

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年4月12日 (12.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/040168 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/22 (2006.01) *B65D 81/26* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) *C08L 29/04* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/319431
- (22) 国際出願日: 2006年9月29日 (29.09.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-292033 2005年10月5日 (05.10.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩崎秀治 (IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045番地の1株式会社クラレ内 Okayama (JP). 小谷美枝 (KODANI, Mie) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 渡邊知行 (WATANABE, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OXYGEN ABSORBENT, OXYGEN-ABSORBING COMPOSITION, METHOD OF PRODUCING THE SAME AND LAMINATE AND PACKAGING MATERIAL USING THE OXYGEN-ABSORBING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 酸素吸収剤、酸素吸収性組成物およびそれらの製造方法、ならびに当該酸素吸収性組成物を用いた積層体および包装材

(57) Abstract: It is intended to provide an oxygen absorbent which is usable as a material constituting a resin layer in, for example, a food packaging material, has a high capability of absorbing oxygen, is free from the problems of offensive odor or bleed out even in the case of using a low molecular weight compound, and causes no trouble in transparency or molding characteristics when employed as a resin composition. Namely, an oxygen absorbent which contains a composite material made up of a reactive organic compound and an inorganic oxide having a particle diameter of 100 nm or less and an oxygen absorption accelerator.

(57) 要約: 本発明は、例えば食品包装材などの樹脂層の構成材料に使用でき、酸素吸収能が高く、低分子量化合物を使用しても臭気やブリードアウトの問題がなく、樹脂組成物とした場合に透明性や成形上問題のない酸素吸収剤を提供する。本発明は、反応性有機化合物と粒径が100nm以下の無機酸化物とから形成される複合体、および酸素吸収促進剤を含む酸素吸収剤である。



WO 2007/040168 A1

明 細 書

酸素吸収剤、酸素吸収性組成物およびそれらの製造方法、ならびに当該酸素吸収性組成物を用いた積層体および包装材

技術分野

[0001] 本発明は、酸素吸収剤に関する。本発明によって提供される酸素吸収剤は、密閉容器内に残存する酸素を吸収する吸収剤などとして有用である。また本発明は、当該酸素吸収剤を含む酸素吸収性組成物に関する。さらに本発明は、当該酸素吸収剤および当該酸素吸収性組成物の製造方法に関し、また、当該酸素吸収性組成物を用いた積層体および包装材にも関する。

背景技術

[0002] 食品などのように、酸素による劣化が大きい物品を安定に保存するためには、酸素が少ない環境下で保存することが重要である。そのような保存を可能にするため、従来からさまざまな酸素吸収剤が提案されている。そのような酸素吸収剤として、酸素によって酸化されうるポリマーと酸化触媒からなるものが広く知られている。

[0003] また、特開2000-462号公報および特開2000-5596号公報には、有機化合物を無機物に担持させた酸素吸収剤が開示されている。

[0004] 一方で、食品などの包装分野においては、内容物の酸化劣化、変色、変質等を防止するために、樹脂製の容器、フィルム等に酸素吸収剤を配合する技術がある。例えば、特開2002-249174号公報には、鉄系の化合物を酸素吸収剤として樹脂中に分散させた脱酸素性成形容器が開示されている。当該文献においては、酸素吸収剤として、具体的には、還元鉄粉と塩化カルシウムなどからなる塩被覆系鉄粉酸素吸収剤が用いられている。

[0005] 上記鉄系化合物を用いる酸素吸収剤においては鉄一分子で酸素一分子しか吸収しないため、十分な量の酸素を吸収するためには、多量の鉄の存在が必要となる。また、たとえばこのような酸素吸収剤を水分を含む食品の包装材などに使用した場合、電子レンジが使用できないなどの問題がある。

[0006] また、酸化されうるポリマーと酸化促進剤とからなる酸素吸収剤を包装材などとして

使用する場合、包装材の基材ポリマーとの相容性や、熔融粘度の関係等の制約を受ける場合がある。

[0007] さらに、特開2000-462号公報および特開2000-5596号公報に記載の酸素吸収剤は、包装材などに用いるために樹脂と混合することは想定されておらず、実際には樹脂と混合すると酸素吸収性能が発揮されず、また、有機化合物として、自身が臭気を有する有機化合物を使用した場合の臭気防止効果も十分ではなかった。さらに、樹脂組成物とした場合に、樹脂中での分散性が十分確保されず、樹脂組成物が透明性を損ないまたは失う、あるいは樹脂組成物の強度や成形性を損ない、著しくは成形不能になるなどの問題点があった。

[0008] 他方では、低分子量化合物からなる酸素吸収剤は、ブリードアウトや、臭気などの問題を生じやすい。

発明の開示

[0009] このような状況に鑑み、本発明は、例えば食品包装材などの樹脂層の構成材料に使用でき、酸素吸収能が高く、低分子量化合物を使用しても臭気やブリードアウトの問題がなく、樹脂組成物とした場合に透明性や成形上問題のない酸素吸収剤を提供することを目的とする。本発明はまた、当該酸素吸収剤を含む酸素吸収性組成物、当該酸素吸収剤および当該酸素吸収性組成物の製造方法、ならびに当該酸素吸収性組成物を用いた積層体および包装材を提供することを目的とする。

[0010] 上記目的を達成した本発明の酸素吸収剤は、反応性有機化合物と粒径が100nm以下の無機酸化物とから形成される複合体、および酸素吸収促進剤を含む。

[0011] 本発明の酸素吸収性組成物は、酸素吸収剤と重合体とを含む酸素吸収性組成物であって、前記酸素吸収剤は、反応性有機化合物と粒径が100nm以下の無機酸化物とから形成される複合体と、酸素吸収促進剤とを含む。

[0012] 本発明の積層体は、上記の酸素吸収性組成物を含む層を少なくとも1層有する。本発明の包装材は、上記の酸素吸収性組成物を用いた包装材である。

[0013] 本発明の酸素吸収剤の製造方法の第一の態様は、反応性有機化合物と、粒径が100nm以下の無機酸化物とから、無機酸化物-反応性有機化合物複合体を製造する工程1と、該複合体と酸素吸収促進剤とを混合する工程2とを含む。本発明の酸

素吸収剤の製造方法の第二の態様は、粒径が100nm以下の無機酸化物と、反応性有機化合物と、酸素吸収促進剤とを溶媒の存在下に混合し、混合後に前記溶媒を除去する工程を含む。

[0014] 本発明の酸素吸収性組成物の製造方法は、反応性有機化合物と、粒径が100nm以下の無機酸化物とから、無機酸化物－反応性有機化合物複合体を製造する工程1'と、該複合体と、酸素吸収促進剤と、重合体とを混合する工程2'とを含む。

[0015] 本発明の酸素吸収剤を構成する複合体は、粒径100nm以下の粒子を用いた複合体であるため、樹脂に均一に分散させることが容易である。その結果、本発明の酸素吸収剤を含む樹脂組成物(本発明の酸素吸収性組成物)は成形性、透明性が損なわれない。また、本発明の酸素吸収剤は、酸化される反応性有機物が粒径100nm以下の粒子に吸着しているため、比表面積が大きくなり、高い酸素吸収能を発揮する。さらに、樹脂中に複合体が分散している場合においても高い酸素吸収能を発揮し、ブリードアウトの発生や臭気を防止することができる。

[0016] また、本発明の製造方法によれば、上記の優れた酸素吸収剤および酸素吸収性組成物を容易に得ることができる。

[0017] さらに、本発明により、酸素吸収能が高い包装材が得られる。このような包装材を用いることによって、包装材を用いて形成された包装体内部の酸素を減少させることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施例及び比較例の酸素吸収体について酸素吸収能の一例を示すグラフである。

[図2]本発明の実施例及び比較例の酸素吸収体について酸素吸収能の別の一例を示すグラフである。

[図3]本発明の実施例及び比較例の酸素吸収体について酸素吸収能の別の一例を示すグラフである。

[図4]本発明の実施例及び比較例の酸素吸収体について酸素吸収能の別の一例を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現する化合物として、具体的な化合物を例示しているが、本発明はこれに限定されない。また、例示される材料は、特に記載がない限り、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。
- [0020] 以下、本発明の酸素吸収剤について説明する。本発明の酸素吸収剤は、反応性有機化合物と粒径100nm以下の無機酸化物粒子との複合体、および酸素吸収促進剤を含む。以下、反応性有機化合物と粒径100nm以下の無機酸化物粒子との複合体を、微粒子複合体(A)と記すことがある。
- [0021] まず、微粒子複合体(A)を構成する無機酸化物粒子について説明する。無機酸化物粒子の粒径は100nm以下である。ここで、この粒径は、無機酸化物粒子の30%ゾルを動的光散乱法で測定することによって測定できる。無機酸化物粒子の粒径が大きすぎる場合、重合体との混合において、機械強度の低下、分散性の低下をもたらす傾向がある。本発明で用いられる無機酸化物粒子の粒径としては、100nm以下であればよく、好ましくは80nm以下、より好ましくは50nm以下である。粒径が100nm以下であることにより、微粒子複合体(A)を重合体中に混合した場合の透明性、成形性が著しく改善され、酸素吸収能力も向上する。一方、粒径が小さすぎる粒子では、無機酸化物粒子同士が凝集物を形成し、反応性有機物との組成物形成において均一な微粒子複合体(A)を形成することの困難性が増し、大きすぎる粒子同様の問題を起こす場合がある。したがって、好ましくは1nm以上、より好ましくは5nm以上の粒径の無機酸化物粒子が用いられる。なお、本発明の効果が得られる限り、粒径が100nmよりも大きい無機酸化物粒子をさらに含んでもよい。
- [0022] 粒径100nm以下の無機酸化物粒子を構成する無機酸化物の種類は、酸素吸収のラジカル機構を阻害しないものであれば特に制限されるものではないが、反応性有機化合物と複合体を形成する観点からは、その表面に反応性有機化合物と化学反応、化学吸着、あるいは物理吸着しやすい極性官能基を有するものが好ましい。種々の有機化合物と強い結合を生成できる点において、上記極性官能基としては水酸基が好ましい。
- [0023] 本発明で用いられるこのような無機酸化物としては、シリカ(酸化ケイ素)、アルミナ(

酸化アルミニウム)、チタニア(酸化チタン)、ジルコニア(酸化ジルコニウム)などを使用することができ、無機酸化物は、これらの単一または複数の組成物であっても構わない。これらの中で、種々の微粒子が形成しやすく、均一な表面状態が得られやすい点でシリカ(酸化ケイ素)が特に好ましい。

[0024] 無機酸化物は、粉末状、ゲル状、ゾル状のものなど、いかなるものでも使用できるが、粒子が凝集し、巨大粒子となりにくく、有機物との均質な組成物を形成しやすいという観点において、ゾル状物あるいはゾル状物由来のものが好ましい。また、ゾル状物あるいはゾル状物由来のものは、水和によって表面水酸基の密度が高いという点でも好ましい。

[0025] 次に、微粒子複合体(A)を構成する反応性有機化合物について説明する。ここでいう反応性有機化合物とは、上記無機酸化物との間に相互作用を有し、酸素吸収促進剤の存在下あるいは非存在下に酸素によって酸化される有機化合物をいう。本発明の反応性有機化合物としては、上記無機酸化物との間で、相互作用を有するものであれば特に制限されるものではなく、無機酸化物の表面官能基と化学反応することによって結合するもの、イオン結合、水素結合などによって化学的に相互作用するもの、静電的相互作用など物理的に相互作用するものなどが挙げられる。これらの中でも無機酸化物の表面官能基(特に表面水酸基)と化学反応することによって結合するものが好ましい。

[0026] このような観点から、反応性有機化合物としては、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、アルコール、アミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく用いられる。反応性有機化合物は、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、アルコール、アミンまたはそれらの誘導体としての官能基を1種類だけ有していても良いし、複数種類、複数個の官能基を有していても構わない。すなわち、たとえば、反応性有機化合物は、カルボン酸かつアミン化合物であってもよい。

[0027] また、上記反応性有機化合物は、酸素と反応して酸素を吸収する官能性部位を有している必要がある。更に、酸素と反応した場合に、酸素と反応する部位の構造によっては、反応性有機物が有する結合が解裂し、不快な低分子量の臭気性物質が発生することがあるため、上記官能性部位の構造は、このような臭気物質の発生をでき

るだけ抑制できるものであることが好ましい。したがって、本発明で使用する反応性有機物は、酸素と反応して酸素を吸収する官能性部位を有する部位の構造として、エチレン性炭素－炭素不飽和結合または、環状エーテル構造を有していることが好ましい。反応性有機化合物は、これらの官能性部位を1分子中に、少なくとも1箇所有していればよく、複数または数種を有していても構わない。

[0028] 上記反応性有機物の分子量は、特に制限されるものではないが、無機酸化物により保持される必要があるという観点から、通常50～3000、揮発による反応性有機物の気散などを考慮して、80～2000の範囲のものを使用することが好ましい。

[0029] 本発明で反応性有機化合物として使用されるカルボン酸およびその誘導体としては、特に制限されるものではないが、例えば、クロトン酸、4－ペンテン酸、3－ヘキセン酸、2－シクロペンテン－1－カルボン酸、3－シクロヘキセン－1－カルボン酸、6－ヘプテン酸、5－ノルボルネン－1－カルボン酸、7－オキサ－5－ノルボルネン－1－カルボン酸、4－シクロオクテン－1－カルボン酸、5－シクロオクテン－1－カルボン酸、シトロネリル酸、オレイン酸、ゲラニル酸、リノレン酸、エイコサペンタエン酸、リノレン酸、アラキドン酸、ドデカヘキサコエン酸、イタコン酸、テトラヒドロ－2－フラン酸、テトラヒドロ－3－フラン酸、テトラヒドロ－2－ピラン酸、テトラヒドロ－3－ピラン酸、テトラヒドロ－4－ピラン酸、グルコン酸、テトラヒドロフタル酸およびその誘導体等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数を混合して使用しても構わない。なお、ここでいう誘導体としては上記カルボン酸のエステルや塩、アミドなどが挙げられる。

[0030] 本発明で使用されるアルデヒドおよびその誘導体としては、特に制限されるものではないが、例えば、クロトンアルデヒド、セネシオンアルデヒド、2－シクロペンテン－1－カルボアルデヒド、3－シクロヘキセン－1－カルボアルデヒド、5－ノルボルネン－1－カルボアルデヒド、4－シクロオクテン－1－カルボアルデヒド、5－シクロオクテン－1－カルボアルデヒド、7－オクテナール、2, 7－オクテジエナール、シトロネラール、シトラール、ファルネサル、テトラヒドロフラン－2－カルボアルデヒド、テトラヒドロフラン－3－カルボアルデヒド、テトラヒドロピラン－2－カルボアルデヒド、テトラヒドロピラン－3－カルボアルデヒド、テトラヒドロピラン－4－カルボアルデヒドおよびその

誘導体等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数を混合して使用しても構わない。なお、ここでいう誘導体としては、アセタールやヘミアセタールなどが挙げられる。

[0031] 本発明で使用されるアルコールおよびその誘導体としては、特に制限されるものではないが、例えば、クロチルアルコール、ホモアリルアルコール、プレノール、イソプレノール、4-メチル-3-ペンテン-1-オール、2-シクロヘキセノール、3-シクロヘキセノール、3-シクロヘキセン-1-メタノール、5-シクロオクテノール、5-シクロオクテン-1, 2-ジオール、5-ノルボルネン-2-オール、5-ノルボルネン-2-メタノール、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、テルピネオール、イソプレゴール、7-オクテノール、2, 7-オクタジエノール、シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、リナロール、ファルネソール、リボース、アラビノース、キシロース、2-ヒドロキシテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン-2-メタノール、テトラヒドロフラン-3-メタノール、4-ヒドロキシテトラヒドロピラン、テトラヒドロピラン-2-メタノール、テトラヒドロピラン-3-メタノール、テトラヒドロピラン-4-メタノールおよびその誘導体等が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数を混合して使用しても構わない。

[0032] 本発明で使用されるアミンおよびその誘導体としては、特に制限されるものではないが、例えば、アリルアミン、プレニルアミン、オレイルアミン、ゲラニルアミン、2-(1-シクロヘキシル)エチルアミン、2-アミノ-5-ノルボルネン、テトラヒドロフルフリルアミン、テトラヒドロフラン-3-メチルアミン、テトラヒドロピラン-2-メチルアミン、テトラヒドロピラン-3-メチルアミン、テトラヒドロピラン-4-メチルアミン、グルコサミン、3-ピロリンおよびその誘導体が挙げられる。これらは、単独で使用してもよいし、複数を混合して使用しても構わない。

[0033] 本発明では、これらの反応性有機物を単独で使用してもよいし、複数種を混合して使用しても構わない。

[0034] 本発明の酸素吸収剤は、反応性有機化合物と粒径100nm以下の無機酸化物粒子とから形成される複合体を含む。ここで、複合体とは、反応性有機化合物と無機酸化物粒子とが化学結合しているか、あるいは反応性有機化合物が無機酸化物粒子上に化学的、物理的に相互作用して存在している状態を示す。複合体としては、反

応性有機化合物の少なくとも一部が無機酸化物粒子と化学結合している、いわゆる化学吸着しているものが、溶出、臭気の防止などの点において好ましい。反応性有機化合物が無機酸化物粒子と化学反応により結合している場合は、反応性有機化合物は、化合物の状態ではなく、化合物残基の状態が存在する場合がある。例えば、反応性有機化合物としてエステル基、カルボン酸基、アルデヒド基などを有するものを採用し、無機酸化物粒子として酸化ケイ素を採用してこれらを加熱下に結合させた場合、少なくとも反応性有機化合物の一部が酸化ケイ素の表面水酸基と反応し、アルコールや水が脱離して結合を生成することがある。このような場合、無機酸化物粒子上には原料として使用した反応性有機化合物由来の残基が存在することになるが、本明細書中では残基の状態で結合しているものも含めて反応性有機化合物と称する。

[0035] 特に好ましい微粒子複合体(A)は、前記無機酸化物が、表面水酸基を有し、前記反応性有機化合物が、酸素と反応して酸素を吸収する官能性部位を有し、かつ前記無機酸化物の表面水酸基と化学反応して結合するものであり、前記無機酸化物と前記反応性有機酸化物とが化学反応して結合して形成されている複合体である。

[0036] ここで、微粒子複合体(A)を構成する反応性有機化合物と無機酸化物粒子との量比は、特に制限されるものではないが、反応性有機化合物と無機酸化物粒子とが充分相互作用し、揮発性を下げ、且つ安定性を保てる範囲で適宜選択される。即ち、無機酸化物100重量部に対して、反応性有機化合物が、通常0.01~1000重量部、酸素吸収体としての吸収量、経済性、操作性を考慮して好ましくは0.1~500重量部、より好ましくは、0.5~200重量部の範囲で使用される。

[0037] 上記のような、反応性有機化合物と無機微粒子の複合体を使用することにより、優れた効果が得られる理由は、(1)100nm以下の粒径の無機酸化物粒子を使用することによる、重合体中での分散性が増加したこと、(2)100nm以下の粒径の無機酸化物粒子を使用により比表面積が増加し、無機酸化物粒子が担持できる反応性有機化合物の量が増加したこと、(3)無機酸化物粒子として、表面水酸基の密度が高いゾル状物またはゾル状物由来を使用でき、無機酸化物粒子が反応性有機化合物と反応により結合して、反応性有機化合物を強固かつ多量に担持できること、等であ

ると推察される。

- [0038] 本発明の酸素吸収剤は、酸素吸収促進剤を含む。酸素吸収促進剤としては、遷移金属化合物、ラジカル発生剤、光触媒などを挙げることができる。
- [0039] これらの酸素吸収促進剤の中で、少量で高い酸素吸収速度を得るなどの観点からは、遷移金属化合物が好適である。
- [0040] 本発明で使用される遷移金属化合物としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、バナジウム、モリブデン等の遷移金属などの、ハロゲン化物、水酸化物、酸化物、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、カルボン酸等の有機酸との塩、各種配位子との錯体などが挙げられる。これらの中でも、酸素吸収促進能が高いことから、5～11族の金属の化合物が好ましく、その具体例としては、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルト、炭酸コバルト、酢酸コバルト、シュウ酸コバルト、プロピオン酸コバルト、ブタン酸コバルト、吉草酸コバルト、オクタン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、安息香酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ナフチル酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ビス(2, 3-ブタンジオンジオキシム)ジクロロコバルト(II)、トリス(エチレンジアミン)コバルト(III)硫酸塩、ジアミントリクロロ(ジメチルアミン)コバルト(III)、2, 2'-エチレンビス(ニトリロメチリジン)-ジフェノーラトコバルト(II)、ビス(シクロペンタジエニル)コバルト、1, 1'-ジクロロビス(シクロペンタジエニル)コバルト;水酸化ニッケル、酸化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、プロピオン酸ニッケル、ブタン酸ニッケル、吉草酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル、安息香酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、ジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)、ビス(シクロペンタジエニル)ニッケル、1, 1'-ジクロロビス(シクロペンタジエニル)ニッケル;水酸化パラジウム、酸化パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、炭酸パラジウム、ギ酸パラジウム、酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、ブタン酸パラジウム、吉草酸パラジウム、オクタン酸パラジウム、2-エチルヘキサン酸パラジウム、安息香酸パラジウム、ステアリン酸パラジウム

ム、パラジウムアセチルアセトネート;水酸化銅、酸化銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、硝酸銅、硫酸銅、リン酸銅、炭酸銅、酢酸銅、シュウ酸銅、プロピオン酸銅、ブタン酸銅、吉草酸銅、オクタン酸銅、2-エチルヘキサン酸銅、安息香酸銅、ステアリン酸銅;水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、臭化バナジウム、硝酸バナジウム、硫酸バナジウム、リン酸バナジウム、炭酸バナジウム、酢酸バナジウム、シュウ酸バナジウム、プロピオン酸バナジウム、ブタン酸バナジウム、吉草酸バナジウム、オクタン酸バナジウム、2-エチルヘキサン酸バナジウム、安息香酸バナジウム、ステアリン酸バナジウム;水酸化モリブデン、酸化モリブデン、塩化モリブデン、臭化モリブデン、硝酸モリブデン、硫酸モリブデン、リン酸モリブデン、炭酸モリブデン、酢酸モリブデン、シュウ酸モリブデン、プロピオン酸モリブデン、ブタン酸モリブデン、吉草酸モリブデン、オクタン酸モリブデン、2-エチルヘキサン酸モリブデン、安息香酸モリブデン、ステアリン酸モリブデン;水酸化マンガン、酸化マンガン、二酸化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、リン酸マンガン、炭酸マンガン、酢酸マンガン、シュウ酸マンガン、プロピオン酸マンガン、ブタン酸マンガン、吉草酸マンガン、オクタン酸マンガン、2-エチルヘキサン酸マンガン、安息香酸マンガン、ステアリン酸マンガン;水酸化鉄、酸化鉄、塩化鉄、臭化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、リン酸鉄、炭酸鉄、酢酸鉄、シュウ酸鉄、プロピオン酸鉄、ブタン酸鉄、吉草酸鉄、オクタン酸鉄、2-エチルヘキサン酸鉄、安息香酸鉄、ステアリン酸鉄、ナフチル酸鉄、鉄アセチルアセトネート、フェロセン、1, 1'-ジクロロフェロセン、カルボキシフェロセン、1, 1-ジフェニルホスフィノフェロセン、フェロセニルテトラフルオロボレート、トリカルボニル(シクロオクタテトラエン)鉄、(η -ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2, 5-ジエン)トリカルボニル鉄などが挙げられる。特に、経済性、酸素吸収効率の観点から各種コバルト塩の使用が好ましい。

[0041] 遷移金属化合物の使用量は、特に制限されるものではないが、微粒子複合体(A)に対して通常、金属換算で10ppm~等重量の範囲内、好ましくは20ppm~50重量%の範囲内、より好ましくは、100ppm~20重量%の範囲内である。

[0042] 酸素吸収剤として遷移金属化合物を使用することが適切でない場合、あるいは遷移金属化合物が酸化を充分促進しない反応性有機化合物に対しては、ラジカル発

生剤が使用されうる。

- [0043] ラジカル発生剤としては、各種のN-ヒドロキシイミド化合物が挙げられる。具体的には、たとえば、N-ヒドロキシコハクイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタルイミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタルイミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、3-スルホニル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-メトキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-メチル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-ヒドロキシ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-ニトロ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-クロロ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-メトキシ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-ジメチルアミノ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-カルボキシ-N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、4-メチル-N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸ジイミドなどが挙げられる。これらの中でも、N-ヒドロキシコハクイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタルイミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタルイミドが特に好ましい。
- [0044] さらに、酸素吸収促進剤としては光触媒も使用できる。このような光触媒としては酸化チタン粒子が挙げられる。
- [0045] 次に、本発明の酸素吸収性組成物について説明する。本発明の酸素吸収性組成物は、上記の微粒子複合体(A)および上記の酸素吸収促進剤に加えて、重合体を含む。本発明の酸素吸収性組成物においては通常、重合体中に、微粒子複合体(A)および酸素吸収促進剤が分散している。
- [0046] 微粒子複合体(A)が重合体に分散される際、微粒子複合体(A)は微粒子状態で分散していることが理想的だが、通常は微粒子がある程度数集合した集合体の状態で重合体中に分散する。集合体の径は小さい方が酸素吸収能力の点で好ましく、集合体の平均直径として1 μ m以下であることが好ましい。なお、ここでいう集合体の平均直径とは、酸素吸収体をフィルムに成形し、その断面を走査型電子顕微鏡で撮影し、分散している微粒子の集合体20個以上の最も長い部分の直径を平均したもの

である。

[0047] 酸素吸収性組成物に含まれる重合体と微粒子複合体(A)との量比は特に限定はなく、目的に応じて調整される。例えば、重合体100重量部に対する微粒子複合体(A)の量が、たとえば0.1重量部～30重量部の範囲であり、好ましくは1重量部～10重量部の範囲である。

[0048] 重合体は、酸素吸収性組成物の用途に応じて選択される。重合体としては、加工性などの観点から、種々の熱可塑性樹脂を使用することができる。このような熱可塑性樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテンといったポリオレフィンを用いてもよい。また、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレートを用いてもよい。また、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といったポリエステルを用いてもよい。また、エチレンまたはプロピレンと他の単量体との共重合体を用いてもよい。他の単量体としては、たとえば、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンといった α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸といった不飽和カルボン酸、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といった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等のビニルシラン系化合物；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を挙げることができる。ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂といった合成樹脂を用いてもよい。

[0049] 上記の熱可塑性樹脂の中でも、たとえば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂は、酸素バリア性が高い。従って、これらの樹脂を本発明の酸素吸収性組成物に用いた場合には、酸素吸収性組成物は、酸素吸収能力と共に酸素バリア性も有することになり、酸素による劣化が問題となる物品の包装材料に適する。従って、これらの樹脂は、重合体として、特に好ましいものである。以下、これらの樹脂について詳述する。

- [0050] ポリビニルアルコール系樹脂は、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、特にビニルエステルとエチレンとの共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化することによって得られる。ビニルエステルとしては、たとえば酢酸ビニルが挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等)を用いてもよい。
- [0051] ポリビニルアルコール系樹脂のビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは90モル%以上であり、たとえば95モル%以上である。ケン化度を90モル%以上とすることによって、高湿度下におけるガスバリア性の低下を抑制できる。なお、ケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂を用いてもよい。ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法によって求めることができる。
- [0052] ポリビニルアルコール系樹脂の好適なメルトフローレート(MFR)(210°C、2160g荷重下、JIS K7210に基づく)は0.1~100g/10分、より好適には0.5~50g/10分、さらに好適には1~30g/10分である。メルトフローレートが0.1g~100g/10分の範囲から外れる場合、熔融成形を行うときの加工性が悪くなる場合が多い。
- [0053] ポリビニルアルコール系樹脂の中でも、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)は、熔融成形が可能で、高湿度下でのガスバリア性が良好であるという特徴を有する。EVOHの構造単位に占めるエチレン単位の割合は、たとえば5~60モル%(好ましくは10~55モル%)の範囲である。エチレン単位の割合を5モル%以上とすることによって、高湿度下におけるガスバリア性の低下を抑制できる。また、エチレン単位の割合を60モル%以下とすることによって、高いガスバリア性が得られる。エチレン単位の割合は、核磁気共鳴(NMR)法によって求めることができる。なお、エチレン単位の割合が異なる2種類以上のEVOHの混合物を用いてもよい。
- [0054] また、本発明の効果が得られる限り、EVOHは、共重合成分として少量の他の単量体を含んでもよい。このような単量体の例としては、たとえば、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-オクテン等の α -オレフィン;イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸といった不飽和カルボン酸またはその誘導体;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(β -メトキシ-エトキシ)シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニ

ルシラン系化合物;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が挙げられる。EVOHが共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は、共押出成形または共射出成形によって成形を行う場合に、均質な成形物の製造が容易になる。ビニルシラン系化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

[0055] なお、EVOHにホウ素化合物を添加してもよい。これによって、共押出成形または共射出成形によって成形を行う場合に、均質な成形物の製造が容易になる。ホウ素化合物としては、たとえば、ホウ酸類(たとえばオルトホウ酸)、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類が挙げられる。また、EVOHにアルカリ金属塩(たとえば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム)を添加してもよい。これによって、層間接着性や相溶性を向上できる場合がある。また、EVOHにリン酸化合物(たとえば、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム)を添加してもよい。これによって、EVOHの熱安定性を向上できる場合がある。ホウ素化合物、アルカリ金属塩およびリン化合物といった添加剤が添加されたEVOHは、公知の方法で製造することができる。

[0056] ポリアミド系樹脂の種類は特に限定されず、たとえば、ポリカプロアミド(ナイロン-6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン-11)、ポリラウリルラクタム(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-6,12)等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/ ω -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-6/6,6/6,12)等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)等の芳香族ポリアミドが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、ポリカプロアミド(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)が好ましい。

- [0057] ポリアクリロニトリル系樹脂としては、アクリロニトリルの単独重合体や、アクリル酸エステルなどの単量体とアクリロニトリルとの共重合体が挙げられる。
- [0058] 本発明の酸素吸収性組成物は、本発明の効果が得られる限り、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤(溶融安定剤)、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防曇剤、および乾燥剤といった添加剤の少なくとも1つを含んでいてもよい。
- [0059] 熱安定剤(溶融安定剤)としては、たとえば、ハイドロタルサイト化合物や、高級脂肪族カルボン酸の金属塩(たとえばステアリン酸カルシウムやステアリン酸マグネシウム)の1種または2種以上を用いることができる。これらの化合物を用いることによって、組成物の製造時において、ゲルやフィッシュアイの発生を防止することができる。
- [0060] 脱臭剤としては、たとえば、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、鉄(II)化合物、有機酸類が挙げられる。
- [0061] 以下、本発明の酸素吸収剤の製造方法について説明する。
- [0062] 本発明の酸素吸収剤は、反応性有機化合物、粒径100nm以下の無機酸化物粒子および酸素吸収促進剤を混合することによって製造できる。当該製造方法は、反応性有機化合物を無機酸化物と混合し、微粒子複合体(A)を製造する工程を含む。その他の成分の混合順序に特に制約はなく、目的に応じて適宜選択される。無機酸化物および反応性有機化合物には、上記で説明した無機酸化物および反応性有機化合物を適用できる。以下に、より具体的な方法について説明する。
- [0063] 本発明の酸素吸収剤の製造方法の一態様は、反応性有機化合物と、粒径が100nm以下の無機酸化物とから、無機酸化物-反応性有機化合物複合体(微粒子複合体(A))を製造する工程1と、該複合体と酸素吸収促進剤とを混合する工程2を含む。
- [0064] 微粒子複合体(A)の製造の際、無機酸化物粒子と反応性有機化合物を直接混合してもよいが、反応性有機化合物を均一に添着させ、化学結合を形成させる上では、溶媒を使用し、かつ加熱処理を行うことが好ましい。以下、溶媒を使用する方法について詳述する。
- [0065] 微粒子複合体(A)を製造する工程1では、まず、反応性有機化合物と無機酸化物

粒子と溶媒との混合物を調製する。溶媒は、有機化合物と無機酸化物とを均一に分散または溶解できるものであればよい。そのような溶媒としては、有機溶媒(たとえば、メタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸メチル、酢酸エチルなど);水などが挙げられる。これらの中でも、メタノール、イソプロパノールは、一般的な反応性有機化合物、表面水酸基を有する無機酸化物粒子表面の双方に親和性があり好ましい。

[0066] 上記方法のより具体的な方法としては、無機酸化物粒子のゾル(コロイド溶液)に反応性有機化合物を添加する方法が好適である。ここでは溶媒は、ゾルを保持していた水;メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類などの溶媒そのままでもよいし、新たに上記溶媒を添加しても構わない。

[0067] 次に、上記混合物から溶媒を除去する。溶媒の除去の方法は特に限定がなく、たとえば、濾過、減圧乾燥、および加熱といった方法の少なくとも1つを適用できる。ここで、上記具体的な方法において、無機酸化物のゾルを保持していた、水;メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類を除去することによって反応性有機物を無機酸化物と複合体化させることができる。

[0068] 溶媒およびゾルを形成させていた水、アルコール類を除去するために、加熱を行う場合には、窒素気流下などの窒素雰囲気下や減圧下などのように、除去しやすい雰囲気で行うことが好ましい。同様に、溶媒および水を除去する圧力下でのおのおのの沸点以上の温度で混合物を加熱する工程を含むことが好ましい。また、加熱は反応性有機物の分解温度未満の温度で行うことが好ましい。水を除去する場合、有機溶媒と水とは別々に除去してもよいし、同時に、共沸などの方法を用いて除去してもよい。たとえば、有機溶媒を除去してから、有機溶媒が除去された混合物を水の沸点以上の温度で加熱してもよい。

[0069] また、反応性有機化合物が、無機酸化物粒子と化学反応によって結合する場合は、混合後加熱することによって、特に溶媒を除去する段階で加熱することによって、結合の生成を促進することができる。また、反応性有機化合物が無機酸化物粒子と縮合反応によって結合する場合は、縮合反応によって生成した水やアルコールを除去する条件を取ることで、結合の生成を促進することができる。このような観点から

は、工程1は、反応性有機化合物と無機酸化物粒子との混合物の加熱操作(特に100°C以上での加熱操作)を含むことが好ましい。

[0070] 以上の方法により、微粒子複合体(A)を容易に調整することができる。工程1においては、無機酸化物として無機酸化物ゾルを用い、反応性有機化合物と、無機酸化物ゾルとを混合してこれらを反応させるのが好ましい。そして、本発明の酸素吸収体を製造するためには、微粒子複合体(A)に酸素吸収促進剤を添加する必要がある。そこで、引き続き工程2で、たとえば、無機酸化物－反応性有機化合物複合体と酸素吸収促進剤との混合を溶媒の存在下に行い、混合後に当該溶媒を除去する。混合に用いる溶媒、溶媒を除去する方法については、上記と同様でよい。

[0071] 本発明の酸素吸収剤の製造方法の別の態様は、粒径が100nm以下の無機酸化物と、反応性有機化合物と、酸素吸収促進剤とを溶媒の存在下に混合し、混合後に当該溶媒を除去する工程を含む。例えば、上記工程1と同様にして工程を行うが、工程1の途中で、反応性有機化合物とともに酸素吸収促進剤を溶媒中に溶解あるいは分散させるといった方法により、反応性有機化合物とともに酸素吸収促進剤を無機酸化物に添着させて、一工程で酸素吸収剤を製造することもできる。

[0072] 次に、本発明の酸素吸収性組成物を製造する方法について説明する。

[0073] 酸素吸収性組成物は、反応性有機化合物、無機酸化物、酸素吸収促進剤、重合体、および必要に応じ添加剤といった成分を混合することによって形成できる。この製造方法においても、反応性有機化合物を無機酸化物と混合し、微粒子複合体(A)を製造する工程を含んでいれば、各成分を混合する方法および混合の順序は特に限定されない。製造方法の一例は、反応性有機化合物と、粒径が100nm以下の無機酸化物とから、無機酸化物－反応性有機化合物複合体を製造する工程1'と、該複合体と、酸素吸収促進剤と、重合体とを混合する工程2'とを含む。たとえば、工程1'で上記工程1と同様の方法により微粒子複合体(A)を調製し、工程2'で微粒子複合体(A)、重合体、酸素吸収促進剤および必要に応じ他の添加剤を混合してもよい。この場合、酸素吸収促進剤は、重合体その他の添加物と同時に添加してもよいし、あらかじめ調製された重合体その他の添加物と混合物の形で添加しても構わない。あるいは、微粒子複合体(A)、酸素吸収促進剤、重合体およびその他の添加物す

すべての成分を同時に混合してもよい。また、あらかじめ調製した上記酸素吸収剤と添加剤とを混合した後に重合体と混合してもよいし、酸素吸収剤と重合体とを混合した後に、添加剤と混合してもよいし、添加剤と重合体とを混合した後に酸素吸収剤と混合してもよい。

[0074] 微粒子複合体(A)および酸素吸収促進剤(あるいは酸素吸収剤)、重合体、その他の添加物を混合する具体的な方法としては、たとえば、各成分を溶媒に溶解あるいは分散させて複数の溶液を作製し、これらの溶液を混合した後に溶媒を蒸発させる方法や、溶融した重合体に他の成分を添加して混練する方法が挙げられる。重合体が熱可塑性樹脂である場合、具体的には、上記の方法で製造された微粒子複合体(A)と、酸素吸収促進剤と、熱可塑性樹脂と、その他の添加物を溶融混練する方法が挙げられる。あるいは、上記方法で製造した酸素吸収剤と、熱可塑性樹脂と、その他の添加物とを溶融混練してもよい。

[0075] 溶融混練法は、工程の簡便さおよびコストの観点で、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によって、組成物の酸素吸収性能および透明性を高めることができ、また、組成物にゲル・ブツが混入することを防止できる。

[0076] 高い混練度を達成できる装置としては、特開2002-146217号公報に挙げられているような装置を用いることができる。混練機は1機でもよいし、2機以上を連結して用いてもよい。

[0077] 混練機としては、たとえば、ミキシングロール、コニーダー等の連続型混練機、高速ミキサー、バンバリーミキサー、インテンシブミキサー、加圧ニーダー等のバッチ型混練機、株式会社KCK製のKCK混練押出機等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、一軸押出機に混練部(ダルメージ、CTM等)を設けたもの、リボンブレンダー、ブラベンダーミキサー等の簡易型の混練機、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等を挙げることができる。これらの中でも、連続型混練機が好ましい。市販されている連続式インテンシブミキサーとしては、Farrel社製FCM、株式会社日本製鋼所製CIM、株式会社神戸製鋼所製KCM、LCM、ACM等が挙げられる。これらの混練機の下に一軸押出機を設置し、混練と押

出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としては、例えば、株式会社日本製鋼所製TEX、Werner & Pfleiderer社製ZSK、東芝機械株式会社製TEM、池貝鉄工株式会社製PCM等が挙げられる。

- [0078] 混練温度は、通常50～300℃の範囲である。化合物(A)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、長い方がよい結果が得られるが、化合物(A)の酸化防止および生産効率の観点から、通常10～600秒であり、好ましくは15～200秒であり、より好ましくは15～150秒である。
- [0079] 以下、本発明の酸素吸収性組成物の使用形態について説明する。本発明の、酸素吸収性組成物は、様々な形態、たとえば、フィルム、シート、パイプおよび容器などに成形することができる。成形については、本発明の酸素吸収性組成物を一旦ペレットとしてから成形してもよいし、上記酸素吸収性組成物の製造方法において記した各成分をドライブレンドして、直接成形してもよい。成形方法については、たとえば、本発明の酸素吸収性組成物を、溶融押出成形法によってフィルム、シートおよびパイプといった形状に成形してもよく、また、射出成形法によって容器形状に成形してもよい。また、中空成形法によってボトルなどの中空容器に成形してもよい。中空成形としては、たとえば、押出中空成形や射出中空成形を適用できる。これらの成形物は、包装材料や脱酸素剤として用いることができる。
- [0080] また、本発明の酸素吸収性組成物を含む層を少なくとも1層有する積層体とすることもでき、当該積層体は包装材料として用いることができる。
- [0081] 本発明の包装材料について説明する。本発明の包装材料は、上述した酸素吸収性組成物を用いたものである。具体的には、本発明の酸素吸収性組成物を上述のように成形したフィルム、シート、パイプ、容器などが挙げられる。さらには、本発明の包装材料は、容器用のキャップであってよく、また、容器用のパッキン(ガスケット)、特に容器のキャップ用のガスケットであってよい。
- [0082] 本発明の包装材料は、酸素吸収性組成物を含む層(以下、層(A)という場合がある)のみで構成されてもよいが、他の材料からなる層(以下、層(B)という場合がある)との積層体(すなわち、本発明の酸素吸収性組成物を含む層を少なくとも1層有する積

層体)から構成されていてもよい。積層体とすることによって、機械的特性、水蒸気バリア性、酸素バリア性といった特性をさらに向上させることができる。層(B)の材料および数は、包装材に必要とされる特性に応じて選択される。

[0083] 当該積層体の構造は特に限定はない。層(A)と層(B)の間には、両者を接着するための接着性樹脂層(以下、層(C)という場合がある)を配置してもよい。積層体の構成は、たとえば、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)、および層(B)/層(C)/層(A)/層(C)/層(B)/層(C)/層(A)/層(C)/層(B)が挙げられる。積層体が複数の層(B)を含む場合、それらは同じであっても異なってもよい。積層体の各層の厚さは、特に限定されない。積層体全体の厚さに対する層(A)の厚さの割合を2~20%の範囲とすることによって、成形性およびコストの点で有利となる場合がある。

[0084] 層(B)は、たとえば、熱可塑性樹脂や金属で形成できる。層(B)に使用される金属としては、たとえば、スチールやアルミ等が挙げられる。層(B)に使用される熱可塑性樹脂は特に限定されないが、たとえば、層(A)の酸素吸収性組成物について例示した樹脂を用いることができる。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテンといったポリオレフィンを用いてもよい。また、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、エチレン-ビニルアルコール共重合体を用いてもよい。また、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といったポリエステルを用いてもよい。また、ポリカプロアミド、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリメタキシリレンアジパミドといったポリアミドを用いてもよい。また、エチレンまたはプロピレンと他の単量体との共重合体を用いてもよい。他の単量体としては、たとえば、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンといった α -オレフィン;イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸といった不飽和カルボン酸、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といった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等のビニルシラン系化合物;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を挙げることができる。

[0085] 層(A)および層(B)は、無延伸のものであってもよいし、一軸もしくは二軸に延伸または圧延されているものであってもよい。

[0086] 層(C)に使用される接着性樹脂は、各層間を接着できるものであれば特に限定されない。たとえば、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型または二液型硬化性接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物(無水マレイン酸等)をオレフィン系重合体に共重合またはグラフト変性したもの(カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂)を用いることができる。層(A)および層(B)がポリオレフィン樹脂を含む場合には、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂を用いることによって高い接着性を実現できる。カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、およびエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体といった重合体をカルボン酸変性して得られる樹脂が挙げられる。

[0087] 積層体を構成する層の少なくとも1層に、脱臭剤を配合してもよい。脱臭剤には、たとえば、上に例示した脱臭剤を用いることができる。

[0088] 積層体の製造方法は特に限定されず、たとえば公知の方法で形成できる。たとえば、押出ラミネート法、ドライラミネート法、溶剤流延法、共射出成形法、共押出成形法といった方法を適用できる。共押出成形法としては、たとえば、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が適用できる。

[0089] 本発明の包装材が多層構造を有する容器(積層体からなる容器:多層容器)である場合、酸素吸収性組成物を含む層を容器の内面に近い層、たとえば最内層に配置することによって、容器内の酸素を速やかに吸収することが可能となる。

[0090] この場合に本発明は、多層容器のなかでも、全層の厚さが300 μ m以下である多層容器、または押出しブロー成形法によって製造される多層容器に好適に用いられる。全層の厚みが300 μ m以下である多層容器は、多層フィルムのような比較的薄い多層構造体からなる容器であり、通常パウチ等の形態で使用される。フレキシブルで

製造も簡便であり、かつガスバリア性に優れ、さらには持続的な酸素吸収機能を有するので、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品の包装に極めて有用である。全層厚さを300 μm 以下とすることによって、高いフレキシブル性が得られる。全層の厚さを250 μm 以下、特に200 μm 以下とすることによって、より高いフレキシブル性が得られる。また、機械的強度を考慮すると、全層厚さは10 μm 以上であることが好ましく、20 μm 以上であることがより好ましい。

[0091] このような多層容器を密封するために、多層フィルムの少なくとも一方の表面層は、ヒートシール可能な樹脂からなる層であることが好ましい。そのような樹脂としては、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィンを挙げることができる。袋状に加工された多層フィルムに内容物を充填してヒートシールすることによって、多層容器が得られる。

[0092] 一方、押出しブロー成形法によって製造される多層容器は、通常ボトル等の形態で使用される。この多層容器は、生産性が高く、かつガスバリア性に優れ、さらには持続的な酸素吸収機能を有するので、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品の包装に極めて有用である。

[0093] ボトル型の容器の胴部の厚さは、一般的には100～2000 μm の範囲であり、用途に応じて選択される。この場合、酸素吸収性組成物を含む層の厚さは、たとえば2～200 μm の範囲とすることができる。

[0094] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

[0095] まず、以下の方法で微粒子複合体(A)のサンプルを作製した。なお、以下のサンプルの作製では、シリカゾルとして、日産化学工業(株)製IPA-ST(イソプロパノール70%含有)を用いた。このシリカゾルのシリカ粒子の粒径を動的光散乱法で測定したところ、中心粒径d50において17nmであった。なお、動的光散乱法による粒径測定は、島津製作所製SALD-2100を使用し、溶媒は水、濃度は2重量%とし、分散安定剤として界面活性剤(花王製TW0120)を1%添加した測定試料について、測定温度30°Cで行った。また、後述の比較合成例で使用する各種シリカ粉末の粒径を同様に動的光散乱法で測定したところ、信和化工株式会社製ULTRON VX-SILのd50中心粒径は5.1 μm 、信越石英製SO-C3のd50中心粒径は0.9 μm で

あった。

[0096] また、後述の比較合成例で使用する汎用シリカ粉末(メルク社製SI-60)の粒径を光学顕微鏡を用いて観察したところ、約200 μ mであった。

[0097] [合成例1] (微粒子複合体(A)サンプル1の調製)

エイコサペンタエン酸エチル4.0gを、上記シリカゾル(イソプロパノール70%含有)53.0gに加え、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌し、バス温100°Cでイソプロパノールおよび生成するエタノールを留去した。次に、100mmHg(13.3kPa)に減圧し、バス温110°Cで残留する有機溶媒を除去し、粉末化させた。得られた粉末を1mmHg(133Pa)、80°Cで減圧乾燥し、エイコサペンタエン酸エチル25重量%が複合されたシリカの粉末(サンプル1)を得た。

[0098] [合成例2] (微粒子複合体(A)サンプル2の調製)

上記サンプル1のエイコサペンタエン酸エチルに代わり、シクロヘキセン-3-カルボアルデヒド4.0gを使用した以外は、合成例1と同様にして、シクロヘキセン-3-カルボアルデヒド25重量%と複合されたシリカの粉末(サンプル2)を得た。

[0099] [合成例3] (微粒子複合体(A)サンプル3の調製)

上記サンプル1のエイコサペンタエン酸エチルの代わりに、シクロヘキセン-3-カルボアルデヒド16.0gを使用した以外は、合成例1と同様にして、シクロヘキセン-3-カルボアルデヒド100重量%と複合されたシリカのペースト(サンプル3)を得た。

[0100] [合成例4] (微粒子複合体(A)サンプル4の調製)

上記サンプル1のエイコサペンタエン酸エチルの代わりに、テトラヒドロフラン-3-カルボアルデヒド4.0gを使用した以外は、合成例1と同様にして、テトラヒドロフラン-3-カルボアルデヒド25重量%と複合されたシリカのペースト(サンプル4)を得た。

[0101] [比較合成例1] (汎用シリカ複合体サンプルの調製)

エイコサペンタエン酸エチル4.0gを、脱気したヘキサン150mlに溶解し、汎用シリカ粉末(メルク社製SI-60)16.0gを加え、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌し、バス温80°Cでヘキサンを留去した。次に、窒素雰囲気下、バス温度110°Cで粉末を攪拌しながら3時間加熱した。次に、得られた粉末を1mmHg(133Pa)、80°Cで減圧乾燥し、エイコサペンタエン酸エチル20重量%が複合されたシリカの粉末(汎用シリ

カ複合体(比較サンプル1)を得た。なお、上記汎用シリカ粉末を使用した場合、エイコサペンタエン酸エチルの添加量を増やしても、20重量%以上をシリカ粉末に添着させることはできなかった。

[0102] [比較合成例2]

シリカ粉末(信和化工株式会社製ULTRON VX-SIL) 16.0gをイソプロパノール40.0gに分散させ、これにエイコサペンタエン酸エチル4.0gを加え、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌し、バス温100°Cでイソプロパノールおよび生成するエタノールを留去した。次に、100mmHg(13.3kPa)に減圧し、バス温110°Cで残留する有機溶媒を除去し、粉末化させた。得られた粉末を1mmHg(133Pa)、80°Cで減圧乾燥し、エイコサペンタエン酸エチル25重量%が複合されたシリカの粉末(比較サンプル2)を得た。

[0103] [比較合成例3]

シリカ粉末(信越石英製SO-C3) 16.0gをイソプロパノール40.0gに分散させ、これにエイコサペンタエン酸エチル4.0gを加え、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌し、バス温100°Cでイソプロパノールおよび生成するエタノールを留去した。次に、100mmHg(13.3kPa)に減圧し、バス温110°Cで残留する有機溶媒を除去し、粉末化させた。得られた粉末を1mmHg(133Pa)、80°Cで減圧乾燥し、エイコサペンタエン酸エチル25重量%が複合されたシリカの粉末(比較サンプル3)を得た。

[0104] [合成例5] (微粒子複合体(A)サンプル5の調製)

上記シリカゾル(イソプロパノール70%含有)53.0gより、40°C、0.1mmHg(13.3Pa)の真空下でイソプロパノールを留去し、固体分16.1gを得た。得られた乾燥固体に、エイコサペンタエン酸エチル4.0gを加えて、ボールミル粉碎および混合を1時間行い、エイコサペンタエン酸エチル25重量%が複合されたシリカの粉末(サンプル5)を得た。

[0105] [比較合成例4]

シリカ粉末(信和化工株式会社製ULTRON VX-SIL) 16.0gにエイコサペンタエン酸エチル4.0gを加え、エイコサペンタエン酸エチル25重量%が複合されたシリカの粉末(比較サンプル4)を得た。

[0106] [参考例1～5]

上記のとおり作製した微粒子複合体(A)サンプル1および5、ならびに比較サンプル2～4につき、以下の手順にて溶出試験を行った。

[0107] [溶出試験]

エイコサペンタエン酸25重量%とシリカからなる各サンプル5gにヘキサン50gを加え、27℃にて浸漬した。その後固体分を濾別除去し、ヘキサンを溜去した。60℃、0.1mmHgにて8時間乾燥後、重量測定し、元のサンプル重量(5g)－乾燥後のサンプル重量により溶出分を算出した。結果を表1に示す。

[0108] [表1]

	微粒子複合体	シリカ (*1)	粒径	添着操作	溶出率 (wt%)
参考例1	サンプル1	シリカゾル(*1)	17(nm)	加熱、溶媒除去	2
参考例2	比較サンプル2	ULTRON VX-SIL	5.1(μ m)	加熱、溶媒除去	15
参考例3	比較サンプル3	SO-C3	0.9(μ m)	加熱、溶媒除去	12
参考例4	サンプル5	シリカゾル(*1)	17(nm)	室温、直接添着	11
参考例5	比較サンプル4	ULTRON VX-SIL	5.1(μ m)	室温、直接添着	33

いずれも反応性有機化合物としてエイコサペンタエン酸エチルを25重量%を添着させた。
(*1) シリカゾル: 日産化学製、IPA-ST

[0109] [実施例1] (酸素吸収体サンプル1の作製)

合成例1で合成した微粒子複合体(A)サンプル1を40gと、ステアリン酸コバルト0.34g(Coの量は微粒子複合体(A)の重量を基準にCo金属換算で約800ppm)とをドライブレンドした後、150℃で5分間ブレンドした。ブレンドは雰囲気窒素でパージしながら行った。次に、得られた固形物を、ミキサーを用いて粉碎し、粉末(酸素吸収体サンプル1)を得た。

[0110] [比較例1] (酸素吸収体比較サンプル1の作製)

微粒子複合体(A)サンプル1に代えて、比較合成例1で調製した汎用シリカ複合体比較サンプル1を使用した以外は上記実施例1と同様にして酸素吸収体比較サンプル1の粉末を得た。

[0111] [実施例2～5、2'] (酸素吸収体サンプル2～5、2'の作製)

合成例1～5で合成した各微粒子複合体(A)サンプル4g、ステアリン酸コバルト0.34g(Coの量は微粒子複合体(A)の重量を基準に約8000ppm)、およびエチレン

ービニルアルコール共重合体(EVOH) 36gをドライブレンドした後、200°Cで5分間溶融ブレンドした。溶融ブレンドは雰囲気窒素を室素でパージしながら行った。次に、得られた各種組成物を200°Cに加熱してプレスし、約200 μ mの厚さのフィルムを得た。このようにして、微粒子複合体(A)サンプル1を含むフィルム(酸素吸収体サンプル2)、微粒子複合体(A)サンプル2を含むフィルム(酸素吸収体サンプル3)、微粒子複合体(A)サンプル3を含むフィルム(酸素吸収体サンプル4)、微粒子複合体(A)サンプル4を含むフィルム(酸素吸収体サンプル5)、および微粒子複合体(A)サンプル5を含むフィルム(酸素吸収体サンプル2')を作製した。

[0112] なお、実施例2~5および実施例2'においては、以下の組成および物性を有するEVOHを使用した。以降の実施例および比較例においてEVOHを使用する場合も同様である。

全構造単位に占めるエチレン単位の割合:32モル%

ケン化度:99.6%

MFR(210°C、2160g荷重):3.1g/10分

リン酸化合物含有量(リン酸根換算):100ppm

ナトリウム塩含有量(ナトリウム換算):65ppm

融点:183°C

酸素透過速度(20°C、65%RH):0.4ml \cdot 20 μ m/(m² \cdot day \cdot atm)

[0113] 実施例2~5および実施例2'において、樹脂組成物の成形性および透明性は良好であった。そして、これらのフィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、各種微粒子複合体(A)サンプルにおいて、微粒子複合体(A)粒子は集合体として樹脂中に分散しており、集合体の平均の直径は0.5 μ m以下であり、分散性は良好であった。

[0114] [比較例2] (酸素吸収体比較サンプル2の作製)

上記実施例2の微粒子複合体(A)サンプル1に代えて汎用シリカ複合体比較サンプル1を使用した点以外は上記実施例2と同様にして、酸素吸収体比較サンプル2を得た。

[0115] [比較例3、4] (酸素吸収体比較サンプル3、4の作製)

上記実施例2の微粒子複合体(A)サンプル1に代えて比較合成例2で調製した比較サンプル2、比較合成例3で調製した比較サンプル3を使用した点以外は上記実施例2と同様にしてそれぞれ酸素吸収体比較サンプル3、酸素吸収体比較サンプル4を得た。

[0116] [実施例6] (酸素吸収体サンプル6の作製)

EVOH36gの代わりにポリカプロアミド(ナイロン-6、宇部興産株式会社製、商品名:1030B)36gを用いることを除き、上記実施例2と同様の方法でフィルム(サンプル6:厚さ約200 μ m)を作製した。このフィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微粒子複合体(A)サンプル1は平均直径1 μ m以下の集合体として分散しており、分散性は良好であった。

[0117] [実施例7] (酸素吸収体サンプル7の作製)

EVOH36gの代わりにポリアクリロニトリル(PAN)(三井化学株式会社製、商品名:バレックス1000)36gを用いることを除き、上記実施例2と同様の方法でフィルム(サンプル7:厚さ約200 μ m)を作製した。

[0118] [実施例8] (酸素吸収体サンプル8の作製)

EVOH36gの代わりにポリ塩化ビニル(PVC)(積水化学工業株式会社製、商品名:エスメディカV6142E)36gを用いることを除き、上記実施例2と同様の方法でフィルム(サンプル8:厚さ約200 μ m)を作製した。

[0119] [実施例9] (酸素吸収体サンプル9の作製)

EVOH36gの代わりに低密度ポリエチレン(LDPE)(三井住友ポリオレフィン株式会社製、商品名:F9725)36gを用いることを除き、上記実施例2と同様の方法でフィルム(サンプル9:厚さ約200 μ m)を作製した。

[0120] [実施例10] (酸素吸収体サンプル10の作製)

ステアリン酸コバルトの代わりに二酸化チタン粉末(日本アエロジル株式会社製、商品名:P-25(アナターゼ型73.5%、ルチル型26.5%を含む)0.4gを用いることを除き、上記実施例2と同様の方法でサンプル10のフィルムを作製した。具体的には、まず、微粒子複合体(A)サンプル1を4g、二酸化チタンを0.4g、およびEVOH36gをドライブレンドした後、200°Cで5分間溶融ブレンドした。溶融ブレンドは雰囲気

窒素でパージしながら行った。次に、得られた組成物を200°Cに加熱してプレスし、約200 μ mの厚さのフィルム(サンプル10)を得た。このフィルムの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微粒子複合体(A)サンプル1は平均直径0.5 μ m以下の集合体として分散しており、分散性は良好であった。

[0121] [実施例11] (酸素吸収体サンプル11の作製)

水/メタノール(=30/70wt%)混合溶媒40.5gと、EVOH4.5gとをビーカーに採取し、よく攪拌しながら80°Cまで加熱し、10wt%濃度のEVOH溶液を作製した。その溶液に、微粒子複合体(A)サンプル1を0.5gおよびN-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)を0.05g加え、窒素雰囲気下で室温にてNHPIを均一に溶解させた。得られた溶液を、コロナ処理を施した市販のPETフィルム上にバーコートにて塗布した後、真空乾燥機にて溶媒を除去した。このようにして、約10 μ mの厚さの塗膜が形成されたフィルム(サンプル11)を得た。このフィルムの塗膜部分の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微粒子複合体(A)サンプル1は平均直径0.5 μ m以下の集合体として分散しており、分散性は良好であった。

[0122] [実施例12] (酸素吸収体サンプル12の作製)

N-ヒドロキシフタルイミドの代わりに酢酸コバルトを用い、上記実施例11に準ずる方法でサンプル12のフィルムを作製した。具体的には、水/メタノール(=30/70wt%)混合溶媒40.5gと、EVOH4.5gとをビーカーに採取し、よく攪拌させながら80°Cまで加熱し、10wt%濃度のEVOH溶液を作製した。その溶液に、微粒子複合体(A)サンプル1を0.5g、および市販の酢酸コバルト標準溶液を、Coの重量がCo金属原子換算で微粒子複合体(A)重量を基準に4000ppmとなるように加え、窒素雰囲気下で室温にて均一に溶解させた。得られた溶液を、コロナ処理を施した市販のPETフィルム上にバーコートにて塗布したのち、真空乾燥機にて溶媒を除去した。このようにして、約10 μ mの厚さの塗膜が形成されたフィルム(サンプル12)を得た。このフィルムの塗膜部分の断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、微粒子複合体(A)サンプル1は平均直径0.5 μ m以下の集合体として分散しており、分散性は良好であった。

[0123] 以上の実施例、比較例の酸素吸収体サンプルについて表2にまとめて掲載する。

[0124] [表2]

	酸素吸収体	無機酸化物 (*1)	反応性有機化合物		酸素吸収促進剤	重合体
			種類(*2)	添着量		
実施例1	サンプル1	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	なし
実施例2	サンプル2	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH
実施例3	サンプル3	シリカゾル	CHCA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH
実施例4	サンプル4	シリカゾル	CHCA	100wt%	ステアリン酸Co	EVOH
実施例5	サンプル5	シリカゾル	THFCA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH
実施例2'	サンプル2'	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH
実施例6	サンプル6	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	ナイロン-6
実施例7	サンプル7	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	PAN
実施例8	サンプル8	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	PVC
実施例9	サンプル9	シリカゾル	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	LDPE
実施例10	サンプル10	シリカゾル	EPA	25wt%	二酸化チタン	EVOH
実施例11	サンプル11	シリカゾル	EPA	25wt%	NHPI (*3)	EVOH
実施例12	サンプル12	シリカゾル	EPA	25wt%	酢酸Co	EVOH
比較例1	比較サンプル1	SI-60	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	なし
比較例2	比較サンプル2	SI-60	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH
比較例3	比較サンプル3	VX-SIL	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH
比較例4	比較サンプル4	SO-C3	EPA	25wt%	ステアリン酸Co	EVOH

(*1) シリカゾル: 日産化学製、IPA-ST SI-60: メルク製、SI-60
 VX-SIL: 信和化工株式会社製、ULTRON VX-SIL SO-C3: 信越石英製、SO-C3
 (*2) EPA: エイコサペンタエン酸エチル CHCA: シクロヘキセン-3-カルボアルデヒド
 THFCA: テトラヒドロフラン-3-カルボアルデヒド
 (*3) NHPI: N-ヒドロキシフタルイミド
 (実施例2と実施例2'は添着方法が異なる)

[0125] 酸素吸収体サンプル1が本発明の酸素吸収剤の例であり、酸素吸収体サンプル2～12および2'が本発明の酸素吸収剤かつ酸素吸収性組成物の例となる。

[0126] [実施例13]

[酸素吸収能力の評価]

酸素吸収体サンプル1の粉碎品0.3gを、23℃で50%RH(相対湿度50%)の室内で、容量260ccの瓶に入れて瓶を密閉し、保管サンプル(1)を作製した。また、同じサンプルを同じ室内で水5ccとともに、ただし水には接触しないように容量260ccの瓶に入れて瓶を密閉した保管サンプル2個(保管サンプル(2)、および(3))を作製した。保管サンプル(1)および(2)は23℃で保管し、(3)は60℃で保管した。この操作により瓶の中は、保管サンプル(1)は23℃で50%RHに、(2)は23℃100%RHに、(3)は60℃100%RHに保たれたことになる。そして、一定期間ごとに瓶の中の酸素濃度を測定し、吸収された酸素の量を算出した。

[0127] 酸素吸収量の測定結果を図1、図3、図4、および表3に示す。

[0128] [臭気評価]

酸素吸収体サンプル1の粉碎品1gを精秤し、23℃、50%RHの空気を満たしておいた内部容量85mlの瓶に入れた。これらの瓶に、水を1ml加え、アルミニウム層を含む

む多層シートとエポキシ樹脂とを用いて瓶の口を封じてから、60℃で2週間放置した。その後、パネリスト5人が試料のヘッドスペースガスを評価した。結果を表3に示す。若干の臭気を検知したが、後述の比較サンプルに比べ臭気は少なかった。

[0129] [実施例14～17、14’]

[酸素吸収能力の評価]

実施例13において、酸素吸収体サンプル1の粉碎品0.3gに代えて酸素吸収体サンプル2～5および2’のフィルム0.3gをそれぞれ使用した以外は実施例13と同様にして、吸収された酸素の量を算出した。酸素吸収量の測定結果を図2～図4、および表3に示す。(なお、酸素吸収体サンプル2’については、吸収曲線は採取していない。)

[0130] [臭気評価]

実施例13の酸素吸収体サンプル1の粉碎品1gに代えて酸素吸収体サンプル2～5および2’のフィルム1gを精秤し、シート成形の5時間後にロール状に巻いて、23℃、50%RHの空気を満たしておいた内部容量85mlの瓶に入れた。これ以降は実施例13と同様に処理し、臭気評価を行った。酸素吸収体サンプル2～5においては、ほとんど臭気を検知せず、これらの臭気は、後述の比較サンプルに比べて低かった。酸素吸収体サンプル2’の臭気は2～5に比べ若干感じられたがなお後述の比較サンプルに比べ低かった。

[0131] [溶出試験]

酸素吸収体サンプル2～5および2’のフィルムの両面に、厚さ20 μ mの延伸ポリプロピレンフィルム(東セロ株式会社製OP-#20 U-1)を、接着剤を用いて積層した。接着剤には、ウレタン系接着剤(東洋モートン製、商品名:AD335A)と硬化剤(東洋モートン製、商品名:Cat-10)とを、トルエン/メチルエチルケトン混合溶媒(重量比1:1)に混合した物を用いた。このようにして、延伸ポリプロピレンフィルム層/ウレタン系接着剤層/上記樹脂組成物層(酸素吸収性フィルム層)/ウレタン系接着剤層/延伸ポリプロピレンフィルム層という層構成の積層シートを作製した。

[0132] 次に、得られた積層シート2枚を重ね合わせてヒートシールし、30cm×30cmのパウチを作製した。パウチ内部には水を入れた。このパウチを、60日間、30℃で80%

RHの雰囲気下で保管したのち、パウチ内部の水をガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)で分析した。結果、酸素吸収体サンプル2~5においては、無機酸化物に添着した反応性有機化合物の溶出は確認されなかった。酸素吸収体サンプル2'においても、溶出はほとんど検出されなかった。

[0133] [比較例5]

酸素吸収体比較サンプル1を用いた点以外は、実施例13と同様に、酸素吸収能力の評価、臭気評価を実施した。酸素吸収能力評価結果を図1、図3、図4及び表3に、臭気評価の結果を表3に記載する。臭気評価の結果、いずれも実施例13のサンプルに比べはっきりした臭気、いわゆる魚臭が感じられた。

[0134] [比較例6]

酸素吸収体比較サンプル2のフィルムを用いた点以外は、実施例14~17と同様に、酸素吸収能力の評価、臭気評価、溶出試験を実施した。酸素吸収能力評価結果を図2~4及び表3に、臭気評価、溶出試験の結果を表3に記載する。臭気評価の結果、いずれも実施例14~17のサンプルに比べはっきりした臭気、いわゆる魚臭が感じられた。溶出試験の結果、両サンプルともエイコサペンタエン酸エチルの溶出が確認された。

[0135] いずれのサンプルも酸素吸収能を示した。同一の反応性有機物を用いる酸素吸収体サンプル1と比較サンプル1、あるいは酸素吸収体サンプル2と比較サンプル2の酸素吸収能を比較すると、いずれの条件においても実施例のサンプルの方が若干酸素吸収能力が高かった。

[0136] [実施例18~24] (酸素吸収体サンプル6~12の酸素吸収能の評価)

酸素吸収体サンプル6~12のフィルムの酸素吸収能を上記実施例14と同様の手法によって評価した。その結果、どのサンプルも酸素吸収を示すことを確認した。

[0137] [実施例25~28] (実施例14~17に対応する製造過程における揮散の評価)

実施例2~5の酸素吸収体サンプル2~5の調製と同様に、微粒子複合体(A)、ステアリン酸コバルトおよびEVOHをドライブレンドした後、200℃で5分間溶融ブレンドした。ただしここでは溶融ブレンドは、不純物を除去するために、ベント部から真空ポンプを用いて脱気してブレンド装置内部が266Pa (2mmHg)になるように減圧しな

が行った。このようにして作製した組成物を用いてフィルムを作製し、酸素吸収能を測定した。その結果、これらのサンプルは、窒素でパージしながら熔融ブレンドして作製したサンプルと同等の酸素吸収能を示し、製造過程での反応性有機化合物の揮散がなかったことが確認された。

[0138] [比較例7] (比較例6に対応する製造過程における揮散の評価)

比較例2と同様に汎用シリカ複合体比較サンプル1、ステアリン酸コバルトおよびEVOHをドライブレンドした後、上記実施例25と同様に減圧しながら熔融ブレンドした。このようにして作製した酸素吸収体を用いてフィルムを作製し、酸素吸収能を測定した。ここで得られた酸素吸収体はほとんど酸素吸収能を示さず、製造過程でエイコサペンタエン酸エチルが揮散したことが示唆された。

[0139] [比較例8、9]

酸素吸収体比較サンプル3、比較サンプル4をそれぞれ用いた点以外は実施例14～17と同様に酸素吸収能力の評価、臭気評価、溶出試験を実施した。酸素吸収能力、臭気評価、溶出試験の結果を表3に記載する。臭気評価の結果、いずれも実施例14～17のサンプルに比べはっきりした臭気、いわゆる魚臭が感じられた。溶出試験の結果、両サンプルともエイコサペンタエン酸エチルの溶出が確認された。

[0140] [比較例10、11]

シリカ複合体比較サンプル2、3をそれぞれ用いた点以外は比較例7と同様に試験を実施した。ここで得られた酸素吸収体はほとんど酸素吸収能を示さず、製造過程でエイコサペンタエン酸エチルが揮散したことが示唆された。

[0141] [表3]

	酸素吸収体	酸素吸収能	臭気	溶出試験	揮散	分散性 (*1)
実施例13	サンプル1	あり	低い	—	—	—
実施例14、25	サンプル2	あり	感知せず	溶出なし	揮散なし	0.5 μ m以下
実施例15、26	サンプル3	あり	感知せず	溶出なし	揮散なし	0.5 μ m以下
実施例16、27	サンプル4	あり	感知せず	溶出なし	揮散なし	0.5 μ m以下
実施例17、28	サンプル5	あり	感知せず	溶出なし	揮散なし	0.5 μ m以下
実施例14	サンプル2	あり	わずかに感知	溶出ほとんどなし	—	—
実施例18	サンプル6	あり	—	—	—	1 μ m以下
実施例19	サンプル7	あり	—	—	—	—
実施例20	サンプル8	あり	—	—	—	—
実施例21	サンプル9	あり	—	—	—	—
実施例22	サンプル10	あり	—	—	—	0.5 μ m以下
実施例23	サンプル11	あり	—	—	—	0.5 μ m以下
実施例24	サンプル12	あり	—	—	—	0.5 μ m以下
比較例5	比較サンプル1	あり	魚臭あり	—	—	—
比較例6、7	比較サンプル2	あり	魚臭あり	溶出あり	揮散あり	—
比較例8、10	比較サンプル3	あり	魚臭あり	溶出あり	揮散あり	5 μ m以上
比較例9、11	比較サンプル4	あり	魚臭あり	溶出あり	揮散あり	—

表中、— は「試験せず」を示す。

サンプル1～5、比較サンプル1、2の酸素吸収能は図1～4に詳述する。

(*1) 重合体中の微粒子の凝集した集合体の平均直径を表記。

[0142] [実施例29] (一括処理による酸素吸収体サンプルの製造)

上記シリカゾル(イソプロパノール70%含有)53.0gに、エイコサペンタエン酸エチル4.0gとステアリン酸コバルト0.17g(Coの量はシリカ分とエイコサペンタエン酸エチルの合計重量を基準として金属換算で800ppm)とを加え、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌し、バス温度100℃でイソプロパノールおよび生成するエタノールを留去した。次に、100mmHgに減圧し、バス温度110℃で残留する有機溶媒を除去し、粉末化させた。得られた粉末を1mmHg、80℃で減圧乾燥し、エイコサペンタエン酸エチル25重量%が複合されたシリカの粉末とCoとを含む酸素吸収体を得た。これをさらにミキサーを用いて粉碎し、粉末状のサンプル(酸素吸収体サンプル13)を得た。

[0143] 上記酸素吸収体サンプル13の酸素吸収能および臭気を実施例13と同様にして確認した。その結果、酸素吸収能、臭気ともに酸素吸収体サンプル1とほぼ同程度であり、この方法においても実施例1と同等の酸素吸収体が製造できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の酸素吸収剤を、重合体と混合した組成物とすると、酸素吸収性を有するフィルム、シート等の成形体、容器本体や蓋、包装材料として、あるいはペレットや粉状、板状の形態で容器や袋中に存在させて脱酸素剤として、特に、酸素に対して感受

性が高く劣化しやすい製品、中でも食品、飲料、医薬品、化粧品などに対して有効に使用することができる。

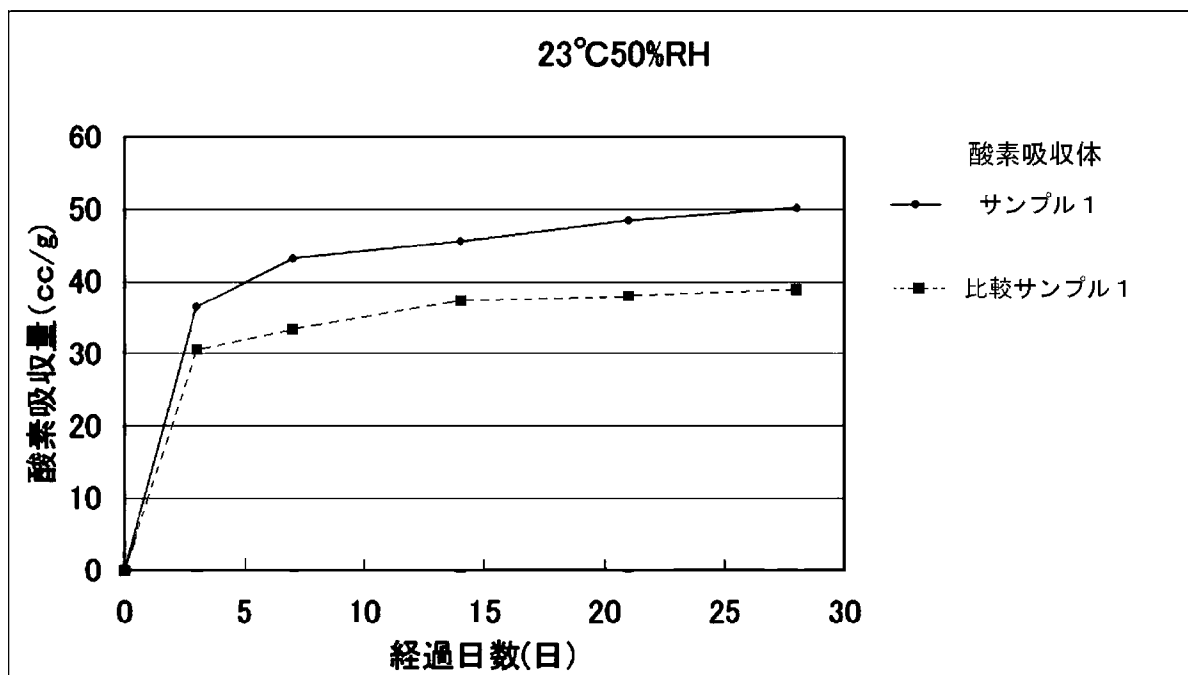
請求の範囲

- [1] 反応性有機化合物と粒径が100nm以下の無機酸化物とから形成される複合体、および酸素吸収促進剤を含む酸素吸収剤。
- [2] 前記複合体において、前記反応性有機化合物と前記無機酸化物とが化学結合している請求項1記載の酸素吸収剤。
- [3] 前記無機酸化物が、表面水酸基を有し、
前記反応性有機化合物が、酸素と反応して酸素を吸収する官能性部位を有し、かつ前記無機酸化物の表面水酸基と化学反応して結合するものであり、
前記複合体が、前記無機酸化物と前記反応性有機酸化物とが化学反応して結合して形成されている請求項1記載の酸素吸収剤。
- [4] 前記無機酸化物が酸化ケイ素である請求項1に記載の酸素吸収剤。
- [5] 前記反応性有機化合物が、カルボン酸、アルデヒド、ケトン、アルコール、アミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項1に記載の酸素吸収剤。
- [6] 前記反応性有機化合物が、炭素－炭素不飽和二重結合、または環状エーテル構造を有する請求項1に記載の酸素吸収剤。
- [7] 酸素吸収剤と重合体とを含む酸素吸収性組成物であって、
前記酸素吸収剤は、反応性有機化合物と粒径が100nm以下の無機酸化物とから形成される複合体と、酸素吸収促進剤とを含む、酸素吸収性組成物。
- [8] 前記重合体中に、前記複合体が分散している請求項7に記載の酸素吸収性組成物。
- [9] 前記複合体が粒子の集合体であり、該粒子の集合体の平均直径が1 μ m以下である請求項8に記載の酸素吸収性組成物。
- [10] 前記重合体が、エチレン－ビニルアルコール共重合体を含む請求項7に記載の酸素吸収性組成物。
- [11] 請求項7に記載の酸素吸収性組成物を含む層を少なくとも1層有する積層体。
- [12] 請求項7に記載の酸素吸収性組成物を用いた包装材。
- [13] 反応性有機化合物と、粒径が100nm以下の無機酸化物とから、無機酸化物－反

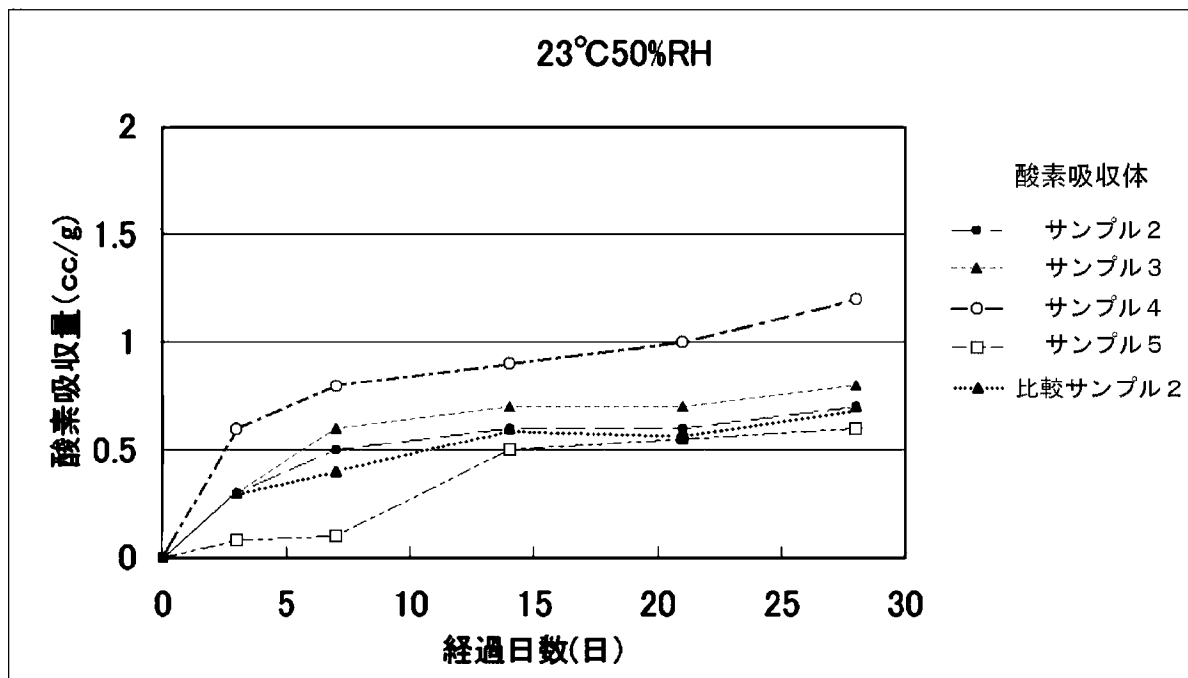
応性有機化合物複合体を製造する工程1と、該複合体と酸素吸収促進剤とを混合する工程2とを含む、酸素吸収剤の製造方法。

- [14] 前記無機酸化物が、無機酸化物ゾルであり、
前記工程1において、前記反応性有機化合物と、前記無機酸化物ゾルと、溶媒とを混合し、次いで前記溶媒を除去する請求項13に記載の酸素吸収剤の製造方法。
- [15] 前記反応性有機化合物と前記無機酸化物ゾルとの混合物を加熱することを含む請求項14に記載の酸素吸収剤の製造方法。
- [16] 前記工程2において、前記複合体と前記酸素吸収促進剤との混合を溶媒の存在下に行い、混合後に前記溶媒を除去する請求項14に記載の酸素吸収剤の製造方法。
- [17] 粒径が100nm以下の無機酸化物と、反応性有機化合物と、酸素吸収促進剤とを溶媒の存在下に混合し、混合後に前記溶媒を除去する工程を含む酸素吸収剤の製造方法。
- [18] 反応性有機化合物と、粒径が100nm以下の無機酸化物とから、無機酸化物－反応性有機化合物複合体を製造する工程1'と、該複合体と、酸素吸収促進剤と、重合体とを混合する工程2'とを含む酸素吸収性組成物の製造方法。

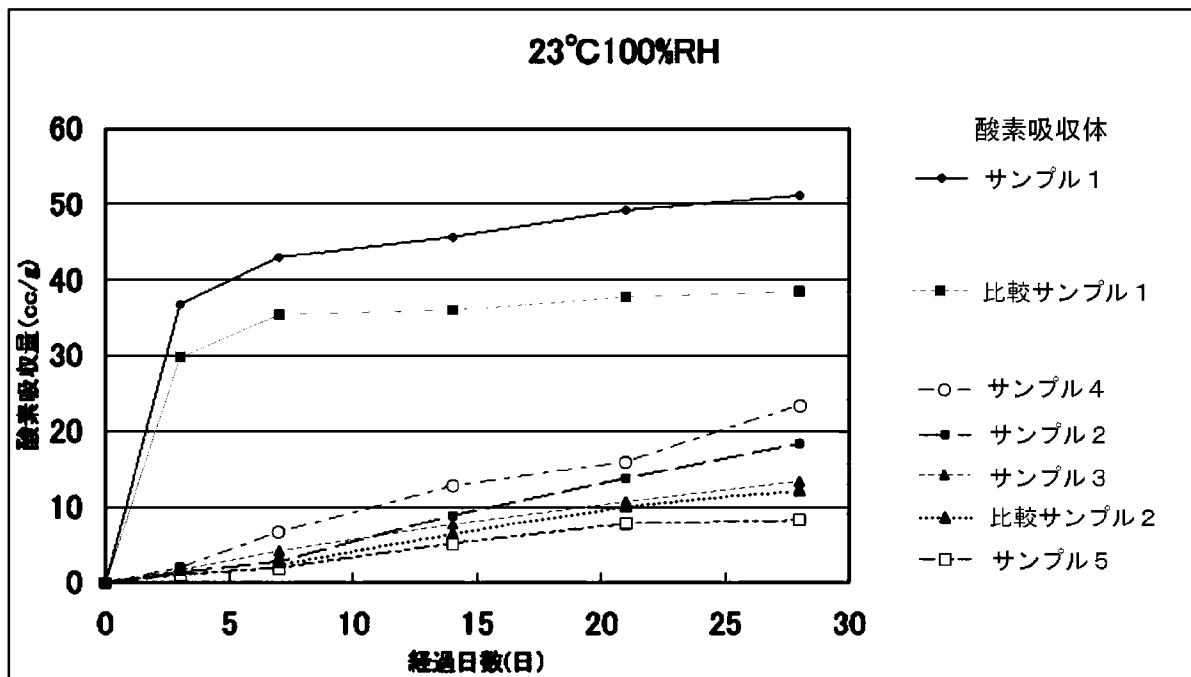
[図1]



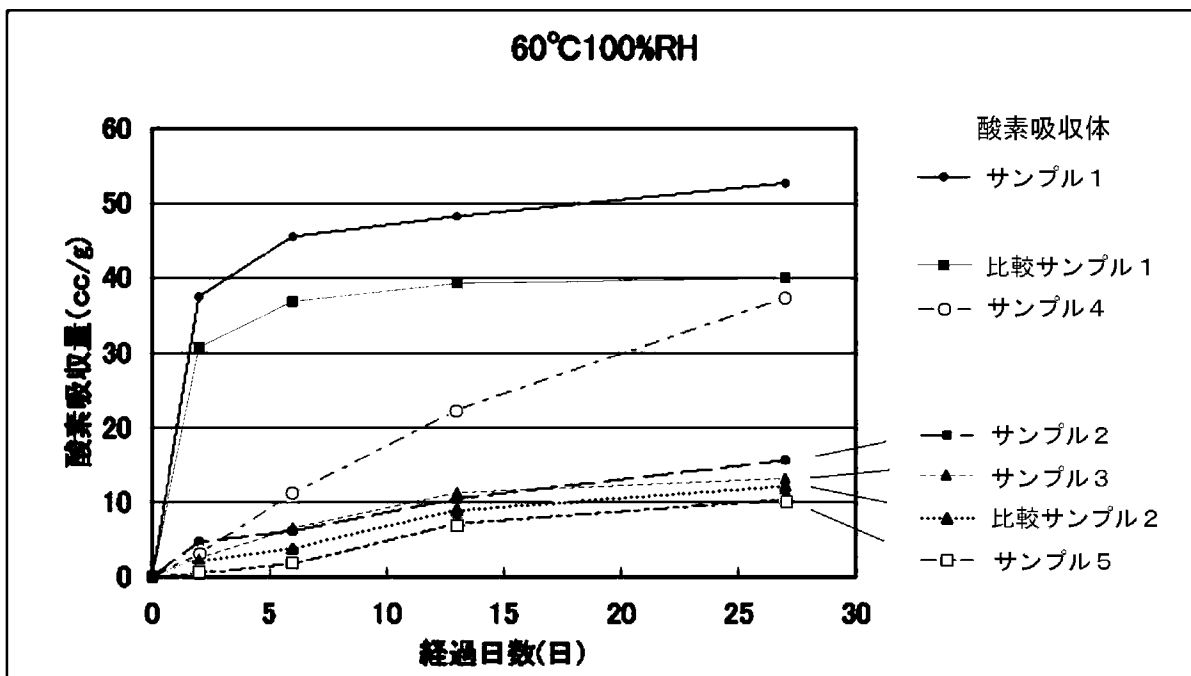
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/319431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J20/22(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/26(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J20/00-20/34, B65D65/40, B65D81/26, C08L29/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/079974 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 01 September, 2005 (01.09.05), Claims 1 to 25; Par. Nos. [0025], [0028] to [0030], [0032] to [0037], [0039], [0040], [0044] to [0050], [0058], [0063], [0066], [0087] to [0113] (Family: none)	1-18
Y	WO 2005/079607 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 01 September, 2005 (01.09.05), Claims 1 to 25; Par. Nos. [0031], [0037] to [0039], [0041] to [0050], [0052] to [0058], [0075] (Family: none)	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 October, 2006 (18.10.06)		Date of mailing of the international search report 31 October, 2006 (31.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/319431

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-191230 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 08 July, 2003 (08.07.03), Claims 1, 2; Par. Nos. [0015] to [0022], [0025], [0031], [0035] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/22(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/26(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/00-20/34, B65D65/40, B65D81/26, C08L29/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2005/079974 A1 (株式会社クラレ) 2005.09.01, 請求の範囲1~25、【0025】【0028】-【0030】【0032】-【0037】【0039】【0040】【0044】-【0050】【0058】【0063】【0066】【0087】-【0113】 (ファミリーなし)	1-18
Y	WO 2005/079607 A1 (株式会社クラレ) 2005.09.01, 請求の範囲1~25、【0031】【0037】-【0039】【0041】-【0050】【0052】-【0058】【0075】 (ファミリーなし)	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.10.2006	国際調査報告の発送日 31.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 知宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3468	4Q 3344

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-191230 A (住友化学工業株式会社) 2003. 07. 08, 請求項 1 , 2、【0015】－【0022】【0025】【0031】【0035】 (ファミリーなし)	1-18