品之製作中，作為水滑石的粉末，係用協和化學工業(股)製之 Kyowado-500。

(樣品 1)

將亞麻酸 4.00g 溶解至經脫氣的己烷 150mL 中，加入水滑石的粉末 16.0g ，在氮氣環境氣氛下、浴溫 80°C ，進

行餾除。然後，在氮環境氣氛下、浴溫 110℃，邊攪拌粉墨邊加熱 3 小時。然後，使粉末減壓乾燥，得到化學吸附著亞麻酸之水滑石的粉末(樣品 1)。

(樣品 2)

對上述樣品 1 之氧吸收劑 9.78g 加入經脫氣的己烷 100mL，於室溫下攪拌 2 小時後進行抽氣過濾。如此，得到樣品 1 經己烷洗淨之粉末(樣品 2)。

(樣品 3)

將亞麻酸 2.00g 溶解至己烷 100mL 中，加入水滑石的粉末 8.00g，在室溫下攪拌 2 小時。然後，對混合後的液體進行抽氣過濾，並將得到之粉末減壓乾燥。如此，得到吸附著亞麻酸之水滑石的粉末(樣品 3)。

(比較樣品 1)

將亞麻酸 2.00g 溶解至己烷 100mL 中，加入活性碳(庫拉雷化學(股)製，BP-20)8.00g，於室溫下攪拌 2 小時。對混合後的液體進行抽氣過濾，並將得到之粉末減壓乾燥。如此，得到物理性吸附著亞麻酸之水滑石的粉末(比較樣品 1)。

(氧吸收劑之製作及評價)

對上述 4 種類的粉末、及作為比較樣品 2 的水滑石粉末分別加入約 10 倍的重量之經脫氣的己烷，再加入羰酸鈷(使換算成鈷為 800ppm 的量)加以混合。自混合後的液體，在減壓下餾除溶劑，並使得到的粉末乾燥。針對以前述方式所得到之 4 種類的氧吸收劑，分別將 0.5g 於 23℃、

50%RH(相對濕度)的室內投入容量 260cc 的瓶中，將瓶密封。於 23°C 保管此瓶，對經過一定的期間後的瓶內之氧濃度進行測定，求出氧吸收劑之氧吸收速度。評價結果示如圖 1。

圖 1 的縱軸表示氧吸收劑每 1g 的氧吸收量。如圖 1 所示般，與亞麻酸物理性地吸附於活性碳的比較樣品 1 相比，樣品 1~3 顯示較高的氧吸收能力。然而，樣品 3，與樣品 1 及 2 相比，氧吸收能力較差。將經熱處理所製作的樣品 1 經洗淨所得之樣品 2，與樣品 1 相比並未大幅降低特性。於樣品 2 之經由洗淨所致之氧吸收能力的降低少之理由，吾人認為在於有大量的亞麻酸化學吸附於樣品 1 的水滑石之故。另一方面，比較樣品 2 則幾乎未顯示氧之吸收。

有關樣品 1~3 的氧吸收能力及紅外線吸收光譜不同的理由雖尚未解明，吾人認為係因處理方法之不同導致亞麻酸的吸附量與吸附狀態不同之故。

[實施例 2]

於實施例 2 中，就製作本發明之氧吸收劑並做評價之其他例做說明。

(樣品 4)

首先，在氮環境氣氛下對亞麻酸 2.00g 加入萘酸鈷之己烷溶液 2.0mL(萘酸鈷的濃度以 Co 換算為 0.8mg/mL)並攪拌，得到第 1 溶液。另一方面，於己烷 100mL 中，加入水滑石之粉末 8.00g，並攪拌，得到第 2 溶液。然後，在氮環境氣氛下，將第 1 溶液滴入至第 2 溶液中，加以混合。

將得到之液體於浴溫 80°C 加熱，餾除己烷，再於油浴中於 120°C 加熱 2 小時後使其放置冷卻。將得到的粉末減壓乾燥，得到化學吸附著亞麻酸之水滑石的粉末(樣品 4)。

將如此得到的氧吸收劑 0.5g，於 23°C 50%RH 的室內投入容量 260cc 的瓶中，將瓶密封。然後，藉由將瓶保管於 23°C，測定經過一定期間後之瓶內的氧濃度，求出氧吸收劑之氧吸收速度。評價結果示如圖 3。如圖 3 所示般，樣品 4 顯示與樣品 3 同等或以上的氧吸收能力。

[實施例 3]

於實施例 3 中，就製作本發明之氧吸收劑並做評價之其他例做說明。

(樣品 5)

使亞麻酸 4.00g 溶解至經脫氣的己烷 150mL 中，加入合成雲母之索瑪西夫 ME(科普化學(股)製)的粉末 16.0g，於氮環境氣氛下，於浴溫 80°C 餾除己烷。然後，將藉由餾除己烷所得之粉末，在氮環境氣氛下，於浴溫 110°C，邊攪拌下加熱 3 小時。然後，使粉末減壓乾燥，得到化學吸附著亞麻酸之索瑪西夫 ME 的粉末(樣品 5)。

(氧吸收劑之製作及評價)

對樣品 5 加入約 10 倍重量之經脫氣的己烷，再加入羧酸鈷(使換算成鈷為 800ppm 的量)加以混合。自混合後的液體，在減壓下餾除溶劑，並使得到的粉末乾燥。取如此得到之氧吸收劑 0.5g，於 23°C 50%RH 的室內投入容量 260cc 的瓶中，將瓶密封。於 23°C 保管此瓶，對經過一定的期間

後的瓶內之氧濃度進行測定，求出氧吸收劑之氧吸收速度。評價結果示如圖 4。

[實施例 4]

於實施例 4 中，就製作本發明之氧吸收劑並做評價之其他例做說明。

(樣品 6)

將二十碳五烯酸乙酯 4.00g 溶解至經脫氣的己烷 150mL 中，加入水滑石的粉末 16.0g，在氮氣環境氣氛下、浴溫 80℃，餾除己烷。然後，對餾除己烷所得到的粉末，在氮環境氣氛下、浴溫 110℃，邊攪拌下加熱 3 小時。然後，使粉末減壓乾燥，得到化學吸附著二十碳五烯酸之水滑石的粉末(樣品 6)。

(氧吸收劑之製作及評價)

對樣品 6 加入約 10 倍重量之經脫氣的己烷，再加入羧酸鈷(使換算成鈷為 800ppm 的量)加以混合。自混合後的液體，在減壓下餾除溶劑，並使得到的粉末乾燥。取如此得到之氧吸收劑 0.5g，於 23℃ 50%RH 的室內，投入容量 260cc 的瓶中，將瓶密封。於 23℃ 保管此瓶，對經過一定的期間後的瓶內之氧濃度進行測定，求出氧吸收劑之氧吸收速度。評價結果示如圖 5。

[實施例 5]

於實施例中，就製作由氧吸收性組成物所構成的壓膜之一例做說明。

(樣品 7)

首先，製作實施例 1 中所說明之化學吸附著亞麻酸之水滑石的粉末(樣品 1)。對樣品 1 加入約 10 倍的重量之經脫氣的己烷，再加入羧酸鈷(使換算成鈷為 800ppm 的量)加以混合。自混合後的液體，在減壓下餾除溶劑，並使得到的粉末乾燥，得到氧吸收劑。然後，將如此得到之氧吸收劑 10 重量份與 90 重量份的 EVOH 混合，進行 5 分鐘之熔融混練。混練係在氮環境氣氛下進行。然後，將如此得到之混合物用模壓成形機，模壓成厚度約 $100\ \mu\text{m}$ ，製作成模壓膜(樣品 7)。

將 0.5g 的樣品 7，於 23°C 50%RH 的室內，投入容量 85cc 的瓶中，將瓶密封。於 23°C 保管此瓶，對經過一定的期間後的瓶內之氧濃度進行測定，求出氧吸收劑之氧吸收速度。評價結果示如圖 6。

以上係就本發明之實施形態舉例所做的說明，惟，本發明並非限定於上述之實施形態，亦可適用於基於本發明之技術思想之其他的實施形態。

(產業上之可利用性)

本發明可適用於氧吸收劑、氧吸收性組成物、及使用其等之包裝材。尤其適合使用於因氧導致變質的影響大的物品(例如，食品、醫藥、醫療器材、機械零件、衣料等)之包裝材。

【圖式簡單說明】

圖 1 為表示本發明及比較例之氧吸收劑的氧吸收能力之一例之曲線圖。

圖 2 為表示本發明之氧吸收劑之紅外吸收光譜的一例之圖。

圖 3 為表示本發明之氧吸收劑之氧吸收能力的一例之曲線圖。

圖 4 為表示本發明之氧吸收劑之氧吸收能力的其他例之曲線圖。

圖 5 為表示本發明之氧吸收劑之氧吸收能力的其他例之曲線圖。

圖 6 表示由本發明之氧吸收性組成物所構成之壓膜之其他例的氧吸收能力的一例之曲線圖。

【主要元件符號說明】

五、中文發明摘要：

一種氧吸收劑，含有無機物粒子、化學吸附於該無機物粒子之有機化合物、與氧吸收促進劑。此氧吸收劑之製造方法，係包含使不飽和的有機化合物化學吸附於無機物粒子的製程。依據本發明，可得到構成氧吸收能力高的樹脂組成物之氧吸收劑，及使用其之氧吸收性組成物及包裝材。

六、英文發明摘要：

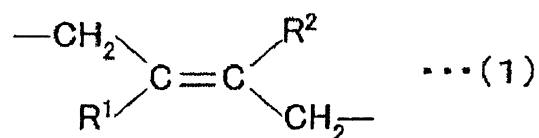
十、申請專利範圍：

1. 一種氧吸收劑，其特徵在於，含有無機物粒子、化學吸附於該無機物粒子之有機化合物、以及氧吸收促進劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑，其中，該有機化合物，為選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種有機化合物(A)與該無機物粒子進行反應所形成者。

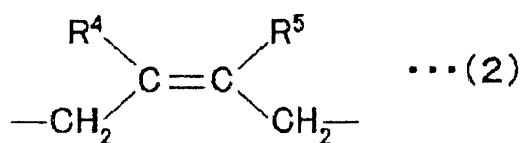
3. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑，其中，該有機化合物為不飽和之有機化合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之氧吸收劑，其中，該有機化合物含有以下述式(1)表示之構造：



[式中，R¹ 及 R² 分別獨立選自氫原子、烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基、-COOR³、-OCOR³、氰基及鹵原子中之 1 種；R³ 為選自烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基中之 1 種]。

5. 如申請專利範圍第 3 項之氧吸收劑，其中，該有機化合物含有以下式(2)表示之構造：



[式中，R⁴ 及 R⁵ 分別獨立選自氫原子、烷基、有取代

基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基、 $-\text{COOR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^3$ 、氰基及鹵原子中之 1 種； R^3 為選自烷基、有取代基之烷基、芳基、有取代基之芳基、芳烷基、有取代基之芳烷基中之 1 種]。

6. 如申請專利範圍第 3 項之氧吸收劑，其中，該有機化合物具有不飽和之脂環型構造。

7. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑，其中，該有機化合物之化學式量為 3000 以下。

8. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑，其中，該無機物粒子係由層狀無機化合物所構成。

9. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑，其中，該無機物粒子於表面有羥基。

10. 如申請專利範圍第 9 項之氧吸收劑，其中，該無機物粒子為水滑石之粒子。

11. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑，其中，該氧吸收促進劑為選自過渡金屬鹽、自由基產生劑及光觸媒中之至少 1 種。

12. 一種氧吸收劑之製造方法，係用以製造含有無機物粒子與氧吸收促進劑之氧吸收劑者；其特徵在於，含有使有機化合物化學吸附於該無機物粒子之製程。

13. 如申請專利範圍第 12 項之氧吸收劑之製造方法，其中，該有機化合物為不飽和之有機化合物。

14. 如申請專利範圍第 12 項之氧吸收劑之製造方法，其中，該無機物粒子於表面有羥基，該有機化合物具有可

和羥基反應之官能基。

15. 如申請專利範圍第 14 項之氧吸收劑之製造方法，其中，該有機化合物為選自羧酸、酯、醛、烷氧矽烷衍生物及胺所構成群中至少 1 種。

16. 如申請專利範圍第 14 項之氧吸收劑之製造方法，包含下述製程：

(i)調製含有該有機化合物、該無機物粒子以及有機溶劑的混合物；以及

(ii)自該混合物除去該有機溶劑。

17. 如申請專利範圍第 16 項之氧吸收劑之製造方法，係包含於該(ii)的製程之後將該混合物以水的沸點以上的溫度加熱之製程。

18. 如申請專利範圍第 14 項之氧吸收劑之製造方法，係包含下述製程：

(I)調製含有該有機化合物與該無機物粒子的混合物；以及

(II)藉由加熱該混合物使該有機化合物化學吸附於該無機物粒子。

19. 如申請專利範圍第 18 項之氧吸收劑之製造方法，其中，該(II)之製程包含將該混合物以水的沸點以上的溫度加熱之製程。

20. 如申請專利範圍第 17 項之氧吸收劑之製造方法，其中，該混合物係在氮環境氣氛下或在減壓下進行加熱。

21. 如申請專利範圍第 13 項之氧吸收劑之製造方法，

其中，該無機物粒子係由層狀無機化合物所構成。

22. 一種氧吸收劑，其特徵在於，係由申請專利範圍第 13 項之氧吸收劑之製造方法所製造者。

23. 一種氧吸收性組成物，係含有樹脂與分散於該樹脂中之氧吸收劑者；其特徵在於，該氧吸收劑為申請專利範圍第 1 項之氧吸收劑。

24. 如申請專利範圍第 23 項之氧吸收性組成物，其中，該樹脂含有乙烯-乙醇共聚物。

25. 一種包裝材，其特徵在於，含有由申請專利範圍第 23 項之氧吸收性組成物所構成的部分。

十一、圖式：

如次頁

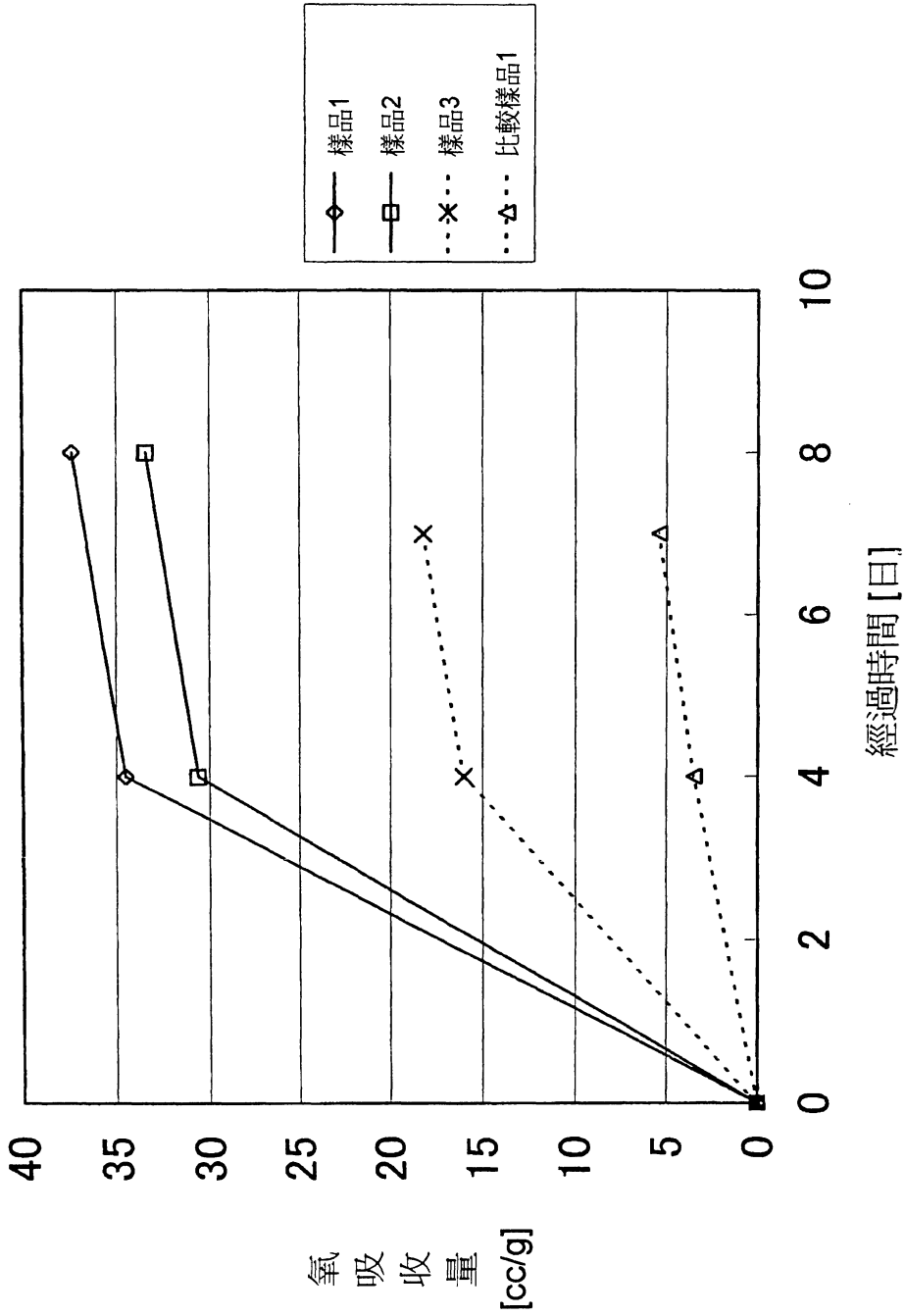


圖 1

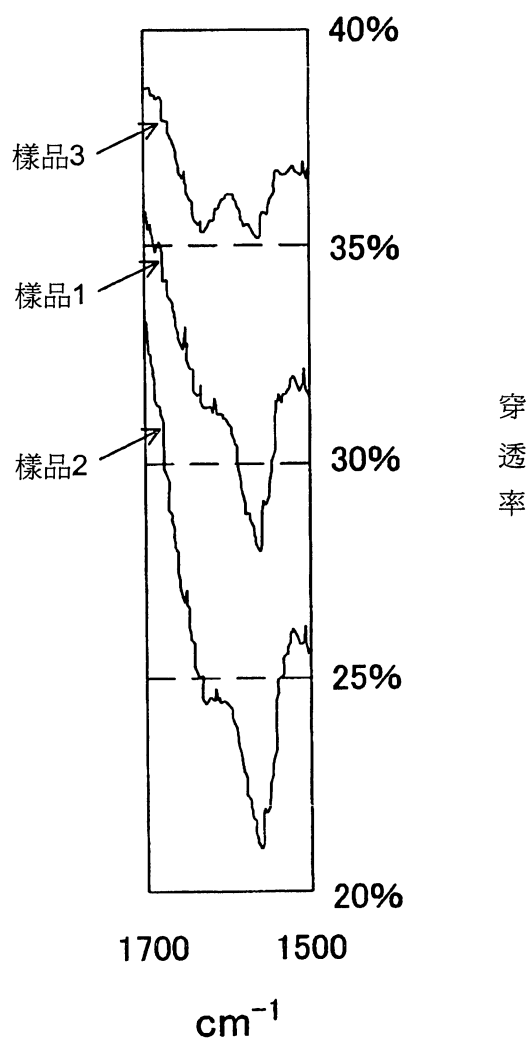


圖 2

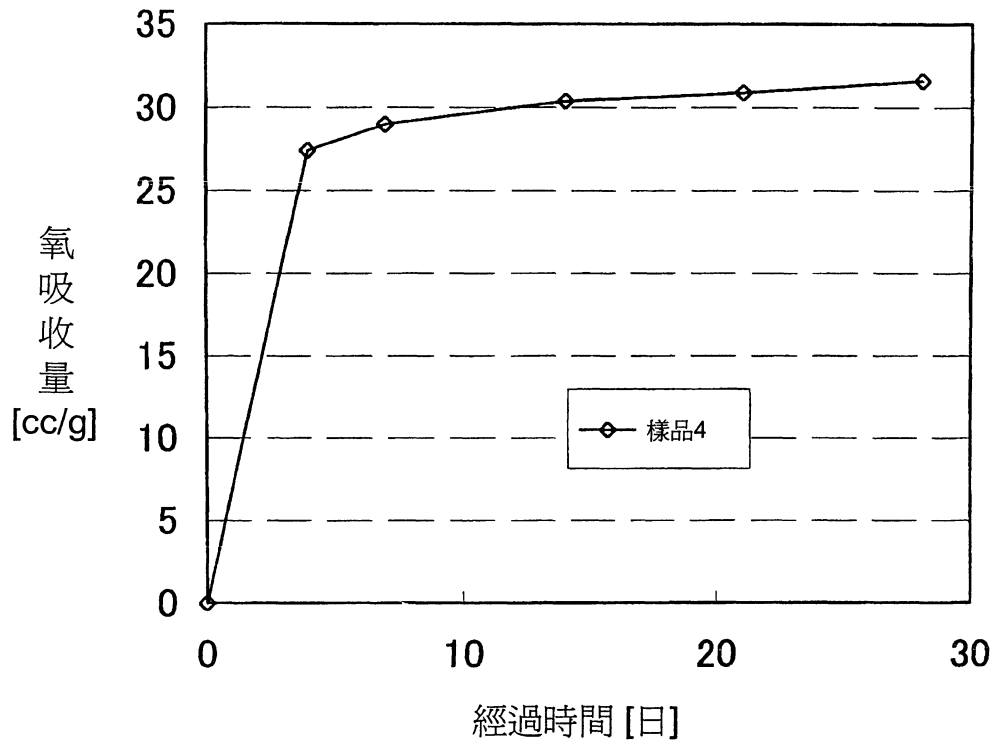


圖 3

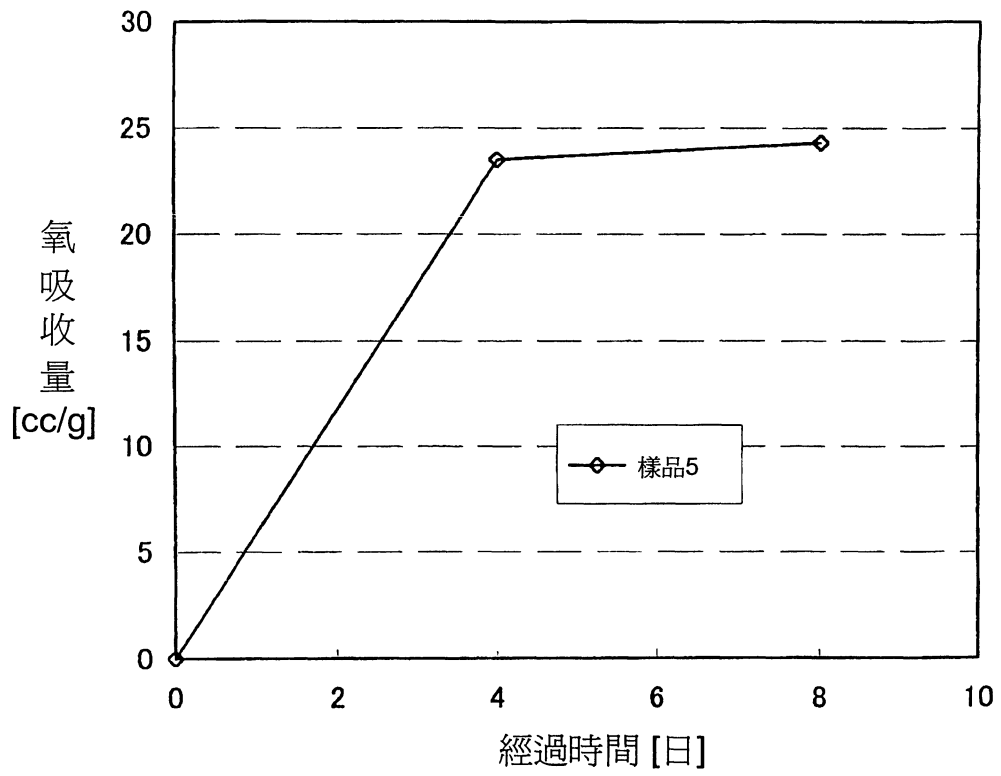


圖 4

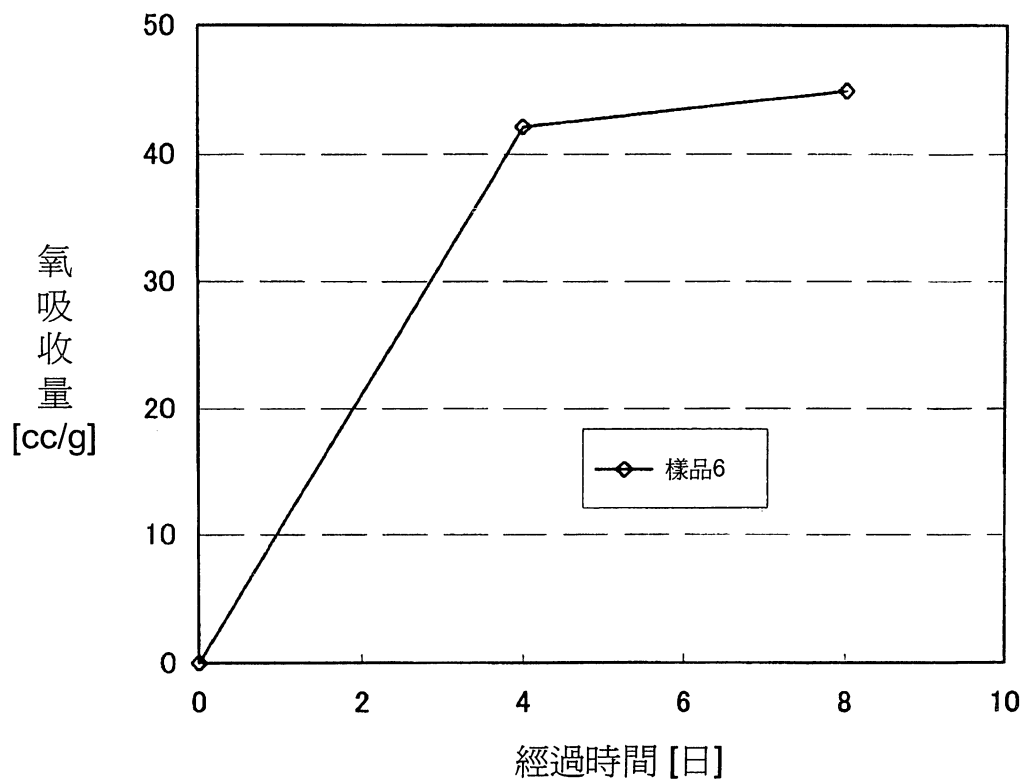


圖 5

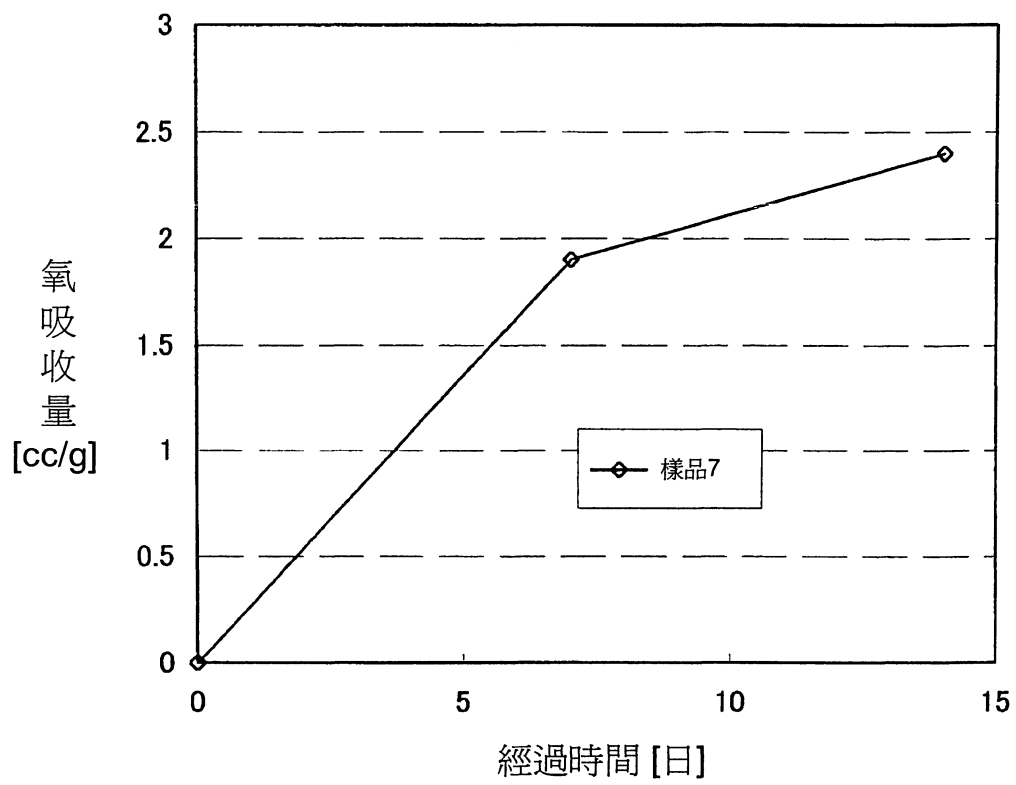


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)