

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5405021号
(P5405021)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1J	20/22 (2006.01)	BO1J	20/22 A
BO1D	53/14 (2006.01)	BO1D	53/14 B
CO8K	5/151 (2006.01)	CO8K	5/151
CO8L	101/00 (2006.01)	CO8L	101/00
B65D	65/40 (2006.01)	B65D	65/40 A

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-538696 (P2007-538696)
 (86) (22) 出願日 平成18年9月21日(2006.9.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/318752
 (87) 国際公開番号 W02007/040060
 (87) 国際公開日 平成19年4月12日(2007.4.12)
 審査請求日 平成21年4月10日(2009.4.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-288126 (P2005-288126)
 (32) 優先日 平成17年9月30日(2005.9.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(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 100107641
弁理士 鎌田 耕一
 (72) 発明者 山中 雅義
茨城県つくば市御幸が丘41 クラレルミ
ナス株式会社内
 (72) 発明者 金原 美枝
茨城県神栖市太田98但馬山社宅3-40
6
 (72) 発明者 林原 太津彦
岡山県倉敷市酒津1621番地 クラレメ
ディカル株式会社内

最終頁に続く

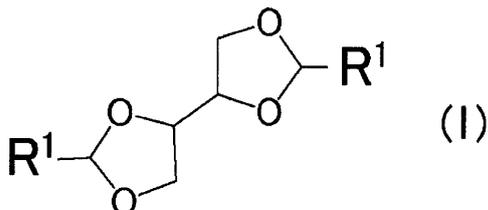
(54) 【発明の名称】 酸素吸収性組成物およびそれを用いた容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

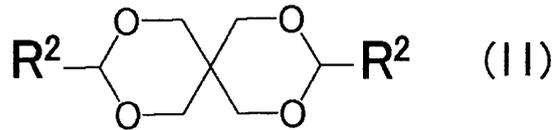
分子量が10000未満である化合物と、酸素吸収促進剤とを含み、
 前記化合物が、以下の式(I)または式(II)で表され、
 前記酸素吸収促進剤が、コバルト塩、酸化チタン、およびN-ヒドロキシフタルイミド
 のいずれかである、酸素吸収性組成物。

【化1】



[ただし、R¹は、オキソランから水素原子1個を除いた基、または、オキサンから水素原子1個を除いた基である。]

【化2】



[ただし、 R^2 は、オキソランから水素原子1個を除いた基、または、オキサンから水素原子1個を除いた基である。]

【請求項2】

ガスバリア性樹脂をさらに含有する請求項1に記載の酸素吸収性組成物。

10

【請求項3】

前記ガスバリア性樹脂の20、65%RHにおける酸素透過速度が、 $500\text{ml} \cdot 20\mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下である請求項2に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項4】

前記ガスバリア性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリアクリロニトリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂である請求項2または3に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項5】

前記ガスバリア性樹脂が、全構造単位に占めるエチレン単位の割合が5~60モル%でケン化度が90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体である請求項2~4のいずれか1項に記載の酸素吸収性組成物。

20

【請求項6】

$[\text{前記化合物の重量}] / ([\text{前記化合物の重量}] + [\text{前記ガスバリア性樹脂の重量}])$ の値が0.001~0.3の範囲となるように前記化合物と前記ガスバリア性樹脂とを含む請求項2~5のいずれか1項に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項7】

前記化合物からなる粒子が、前記ガスバリア性樹脂に分散されている請求項2~6のいずれか1項に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項8】

前記酸素吸収促進剤が、ステアリン酸コバルトまたは酢酸コバルトである請求項1~7のいずれか1項に記載の酸素吸収性組成物。

30

【請求項9】

請求項2~8のいずれか1項に記載の酸素吸収性組成物からなる層を含む積層体。

【請求項10】

請求項2~8のいずれか1項に記載の酸素吸収性組成物からなる部分を含む容器。

【請求項11】

多層構造体を含み、

前記多層構造体が前記酸素吸収性組成物からなる層と熱可塑性ポリエステル層とを含む請求項10に記載の容器。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素吸収性組成物、およびそれを用いた容器などの物品に関する。

【背景技術】

【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等は、酸素ガスバリア性や炭酸ガスバリア性に優れた材料であり、かつ溶融成形が可能である。そのため、これらのガスバリア性樹脂は、耐湿性および機械的特性に優れた熱可塑性樹脂(ポリオレフィン、ポリエステル等)の層と積層され、多層プラスチック包装材として好適に用いられている。しかしながら、これらのガスバリア性樹脂の気体透過性はゼロではなく、無視でき

50

ない量の気体が樹脂を透過する。このような気体、とりわけ、内容物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取り除くために、酸素吸収剤が用いられている。

【0003】

例えば、改良された酸素吸収剤として、遷移金属触媒とエチレン性不飽和化合物とを含有する組成物が提案されている（特開平5-115776号公報参照）。また、エチレン-ビニルアルコール共重合体と酸素吸収剤とを組み合わせた樹脂組成物が提案されている（特開2001-106866号公報、特開2001-106920号公報、特開2002-146217号公報参照）。特に後者は、エチレン-ビニルアルコール共重合体と同様に、熔融成形が可能であるので、各種包装材料に好適に用いることが可能である。また、エーテル構造を有する重合体を用いた酸素吸収剤も提案されている（特開2003-113311号公報、特開2003-245999号公報、米国特許第6,746,622号明細書参照）。

10

【0004】

しかしながら、特開平5-115776号公報、特開2001-106866号公報、特開2001-106920号公報、特開2002-146217号公報に記載されているような酸素吸収剤および酸素吸収性組成物を包装材として使用すると、酸素吸収が進むにつれて酸素吸収剤が分解し、不快な臭気が発生することがあった。そのため、香りを重視する用途においてはさらなる改良が望まれていた。また、特開2003-113311号公報および特開2003-245999号公報に記載されているような酸素吸収剤および酸素吸収性組成物を包装材として使用する場合、鎖状エーテルが分断されて不快な臭気を生じる場合があった。また、米国特許第6,746,622号明細書に記載されているような酸素吸収剤および酸素吸収性組成物は、化合物の熱安定性が不良であり、加工性が劣るといった問題が生じる場合があった。

20

【発明の開示】

【0005】

このような状況において、本発明は、酸素吸収時に不快な臭気を発生しない酸素吸収性組成物を提供することを目的の1つとする。また、本発明は、酸素吸収能を発現する化合物が分散性よく樹脂に分散された酸素吸収性組成物を提供することを目的の1つとする。

【0006】

上記目的を達成するため、本発明の酸素吸収性組成物は、分子量が10000未満である化合物と、酸素吸収促進剤とを含み、前記化合物が、エーテル結合を含有する少なくとも1種の環構造を2個以上含み且つエステル結合を含まない。

30

【0007】

この明細書において、「環構造」は、環を構成する骨格の構造を意味し、環に結合している置換基を含まない。

【0008】

本発明の酸素吸収性組成物は、ガスバリア性樹脂をさらに含有してもよい。

【0009】

本発明の積層体は、上記本発明の酸素吸収性組成物からなる層を含む。また、本発明の容器は、本発明の酸素吸収性組成物からなる部分を含む。

40

【0010】

本発明の酸素吸収性組成物は、優れた酸素吸収性（酸素掃去性）を有し、かつ、酸素吸収時に不快な臭気を発生しない。そのため、本発明の組成物は、酸素ガスによる劣化を受けやすく香りが重視される食品や化粧品等の物品を保存するための容器の材料として有用である。また、その優れた酸素吸収能および取り扱いの容易性から、脱酸素剤としても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

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

50

を発現する物質として具体的な物質を例示しているが、本発明はこれに限定されない。また、例示される物質は、特に説明がない限り、単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

本発明の酸素吸収性組成物は、分子量が10000未満である化合物（以下、「化合物（A）」という場合がある）と、酸素吸収促進剤（以下、「酸素吸収促進剤（B）」という場合がある）とを含む。化合物（A）は、エーテル結合を含有する少なくとも1種の環構造（以下、「環構造（L）」という場合がある）を2個以上含む。化合物（A）は、分子内にエーテル結合を有するため、酸素と効率よく反応することが可能であり、酸素吸収能（酸素掃去能）が得られる。化合物（A）に含まれるエーテル結合の量は、0.001等量/g以上であることが好ましく、0.005等量/g以上であることがより好ましく、0.01等量/g以上であることが更により好ましい。高い酸素吸収能を有する組成物を得るためには、エーテル結合の含有量が0.001等量/g以上であることが好ましい。酸素吸収促進剤（B）は、化合物（A）が酸化されることを促進する物質である。

10

【0013】

なお、本発明の組成物に含まれる化合物（A）は、1種類の化合物であってもよいし、複数種の化合物を含んでもよい。

【0014】

本発明では、酸素ガスを吸収する際に反応するエーテル結合が、環構造内に存在する。そのため、エーテル結合を構成する炭素が酸素と反応してエーテル結合が開裂しても、低分子量の分解物が発生することを抑制できる。また、エーテル結合を含む環構造は、酸素ガスとの反応速度が速く、特にコバルト塩と組み合わせたときに酸素ガスとの反応速度が速い。化合物（A）の典型的な一例は、環構造以外の部分にエーテル結合を含まない。

20

【0015】

化合物（A）では、環構造以外の部分に含まれるエーテル結合の酸素原子の数が、環構造の部分に含まれるエーテル結合の酸素原子の数の、たとえば0.5倍以下であってもよく、0.3倍以下であってもよく、0.1倍以下であってもよい。

【0016】

一方、直鎖のポリエーテルや分岐鎖のポリエーテルを使用した場合、エーテル結合の部分が酸素と反応して開裂すると、低分子量の分解物が生成する場合がある。低分子量の分解物は不快臭気を発生する場合があるため、直鎖または分岐鎖のポリエーテルは特定の用途への使用には適さない場合がある。また、直鎖のポリエーテルや分岐鎖のポリエーテルを使用した場合、十分な酸素吸収速度が得られないことがある。また、直鎖のポリエーテルや分岐鎖のポリエーテルを使用した場合、多量の金属触媒が必要となる場合がある。

30

【0017】

化合物（A）がエステル結合を含む場合、エステル結合の部分で分解が生じる場合がある。また、化合物（A）がエステル結合を含む場合、ポリビニルアルコール系樹脂（たとえばエチレン-ビニルアルコール共重合体）と混合したときにゲル化する場合がある。そのようなことを防ぐ必要がある場合には、化合物（A）はエステル結合を含まないことが好ましい。そのような化合物（A）の一例は、エステル結合を含まず、環構造以外の部分にエーテル結合を含まない化合物である。

40

【0018】

化合物（A）に含まれる2個以上の環構造（L）は、同じであってもよいし、異なってもよい。環構造（L）同士は、直接結合されていてもよいし、有機鎖で結合されていてもよい。有機鎖としては、たとえば、炭素数が1~10のアルキレン基や、1個以上のエーテル結合を含有する炭化水素鎖が挙げられる。これらの有機鎖は、一部に炭素-炭素二重結合や、窒素原子や、置換基を有していてもよい。有機鎖に含まれる置換基としては、たとえば、環構造（L）に結合する置換基として後述する置換基が挙げられる。また、環構造（L）同士は、環構造を構成する1つまたは2つの炭素原子を共有することによって、結合されてもよい。たとえば、複数の環構造（L）が縮合環を構成してもよい。

50

【0019】

上記環構造(L)は、酸素原子と、その酸素原子に結合した飽和炭化水素鎖とによって構成されてもよい。このような環構造(L)としては、たとえば、図1(a)に示すテトラヒドロフラン(別名:オキサラン)、(b)に示す1,3-ジオキサラン(別名:1,3-ジオキサシクロペンタン)、(c)に示すテトラヒドロピラン(別名:オキサン)、(d)に示す1,3-ジオキサン、(e)に示す1,4-ジオキサン、(f)に示す1,3,5-トリオキサンといった構造が挙げられる。これらの環構造(L)には、後述する置換基が結合していてもよい。

【0020】

上記環構造(L)の少なくとも1種が窒素原子を含有してもよい。そのような環構造(L)は、たとえば、1個または2個の酸素原子と、1個または2個の窒素原子と、3個または4個の炭素原子とによって構成される。具体的には、たとえば、モルホリンやその誘導体(たとえばN-メチルモルホリン)の構造が挙げられる。

【0021】

上記環構造(L)は、四員環~七員環(四員環、五員環、六員環、七員環)であってもよい。化合物(A)が複数種の環構造(L)を含む場合、それぞれの環構造(L)を構成する原子の員数はすべて同じであってもよいし、異なってもよい。化合物(A)に含まれる環構造(L)が五員環および/または六員環である場合、安価に製造しやすく、かつ使用時の安定性が優れるという利点がある。

【0022】

上記環構造(L)の少なくとも1種に、炭素数が1~11の少なくとも1種の置換基が結合していてもよい。ここで、エーテル結合(C-O-C)を形成している炭素の少なくとも一方には置換基が結合していないことが、高い酸素吸収能力が得られる点で好ましい。従って、置換基は、エーテル結合(C-O-C)を形成している炭素以外の炭素原子に結合するか、または窒素原子に結合することが好ましい。置換基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルアリール基、または置換基を有していてもよいアルキルエーテル基が例示される。

【0023】

上記アルキル基の炭素原子数は、好ましくは1~5の範囲である。上記アリール基の炭素原子数は、好ましくは6~10の範囲である。上記アルキルアリール基の炭素原子数は、好ましくは7~11の範囲である。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、アリール基の例としてはフェニル基が挙げられ、アルキルアリール基の例としてはトリル基が挙げられる。これらのアルキル基、アリール基が有している置換基としては、アルキル基、アリール基、アセタール基、ケタール基、アルコキシカルボニル基、エーテル基などが挙げられる。置換基が、アセタール基、ケタール基、アルコキシカルボニル基およびエーテル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基を有する場合、分散させる樹脂に対する親和性が向上し、樹脂中における化合物(A)の分散性が向上する。これらの中でも、アセタール基、ケタール基、エーテル基は、熱的安定性が高いという利点を有する。

【0024】

上記化合物(A)の分子量は、10000未満である。化合物(A)の分子量が10000以上であると、ガスバリア性樹脂(C)と混合して使用する場合において分散性が低下し、ガスバリア性および酸素吸収能が低下する場合がある。化合物(A)の分子量は、200以上3000以下であってもよく、たとえば、200以上1000以下や、200以上400以下や、200以上300以下であってもよい。化合物(A)の分子量が200未満であると、低分子量物質がブリードアウトしやすくなる場合がある。また、化合物(A)の分子量が3000以下である場合、高純度の化合物が得られ易いために酸素吸収性組成物を製造しやすい。また、化合物(A)の分子量が3000以下である場合、化合物(A)の樹脂への分散性が特に向上する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

上記化合物 (A) は、アセタール構造およびケタール構造から選ばれる少なくとも 1 つの構造を含んでもよい。これらの構造を含む化合物 (A) を用いることによって、酸素吸収能が特に高い組成物を得ることが可能である。なお、化合物 (A) を構成するいずれかの環構造 (L) に含まれるエーテル結合は、アセタール構造やケタール構造の一部となっているエーテル結合のみであってもよい。

【 0 0 2 6 】

上記化合物 (A) に含まれる酸素原子および炭素原子は、
 $0.05 < [\text{酸素原子数}] / [\text{炭素原子数}] < 1.0$
 を満たすことが好ましい。上記比が 0.05 より小さい場合、ガスバリア性樹脂 (C) と化合物 (A) との混合物における化合物 (A) の分散性が低下し、ガスバリア性および酸素吸収能が低下する場合がある。[酸素原子数] / [炭素原子数] は、たとえば 0.07 以上 0.8 以下であってもよく、0.1 以上 0.5 以下であってもよい。

10

【 0 0 2 7 】

上記化合物 (A) は、環構造 (L) を 4 個以上含んでもよい。たとえば、化合物 (A) は、環構造 (L) を 4 個、5 個、6 個、7 個、または 8 個含んでもよい。

【 0 0 2 8 】

環構造 (L) を 2 個含む化合物 (A) の一例を図 2 に示す。図 2 の化合物 (1) ~ (7) は、両端に存在するオキサランまたはオキサンが、鎖状のポリエーテルで結合された構造を有する。鎖状のポリエーテルの代わりに、上述した有機鎖、たとえば炭化水素基を用いてもよい。

20

【 0 0 2 9 】

環構造 (L) を 3 個含む化合物 (A) の一例を図 3 に示す。図 3 の化合物 (8) では、3 つの環構造 (L) のうち 2 つが、2 つの原子を共有して結合している。

【 0 0 3 0 】

環構造 (L) を 4 個含む化合物 (A) の例を図 4 に示す。図 4 の化合物 (9) ~ (1 3) では、4 つの環構造 (L) が直接結合している。環構造 (L) を 4 個含む化合物 (A) の他の例を図 5 に示す。図 5 の化合物 (1 4) ~ (2 1) では、4 つの環構造 (L) のうち 2 つが、1 つの原子を共有して結合している。

【 0 0 3 1 】

図 4 および図 5 に示すように、化合物 (A) の一例は、4 つの環構造 (L) を含み、環構造 (L) がオキサラン、ジオキサラン、オキサン、1, 3 - ジオキサンおよび 1, 4 - ジオキサンから選ばれる少なくとも 1 つである化合物である。環構造 (L) は互いに直接結合されていてもよいし、1 つまたは 2 つの炭素を共有するように結合されていてもよいし、有機鎖を介して結合されていてもよい。

30

【 0 0 3 2 】

環構造 (L) を 4 個含む化合物 (A) の他の一例を図 6 に示す。図 6 の化合物 (2 2) は、モルホリン (具体的には N - メチルモルホリン) の環構造を含む。

【 0 0 3 3 】

環構造 (L) を 5 個含む化合物 (A) の例を図 7 に示す。図 7 の化合物 (2 3) ~ (2 7) は、5 つの環構造 (L) のうちの 3 つが、互いに 2 つの原子を共有して結合している。環構造 (L) を 5 個含む化合物 (A) の他の例を図 8 に示す。図 8 の化合物 (2 8) ~ (3 2) は、5 つの環構造 (L) のうちの 2 つが、2 つの炭素原子を共有して結合している。

40

【 0 0 3 4 】

図 4 ~ 図 8 に示すように、化合物 (A) の例は、4 個または 5 個の環構造 (L) を含み、環構造 (L) がオキサラン、ジオキサラン、オキサン、1, 3 - ジオキサンおよび 1, 4 - ジオキサンから選ばれる少なくとも 1 つである化合物である。環構造 (L) は互いに直接結合されていてもよいし、1 つまたは 2 つの炭素を共有するように結合されていてもよいし、有機鎖を介して結合されていてもよい。

50

【0035】

図2～図8の化合物において、環構造(L)は、オキソラン、ジオキソラン、オキサン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサンおよびモルホリンの環構造から選択されている。これらの一部は、互いに置き換えることが可能である。

【0036】

また、図3～図8の化合物において、環構造(L)同士は、図2の化合物で説明した有機鎖で結合されてもよい。

【0037】

また、図2～図8では、両端に位置する2つの環構造(L)が共に、同じ部位で主鎖または他の環構造(L)と結合している場合について示したが、異なる部位で結合してもよい。

10

【0038】

化合物(A)は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で製造してもよい。例えば、化合物(A)が、アセタール基を含有する化合物である場合、3-ホルミルテトラヒドロフランをトルエンに溶解し、ペンタエリスリトールなどのアルコール類、硫酸などのプロトン酸(触媒)を加え、定法に従って、生成水を除去しながら、アセタール化することによって、容易に製造できる。

【0039】

上記本発明の酸素吸収性組成物では、酸素吸収促進剤(B)が、遷移金属塩、ラジカル発生剤および光触媒から選ばれる少なくとも1つであってもよい。以下、酸素吸収促進剤として用いられる、遷移金属塩、ラジカル発生剤および光触媒を、それぞれ、遷移金属塩(B-1)、ラジカル発生剤(B-2)および光触媒(B-3)という場合がある。酸素吸収促進剤(B)には、通常、遷移金属塩(B-1)、ラジカル発生剤(B-2)または光触媒(B-3)のいずれか1つが用いられる。

20

【0040】

上記本発明の酸素吸収性組成物では、酸素吸収促進剤(B)が、遷移金属塩(B-1)であってもよく、たとえば、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より選ばれる少なくとも1種の遷移金属塩であってもよい。遷移金属塩(B-1)としては、たとえば、鉄、ニッケル、銅、マンガン、コバルト、ロジウム、チタン、クロム、バナジウム、ルテニウムといった金属の塩が挙げられるが、他の遷移金属の塩を用いてもよい。コバルト塩を用いることによって、酸素吸収能が特に高い組成物が得られる。

30

【0041】

遷移金属塩(B-1)に含まれる対イオン(アニオン)としては、たとえば、有機酸由来のアニオンまたは塩化物由来のアニオンが挙げられる。有機酸としては、たとえば、酢酸、ステアリン酸、アセチルアセトン、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、樹脂酸、カプリン酸、ナフテン酸等が挙げられる。特に好ましい塩としては、たとえば、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挙げられる。遷移金属塩(B-1)は、イオノマーであってもよい。

【0042】

また、ラジカル発生剤(B-2)としては、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-ヒドロキシテトラプロモフタルイミド、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

40

50

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 - ヒドロキシテトラプロモフタルイミド、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。

【 0 0 4 3 】

また、光触媒 (B - 3) としては、たとえば、二酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウムが挙げられる。これらは、通常、粉末の形態で用いられる。これらの中でも、光触媒機能が高く、食品添加物として認められており安全かつ安価であることから、二酸化チタンが好ましい。二酸化チタンはアナターゼ型であることが好ましく、二酸化チタン粉末の 3 0 重量 % 以上 (より好ましくは 5 0 重量 % 以上) がアナターゼ型二酸化チタンであることが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンを用いることによって、高い光触媒作用が得られる。

10

【 0 0 4 4 】

本発明の酸素吸収性組成物において、酸素吸収促進剤 (B) は、化合物 (A) の酸化反応を促進させて酸素吸収能を向上させる効果がある。酸素吸収促進剤 (B) は、例えば、本発明の樹脂組成物を用いた包装材料の内部に存在する酸素、およびその包装材料を透過しようとする酸素と化合物 (A) との反応を促進する。その結果、包装材料の酸素バリア性および酸素吸収能が向上する。

20

【 0 0 4 5 】

本発明の酸素吸収性組成物においては、酸素吸収促進剤 (B) として遷移金属塩 (B - 1) を用いる場合には、遷移金属塩 (B - 1) の含有量は、化合物 (A) を基準として、金属元素換算で 1 ~ 5 0 0 0 0 p p m (重量比。以下同じ。) の範囲であることが好ましい。化合物 (A) を基準としたときの遷移金属塩 (B - 1) の含有量は、より好適には 5 ~ 1 0 0 0 0 p p m の範囲であり、更に好適には 1 0 ~ 5 0 0 0 p p m の範囲である。遷移金属塩 (B - 1) の上記含有量が 1 p p m に満たない場合は、その添加の効果が不十分となる場合がある。一方、遷移金属塩 (B - 1) の上記含有量が 5 0 0 0 0 p p m を超えると、樹脂組成物の熱安定性が低下し、分解ガスの発生やゲル (g e l) やブツの発生が著しくなる場合がある。

30

【 0 0 4 6 】

また、酸素吸収促進剤としてラジカル発生剤 (B - 2) や光触媒 (B - 3) を用いる場合には、有機化合物 (A) 1 0 0 重量部に対して、酸素吸収促進剤の量を 0 . 1 重量部 ~ 1 0 0 重量部の範囲としてもよい。なお、ラジカル発生剤 (B - 2) の量は、有機化合物 (A) 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 重量部 ~ 1 0 重量部の範囲としてもよい。

【 0 0 4 7 】

< 樹脂組成物 >

本発明の酸素吸収性組成物は、ガスバリア性樹脂 (この明細書において「ガスバリア性樹脂 (C) 」という場合がある) をさらに含有してもよい。ガスバリア性樹脂 (C) を含む本発明の樹脂組成物は、ガスバリア性が高く、様々な形態に成形することが可能である。なお、本発明の酸素吸収性組成物に含まれる樹脂は、ガスバリア性樹脂 (C) 以外の樹脂であってもよいし、ガスバリア性樹脂 (C) 以外の樹脂とガスバリア性樹脂 (C) とを含んでもよい。

40

【 0 0 4 8 】

上記ガスバリア性樹脂 (C) の 2 0 % 、 6 5 % R H における酸素透過速度は、 5 0 0 m l ・ 2 0 μ m / (m² ・ d a y ・ a t m) 以下であることが好ましい。これは、 2 0 % 相対湿度 6 5 % の環境下で測定したときに、1 気圧の酸素の差圧がある状態で、面積が 1 m² で厚さが 2 0 μ m のフィルムを 1 日に透過する酸素の体積が、 5 0 0 m l 以下であることを意味する。酸素透過速度が 5 0 0 m l ・ 2 0 μ m / (m² ・ d a y ・ a t m) を超える樹脂を使用すると、得られる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

50

。ガスバリア性樹脂(C)の酸素透過速度は、より好適には $100\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / (\text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm})$ 以下であり、更に好適には $20\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / (\text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm})$ 以下であり、最も好適には $5\text{ ml} \cdot 20\text{ }\mu\text{ m} / (\text{ m}^2 \cdot \text{ day} \cdot \text{ atm})$ 以下である。このようなガスバリア性樹脂(C)と化合物(A)とを配合することによって、ガスバリア効果に加えて酸素捕捉効果が発揮され、結果として極めて高度なガスバリア性を有する樹脂組成物を得ることが可能となる。

【0049】

上記のようなガスバリア性樹脂(C)として、たとえば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂およびポリアクリロニトリル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つの樹脂を用いることができる。

10

【0050】

ガスバリア性樹脂(C)として用いられる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。代表的なビニルエステルとしては、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)も使用できる。

【0051】

上記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、好適には90%以上であり、より好適には95%以上であり、更に好適には96%以上である。ケン化度が90モル%未満の場合、高湿度下でのガスバリア性が低下する場合がある。また、上記ポリビニルアルコール系樹脂がエチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、「EVOH」と記載する場合がある)である場合、熱安定性が不十分となり、ゲル・ブツが発生してそれらが成形物に含有され易くなる。

20

【0052】

ポリビニルアルコール系樹脂がケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂の混合物からなる場合には、混合重量比から算出されるケン化度の平均値を、その混合物のケン化度とする。

【0053】

上記のようなポリビニルアルコール系樹脂の中でも、溶融成形が可能で、高湿度下でのガスバリア性が良好な点から、EVOHが好適である。

30

【0054】

EVOHの全構造単位に占めるエチレン単位の割合は、5~60モル%の範囲にあることが好ましい。エチレン単位の割合が5モル%未満の場合、高湿度下でのガスバリア性が低下して溶融成形性が悪化することがある。エチレン単位の割合は、好適には10モル%以上であり、より好適には15モル%以上、最適には20モル%以上である。一方、エチレン単位の割合が60モル%を超えると十分なガスバリア性が得られないことがある。エチレン単位の割合は、好適には55モル%以下であり、より好適には50モル%以下である。

【0055】

好適に用いられるEVOHは、全構造単位に占めるエチレン単位の割合が5~60モル%でケン化度が90%以上である。本発明の樹脂組成物を含む多層容器において、耐衝撃剥離性に優れたものが望まれる場合には、エチレン単位の割合が25モル%以上55モル%以下であり、ケン化度が90%以上99%未満のEVOHを使用することが好ましい。

40

【0056】

EVOHが、エチレン単位の割合が異なる2種類以上のEVOHの混合物からなる場合には、混合重量比から算出される平均値を、その混合物のエチレン単位の割合とする。この場合、エチレン単位の割合が最も離れたEVOH同士のエチレン単位の割合の差が30モル%以下であり、かつケン化度の差が10%以下であることが好ましい。これらの条件から外れる場合には、樹脂組成物層の透明性が損なわれる場合がある。エチレン単位の割合の差は、より好適には20モル%以下であり、更に好適には15モル%以下である。ま

50

た、ケン化度の差はより好適には7%以下であり、更に好適には5%以下である。本発明の樹脂組成物を含む多層容器において、耐衝撃剥離性およびガスバリア性がより高いレベルでバランスがとれたものを所望する場合は、エチレン単位の割合が25モル%以上55モル%以下であり、ケン化度が90%以上99%未満のEVOH(c1)と、エチレン単位の割合が25モル%以上55モル%以下であり、ケン化度が99%以上のEVOH(c2)とを、配合重量比c1/c2が5/95~95/5となるように混合して使用することが好ましい。

【0057】

EVOHのエチレン単位の割合およびケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法によって求めることができる。

10

【0058】

本発明の効果が得られる限り、EVOHは、エチレンおよびビニルアルコール以外の単量体を共重合成分として少量含んでもよい。そのような単量体として、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 -オレフィンを用いてもよい。また、イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分エステル、またはその完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物を用いてもよい。また、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、 α -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を用いてもよい。また、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

20

【0059】

EVOHは、共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有してもよい。この場合、該EVOHを含む本発明の組成物を、基材となるべき樹脂(例えば熱可塑性ポリエステル)と共に、共押出成形または共射出成形して多層構造体を得る際に、該組成物と該基材樹脂との熔融粘性の整合性が改善され、均質な成形物の製造が可能である。ビニルシラン化合物としては、ビニルトリメトキシシランやビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。以下、熱可塑性ポリエステルを「PES」と略記する場合がある。

【0060】

また、EVOHにホウ素化合物が添加されている場合も、EVOHの熔融粘性が改善され、均質な共押出または共射出成形物が得られる。ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等が挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチル等が挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂等が挙げられる。これらの化合物のうちでもオルトホウ酸が好ましい。

30

【0061】

ホウ素化合物が添加される場合、その含有量は、好適にはホウ素元素換算で20~2000ppm、より好適には50~1000ppmである。この範囲にあることで加熱熔融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではホウ素化合物の添加効果が不十分となる場合がある。一方、2000ppmを超えるとゲル化しやすくなって、成形性が低下する場合がある。

40

【0062】

層間接着性や相容性の改善のために、EVOHにアルカリ金属塩を、好適にはアルカリ金属元素換算で5~5000ppm添加してもよい。アルカリ金属塩の添加量は、より好適にはアルカリ金属元素換算で20~1000ppm、更に好適には30~500ppmである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、アルカリ金属塩としては、アルカリ金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、リン酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム

50

、リン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられ、これらの中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウムが好適である。

【0063】

EVOHに対し、リン酸化合物を好適にはリン酸根換算で20～500ppm、より好適には30～300ppm、最適には50～200ppmの割合で添加してもよい。上記範囲でリン酸化合物を配合することによって、EVOHの熱安定性を改善することができる。特に、長時間にわたる溶融成形を行なう際のゲル状ブツの発生や着色を抑制することができる。

【0064】

EVOHに添加するリン化合物の種類に特に限定はなく、リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩は第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形であってもよい。リン酸塩のカチオン種も特に限定されないが、カチオン種がアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。中でも、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の形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0065】

EVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(210、2160g荷重下、JISK7210に基づく)は0.1～100g/10分、より好適には0.5～50g/10分、更に好適には1～30g/10分である。

【0066】

ガスバリア性樹脂(C)に用いることができるポリアミド樹脂に特に限定はない。ポリアミド樹脂としては、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)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/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)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てもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。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)は、ガスバリア性の観点から好適である。

【0067】

ポリ塩化ビニル樹脂としては、塩化ビニルまたは塩化ビニリデンの単独重合体のほか、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等との共重合体が挙げられる。

【0068】

ポリアクリロニトリル樹脂としては、アクリロニトリルの単独重合体のほか、アクリル酸エステル等との共重合体が挙げられる。

【0069】

ガスバリア性樹脂(C)として、上記樹脂のうちの1種を使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。上記樹脂の中でも、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。たとえば、全構造単位に占めるエチレン単位の割合が5～60モル%でケン化度が90%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体が、ガスバリア性樹脂(C)として好ましい。

【0070】

10

20

30

40

50

本発明の酸素吸収性組成物は、 $[\text{化合物(A)の重量}] / ([\text{化合物(A)の重量}] + [\text{ガスバリア性樹脂(C)の重量}])$ の値が0.001~0.3の範囲となるように化合物(A)とガスバリア性樹脂(C)とを含んでもよい。上記値が0.3よりも大きい場合、ガス(たとえば酸素ガスや炭酸ガス)に対する該樹脂組成物のバリア性が低下するおそれがある。一方、上記値が0.001よりも小さい場合、化合物(A)の割合が少なくなるため、酸素吸収能が低下するおそれがある。上記値は、好ましくは0.005~0.25の範囲であり、より好ましくは0.01~0.2の範囲であり、さらに好ましくは0.03~0.15の範囲である。

【0071】

本発明の効果が得られる限り、ガスバリア性樹脂(C)または本発明の組成物は、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、他の樹脂(ポリアミド、ポリオレフィン等)を含んでもよい。

10

【0072】

上記のように、本発明の組成物が化合物(A)およびガスバリア性樹脂(C)を含有する場合には、両者の混和性を考慮することが好ましい。両者の混和性は、透明性、清浄性、酸素吸収剤としての有効性、バリア性、機械的性質、製品のテキスチャー等に影響を与える場合がある。両者の混和性を改善するために、本発明の樹脂組成物は、相容化剤(以下、「相容化剤(D)」という場合がある)をさらに含有してもよい。ただし、本発明の樹脂組成物は、相容化剤を含まなくてもよい。

【0073】

20

相容化剤(D)は、化合物(A)とガスバリア性樹脂(C)との相容性を向上させ、得られる樹脂組成物の形態を安定させる化合物である。相容化剤(D)の種類に特に限定はなく、化合物(A)およびガスバリア性樹脂(C)の組み合わせに応じて適宜選択される。

【0074】

ガスバリア性樹脂(C)がポリビニルアルコール系樹脂のように極性の高い樹脂である場合には、相容化剤(D)としては、極性基を含有する炭化水素系重合体またはエチレン-ビニルアルコール共重合体であることが好ましい。例えば、極性基を含有する炭化水素系重合体の場合には、重合体のベースとなる炭化水素部分によって、相容化剤(D)と化合物(A)との親和性が良好となる。また、重合体に含まれる極性基によって、相容化剤(D)とガスバリア性樹脂(C)との親和性が良好となる。

30

【0075】

相容化剤(D)としては、たとえば、特開2002-146217号公報に開示されている相容化剤を用いてもよい。

【0076】

本発明の酸素吸収性組成物がガスバリア性樹脂(C)と相容化剤(D)とを含有する場合、化合物(A)とガスバリア性樹脂(C)と相容化剤(D)との合計重量に占めるそれぞれの割合は、ガスバリア性樹脂(C)が70~98.9重量%、化合物(A)が29.9~1重量%、相容化剤(D)が29~0.1重量%であってもよい。上記合計重量に占めるガスバリア性樹脂(C)の割合が70重量%未満である場合、ガス(酸素ガスや炭酸ガス等)に対する該樹脂組成物のバリア性が低下するおそれがある。一方、該割合が98.9重量%を超える場合、化合物(A)および相容化剤(D)の割合が少なくなるため、酸素吸収能が低下するおそれがあり、また、樹脂組成物全体の形態安定性が損なわれるおそれがある。ガスバリア性樹脂(C)の上記割合は、より好適には80~97.5重量%であり、更に好適には85~96重量%である。化合物(A)の割合は、より好適には19.5~2重量%であり、更に好適には14~3重量%である。相容化剤(D)の割合は、より好適には18~0.5重量%であり、更に好適には12~1重量%である。

40

【0077】

本発明の酸素吸収性組成物がガスバリア性樹脂(C)と相容化剤(D)とを含有する場合、遷移金属塩(B-1)の含有量は、化合物(A)とガスバリア性樹脂(C)と相容化

50

剤 (D) との合計重量を基準として、金属元素換算で 1 ~ 50000 ppm の範囲であることが好ましい。遷移金属塩 (B-1) の含有量は、好ましくは 5 ~ 10000 ppm の範囲であり、更に好ましくは 10 ~ 5000 ppm の範囲である。遷移金属塩 (B-1) の含有量が 1 ppm に満たない場合は、その添加の効果が不十分となる場合がある。一方、遷移金属塩 (B-1) の含有量が 50000 ppm を超えると、樹脂組成物の熱安定性が低下し、分解ガスの発生やゲル・ブツの発生が著しくなる場合がある。

【0078】

また、酸素吸収促進剤 (B) としてラジカル発生剤 (B-2) や光触媒 (B-3) を用いる場合には、化合物 (A) とガスバリア性樹脂 (C) と相容化剤 (D) との合計重量を基準として 100 重量部に対して、酸素吸収促進剤の量を 0.1 重量部 ~ 100 重量部の範囲としてもよい。なお、ラジカル発生剤 (B-2) の量は、有機化合物 (A) 100 重量部に対して、0.1 重量部 ~ 10 重量部の範囲としてもよい。

10

【0079】

化合物 (A) には、酸化防止剤が添加されてもよい。添加される酸化防止剤に特に限定はなく、たとえば、特開 2002-146217 号公報に開示されている酸化防止剤を用いることができる。たとえば、酸化防止剤として、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-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、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、2,6-ジ-(tert-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレンビス-(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス-(ノニルフェニル)、チオジプロピオン酸ジラウリルなどを用いてもよい。

20

【0080】

酸化防止剤の添加量は、組成物中の各成分の種類、含有量、組成物の使用目的、保存条件等を考慮して決定される。通常、酸化防止剤の量は、化合物 (A) と酸化防止剤の合計重量に対して、0.01 ~ 1 重量% であることが好ましく、0.02 ~ 0.5 重量% であることがより好ましい。酸化防止剤の量が多すぎると、化合物 (A) と酸素との反応が妨げられるため、本発明の樹脂組成物の酸素吸収機能が不十分となる場合がある。一方、酸化防止剤の量が少なすぎると、化合物 (A) の保存時または熔融混練時に、酸素との反応が進行し、本発明の組成物を実際に使用する前に酸素吸収機能が低下してしまう場合がある。

30

【0081】

本発明の酸素吸収性組成物の酸素吸収速度は、0.01 ml / (g · day) 以上であることが好ましく、0.05 ml / (g · day) 以上であることがより好ましい。ここで、酸素吸収速度は、組成物を一定容量の空気中に放置した場合に、単位重量当たりで単位時間にそのフィルムが吸収した酸素の体積である。具体的な測定方法については、後述の実施例に示す。

40

【0082】

本発明の効果が得られる限り、本発明の酸素吸収性組成物は、化合物 (A)、ガスバリア性樹脂 (C) および相容化剤 (D) 以外の熱可塑性樹脂 (E) を含んでもよい。熱可塑性樹脂 (E) に、特に限定はなく、例えば、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、エチレンと他の単量体との共重合体、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、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、その塩、その部分エステル、その完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニ

50

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等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等のビニルシラン系化合物；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が挙げられる。また、熱可塑性樹脂（E）として、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリ1-ブテン等のポリオレフィン；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等のポリエステル；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。

【0083】

本発明の効果が得られる限り、本発明の組成物は、各種の添加剤を含んでもよい。このような添加剤の例としては、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、フィラー、乾燥剤、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防曇剤、他の高分子化合物等が挙げられる。このような添加剤は、例えば特開2002-146217号公報に詳細に開示されている。

10

【0084】

本発明の酸素吸収性組成物では、化合物（A）からなる粒子がガスバリア性樹脂（C）に分散されていてもよい。ガスバリア性樹脂（C）のマトリックス中に化合物（A）の粒子が分散されている組成物を用いることによって、透明性、ガスバリア性および酸素吸収能が良好な成形物が得られる。化合物（A）からなる粒子の平均粒径は10 μm以下であることが好ましい。平均粒径が10 μmを超える場合には、化合物（A）と他の成分（ガスバリア性樹脂（C）等）との界面の面積が小さくなり、酸素ガスバリア性および酸素吸収能が低下する場合がある。化合物（A）の粒子の平均粒径は5 μm以下であることがより好ましく、2 μm以下であることが更に好ましい。

20

【0085】

なお、「平均粒径」は、以下の方法で算出した。まず、サンプルをマイクロトームで丁寧に切断したのち、露出した断面に減圧下で白金を蒸着する。次に、白金が蒸着された断面を、走査型電子顕微鏡を用いて倍率10000倍で写真撮影する。そして、写真中に観察される粒子についてそれぞれの最大径を測定し、その平均値を求めた。ここで、平均値は、20個以上の粒子を測定して平均した値である。

【0086】

本発明の酸素吸収性組成物の好適なメルトフローレート（MFR）（210、2160 g 荷重下、JIS K7210に基づく）は、0.1～100 g / 10分、より好適には0.5～50 g / 10分、更に好適には1～30 g / 10分である。本発明の樹脂組成物のメルトフローレートが上記の範囲から外れる場合、溶融成形時の加工性が悪くなる場合が多い。

30

【0087】

本発明の酸素吸収性組成物は、各成分を混合することによって製造される。各成分を混合する方法および順序に特に限定はない。例えば、化合物（A）、酸素吸収促進剤（B）、ガスバリア性樹脂（C）および相容化剤（D）を混合する場合、これらを同時に混合してもよい。また、化合物（A）、酸素吸収促進剤（B）および相容化剤（D）を混合した後、ガスバリア性樹脂（C）と混合してもよい。また、化合物（A）および相容化剤（D）を混合した後、酸素吸収促進剤（B）およびガスバリア性樹脂（C）と混合してもよい。また、酸素吸収促進剤（B）およびガスバリア性樹脂（C）を混合した後、化合物（A）および相容化剤（D）と混合してもよい。また、化合物（A）、ガスバリア性樹脂（C）および相容化剤（D）を混合した後、酸素吸収促進剤（B）と混合してもよい。また、酸素吸収促進剤（B）および相容化剤（D）を混合した後、化合物（A）およびガスバリア性樹脂（C）と混合してもよい。また、化合物（A）、ガスバリア性樹脂（C）および相容化剤（D）を混合して得た混合物と、酸素吸収促進剤（B）およびガスバリア性樹脂（C）を混合して得た混合物とを混合してもよい。なお、相容化剤（D）を含まない場合も、同様の順序で混合できる。

40

【0088】

50

混合は、様々な方法で行うことができる。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。

【0089】

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。

【0090】

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、パンバリーミキサー、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、プラバンダーミキサー等の簡易型の混練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。

【0091】

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、ホッパーの口を窒素シールし、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。

【0092】

<本発明の樹脂組成物を用いた物品およびその製造方法>

ガスバリア性樹脂(C)を含む本発明の樹脂組成物は、様々な形態で使用できる。たとえば、成形品や、多層構造体の層や、多層容器の層の材料として用いることができる。

【0093】

本発明の樹脂組成物を用いた物品の一例は、本発明の樹脂組成物からなる層を含む積層体である。また、他の一例は、本発明の樹脂組成物からなる部分を含む容器である。

【0094】

本発明の樹脂組成物を用いた物品の他の一例は、多層構造体を含み、その多層構造体が本発明の樹脂組成物からなる層と熱可塑性ポリエステル層とを含む。

【0095】

また、本発明の樹脂組成物は、容器用パッキンとして、特に容器のキャップ用のガスケットとして使用するのにも適している。この場合、キャップ本体の材料に特に制限はなく、一般に使用される材料（たとえば熱可塑性樹脂や金属）を適用できる。本発明の樹脂組成物からなるガスケットを装着しているキャップは、ガスバリア性に優れ、かつ持続的な酸素吸収機能を有するので、酸素によって劣化しやすい製品の包装に有用である。

【0096】

本発明の樹脂組成物は、様々な成形物、例えば、フィルム、シート、容器その他の包装材料に成形できる。このとき、本発明の樹脂組成物を一旦ペレットとしてから成形に供してもよいし、樹脂組成物の各成分をドライブレンドして、直接成形に供してもよい。

【0097】

本発明の樹脂組成物は、例えば、溶融押出成形によってフィルム、シート、パイプ等に成形でき、射出成形によって容器形状に成形でき、また中空成形によってボトル等の中空容器に成形できる。中空成形の好ましい一例は、押出成形によってパリソンを成形し、こ

10

20

30

40

50

れをブローして成形を行う押出中空成形である。中空成形の好ましい他の一例は、射出成形によりプリフォームを成形し、これをブローして成形を行う射出中空成形である。

【0098】

本発明においては、上記成形によって得られる成形物は単層であってもよいが、他の特性（たとえば、機械的特性、水蒸気バリア性、さらなる酸素バリア性）を付与するという観点から、他の層と積層して多層構造体として用いてもよい。

【0099】

多層構造体の層構成に特に限定はない。層構成の例としては、たとえば、本発明の樹脂組成物以外の材料からなる層をx層、本発明の樹脂組成物層をy層、接着性樹脂層をz層とすると、x/y、x/y/x、x/z/y、x/z/y/z/x、x/y/x/y/x、x/z/y/z/x/z/y/z/xが挙げられる。複数のx層を設ける場合は、その種類は同じであってもよいし異なってもよい。また、成形時に発生するトリム等のスクラップからなる回収樹脂を用いた層をさらに形成してもよいし、他の樹脂からなる層に回収樹脂をブレンドしてもよい。多層構造体の各層の厚さに特に限定はないが、成形性およびコスト等の観点から、全体の厚さに占めるy層の厚さは、通常2～20%の範囲である。

【0100】

上記x層には、紙や、金属層や、樹脂層を適用できる。x層に使用される樹脂に特に限定はなく、たとえば、熱可塑性樹脂（E）について例示した樹脂を用いてもよい。また、ポリ-カプロラクタム、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等のポリアミドや、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリルなどを用いてもよい。樹脂層は、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。

【0101】

これらの樹脂のうち、ポリオレフィン耐湿性、機械的特性、経済性、およびヒートシール性等の点で好ましい。また、ポリエステルは、機械的特性および耐熱性等の点で好ましい。

【0102】

一方、z層に使用される接着性樹脂としては、各層間を接着できるものであれば特に限定されない。接着性樹脂としては、ポリウレタン系またはポリエステル系の一液型または二液型硬化性接着剤や、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂等が好適に用いられる。カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸等）を共重成分として含むオレフィン系重合体または共重合体や、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体または共重合体にグラフトさせることによって得られるグラフト共重合体である。

【0103】

接着性樹脂の好ましい一例は、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂である。特に、x層がポリオレフィン樹脂である場合、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x層とy層との接着性が良好となる。かかるカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂の例としては、ポリエチレン（低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE））、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、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル（メチルエステルまたはエチルエステル）共重合体等をカルボン酸変性したものが挙げられる。

【0104】

上記の多層構造体を用いた成形物は各種用途（たとえば多層容器）に用いられる。本発明の樹脂組成物層の両側または高湿度側に、水蒸気バリア性の高い層を配置した多層構造体は、酸素吸収機能の持続期間が長くなるため、高いガスバリア性が長時間継続される観点から好適である。一方、本発明の樹脂組成物層を最内層に有する多層容器は、容器内の酸素吸収機能が速やかに発揮されるという観点から好適である。

【0105】

10

20

30

40

50

更に、本発明の樹脂組成物は、適切な樹脂を選択することによって透明性が良好となる。従って、このような組成物は、内容物を視認しやすい包装容器としての用途に適している。高い透明性を実現するために好ましいガスバリア性樹脂（C）としては、たとえばポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂等が挙げられる。

【0106】

高い透明性を実現できる多層容器の例として、以下の2つの例が挙げられる。第1の容器は本発明の樹脂組成物からなる層を含み、容器の肉厚（多層構造体の総厚さ）が300 μm以下である多層容器である。第1の容器において、本発明の樹脂組成物の層の厚さは、たとえば3 μm～60 μmの範囲である。第2の容器は、本発明の樹脂組成物からなる層と、熱可塑性ポリエステル（PES）層とを、それぞれ少なくとも1層含む多層容器である。以下、それらの容器について説明する。

10

【0107】

第1の容器は、全体の厚さが比較的薄い多層構造体からなるフレキシブルな容器であり、通常パウチ等の形態に加工されている。この容器はガスバリア性に優れ、更には持続的な酸素吸収機能を有し、かつ製造が簡便であるので、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。

【0108】

第1の容器の肉厚（多層構造体の厚さ）は300 μm以下と薄いため、経時的に透明性が悪化してもその程度は小さい。多層構造体の厚さは、透明性およびフレキシブル性を維持するという観点から、好適には250 μm以下であり、更に好適には200 μm以下である。一方、容器としての機械的特性を考慮すると、多層構造体の厚さは、好適には10 μm以上であり、より好適には20 μm以上であり、更に好適には30 μm以上である。

20

【0109】

上記の多層容器をドライラミネート法で形成する場合、熱可塑性樹脂層には、無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、二軸延伸フィルム、圧延フィルム等を使用できる。これらの中でも、二軸延伸ポリプロピレンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリ - カプロラクタムフィルムが、機械的強度の観点から好ましい。また、防湿性の観点では、二軸延伸ポリプロピレンフィルムが好ましい。

【0110】

袋状の多層容器を製造する場合、多層容器を密封するために、多層フィルムの製造段階において、少なくとも一方の最外層表面に、ヒートシール可能な樹脂からなる層を設けてもよい。そのような樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを挙げることができる。多層フィルムを袋状に加工することによって、内容物を充填するための包装容器が得られる。

30

【0111】

上記第2の容器は、ガスバリア性および酸素吸収機能に優れ、適切な樹脂を選択することによって透明性が良好となる。そのため、袋状容器、カップ状容器、中空成形容器等の種々の形態で使用される。これらの中でも、中空成形容器、特にボトルが重要である。第2の容器は、酸素ガスによって劣化しやすい内容物、例えば、食品、医薬品等の容器として有用であり、ビール等の飲料の容器として極めて有用である。

40

【0112】

第2の容器などの本発明の容器に用いられるPES（熱可塑性ポリエステル）としては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアルキルエステルと、ジオールとを主成分とする縮合重合体が用いられる。中でも、エチレンテレフタレート成分を主成分とするPESが好ましい。具体的には、PESを構成する全構造単位に占める、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合（モル%）が、70モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。上記割合を70モル%以上とすることによって、容器の機械的強度の低下、熱収縮の増大、および生産性の低下を抑制できる。なお、本発明の効果が得られる限り、上記PESは、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレ

50

ングリコール単位以外の二官能化合物単位、たとえば、ネオペンチルグリコール単位、シクロヘキサジメタノール単位、シクロヘキサジカルボン酸単位、イソフタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位を含んでもよい。このようなP E Sの製造方法に制限はなく、たとえば、公知の方法を適用できる。

【0113】

<多層容器の製造方法>

多層構造体(多層容器)を得る方法に限定はなく、押出ラミネート法、ドライラミネート法、共射出成形法、共押し出成形法等を用いてもよい。共押し出成形法としては、共押し出ラミネート法、共押し出シート成形法、共押し出インフレーション成形法、共押し出ブロー成形法等を挙げることができる。

10

【0114】

このようにして得られた多層構造体のシート、フィルム、パリソン等を、それに含有される樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、インフレーション延伸法、ブロー成形法等によって一軸または二軸延伸して、延伸された成形物を得てもよい。

【0115】

上述した第1の容器を製造する方法の一例は、本発明の樹脂組成物層と他の熱可塑性樹脂層とを、ドライラミネート法や共押し出ラミネート法といった方法で積層する方法である。

【0116】

上述した第2の容器を製造するための方法の一例は、共射出ブロー成形である。共射出ブロー成形は、生産性等の観点から好適である。共射出ブロー成形では、共射出成形によって得られた容器前駆体(パリソン)を延伸ブロー成形することによって容器が製造される。

20

【0117】

共射出成形においては、通常、多層構造体の各層を構成すべき樹脂を、2台以上の射出シリンダーから同心円状のノズル内に導き、同時にまたはタイミングをずらして交互に、単一の金型内に射出し、1回の型締め操作を行うことによって成形が行われる。共射出成形は、公知の方法で行ってもよく、具体的には特開2002-146217号公報に記載されている方法で行ってもよい。

30

【0118】

例えば、(1)最初に内層用および外層用のP E S層を射出し、次いで、中間層となる本発明の樹脂組成物を射出して、P E S /樹脂組成物 / P E Sの3層構成の成形容器を得る方法、(2)最初に内層用および外層用のP E S層を射出し、次いで本発明の樹脂組成物を射出して、それと同時にまたはその後にP E S層を再度射出し、P E S /樹脂組成物 / P E S /樹脂組成物 / P E Sの5層構成の成形容器を得る方法によってパリソンを製造してもよい。また、樹脂組成物層とP E S層との間に、接着性樹脂層を配置してもよい。

【0119】

P E Sの射出温度は、通常250~330の範囲であり、たとえば270~320の範囲であり、たとえば280~310の範囲である。

40

【0120】

本発明の樹脂組成物の射出温度は、たとえば170~250の範囲であり、たとえば180~240の範囲であり、たとえば190~230の範囲である。溶融時の酸化の進行を抑制するため、原料供給ホッパーを窒素でシールしてもよい。

【0121】

なお、原料は、各成分を溶融して配合したペレットの形態で成形機に供給してもよいし、各成分をドライブレンドして成形機に供給してもよい。

【0122】

こうして得られたパリソンは、たとえば、全体の厚さが2~5mmであり、本発明の樹脂組成物層の合計の厚さが10~500μmである。

50

【0123】

上記のバリソンは、高温の状態では延伸ブロー工程に送られるか、またはブロックヒーターや赤外線ヒーターなどで再加熱された後、延伸ブロー工程に送られる。加熱されたバリソンを、延伸ブロー工程において縦方向に1～5倍に延伸した後、圧縮空気等で1～4倍に延伸ブロー成形することによって、本発明の多層容器を製造できる。バリソンの温度は、通常75～150であり、たとえば85～140、または90～130、または95～120である。

【0124】

こうして得られる第2の多層容器の胴部の厚さは、一般的には100～2000μm、好適には150～1000μmであり、用途に応じて使い分けられる。このとき、本発明の樹脂組成物層の合計厚さは、好ましくは2～200μmの範囲であり、より好ましくは5～100μmの範囲である。

【実施例】

【0125】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。以下の実施例における分析および評価は次のようにして行った。

【0126】

(1)化合物(A)の分子構造

以下の方法で製造した化合物(A)の分子構造は、重クロロホルムを溶媒とした¹H-NMR測定(日本電子株式会社製「JNM-GX-500型」を使用)を行い、それによって得られたスペクトルから推定した。

【0127】

[環状エーテル(1)]

ペンタエリスリトール136.14g(1モル)、トルエン300g、および3-ホルミルテトラヒドロフラン120g(1.2モル)を還流管、ジーンスターク、温度計およびメカニカルスターラを装着した1000mlの三口フラスコに入れ、系内を窒素置換した。そこに、p-トルエンスルホン酸1.72g(10ミリモル)を添加し、120で3時間攪拌し、所定量の水の留出を確認した。反応液を室温まで冷却し、反応液に、5%アンモニア水溶液100gを添加して攪拌した後、下層を除去した。次に、水100gを添加して攪拌した後、下層を除去した。この操作を2回行ったのち、有機層を水洗した。得られた有機層を除去し、171.0g(3-ホルミルテトラヒドロフラン基準の収率95%)の生成物(環状エーテル(1))を得た。得られた環状エーテル(1)の分子構造を分析した結果、図5の式(14)に示す化合物であることが分かった。

【0128】

[環状エーテル(2)]

3-ホルミルテトラヒドロフランの代わりに2-ホルミルテトラヒドロフランを使用した以外は、合成例1と同様に合成を行って、165.6g(2-ホルミルテトラヒドロフラン基準の収率92%)の生成物(環状エーテル(2))を得た。得られた環状エーテル(2)の分子構造を分析した結果、図5の式(15)に示す化合物であることが分かった。

【0129】

[環状エーテル(3)]

3-ホルミルテトラヒドロフラン120g(1.2モル)の代わりに4-ホルミルテトラヒドロピラン136.8g(1.2モル)を使用した以外は、合成例1と同様に合成を行って、179.1g(4-ホルミルテトラヒドロピラン基準の収率91%)の生成物(環状エーテル(3))を得た。得られた環状エーテル(3)の分子構造を分析した結果、図5の式(16)に示す化合物であることが分かった。

【0130】

[環状エーテル(4)]

3-ホルミルテトラヒドロフラン120g(1.2モル)の代わりに2-ホルミルテト

10

20

30

40

50

ラヒドロピラン 136.8 g (1.2 モル) を使用した以外は、合成例 1 と同様に合成を行って、181.1 g (2 - ホルミルテトラヒドロピラン基準の収率 92%) の生成物 (環状エーテル (4)) を得た。得られた環状エーテル (4) の分子構造を分析した結果、図 5 の式 (18) に示す化合物であることが分かった。

【0131】

[環状エーテル (5)]

上記サンプル 1 のペンタエリスリトール 136.14 g (1 モル) の代わりに、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオール 122 g (1 モル) を使用した以外は、合成例 1 と同様に合成を行って、159.6 g (1, 2, 3, 4 - ブタンテトラオール基準の収率 93%) の生成物 (環状エーテル (5)) を得た。得られた環状エーテル (5) の分子構造を分析した結果、図 4 の式 (9) に示す化合物であることが分かった。

10

【0132】

[比較サンプル 1 の化合物]

比較サンプル 1 の化合物には、特開 2003 - 113311 号公報の実施例に記載のポリエステルポリエーテルブロック共重合体 A - 1 を用いた。この共重合体 A - 1 は、ポリブチレンテレフタレートハードセグメントとし、数平均分子量 1000 のポリテトラメチレングリコールをソフトセグメントとする共重合体である。この共重合体 A - 1 において、ポリテトラメチレングリコールの含有量は 60 重量% である。

【0133】

[比較サンプル 2 の化合物]

米国特許第 6, 746, 622 号の実施例 1 に記載のポリメタクリル酸テトラヒドロフルフリルを用いた。

20

【0134】

なお、以下の実施例および比較例においては、以下の組成および物性を有する EVOH を使用した。

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、2160 g 荷重)：3.1 g / 10 分

リン酸化合物含有量 (リン酸根換算)：100 ppm

ナトリウム塩含有量 (ナトリウム換算)：65 ppm

30

融点：183

酸素透過速度 (20、65% RH)：0.4 ml · 20 μm / (m² · day · atm)

【0135】

[サンプル 1 の作製]

上述した環状エーテル (1) を 40 g とステアリン酸コバルト 0.34 g (Co の量は環状エーテル重量に対する Co 金属重量として約 800 ppm) 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ガスをパージしながら行った。このようにして得られた固形物を、ミキサーを用いて粉碎し、60 ~ 80 メッシュサイズを通過する粉末 (サンプル 1) を得た。

40

【0136】

[サンプル 2 ~ 6 の作製]

上述した環状エーテル (1) ~ (5) のいずれか 1 つ 4 g と、ステアリン酸コバルト 0.34 g (Co の量は環状エーテルと EVOH の合計重量に対する Co 金属重量として約 800 ppm) と、EVOH 36 g とをドライブレンドした後、200 で 5 分間溶融ブレンドした。溶融ブレンドは雰囲気窒素ガスをパージしながら行った。次に、得られた 5 種類の組成物を 200 に加熱してプレスし、約 200 μm の厚さのフィルムを得た。このようにして、環状エーテル (1) を含むフィルム (サンプル 2)、環状エーテル (2) を含むフィルム (サンプル 3)、環状エーテル (3) を含むフィルム (サンプル 4)、環状エーテル (4) を含むフィルム (サンプル 5)、および環状エーテル (5) を含むフ

50

フィルム（サンプル6）を作製した。

【0137】

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、各フィルムにおいて、粒子の状態で分散している環状エーテルが観察された。各環状エーテルの粒子の平均粒径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であった。

【0138】

[サンプル7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、サンプル2と同様の方法でサンプル7のフィルム（厚さ約 $200\ \mu\text{m}$ ）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、粒子の状態で分散している環状エーテル（1）が観察され、その分散性は良好であった。環状エーテル（1）の粒子の平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であった。

10

【0139】

[サンプル8の作製]

EVOH36gの代わりにポリアクリロニトリル（三井化学株式会社製、商品名：パレックス1000）36gを用いることを除き、サンプル2と同様の方法でサンプル8のフィルム（厚さ約 $200\ \mu\text{m}$ ）を作製した。

【0140】

[サンプル9の作製]

EVOH36gの代わりにポリ塩化ビニル（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、サンプル2と同様の方法でサンプル9のフィルム（厚さ約 $200\ \mu\text{m}$ ）を作製した。

20

【0141】

[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））を $0.4\ \text{g}$ 用いることを除き、サンプル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、環状エーテル（1） $4\ \text{g}$ 、二酸化チタン $0.40\ \text{g}$ 、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、雰囲気窒素ガス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 $200\ \mu\text{m}$ 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、粒子の状態で分散している環状エーテル（1）が観察され、その分散性は良好であった。環状エーテル（1）の粒子の平均粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であった。

30

【0142】

[サンプル11の作製]

水/メタノール（=30/70wt%）混合溶液 $40.5\ \text{g}$ と、EVOH $4.5\ \text{g}$ 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、濃度が10wt%のEVOH溶液を作製した。その溶液に、環状エーテル（1） $0.5\ \text{g}$ とN-ヒドロキシフタルイミド（NHPI） $0.05\ \text{g}$ とを加え、窒素ガス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後、真空乾燥機を用いて溶媒を除去した。このようにして、約 $10\ \mu\text{m}$ 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、粒子の状態で分散している環状エーテル（1）が観察され、その分散性は良好であった。環状エーテル（1）の粒子の平均粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であった。

40

【0143】

[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ることを除き、サンプル11と同様の方法でサンプル12のフィルムを作製した。具体的には、水/メタノール（=30/70wt%）混合溶液 $40.5\ \text{g}$ と、EVOH $4.5\ \text{g}$ とをビーカーに採取し、よ

50

く攪拌させながら80℃まで過熱し、10wt%濃度のEVOH溶液を作製した。その溶液に、環状エーテル(1)0.5gおよび市販の酢酸コバルト溶液を加え、窒素ガス雰囲気下で室温にて均一に溶解させた。酢酸コバルト溶液は、環状エーテルとEVOHの合計量に対しCoの量が400ppmとなるように加えた。次に、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、真空乾燥機を用いて溶媒を除去した。このようにして、約10μm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、粒子の状態で分散している環状エーテル(1)が観察され、その分散性は良好であった。環状エーテル(1)の粒子の平均粒径は0.5μm以下であった。

【0144】

10

[サンプル13の作製]

EVOH36gの代わりに低密度ポリエチレン(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、サンプル2と同様の方法でサンプル13のフィルム(厚さ約200μm)を作製した。このとき、ポリエチレンと環状エーテルの相容性が不良の為、未溶融部分が一部に発生した。また、フィルム作製時に、ゲルが発生した。

【0145】

[比較サンプル1]

環状エーテル(1)4gの代わりにポリエステルポリエーテルブロック共重合体4gを用いることを除き、サンプル2と同様の方法で比較サンプル1のフィルム(厚さ約200μm)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、粒子の状態

20

で分散しているポリエステルポリエーテルブロック共重合体が観察された。しかし、ポリエステルポリエーテルブロック共重合体の粒子の平均粒径は1μm程度であり、その分散性は、環状エーテルを用いたサンプルに比べて低かった。

【0146】

[比較サンプル2]

環状エーテル(1)4gの代わりにポリメタクリル酸テトラヒドロフルフリル4gを用いることを除き、サンプル2と同様の方法で比較サンプル2のフィルム(厚さ約200μm)を作製した。ポリメタクリル酸テトラヒドロフルフリルの熱安定性が劣る為、比較サンプル2のフィルムは溶融成形時に劣化し、茶色に変色した。

30

【0147】

[サンプル1~6、比較サンプル1および2の酸素吸収能の評価]

サンプル1の粉末、サンプル2~6のフィルム、ならびに比較サンプル1および2のフィルムを用意した。そして、各サンプル0.3gを、(条件1)23℃で50%RHの室内で容量260ccの瓶に入れて瓶を密閉した。また、各サンプル0.3gを、(条件2)23℃で50%RHの室内で容量260ccの瓶に水5ccとともに入れて瓶を密閉した。また、各サンプル0.3gを、(条件3)23℃で50%RHの室内で容量260ccの瓶に水5ccとともに入れて瓶を密閉した。その後、(条件1)および(条件2)の瓶は23℃で保管し、(条件3)の瓶は60℃で保管した。このようにして、瓶の内部が、(条件1)23℃で50%RH、(条件2)23℃で100%、(条件3)60℃で100%RHとなるようにした。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。(条件1)における測定結果を図9に示し、(条件2)における測定結果を図10に示し、(条件3)における測定結果を図11に示す。図9~図11に示すように、いずれのサンプルも酸素吸収能を示した。

40

【0148】

[サンプル7~13の酸素吸収能の評価]

サンプル7~13のフィルムの酸素吸収能を、上記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した。

【0149】

[サンプル1~6および13、並びに比較サンプル1および2の臭気評価]

50

サンプル1の粉末、ならびにサンプル2～6のフィルムおよび比較サンプル1～2のフィルムを用意した。そして、各サンプル1gを、23で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。

【0150】

その結果、比較サンプル1および2ではこげ臭が感知された。サンプル1および13ではわずかに臭気が感知されたが、比較サンプル1および2で感知された臭気ほどではなかった。サンプル2～6では、固有の臭気は感知されなかった。

【0151】

各サンプルの作製に用いられた物質を表1に示す。

【0152】

【表1】

	化合物(A)	酸素吸収 促進剤(B)	樹脂
サンプル1	環状エーテル(1)	ステアリン酸Co	なし
サンプル2	環状エーテル(1)	ステアリン酸Co	EVOH
サンプル3	環状エーテル(2)	ステアリン酸Co	EVOH
サンプル4	環状エーテル(3)	ステアリン酸Co	EVOH
サンプル5	環状エーテル(4)	ステアリン酸Co	EVOH
サンプル6	環状エーテル(5)	ステアリン酸Co	EVOH
サンプル7	環状エーテル(1)	ステアリン酸Co	ナイロン-6
サンプル8	環状エーテル(1)	ステアリン酸Co	ポリアクリロニトリル
サンプル9	環状エーテル(1)	ステアリン酸Co	ポリ塩化ビニル
サンプル10	環状エーテル(1)	二酸化チタン	EVOH
サンプル11	環状エーテル(1)	NHPI	EVOH
サンプル12	環状エーテル(1)	酢酸Co	EVOH
サンプル13	環状エーテル(1)	ステアリン酸Co	LDPE
比較サンプル1	ポリエステルポリエーテルブロック共重合体	ステアリン酸Co	EVOH
比較サンプル2	ポリメタクリル酸 テトラヒドロフルフリル	ステアリン酸Co	EVOH

【0153】

各サンプルの評価結果を、表2に示す。

【0154】

10

20

30

【表 2】

	酸素吸収能	臭気	分散性 (平均粒径)	作製時 の状態
サンプル1	あり	わずかに感じる	—	—
サンプル2	あり	感知せず	0.5 μ m以下	—
サンプル3	あり	感知せず	0.5 μ m以下	—
サンプル4	あり	感知せず	0.5 μ m以下	—
サンプル5	あり	感知せず	0.5 μ m以下	—
サンプル6	あり	感知せず	0.5 μ m以下	—
サンプル7	あり	—	1 μ m以下	—
サンプル8	あり	—	—	—
サンプル9	あり	—	—	—
サンプル10	あり	—	0.5 μ m以下	—
サンプル11	あり	—	0.5 μ m以下	—
サンプル12	あり	—	0.5 μ m以下	—
サンプル13	あり	わずかに感じる	—	未溶融部あり
比較サンプル1	あり	こげ臭	1 μ m程度	—
比較サンプル2	あり	こげ臭	—	茶色に変色

10

20

【0155】

以上のように、本発明によれば、酸素吸収時に不快な臭気を発生しない酸素吸収性組成物、および、酸素吸収能を発現する化合物が分散性よく樹脂に分散された酸素吸収性組成物が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0156】

本発明は、酸素吸収性組成物、およびそれを用いた物品に適用できる。本発明は、たとえば、パウチや、ボトルや、ボトルキャップのガasketといった包装材に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0157】

【図1】本発明で用いられる化合物(A)の環構造の一例を示す図である。

【図2】本発明で用いられる化合物(A)の例を示す図である。

【図3】本発明で用いられる化合物(A)の他の例を示す図である。

【図4】本発明で用いられる化合物(A)のその他の例を示す図である。

【図5】本発明で用いられる化合物(A)のその他の例を示す図である。

【図6】本発明で用いられる化合物(A)のその他の例を示す図である。

【図7】本発明で用いられる化合物(A)のその他の例を示す図である。

【図8】本発明で用いられる化合物(A)のその他の例を示す図である。

【図9】本発明および比較例の酸素吸収性組成物の酸素吸収能を測定した結果の一例を示すグラフである。

30

40

【図10】本発明および比較例の酸素吸収性組成物の酸素吸収能を測定した結果の他の一例を示すグラフである。

【図11】本発明および比較例の酸素吸収性組成物の酸素吸収能を測定した結果の他の一例を示すグラフである。

【 図 1 】

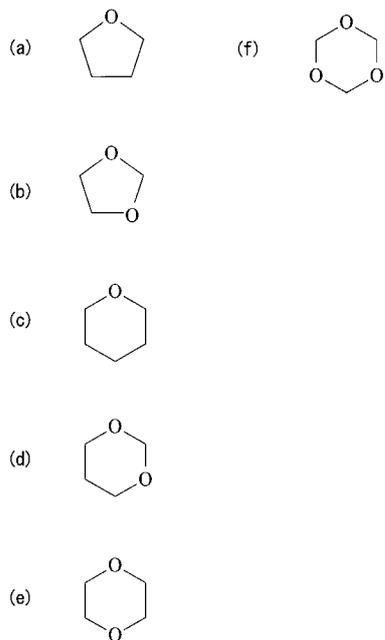


Fig. 1

【 図 2 】

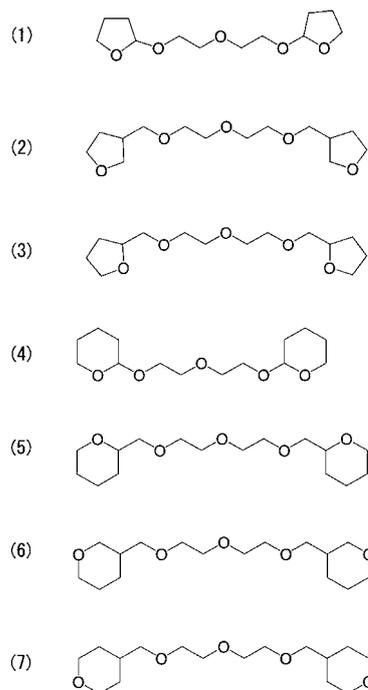


Fig. 2

【 図 3 】

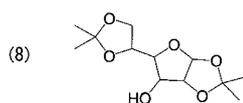


Fig. 3

【 図 5 】

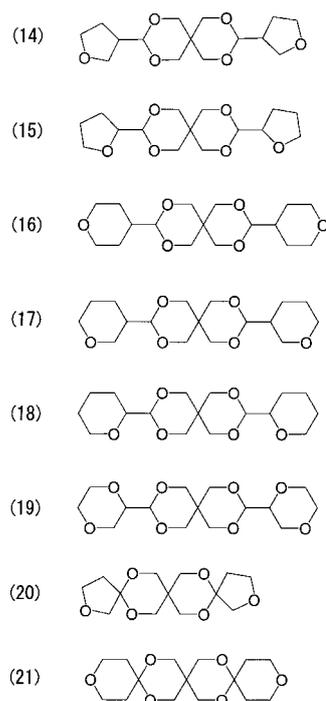


Fig. 5

【 図 4 】

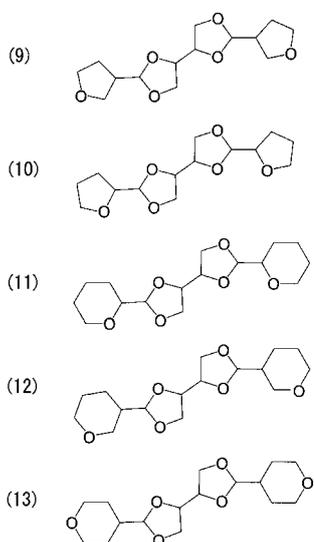


Fig. 4

【 図 6 】

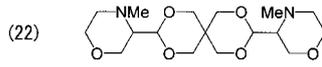


Fig. 6

【 図 7 】

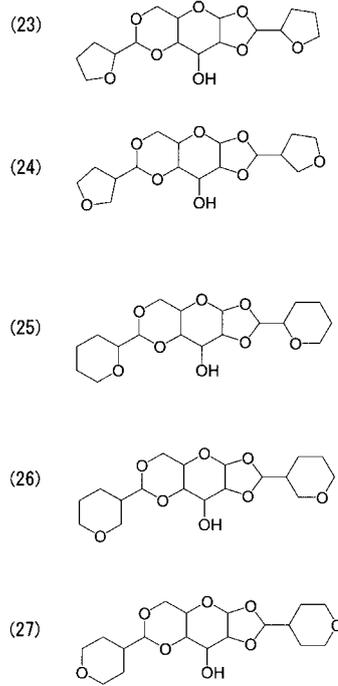


Fig. 7

【 図 8 】

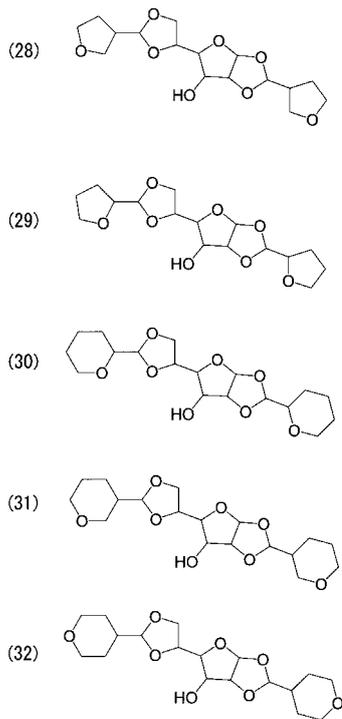


Fig. 8

【 図 9 】

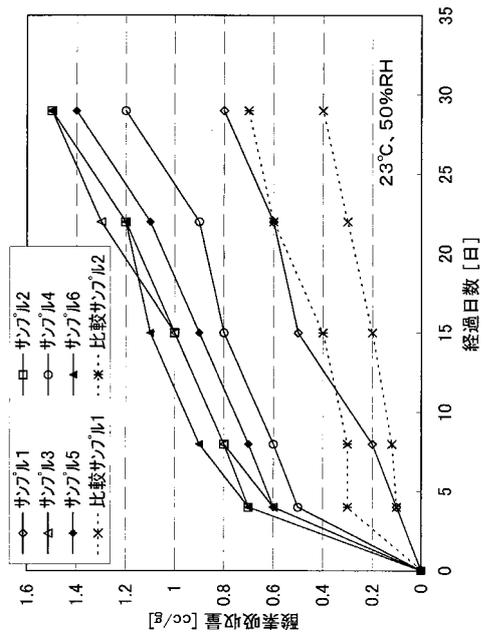


Fig. 9

【図10】

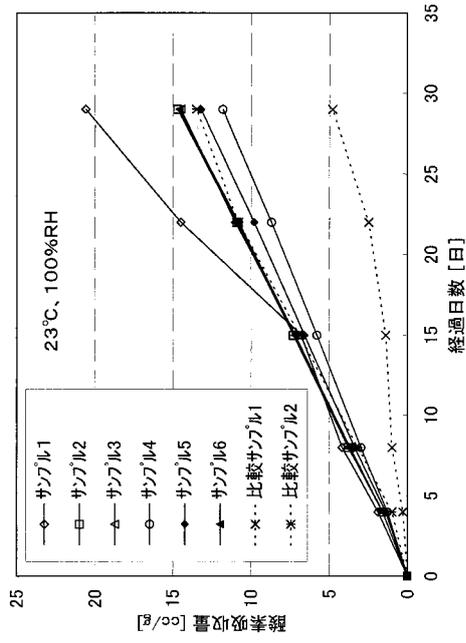


Fig. 10

【図11】

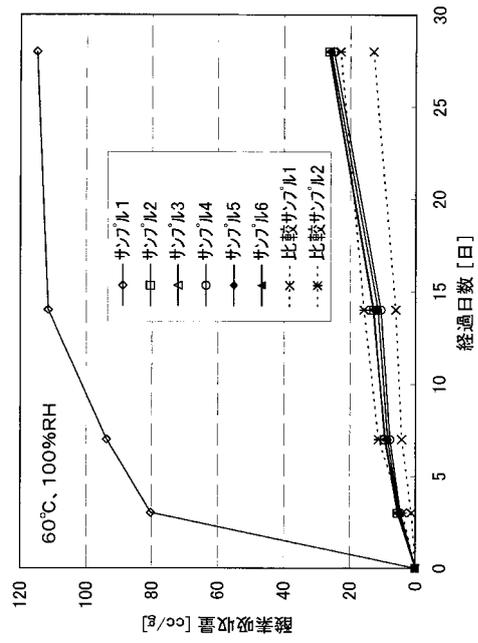


Fig. 11

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 5 D 1/00 (2006.01) B 6 5 D 65/40 D
 B 6 5 D 1/00 B

(72)発明者 渡邊 知行
 岡山県倉敷市玉島乙島7471 株式会社クラレ内

(72)発明者 岩崎 秀治
 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 クラレルミナス株式会社内

審査官 松本 瞳

(56)参考文献 特開2005-230756(JP,A)
 特開2003-113311(JP,A)
 国際公開第01/019875(WO,A1)
 国際公開第2005/079607(WO,A1)
 国際公開第2005/079974(WO,A1)
 米国特許出願公開第2003/0153644(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B 0 1 J 2 0 / 2 2 - 2 0 / 2 6
 B 0 1 D 5 3 / 1 4 - 5 3 / 1 8
 B 6 5 D 1 / 0 0 - 1 / 4 8
 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6
 C 0 8 K 3 / 1 0 - 3 / 1 4
 5 / 1 5 - 5 / 1 5 9
 C 0 8 L 1 0 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C A (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)