

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4094951号  
(P4094951)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B 27/18 (2006.01)  
B32B 27/16 (2006.01)B32B 27/18  
B32B 27/16

G

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-553400 (P2002-553400)  
 (86) (22) 出願日 平成13年12月11日 (2001.12.11)  
 (65) 公表番号 特表2004-525786 (P2004-525786A)  
 (43) 公表日 平成16年8月26日 (2004.8.26)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2001/047869  
 (87) 國際公開番号 WO2002/051915  
 (87) 國際公開日 平成14年7月4日 (2002.7.4)  
 審査請求日 平成15年8月28日 (2003.8.28)  
 (31) 優先権主張番号 60/258,110  
 (32) 優先日 平成12年12月22日 (2000.12.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 09/860,388  
 (32) 優先日 平成13年5月18日 (2001.5.18)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500256772  
 クライオパック・インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・2  
 9334、ダンカン、ピー・オー・ボック  
 ス・464、ロジヤーズ・ブリッジ・ロー  
 ド・100  
 (74) 代理人 100062007  
 弁理士 川口 義雄  
 (74) 代理人 100113332  
 弁理士 一入 章夫  
 (74) 代理人 100114188  
 弁理士 小野 誠  
 (74) 代理人 100103920  
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線硬化性被覆を有する放射線誘起可能な脱酸素用物品

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

a) UV吸収性及び/又はUV非透過性材料からなる第1の外側表面と、b) UV透明性である第2の外側表面と、c) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第1の層とを含み、

第1の外側表面は、

i) 印刷画像と、

i i) 印刷画像の少なくとも一部を覆う放射線硬化性ワニスとを含む、  
多層物品。

## 【請求項2】

10

a) i) UV吸収性及び/又はUV非透過性材料からなる第1の外側表面と、i i) UV透明性である第2の外側表面と、i i i) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第1の層と  
を含む多層物品を提供すること、

b) 第1の外側表面上に画像を印刷すること、ならびに

c) 印刷画像の少なくとも一部を覆うように、第1の外側表面上に放射線硬化性ワニス  
を塗布すること

を含む請求項1に記載の多層物品の製造方法。

## 【請求項3】

a) UV吸収性及び/又はUV非透過性材料からなる第1の外側表面と、

20

b ) UV 透明性である第 2 の外側表面と、  
 c ) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第 1 の層と  
 を含み、

第 1 の外側表面は放射線硬化性の印刷画像を含む、  
 多層物品。

【請求項 4】

a ) i ) UV 吸收性及び / 又は UV 非透過性材料からなる第 1 の外側表面と、  
 i i ) UV 透明性である第 2 の外側表面と、  
 i i i ) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第 1 の層と  
 を含む多層物品を提供すること、ならびに  
 b ) 第 1 の外側表面上に放射線硬化性の画像を印刷すること  
 を含む請求項 3 に記載の多層物品の製造方法。

【請求項 5】

a )  $25 \mu m$  を超える厚さを有する第 1 の外側表面と、  
 b )  $25 \mu m$  未満の厚さを有する第 2 の外側表面と、  
 c ) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第 1 の層とを含み、  
 第 1 の外側表面は、  
 i ) 印刷画像と、  
 i i ) 印刷画像の少なくとも一部を覆う放射線硬化性ワニスとを含む、  
 多層物品。

【請求項 6】

a ) i )  $25 \mu m$  を超える厚さを有する第 1 の外側表面と、  
 i i )  $25 \mu m$  未満の厚さを有する第 2 の外側表面と、  
 i i i ) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第 1 の層と  
 を含む多層物品を提供すること、  
 b ) 第 1 の外側表面上に画像を印刷すること、ならびに  
 c ) 印刷画像の少なくとも一部を覆うように、第 1 の外側表面上に放射線硬化性ワニス  
 を塗布すること  
 を含む請求項 5 に記載の多層物品の製造方法。

【請求項 7】

a )  $25 \mu m$  を超える厚さを有する第 1 の外側表面と、  
 b )  $25 \mu m$  未満の厚さを有する第 2 の外側表面と、  
 c ) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第 1 の層と  
 を含み、  
 第 1 の外側表面は放射線硬化性の印刷画像を含む、  
 多層物品。

【請求項 8】

a ) i )  $25 \mu m$  を超える厚さを有する第 1 の外側表面と、  
 i i )  $25 \mu m$  未満の厚さを有する第 2 の外側表面と、  
 i i i ) 放射線によって誘起される脱酸素剤を含む第 1 の層と  
 を含む多層物品を提供すること、ならびに  
 b ) 第 1 の外側表面上に放射線硬化性の画像を印刷すること  
 を含む請求項 7 に記載の多層物品の製造方法。

【請求項 9】

a ) 請求項 5 又は 7 に記載の多層物品の第 1 の外側表面の側から約  $50 kV$  の電子ビームを照射し；その後  
 b ) 該多層物品の第 2 の外側表面の側から化学線を照射し、該多層物品を誘起させること  
 を含む誘起された多層物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

**【技術分野】****【0001】**

本出願は、2001年12月22日出願の米国特許仮出願第60/258,110号の特典を請求するものである。

**【0002】**

本発明は、放射線硬化性被覆を有する、放射線によって誘起できる脱酸素用物品とその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0003】**

脱酸素技術を使用する最近の包装システムは、以下にさらに開示するように、化学線によって誘起できるフィルムなどの物品を利用しているものがある。こうした化学線は一般に紫外(UV)線または電子ビーム(eビーム)の形である。 10

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

多くの包装フィルムは印刷が行われる。多くの商業的な応用分野では、さらに以下に開示するように、光沢が良好であることや耐候性が高いことなどの優れた物理特性のため、UVもしくは電子ビームによって硬化するインク、およびオーバープリントワニス(OPV)を使用することが望ましい。UVもしくは電子ビーム硬化性インクおよびOPVは、揮発性有機化合物(VOCl)を放出しないかまたはわずかしか放出しないため、環境面の利益の点でも魅力的である。 20

**【0005】**

本発明者らは、本明細書で記述するように、包装フィルムなどの物品を製造する際に脱酸素技術を使用すること、および、UVもしくは電子ビーム硬化性インクおよび/またはオーバープリントワニスを使用して、上記物品の印刷も行うことが望ましいことを見出した。しかし、このようなエネルギー硬化性インクおよびワニスは、後の時点で同じ放射線によって誘起されるように設計されている脱酸素用物品とは基本的に両立しないようである。すなわち不都合なことに、インクおよび/またはOPVを硬化させるプロセスが、脱酸素反応を早期に誘起してしまうと考えられる。このことは、より高いエネルギーの電子ビーム放射の場合は特にそのようである。 30

**【課題を解決するための手段】****【0006】**

にもかかわらず、本発明者らは、物品の構造を注意深く設計しあつエネルギー源を適切に選択すれば、一見互いに相容れないこれらの2つの技術を同一物品に組み込むことができるることをここに見出した。

**【0007】**

これはいくつかの方法で実現される。UVの場合、UV吸収剤を含む層が物品中に含まれる。こうした材料は、UVを吸収するかつ/またはUVを通さないので、反対側にある脱酸素層が早期に誘起されることは防止しながら、インクまたはOPVを物品の一方の面または主要な表面上で硬化させることができる。次いで、この物品を、所望の時間、例えば製品包装ラインで、適切にUV透明性であるように選択された物品の反対側面または主要表面からの放射線によって誘起させることができる。適当なUV吸収剤は、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、サラン(ポリニ塩化ビニリデンすなわちPVC)、サラン被覆したPET、ポリスチレン、およびスチレン/ブタジエンコポリマー、スチレン/アクリル酸メチルコポリマーおよびエチレン/スチレンコポリマーなどのスチレンコポリマー、芳香族ポリアミド、ならびにポリカーボネートなどのポリマーUV吸収剤である。こうした材料は、短波長紫外線(UV-C)、およびある程度長い波長のUVを容易に遮断するはずである。より長い波長の紫外線(UV-BおよびUV-A)も遮断する必要がある場合は、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリマーを使用することができる。これらの材料のどのような混合品も使用することができる。 40

## 【0008】

UVC、UV-AおよびUV-Bを吸収および/または遮断するために、前に開示したようなUV吸収剤に加えてまたは代えて、添加剤を使用することができる。これらは当業界では日焼け止め剤としてよく知られている。例としては、置換2-ヒドロキシベンゾフェノン、置換ベンゾトリアゾールおよび置換シンナメート、ならびに二酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックおよび酸化アルミニウムなどの顔料などがある。したがって、UV吸収性および/またはUV非透過性材料を使用することによって、この物品を、その後の時点、例えば食品加工場所で同種の放射線によって誘起させる能力を保持したままで、エネルギー硬化性インクおよびOPVシステムをUVで硬化させることができる。

## 【0009】

10

UV放射線を吸収するおよび/または遮断するUV吸収剤もしくは添加剤は、それが物品中の脱酸素剤を早期に誘起させることなく、印刷された画像および/またはオーバープリントワニスを硬化させるという所期の目的に有効である限り、フィルムまたは1つもしくは複数の壁層、あるいはそれらの部分もしくは成分、フィルムまたは壁表面、あるいはそれらの部分もしくは成分、プリントまたはワニス（放射線硬化性がない場合）、あるいはそれらの部分もしくは成分などの、物品の構造中の任意の適切な場所に配置することができる。

## 【0010】

20

したがって、吸収剤の種類、脱酸素剤の種類、物品の種類および厚み、放射線の照射量およびそのエネルギーに応じて、弱めるか、または部分的な吸収もしくは遮断を提供すれば十分であることがある。少量のUV吸収剤がUV放射線を完全に吸収することがあり、例えば、吸収剤がある層の重量で約5%の芳香族ナイロンが、通常UV放射線を完全に吸収する。

## 【0011】

別法として、または上記のUV吸収剤もしくは添加剤と組み合わせて、非対称のフィルム構造物を使用すると、放射線で誘起できる脱酸素フィルムを有するエネルギー硬化性インクおよびOPVシステムの使用が可能になる。これを本明細書でより詳細に記述する。

## 【0012】

## 定義

本明細書では、「フィルム」は、製品を包装するために使用できるフィルム、ラミネート、シート、ウェブ、被覆、または同様のものを意味する。

30

## 【0013】

本明細書では、「脱酸素剤」(O<sub>2</sub>S)および同様の表現は、所与の環境からの酸素を消費、消耗またはこれと反応する、組成物、物品または同様のものを意味する。

## 【0014】

本明細書では、「化学線」および同様の表現は、米国特許第5,211,875号(Speerら)に例示されているような、化学変化を引き起こすことができる電磁放射線、例えば、UV、X線ガンマ線、コロナ放電、または電子ビーム照射を意味する。

## 【0015】

本明細書では、「機能性バリア」は、酸素に対してではなく、脱酸素反応からの副生物に対して選択的バリアとして働くポリマー材料を意味する。

40

## 【0016】

本明細書では、「LLDPE」は、エチレン/-オレフィンのコポリマーである線状低密度ポリエチレンを意味する。

## 【0017】

本明細書では、「EVA」はエチレン/酢酸ビニルのコポリマーを意味する。

## 【0018】

本明細書では、「ポリマー」および同様の表現は、ホモポリマーを意味するが、またビスopolマー、ターポリマー等を含むそれらのコポリマーも意味する。

## 【0019】

50

本明細書では、「エチレン / -オレフィンコポリマー」および同様の表現は、線状低密度ポリエチレン (LLDPE)、線状中密度ポリエチレン (LMDPE) および非常に低い密度または超低密度ポリエチレン (VLDPE およびULDPE) などの不均質材料、ならびに Exxon 供給の EXACT (商標) 材料や Mitsui Petrochemical Corporation 供給の TAFMER (商標) 材料等のメタロセン触媒ポリマーなどの均質ポリマーを意味する。これらの材料は一般にエチレンと、ブテン-1 (すなわち 1-ブテン)、ヘキセン-1、オクテン-1などのC<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub>の -オレフィンから選択される 1 種または複数のコモノマーとのコポリマーを含む。そのコポリマー分子は、側鎖の分枝もしくは架橋構造が比較的少ない長鎖を含む。これら分子構造は、それぞれの対応物より高度に分枝している、通常の低または中密度ポリエチレンとは対照的なものである。Dow Chemical Company から市販されていて AFFINITY (商標) として知られる長鎖の分枝した均質エチレン / -オレフィンコポリマーなどの、他のエチレン / -オレフィンコポリマーも、本発明で有用な他の種類のエチレン / -オレフィンコポリマーとして含まれる。さらに、Versipol (商標) (DuPont) として知られている単一部位触媒によるポリエチレンが、本発明で有用であると考えられる。10

#### 【0020】

本明細書では、「ポリアミド」は、分子鎖に沿ってアミド結合を有するポリマー、好ましくは、ナイロンなどの合成ポリアミドを指す。さらにこうした用語は、重合してポリアミドを形成するカブロラクタムなどのモノマー由来の反復単位を含むポリマー、ならびにジアミンと二酸からなるポリマー、および本明細書では一般に「コポリアミド」とも称するナイロンターポリマーを含む、2種以上のアミドモノマーからなるコポリマーをともに包含する。20

#### 【0021】

本明細書では、「誘起」および同様の表現は、米国特許第 5,211,875 号中で定義された方法を意味する。ここで、フィルムなどの物品を、イオン化放射線などの化学線、例えば、少なくとも約 1.6 mW/cm<sup>2</sup> の強度で約 750 nm 未満の波長を有する紫外放射線、あるいは少なくとも 0.2 メガラド (MR) の照射線量の電子ビームなどに曝すことによって、脱酸素が開始される (すなわち活性化される)。その開始後、物品の脱酸素速度は、脱酸素開始後少なくとも 2 日間は、酸化性有機化合物 1 g 当たり少なくとも約 0.05 cc 酸素 / 日である。全体または一部がこの物品でできた酸素の影響を受け易い材料を有する容器に充填しあつ容器を密封する間に、脱酸素成分を使用時または使用直前に活性化することができるよう、短い「誘導期間」(脱酸素成分を化学線発生源に曝した後、脱酸素活性の開始が起こるまでの経過時間) をもたらす方法が好ましい。30

#### 【0022】

したがって、「誘起」は、上記のように、物品を化学線に曝すことを指し、「開始」は、脱酸素が実際に始まるまたは活性化される時点を指し、「誘導期間」は、誘起と開始の間の時間の長さを指す。

#### 【0023】

##### (発明の要旨)

本発明の一態様は、印刷画像、および印刷画像の少なくとも一部を覆う放射線硬化性ワニスを有する第 1 の外側表面と、第 2 の外側表面と、脱酸素剤を含む第 1 の層とを含む多層物品である。40

#### 【0024】

本発明の第 2 の態様は、第 1 の外側表面と、第 2 の外側表面と、脱酸素剤を含む第 1 の層とを含む多層物品を提供すること、第 1 の外側表面上に画像を印刷すること、ならびに印刷画像の少なくとも一部を覆うように第 1 の外側表面上に放射線硬化性ワニスを塗布することを含む方法である。

#### 【0025】

本発明の第 3 の態様は、放射線硬化性の印刷画像を含む第 1 の外側表面と、第 2 の外側

10

20

30

40

50

表面と、脱酸素剤を含む第1の層とを含む多層物品である。

【0026】

本発明の第4の態様は、第1の外側表面と、第2の外側表面と、脱酸素剤を含む第1の層とを含む多層物品を提供すること、および第1の外側表面上に放射線硬化性の画像を印刷することを含む方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

脱酸素剤

フィルムなどの本発明の物品での商業的な使用に適した脱酸素剤が、米国特許第5,350,622号に開示されており、脱酸素を開始する方法が米国特許第5,211,875号に概略的に開示されている。米国特許第5,350,622号によれば、脱酸素剤は、エチレン性不飽和炭化水素および遷移金属触媒からできている。好ましいエチレン性不飽和炭化水素は、置換されても未置換でもよい。本明細書で定義するように、未置換エチレン性不飽和炭化水素は、少なくとも1個の脂肪族炭素-炭素二重結合を有し、かつ100重量%の炭素および水素を含む任意の化合物である。本明細書では、置換エチレン性不飽和炭化水素は、少なくとも1個の脂肪族炭素-炭素二重結合を有し、約50~99重量%の炭素および水素を含むエチレン性不飽和炭化水素と定義する。好ましい置換もしくは未置換エチレン性不飽和炭化水素は、分子当たり2個以上のエチレン性不飽和基を有するものである。3個以上のエチレン性不飽和基および1,000重量平均分子量以上の分子量を有するポリマー化合物がより好ましい。

【0028】

これだけに限定されないが、未置換エチレン性不飽和炭化水素の例には、ポリイソブレン（例えば、トランス-ポリイソブレン）などのジエンポリマーおよびそれらのコポリマー、シスおよびトランス1,4-ポリブタジエン、1,2-ポリブタジエン（これらは50%以上の1,2微細構造を有するポリブタジエンと定義される）、およびスチレン/ブタジエンコポリマーなどのそれらのコポリマーが含まれる。このような炭化水素には、ポリベンテナマー、ポリオクテナマーおよび環状オレフィンの複分解によって調製される他のポリマー；スクアレンなどのジエンオリゴマー；およびジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、4-ビニルシクロヘキサン、1,7-オクタジエン、または1個以上の炭素-炭素二重結合（共役または非共役）を含有する他のモノマー由来の不飽和結合を有するポリマーまたはコポリマーなどのポリマー化合物も含む。

【0029】

これだけに限定されないが、置換されたエチレン性不飽和炭化水素の例には、エステル、カルボン酸、アルデヒド、エーテル、ケトン、アルコール、パーオキサイド、および/または過酸化水素などの酸素含有部分を有するものが含まれる。これだけに限定されないが、このような炭化水素の具体例には、炭素-炭素二重結合含有モノマーから誘導されるポリエステルなどの縮合ポリマー、およびオレイン酸、リシノール酸、脱水リシノール酸およびリノール酸などの不飽和脂肪酸、ならびにそれらの誘導体、例えばエステルが含まれる。このような炭化水素は、（メタ）アクリル酸（メタ）アリルから誘導されるポリマーまたはコポリマーも含む。適切な脱酸素ポリマーは、エステル交換反応によって調製することができる。このようなポリマーが、米国特許第5,859,145号（Chingら）（Chevron Research and Technology Company）に開示されている。使用する組成物は、上記の置換もしくは未置換のエチレン性不飽和炭化水素を2種以上混合したものを含んでもよい。重量平均分子量は1,000以上が好ましいが、特にそれがフィルム形成ポリマーまたはポリマーの混合物と混合されている場合、より低い分子量を有するエチレン性不飽和炭化水素を使用することができる。

【0030】

上記の包装物品中で脱酸素を行うためには、室温で固体透明層を形成するのに適しているエチレン性不飽和炭化水素が好ましい。透明性を要する大部分の応用分野では、少なく

とも 50 % の可視光線透過率をもたらす層が好ましい。

【0031】

本発明によって透明な脱酸素層を作製する場合、室温では 1, 2 - ポリブタジエンが有用である。例えば、1, 2 - ポリブタジエンは、ポリエチレンと同等の透明性、機械的諸特性および加工特性を示すことができる。さらに、このポリマーは、酸素取り込み能力の大部分またはすべてが消費されてしまった後でも、また希釈樹脂が大部分または全く存在していないなくても、その透明性および機械的完全性を維持することが見出されている。さらに、1, 2 - ポリブタジエンは比較的高い酸素取り込み能力を示し、一旦脱酸素を開始すると比較的高い脱酸素速度も示す。

【0032】

低温での脱酸素が望ましい場合は、1, 4 - ポリブタジエン、ならびにスチレンとブタジエンおよびスチレンとイソブレンのコポリマーが有用である。このような組成物が、1994年5月10日発行の Speer らの米国特許第 5,310,497 号に開示されている。多くの場合、上記のポリマーを、エチレンのポリマーもしくはコポリマーと混合することが望ましい。

【0033】

本発明と関連して使用することができる他の脱酸素剤が、米国特許第 5,958,254 号 (Rooney) に開示されている。これらの脱酸素剤は、所定の条件下で還元され、その化合物の還元された形態が分子酸素によって酸化可能である少なくとも 1 種の還元性有機化合物を含み、遷移金属触媒の存在に関係なくその有機化合物の還元および/または後続の酸化が起こる化合物である。還元性有機化合物は、好ましくは、キノン、光還元性染料、または UV スペクトルに吸収を有するカルボニル化合物である。

【0034】

本発明と関連して使用できる追加の脱酸素剤の例が、国際特許公開第 PCT / WO 99 / 48963 号 (Chevron Chemical) に開示されている。これらの脱酸素剤は、少なくとも 1 個のシクロヘキセン基もしくは官能基を有するポリマーもしくはオリゴマーを含む。これらの脱酸素剤は、ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基およびオレフィン懸垂基をポリマー主鎖に連結する連結基を有するポリマーを含む。

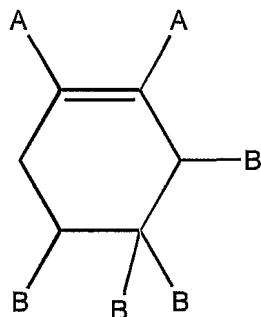
【0035】

本発明での使用に適した脱酸素組成物は、

(a) 下記の図による置換シクロヘキセン官能基を含むポリマーまたはより低分子量の材料と、

【0036】

【化 1】



(式中、A は水素またはメチルでよく、B 基の 1 個または 2 個はシクロヘキセン環を前記材料に結合させるヘテロ原子含有結合であり、残余の B 基は水素またはメチルである)

(b) 遷移金属触媒と、場合によっては、

(c) 光開始剤と  
を含む。

10

20

20

30

40

50

## 【0037】

この組成物は、本質的にポリマーであってよく、あるいは、より低い分子量材料であつてよい。どちらの場合も、他のポリマーまたは他の添加剤と混合されてよい。

## 【0038】

低分子量物質の場合、それらは使用前に担体樹脂と混合されることになる可能性が非常に高い。

## 【0039】

包装物品を形成するのに使用する場合、本発明の脱酸素組成物は、上記ポリマーと遷移金属触媒だけを含むことができる。しかし、脱酸素特性の開始をさらに容易にしかつ制御するために、光開始剤を添加することができる。脱酸素組成物に光開始剤または光開始剤の混合物を添加することは好ましく、加工および貯蔵の際に組成物が早期に酸化するのを防止するために酸化防止剤を添加した場合、特にそうである。

10

## 【0040】

適切な光開始剤は当分野の技術者によく知られている。例えば、米国特許第6,139,770号(Katsumotoら)および1997年5月16日出願の米国特許出願第857,226号を参照されたい。これだけに限定されないが、適切な光開始剤の具体例には、ベンゾフェノンおよびメトキシベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、ジメチルベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン、アリルオキシベンゾフェノン、ジアリルオキシベンゾフェノン、ドデシルオキシベンゾフェノン、ジベンゾスペロン、4,4'-ビス(4-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、トリベンゾイルトリフェニルベンゼン、トリトルオイルトリフェニルベンゼン、4,4'(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノンなどのその誘導体、アセトフェノンおよびo-メトキシ-アセトフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、バレロフェノン、ヘキサノフェロン、-フェニル-ブチロフェノン、p-モルホリノ-プロピオフェノンなどのその誘導体、ベンゾインおよびベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインテトラヒドロピラニルエーテル、4-o-モルホリノデオキシベンゾイン、置換および未置換アントラキノン、-テトラロン、アセナフテンキノン、9-アセチルフェナントレン、2-アセチル-フェナントレン、10-チオキサンテノン、3-アセチル-フェナントレン、3-アセチルインドール、9-フルオレノン、1-インダノン、1,3,5-トリアセチルベンゼン、チオキサンテン-9-オン、イソプロピルチオキサンテン-9-オン、キサンテン-9-オン、7-H-ベンゾ[de]アントラセン-7-オン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、アセトナフトン、ベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、,-ジエトキシアセトフェノン、,-ジブトキシアセトフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル(ジフェニルスルフィド)等のその誘導体が含まれる。ローズベンガル、メチレンブルー、テトラフェニルポルフィンなどのシングル酸素発生光増感剤、ならびに、ポリ(エチレン-酸化炭素)やオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン]などのポリマー開始剤も使用できる。しかし、一般により早くかつより効率的に開始させるので、光開始剤が好ましい。化学線を使用する場合、光開始剤もより長い波長で開始させることができる。これは、短い波長より発生させるコストがより安くかつ副次的な悪影響がより少ない。

20

30

40

## 【0041】

光開始剤が存在すると、放射線に曝した時点での、本発明の組成物による脱酸素の開始を増進させるおよび/または容易にすることができる。光開始剤の量は、ポリマー中に存在する環状不飽和結合の量および種類、使用する放射線の波長および強度、使用する酸化防止剤の性質および量、ならびに使用する光開始剤の種類によって変わることがある。光開始剤の量は、脱酸素組成物の使用の仕方によつても変わることがある。例えば、光開始剤含有組成物が、他の層の下にあって使用した放射線の透過があまりないフィルム層中にある場合、より多くの開始剤が必要となることがある。しかし、大部分の応用分野で使用される光開始剤の量は、全組成物の約0.01~約10% (重量) の範囲である。以下に

50

記すように、本発明の組成物を含有する物品を、化学線または電子ビーム放射線に曝すことによって、脱酸素を開始させることができる。

【0042】

また本発明での使用に適したものは、同時係続の1999年7月9日出願の米国特許出願第09/350336号の脱酸素剤である。これには、エチレンと歪環状アルキレン、好ましくはシクロペンテンのコポリマー、および遷移金属触媒が開示されている。

【0043】

本発明と関連して使用できる他の脱酸素剤は、エチレン／ビニルアラルキルコポリマーおよび遷移金属触媒を開示している米国特許第6,214,254号(Gauthierら)の脱酸素剤である。

10

【0044】

上記のように、エチレン性不飽和炭化水素は遷移金属触媒と組み合わせる。適切な金属触媒は、少なくとも2つの酸化状態間で容易に相互転換できるものである。

【0045】

触媒は、周期律表の第1、第2または第3遷移系列から選択される金属を有する遷移金属塩の形態のものが好ましい。これだけに限定されないが、適切な金属には、マンガンIIもしくはIII、鉄IIもしくはIII、コバルトIIもしくはIII、ニッケルIIもしくはIII、銅IもしくはII、ロジウムII、IIIもしくはIV、およびルテニウムIIもしくはIIIが含まれる。導入時の金属の酸化状態は必ずしも活性状態でなくてよい。金属は、好ましくは、鉄、ニッケルまたは銅、より好ましくはマンガン、最も好ましくはコバルトである。これだけに限定されないが、金属の適切な対イオンには、塩化物、酢酸塩、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、カプリル酸塩、リノール酸塩、トール油脂肪酸塩(tallowate)、2-エチルヘキサン酸塩、ネオデカン酸塩、オレイン酸塩またはナフテン酸塩が含まれる。特に好ましい塩には、2-エチルヘキサン酸コバルト(II)、ステアリン酸コバルト、およびネオデカン酸コバルト(II)が含まれる。金属塩はイオノマーでもよく、その場合、ポリマー対イオンを使用する。こうしたイオノマーは当技術分野でよく知られている。

20

【0046】

上記のどの脱酸素剤および遷移金属触媒も、プラスチック包装物品中のフィルム層を形成するのに通常使用される熱可塑性ポリマーなどの、1種または複数のポリマー希釈剤とさらに組み合わせることができる。ある種の包装物品を製造する場合、よく知られている熱硬化性樹脂をポリマー希釈剤として使用することもできる。

30

【0047】

これだけに限定されないが、希釈剤として使用されるポリマーには、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン、低密度または非常に低密度のポリエチレン、超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ならびにエチレン-酢酸ビニル、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキル、エチレン-(メタ)アクリル酸およびエチレン-(メタ)アクリル酸イオノマーなどのエチレンコポリマーが含まれる。異なる希釈剤の混合も使用することができる。しかし、上記のように、ポリマー希釈剤の選択は、製造する物品および最終用途に大きく依存する。こうした選択のファクタは、当技術分野ではよく知られている。

40

【0048】

製造される個々の物品に所望の特性を付与するために、他の添加剤を組成物中に含むことができる。これだけに限定されないが、こうした添加剤には、フィラー、顔料、染料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、可塑剤、難燃剤、曇り防止剤などが含まれる。

【0049】

上に列挙した成分の混合は、50～300の温度範囲で溶融混合することによって行なうことが好ましい。しかし、溶媒を使用し続いて蒸発させるなどの代替法を用いることができる。混合を、最終物品またはプリフォームの生成の直前に先行させる、または、後で最終包装物品の製造の際に使用するための供給原料またはマスター・バッチの形成に先行さ

50

せることができる。

【0050】

脱酸素構造物は、包装された材料の味および臭い（すなわち官能的性質）に影響を与えるかまたは食品規制上の問題をもたらす反応副生物を生成することがある。これらの副生物には、有機酸、アルデヒド、ケトンなどが含まれることがある。この問題は、ポリマー機能性バリアを使用することによって最小限に抑えることができる。ポリマー機能性バリアは、脱酸素反応による副生物に対しては選択的なバリアとして働くが、それ自体は酸素に対してはそれほどのバリアとならないポリマー材料である。機能性バリアは、以下のもの、すなわち、プロピレンモノマーを含むポリマー、アクリル酸メチルモノマーを含むポリマー、メタアクリル酸モノマーを含むポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール（P E T G）、非晶質ナイロン、イオノマー、およびポリテルペンを含むポリマー混合の1種または複数からなる群から選択される。こうした機能性バリアポリテルペン混合が、Balloniらの国際公開WO 94/06626号に開示されている。これだけに限定されないが、例としては、ポリプロピレン、プロピレン／エチレンコポリマー、エチレン／メタアクリル酸コポリマー、およびエチレン／アクリル酸メチルコポリマーが含まれる。ある応用分野で必要とされるように酸素浸透率を改変するため、機能性バリアポリマーを、さらに他のポリマーと混合することができる。機能性バリアを、脱酸素層を含む多層フィルムまたは容器の1つまたは複数の層に組み込むことができる。しかし、当分野の技術者は、本発明を、有機酸、アルデヒド、ケトン、および同種の副生物を生成するどのような脱酸素系にも適用できることを容易に認識するであろう。

10

20

【0051】

脱酸素用途のためのポリマー機能性バリアが、Chingらの国際公開WO 96/08371号（Chevron Chemical Company）、ならびに同時係属の米国特許出願第08/813752号（Blinkaら）および同第09/445645号（Miranda）に開示されている。これらの公開および出願中の材料には、まとめて、ポリエチレンテレフタレート（P E T）およびナイロン6などの高ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）のガラス状ポリマー、より好ましくはそれをさらに配向させたもの、低T<sub>g</sub>ポリマーおよびそれらの混合、プロピレンモノマーから誘導されるポリマー、アクリル酸メチルモノマーから誘導されるポリマー、アクリル酸ブチルモノマーから誘導されるポリマー、メタアクリル酸モノマーから誘導されるポリマー、ポリエチレンテレフタレートグリコール（P E T G）、非晶質ナイロン、イオノマー、ポリテルペンを含むポリマー性混合、およびポリ（乳酸）が含まれる。

30

【0052】

脱酸素のある種の応用分野では、低い酸素透過速度を有する、すなわち、酸素に対して高いバリアを有するポリマー材料を提供することが望ましい。このような場合、そのバリアの酸素浸透率は、500 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> · 日 · 気圧（ASTM D 3985に従って、25、1ミル（25 μm）厚で試験して）未満、好ましくは100未満、より好ましくは50未満、最も好ましくは10未満、5未満および1 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> · 日 · 気圧未満などの25 cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> · 日 · 気圧未満が好ましい。適切な材料には、エチレン／ビニルアルコールコポリマー（E V O H）、ポリニ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン／アクリル酸メチルコポリマー、ポリアミド、ポリエステル、および金属化したP E Tが含まれる。別法では、物品への酸素透過を少なくするために、金属フォイルまたはS i O<sub>x</sub>化合物を使用することができる。当分野の技術者は、所与の用途に必要とされる正確な最適の酸素浸透率を、実験によって容易に測定することができる。医療用の応用分野では、製品の所期の有効期間にわたって、包装されている製品の品質を保護するために、高いバリアがしばしば必要とされる。より高い酸素浸透率は、バリアポリマーを実質的により高い酸素浸透率を有する任意のポリマーと混合することによって容易に実現することができる。バリアポリマーと混合するのに有用なポリマーには、これだけに限定されないが、アクリル酸アルキルのポリマーおよびコポリマー、特にエチレン／アクリル酸ブチルコポリマー、エチレン／酢酸ビニルコポリマーなどが含まれる。

40

50

## 【0053】

## 放射線硬化性ワニス

電子ビーム (eビーム) は、すべてのポリマーに、材料の密度、材料の原子数、およびビームのエネルギーだけによって決まる所与の深さまで貫入する。ビームエネルギーは、電子ビーム装置の加速電圧で測定され、しばしばキロ電子ボルトで測られる。電子ビームのエネルギーは、その装置からの距離を増大させることによって簡単に減衰させることができる。電子ビームのエネルギーは、材料がより大きな原子数を有するほどますます減衰される。窒素 (原子数は7) および酸素 (原子数は8) などの、炭素や水素より大きい原子数を有する元素を含有する材料は、所与の厚さで、定義により炭素および水素原子だけしか含まない炭化水素ポリマーより、電子ビームを減衰させることになる。こうした電子ビーム減衰材料は、ポリマー、イオノマー、金属塩、または金属酸化物の形態とすることができます。実際には、こうした材料は、二酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、硫酸バリウムなどの一般的に光学的に不透明な典型的なフィラーとすることができます。透明性が望ましい場合は、例えば、イオノマーまたは他の有機塩の形態の金属を導入することができる。例えば、亜鉛、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムおよびアルミニウムイオノマーが、本発明での電子ビーム減衰材料または層として有用である。

10

## 【0054】

通常の架橋 (フィルム照射) プロセスに使用される電子ビームは、一般に、所望の貫入深度に応じて、200,000~1,000,000ボルトまたはそれ以上の加速電圧で動作させる。ごく最近、100,000ボルト、すなわち100キロボルト (100 kV) 未満で確実に動作する電子ビームが実現された。具体的には、50 kVの範囲で作動する超低電圧電子ビーム装置が現在では利用可能である。50 keVのビームエネルギーでの推定貫入深度は、約30ミクロンメートル (30 μm)、すなわち1.2ミルである。したがって、電子ビーム硬化性被覆を有する表面と脱酸素層 (OSL)との間に、約1ミル (25 μm) を超えるポリマーを有するフィルムは、こうした処理 (本発明では、電子ビーム硬化性被覆または他の放射線硬化性ワニスの厚みは無視できるものとする) によって誘起されないことになる。反対側の面とOSLの間に約1ミル (25 μm) のポリマーを有する同様のフィルムを設計することができ、反対側から同様に照射することによって、そのフィルムを効果的に誘起させることができる。

20

## 【0055】

これらの方法は、すべての放射線開始型脱酸素システムに広く応用することができる。

## 【0056】

電子ビーム硬化性被覆を使用する場合、電子ビームのエネルギーおよびフィルムの構造に十分注意を払う必要がある。超低電圧電子ビーム装置での正確な照射線量 深度曲線は現在まだないが、貫入深度を推定することは可能である。

30

## 【0057】

50 keVのエネルギーを有する電子ビームでは、推定貫入深度は約1.2ミル (30 μm) 厚である。フィルムの外側表面 (すなわち、フィルムが形成される、または他の方法で物品用容器中にフィルムが作られた場合、包装された物品から最も遠いことになるフィルムの外側表面) と、脱酸素剤 (OSL) を含む層との間に、約2.5ミル (64 μm) 厚のポリマーを有する脱酸素フィルムは、その装置からの50 kGyの照射で誘起されなかつた。しかし同じ50 kGy照射線量を、内側表面とOSLとの間にわずか約0.3ミル (7.6 μm) 厚のポリマーを有するフィルムの内側表面 (すなわち、フィルムが形成される、または他の方法で物品用容器中にフィルムが作られた場合、包装された物品に最も近いことになるフィルムの外側表面) に付与すると、効果的に脱酸素反応が誘起された。

40

## 【0058】

エネルギー硬化性のインクおよび被覆の優れた物理特性 (酷使、光沢等) を、こうした化学線によっても誘起される脱酸素フィルムと一緒に利用することができる。本発明を利

50

用することによって、化学線による脱酸素層の誘起を、被覆またはインクの放射線硬化より後の時点で起こすことができる。

#### 【0059】

基材フィルム表面へのインクの付着を向上させるために、印刷の前に、基材フィルムの表面を処理または改変することができる。表面の処理および改変には、i) コロナ処理、プラズマ処理および火炎処理などの物理的処理、およびii) 下塗り処理が含まれる。表面の処理および改変は当分野の技術者によく知られている。熱によってフィルムが早期に収縮するので、収縮性フィルムには、火炎処理はあまり望ましくない。下塗り剤は先に論じたどんなインク樹脂をベースにしたものでよいが、ポリアミドあるいはエチレン酢酸ビニルポリマー(EVA)樹脂が好ましい。印刷されたフィルム上のインクは、包装および使用の間に曝される温度範囲で、性能を低下させずに、耐えることができなければならぬ。例えば、印刷されたフィルム上のインクは、100、125、150、および175の温度(昇順に好ましい)で、3秒間、より好ましくは5秒間、最も好ましくは8秒間などの、包装の最終使用の間での物理的および熱的酷使(例えばヒートシール)に耐えられることが好ましい。

10

#### 【0060】

オーバープリントワニス(すなわちオーバーコート)を、印刷された基材フィルムの少なくとも印刷画像を覆うように、印刷基材フィルムの印刷された側に塗布することができる。所望の性能向上をもたらすように、オーバープリントワニスは、印刷画像の実質的な部分を覆う、すなわち、印刷画像の部分を十分覆うことが好ましい。オーバープリントワニスは透明であることが好ましい。

20

#### 【0061】

オーバープリントワニスは、放射線硬化性オーバープリントワニスシステムによって形成するまたは得ることが好ましい。このようなシステムは、紫外(「UV」)光線や電子ビーム(「EB」)放射線などの、化学線エネルギー源により開始される化学反応によって、液相から、高度に架橋したまたは重合した固相に変化する能力を有している。すなわち、放射線硬化性オーバープリントワニスシステムの反応物は、放射線の影響下で新たな化学結合を形成することによって「硬化」する。放射線硬化性インクおよびワニスシステムは、当技術分野ではよく知られており、また、例えば、The Printing Ink Manual, 11章、636~77頁(第5版、Kulwer Academic Publishers、1993年)、636~77頁に記載されている。本発明での使用に適した放射線硬化性被覆が、1997年10月16日出願の米国特許出願第062,185号(Rooneyら)に開示されている。本発明での使用に適した放射線硬化性被覆が、国際公開WO99/19369号および欧州特許出願第1023360A2号に開示されている。

30

#### 【0062】

適切な放射線硬化性オーバープリントワニスシステムまたは配合物には、i) モノマー(例えば、低粘度のモノマーまたは反応性「希釈剤」)、ii) オリゴマー/プレポリマー(例えばアクリル酸)、および、場合によっては、iii) 非反応性可塑化希釈剤などの他の添加剤を含むことができる。紫外線によって硬化する放射線硬化性オーバープリントワニスシステムも、1種または複数の光開始剤を含むことができる。EB放射線によって硬化できる放射線硬化性オーバープリントワニスシステムは光開始剤を必要とせず、したがって、光開始剤がなくてもよい。モノマーとオリゴマー/プレポリマーをあわせて、「反応物」としてまとめることができる。

40

#### 【0063】

予備硬化させたオーバープリントワニス配合物中の反応性希釈剤/モノマーおよびオリゴマー/プレポリマーのそれぞれの中の1種または複数は、分子当たり少なくとも1、少なくとも2、2~10、2~5、および2~3単位の不飽和結合を有する(昇順に好ましい)ことができる。当技術分野で知られているように、分子当たり1単位の不飽和結合が一官能性として知られ、分子当たり2単位の不飽和結合が二官能性として知られ、以下同

50

様である。分子当たり 2 個または 3 個の末端重合性エチレン性不飽和基が好ましい。

【 0 0 6 4 】

例示的な反応性希釈剤には、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール 200 ジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノール-A ジアクリレート、プロピレングリコールモノノジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール-200 ジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール-600 ジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール-A ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、(メタ)アクリル酸アミノプラスなどのメタクリル酸希釈剤、ならびに、アマニ油、大豆油およびヒマシ油などのアクリレートオイルが含まれる。他の有用な重合性化合物には、(メタ)アクリルアミド、マレイミド、酢酸ビニル、ビニルカプロラクタム、ポリチオール、ビニルエーテルなどが含まれる。

【 0 0 6 5 】

有用なオリゴマー/プレポリマーには、エポキシアクリレート、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリル酸官能基を有する樹脂が含まれ、エポキシアクリレートを有するものが好ましい。オリゴマーおよびプレポリマーの例には、(メタ)アクリレート化エポキシ、(メタ)アクリレート化ポリエステル、(メタ)アクリレート化ウレタン/ポリウレタン、(メタ)アクリレート化ポリエーテル、(メタ)アクリレート化ポリブタジエン、芳香族酸(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレート化アクリルオリゴマーなどが含まれる。

【 0 0 6 6 】

紫外線に暴露することによって硬化させるために、放射線硬化性オーバープリントワニスを配合する場合、オーバープリントワニスは、1種または複数の光開始剤を含む。有用な光開始剤には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルおよびベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類が含まれる。他の有用な光開始剤の種類には、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(すなわち、Ciba-Geigy の Irgacure(登録商標) 651)および2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノンで例示されるジアルコキシアセトフェノン類が含まれる。さらに他の有用な光開始剤の種類には、カルボキシル基に直接結合している少なくとも1種の芳香族核を有する、アルデヒドおよびケトンのカルボニル化合物が含まれる。これだけに限定されないが、これらの光開始剤には、ベンゾフェノン、アセトフェノン、o-メトキシベンゾフェノン、アセトナフタレンキノン、メチルエチルケトン、バレロフェノン、ヘキサノフェノン、-フェニル-ブチロフェノン、p-モルホリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4-モルホリノベンゾフェノン、4'-モルホリノデオキシベンゾイン、p-ジアセチルベンゼン、4-アミノベンゾフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、ベンズアルデヒド、-テトラロン、9-ア

10

20

30

40

50

セチルフェナントレン、2-アセチルフェナントレン、10-チオキサンテノン、3-アセチルフェナントレン、3-アセチルインドン、9-フルオレノン、1-インダノン、1,3,5-トリアセチルベンゼン、チオキサンテン-9-オン、イソプロピルチオキサントン、キサンテン-9-オン、7-H-ベンズ[d,e]-アントラセン-7-オン、1-ナフトアルデヒド、4,4'-ビス-(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン、フルオレン-9-オン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、2,3-ブタンジオン、アセトナフレン、およびベンズ[a]アントラセン7,12ジエンが含まれる。トリフェニルホスフィン、ビスマシルホスフィンオキサイドおよびトリ-o-トリルホスフィンなどのホスフィン類も光開始剤として有用である。

## 【0067】

10

好ましい光開始剤は、揮発性が低く、硬化したワニスをあまり脱色させず、かつ、基材を通って移行する恐れのある望ましくない副生物を、硬化したワニス中に生成しないものである。具体的な例には、どちらも Ciba Speciality Chemicals からの、Irgacure (登録商標) 2959 および Irgacure (登録商標) 819、また Sartomer Company 供給の Esacure (登録商標) KIP 150 が含まれる。相乗剤 (synergist) / 共開始剤 (co-initiator) を使用すると、光硬化を増進させることができ、場合によっては使用できることは、当分野の技術者によく知られている。好ましい相乗剤 / 共開始剤は、硬化したワニスをあまり脱色させない、または、硬化したワニス中に基材を通って移行する恐れのある望ましくない副生物を生成しないものである。具体例には、いずれも UCB chemicals Corp から供給されている、Ebecryl (登録商標) P104、Ebecryl (登録商標) P115 および Ebecryl (登録商標) 7100 が含まれる。

## 【0068】

20

放射線硬化性オーバープリントワニス配合物は、場合によっては、少量 (例えば、0.05 ~ 1.5 重量 %) の重合防止剤、加工助剤、スリップ剤、流展助剤、粘着防止剤、可塑剤、付着促進剤、および、例えば米国連邦規則基準 21 C. F. R. セクション 175.300 に列挙されているような、食品接触 (直接または間接) 用に FDA が認可したものなどの、他の添加剤または成分を含むことができる。そうした添加剤自体は、イオン化させる放射線に曝されると重合しあつ / または架橋し、その結果、オーバーコートのポリマーマトリックス中に組み込まれるように反応性である、あるいは、基材フィルム中もしくは基材への移行の機会が減少するまたは無くなるように、十分に分子量が大きいものであることが好ましい。好ましい材料には、(メタ)アクリル酸官能基を含有するものが含まれる。しかし、放射線硬化性オーバープリントワニスは、場合によっては、そのワニスに溶解される 0.05 ~ 5.0 重量 % の非反応物ポリマーを含むことができる。

## 【0069】

30

放射線硬化性オーバープリントワニスシステムは、フリーラジカル機構に基づいて硬化反応を開始し成長するもの (すなわち、フリーラジカル放射線硬化性オーバープリントワニス) が好ましい。しかし、反応を開始させるために紫外線を使用するが、フリーラジカル機構には基づかない、放射線硬化性カチオン性オーバープリントシステムがある。したがって、追加の紫外線が与えられなくても反応は継続できる。しかし、放射線硬化性カチオン性オーバープリントシステムは、空気中の水分、インクの成分 (例えば、顔料、フィラー、ある種の樹脂、印刷用添加剤)、および本質的にアルカリ性である基材フィルム中の添加剤により硬化が抑制される。アルカリ材料への過敏さは、一般に生産場面で見られる痕跡量の汚染物でも、硬化を抑制および / または妨害し得るほどである。さらに、光硬化で使用されるような開始剤が存在しなければ、有用な照射線量の範囲内で EB 放射線を用いても、一般にカチオン硬化システムは硬化することができない。したがって、放射線硬化性オーバープリントワニスには、好ましくは、放射線硬化性カチオン性オーバープリントワニスを含めない。

## 【0070】

40

有用な放射線硬化性オーバープリントワニスシステムは、市販されている。例えば、E

50

B 硬化性オーバープリントワニスは、Rohm & Haas (以前は、Morton International, Inc.'s Adhesives & Chemical Specialties) から MOR-QUIK 477 という商標で市販されている。密度が 25 で約 9.051 b. / gal (1.08 g / cc)、屈折率が 1.484、酸価が 0.5 mg KOH / g、および粘度が 25 で 100 cps である。これは、多官能性アクリル酸モノマーおよびアクリレート化工ポキシオリゴマーを含有している。一官能性モノマーは、実質的に含まれないと考えられる。Rohm & Haas のもので、MOR-QUIK 477 オーバープリントワニスより実質的により多く (すなわち、約 2 倍多く) のアクリル酸モノマーを含有しているとされる、MOR-QUIK (商標) 444 HP は、あまり好ましくはない。

10

## 【0071】

有用な EB 硬化性オーバープリントワニスは、GAIFB0440206 (商標) という製品コード名で Sun Chemical からも市販されている。これはモノマー / 反応性希釈剤を含まず、希釈剤として少量 (15 重量 % 未満) の水を含むとされている。その粘度は 25 で約 200 cP、密度が 8.91 b. / gal (1.07 g / cc)、および沸点が 212 °F (100) である。

## 【0072】

他の放射線硬化性オーバープリントワニスには、Rohm & Haas の MOR-QUIK (商標) 333; Pierce and Stevens の製品コード L9019 (商標)、L9024 (商標) および L9029 (商標); Cork Industries, Inc の CORKURE (商標) 119 HG、CORKURE (商標) 2053 HG、CORKURE (商標) 601 HG、Environmental Inks and Coatings の製品コード UF-170066 (商標); および Rad-Cure Corporation の RADKOTE (商標) 115、RAD-KOTE (商標) K261、RAD-KOTE (商標) 112S、RAD-KOTE (商標) 708 HS、および RAD-KOTE (商標) 709 が含まれる。

20

## 【0073】

放射線硬化性オーバープリントワニスシステム用の反応物の好都合な濃度は、モノマーが約 0 ~ 約 95 重量 %、およびオリゴマー / プレポリマーが約 95 ~ 約 5 重量 % の範囲である。組成物中に共重合性成分を含む場合、その使用量は、存在する全エチレン性不飽和成分の量に応じて変わる。例えばポリチオールの場合、1 ~ 98 % の化学量論量 (エチレン性不飽和成分ベースで) を使用してよい。

30

## 【0074】

より具体的には、放射線硬化性オーバープリントワニスシステムは、反応性モノマーを、オーバープリントワニス配合物の重量ベースで、約 0 ~ 約 60 %、約 10 ~ 約 50 %、約 15 ~ 約 40 %、および約 15 ~ 約 30 % の範囲 (後者ほど好ましい) の量で含むことができる。オリゴマー / プレポリマーは、これもオーバープリントワニス配合物の重量ベースで、約 5 ~ 約 90 %、約 10 ~ 約 75 %、約 15 ~ 約 50 %、約 15 ~ 約 30 % の範囲の量で存在してよい。

40

## 【0075】

有用なオーバープリントワニス配合物は、オーバープリントワニス配合物の重量ベースで、20 % 未満、10 % 未満、5 % 未満、1 % 未満、および本質的に存在しない量 (後者ほど好ましい) の一能性モノマーを含む。有用なオーバープリントワニス配合物も、オーバープリントワニス配合物の重量ベースで、20 % 未満、10 % 未満、5 % 未満、1 % 未満、および本質的に存在しない量 (後者ほど好ましい) の一官能性オリゴマーも含むことができる。

## 【0076】

UV 硬化性オーバープリントワニス配合物は、光開始剤を含むことを除いて電子ビーム配合物と同様でよい。オーバープリントワニス中の残留光開始剤が、基材フィルムを通して移行する可能性があるので、UV 硬化性システム中に存在する光開始剤の量は、重合反

50

応を促進するに十分な最小の量が好ましい。好都合な光開始剤の濃度は、オーバープリントワニスシステムの重量ベースで、約0.5～約5%、より好ましくは約1～約3%を含む。

#### 【0077】

##### 粘度

オーバープリントワニスのための望ましい粘度は、ある程度、用いる被覆塗布方法によって決まる。オーバープリントワニスは、溶剤をベースとしたインクと同様の方法で印刷または塗布できるような粘度を有することが好ましい。典型的な粘度適用範囲は、25で測定して、約20～約4,000、約50～約1,000、約75～約500、および約100～約300センチポアズ(cP)を含む。オーバープリントワニスは、印刷画像形成のためのインクの塗布について上に記したのと同様の技術を用いて、印刷フィルムに塗布することができる。例示的な技術には、スクリーン、グラビア、フレキソ、ロール、計量ロッド被覆方法が含まれる。オーバーコートの塗布は、印刷画像を施与するのとは異なる時間および/または場所に行うことができるが、好ましくは、印刷画像を形成するインクの塗布と一緒にに行う。例えば、多段フレキソ印刷システムの最後の段階を使って、オーバープリントワニスを印刷画像に塗布することができる。

#### 【0078】

同様に、放射線硬化性インクをオーバープリントワニスと同種の成分で配合することができるが、もちろん種々の顔料および/または染料色素を含むことができる。本発明の一実施形態では、UV硬化性もしくはEB硬化性インクは、その後にOPVを行なうまたは行なわざして使用され、実質的に印刷画像を含む。UV硬化性もしくはEB硬化性インクで印刷する場合、しばしば、画像を形成する個々の各色素を塗布した後に、インクを部分的または全体的に硬化させる。これはインターフェースステーション(interstation)照射と称され、それに続いて、工程の最後にさらに照射して、硬化を完了させることができる。印刷プロセスは本質的に混成でよい。米国特許第5,407,708号(その開示を記載するのと同様に参考により本明細書に含める)は、UVとEBとの組み合わせを開示している。

#### 【0079】

オーバープリントワニスまたはエネルギー硬化性インクを印刷フィルムに塗布した後、フィルムを放射線に曝し、被覆された印刷フィルムを完成させる。これは、オーバーコートまたはインク中で、反応物を重合させかつ/または架橋させて、固化した材料を提供する。電子ビームは、好ましい放射線の形であるが、被覆剤が光開始剤と配合されている場合、紫外光放射線を使用することができる。EBシステム用の放射線源はEB発生器として知られている。

#### 【0080】

EB放射線の適用を考える場合、加える照射線量とビーム貫入の2つの要素が重要である。照射線量は、被照射材料の単位質量当たりの吸収されたエネルギー量で測定する。測定単位は一般に、メガラド(Mrad)およびキログレイ(kGy)を用いる。電子ビームによる貫入深度は、被暴露材料上への加速電子衝突のエネルギー(電子のエネルギーはキロ電子ボルト、keVで表す)に直接比例する。

#### 【0081】

放射線照射量は、放射線源に関係なく、反応物の少なくとも約80%、90%、92%、94%、96%、98%、99%、および100%の反応部位が重合するかつ/または架橋するように、反応物を重合させるに十分な量が好ましい。

#### 【0082】

有用な放射線照射量は約0.05～約10メガラド(1～100kGy)の範囲である。EBのための好都合なエネルギーは約30～約250keVの範囲である。

#### 【0083】

エネルギーが低くなると、より多くの割合のエネルギーが被覆物中に蓄積するので、オーバープリントワニス中の架橋が増加すると考えられる。さらに、約70keV未満の

10

20

30

40

50

エネルギーを有する E B 放射線を使用すると、被覆された印刷フィルムに、より高電圧の E B より浅く貫入し、したがって、基材フィルムを劣化させたり変質させたりする可能性がより小さい。有用な E B 発生装置には、American International Technologies から MINI - E B の商標（これらの装置は約 30 ~ 70 kV の操作電圧を有する）で、および Energy Sciences, Inc. から EZ CURE の商標（これらの装置は約 70 ~ 110 kV の操作電圧を有する）で市販されているものが含まれる。当技術分野で知られているように、E B 発生装置は通常、適切な遮蔽、真空および不活性雰囲気で覆うこと（blanketing）を必要とする。用いる加工技術によって低酸素環境の使用が可能であれば、被覆および照射段階はそうした雰囲気で行うのが好ましい。そのような雰囲気を実現するために、標準的な窒素フラッシュを用いることができる。被覆環境の酸素濃度は、電子ビーム装置で約 300 ppm 以下だが UV では最大で大気濃度（通常 21 %）の範囲まで可能である。

#### 【0084】

有用な放射線硬化性オーバープリントワニスの厚さは、約 0.1 ~ 約 1.2 μm、約 0.5 ~ 約 1.0 μm、約 1.0 ~ 約 8 μm、約 1.5 ~ 約 5 μm、および約 1.5 ~ 約 2.5 μm を含む。

#### 【0085】

物品が、被覆された印刷熱可塑性フィルムである場合、低いヘイズ（haze）特性を有することが好ましい。ヘイズは、入射光線の軸から 2.5 ° 以上散乱した透過光線の測定値である。ASTM D 1003 の方法に従って、ヘイズを、被覆された印刷フィルムの外側（すなわち、オーバープリント被覆した側）とつきあわせて測定する。本出願で、「ヘイズ」値についての言及は、すべてこの標準によるものである。ヘイズは約 20 %、15 %、10 %、9 %、8 %、7 %、および 6 % 以下が好ましい。

#### 【0086】

物品が、被覆された印刷熱可塑性フィルムである場合、外側（オーバープリントワニス側）とつきあわせて測定して、少なくとも約 40 %、50 %、60 %、63 %、65 %、70 %、75 %、80 %、85 %、90 %、および 95 % の光沢を有することが好ましい。本出願では、「光沢」値に関するものはすべて、ASTM D 2457（角度 60 °）に基づいている。被覆された印刷フィルムは、包装された食品がフィルムを通して見えるように、透明である（少なくとも印刷されていない区域で）ことが好ましい。本明細書で「透明」とは、材料が、無視できる程度の散乱でかつ吸収されずに入射光線を透過させ、一般的な観察条件（すなわち、材料の予定使用条件）下で、材料を通して物体（例えば、包装された食品または印刷物）がはっきり見えることを意味する。

#### 【0087】

全透過率、ヘイズ、透明度および光沢を含む、プラスチックフィルムの光学特性の測定が、Pike, Leroy, 「包装材料の光学的特性（Optical Properties of Packaging Materials）」Journal of Plastic Film & Sheet ing、第 9 卷 3 号、173 ~ 80 頁（1993 年 7 月）に詳細に論じられている。

#### 【0088】

フィルムは、ロータリースクリーン、グラビア、またはフレキソ技術などの当技術分野で知られている、適切な、どの方法によっても印刷することができる。印刷画像は、一部または全体を、インクジェット、電子写真または乾燥印刷技術などのデジタル画像技術によって形成することもできる。インクをフィルム上、好ましくは、フィルムの食品から遠い外側に印刷することによって、印刷画像をフィルムに施与する。溶剤をベースとしたインク（すなわち、非化学的反応性インク）をフィルムに塗布すると、溶剤が蒸発して樹脂顔料の混合物が後に残る。熱または強制空気に曝すとその結果、溶剤が蒸発し、乾燥を速めることができる。インクは、所望の効果が得られるように、それぞれが異なる色のフィルムを塗布することができる。例えば、各ステーションが異なる色を有する 8 つの印刷ステーションを、印刷システムに使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【0089】

オーバープリントワニスは、スクリーン、グラビア、フレキソ、ロール、および計量ロッド被覆印刷技術を含む、当技術分野で知られている任意の技術によって、またインライン、スタック、および中央インプレッション構成 (central impression configuration configurations) などで塗布することができる。オーバーコートの塗布は、印刷画像を施与するのとは別の時間および/または場所で行うが、印刷画像を形成するインクの塗布とは同じラインで行うことが好ましい。例えば、多段フレキソ印刷システムの最終段階を使って、印刷画像にオーバープリントワニスを塗布することができる。

## 【0090】

本発明は、様々な製造品、化合物、物質組成物、被覆等と一緒に使用することができる。好ましい2つの形態は、どちらも食品および非食品の包装に有用な、剛性容器と柔軟性フィルムである。半剛性容器および剛性容器の例には、トレー、自立パウチ (stand-up pouch)、ボトル、カップが含まれる。半剛性包装、剛性容器、および通常の柔軟性フィルム用途に加え、本発明は、発泡品、板紙ライナー、および脱酸素剤が組み込まれる他のシステムに使用することができる。

10

## 【0091】

本発明は、牛肉、豚肉、子羊の肉および子牛の肉などの新鮮な赤身肉、および薄切りの七面鳥肉、ペパローニ、ハム、およびボローニャなどの燻製および加工肉、トマトをベースとした製品などの野菜製品、パスタおよび乳児用食品、ビールやワイン等の飲料品、塩味スナック菓子、コーヒー、スパイスを含む他の食品、電子部品、医薬、医療用製品などの製品を含む、広範囲の酸素の影響を受け易い製品の包装に使用することができる。本発明は、種々の縦型充填密封 (VFFS) および横型充填密封 (HFFS) 包装ラインに容易に適合する。

20

## 【実施例】

## 【0092】

低電圧電子ビーム装置を、約 50 keV のビームエネルギーで作動させた。この電圧で、最大貫入深度は約 30 μm であった。以下に示す、Cryovac, Inc. の市販脱酸素フィルムの構造物を用いた場合、内側表面の照射は脱酸素反応を誘起したが、脱酸素層 (OSL) にほとんどまたは全く影響を及ぼさずにフィルムの外側表面を照射できた。

30

## 【0093】

## 結果および考察

脱酸素フィルムを誘起させることの有効性を比較するために、超低電圧電子ビームおよび UV-C 光線で試験を実施した。

## 【0094】

脱酸素フィルムの一般化した構造を以下の表 1 に示す。

## 【0095】

## 【表 1】

表1. 一般構造

外側表面	PE	接着剤	EVA	OSL	シーリング材	内側表面
ゲージ	0.5	—	2.0	0.5	0.3	ミル

40

## 【0096】

低電圧電子ビームを用いて、OSL 中で脱酸素反応を誘起させずに、約 3.3 ミル (84 μm) の全フィルム厚を有する上記の脱酸素構造物の外側表面に、被覆またはインクシステムを硬化させるに十分高いレベルで照射した。他方、フィルム構造物の内側表面からの照射が、OSL 中の脱酸素剤を誘起させるに十分に大きいエネルギーを OSL 中に蓄積した。フィルム部分には、上記のように 50 ~ 55 kGy の線量を照射した。結果を以下の表 2 に示す。

50

【0097】

【表2】

表2. 脱酸素フィルムの低電圧電子ビーム処理

(冷凍された改変雰囲気包装条件)

試料詳細	誘導期間 (日)	平均速度 <sup>b</sup> (ccO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> /日)		瞬間 (I n s.) 速度 (ccO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> /日)		能力 <sup>c</sup> (ccO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> /ミル)	
		平均	σ	平均	σ	平均	σ
UVC対照 <sup>a</sup>	>1<2	23.1	2.0	39(5)	3	1031	17
PET側を上 にして	>32	0	—	0	—	0	—
シーリング材 側を上にして	≤1	26.4	9	35(2)	4	958	156

a. Andersen/Vreeland装置、UVC照射線量=800mJ/cm<sup>2</sup>。

b. 平均速度は5日間の時点で計算する。

c. 能力は32日後である。

【0098】

表2のデータから、シーリング材側からの電子ビーム処理は、脱酸素を効果的に誘起させたが、PET側からの処理は、試験を任意に停止させた32日後でも脱酸素を誘起させなかつた。表中の「I n s. Rate」は、ピークでの瞬間脱酸素速度であり、括弧内の数字は誘起後にその速度に達するまでの日数である。

【0099】

フィルムのPET側の電子ビーム処理が、フィルムの保管寿命を有意に短縮しているかどうか判断するために、追加の試料に照射して空気中に室温で置いた。これらの試験結果を表3に示す。

【0100】

【表3】

表3. 脱酸素フィルムの電子ビームでの処理

試料詳細	誘導期間 (日)	平均速度 <sup>a</sup> (ccO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> /日)		瞬間 (I n s.) 速度 (ccO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> /日)		能力 <sup>b</sup> (ccO <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> /ミル)	
		平均	σ	平均	σ	平均	σ
PET側を上 にして	>32	0	—	0	—	0	—
シーリング材 側を上にして	≤1	173.1	11.8	336(2)	33	3945	206

a. 平均速度は5日間の時点で計算する。

b. 能力は32日後である。

【0101】

表3の結果は、電子ビーム照射した試料は、空気中に室温で保持した場合、32日後でもまだ脱酸素していなかつたことを示す。シーリング材側を上にして照射したフィルムの部分も空気中に室温で保持した。これらの結果は、いかに早く脱酸素が起こりうるかを示しており、またフィルムの最終の能力を表している。

【0102】

したがって、UVもしくは電子ビーム硬化性被覆またはインクシステムを有する構造物中で、脱酸素反応を早期に誘起することなく、脱酸素層を使用することができる。したがって、脱酸素剤、特にUVもしくは電子ビームなどの化学線で誘起されるものを、エネル

10

20

30

40

50

ギー硬化性被覆および／またはインクを使用するフィルム中に組み込むことが可能である。  
。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 スピアー, ドリュー・ブイ

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・29681、シンプソンビル、イングリッシュ・オーク・ロード・204

(72)発明者 ケネディ, トーマス・デイ

アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・29681、シンプソンビル、プランテーション・ドライブ・1403

審査官 佐野 健治

(56)参考文献 特表2000-508592 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00