



(21) 申請案號：112116220 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 02 日
(51) Int. Cl. : **B32B27/06 (2006.01)** **B32B27/38 (2006.01)**
B32B27/26 (2006.01) **B65D65/40 (2006.01)**
B65D81/26 (2006.01)
(30) 優先權：2022/05/11 日本 2022-078084
(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
日本
(72) 發明人：小林菜穂子 KOBAYASHI, NAOKO (JP)；河野和起 KOUNO, KAZUKI (JP)；野平一樹 NOHIRA, ITSUKI (JP)
(74) 代理人：周良吉；林郁君；周宜新
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 45 頁

(54) 名稱

氧吸收材、及保存物品的方法

(57) 摘要

[1] 一種氧吸收材，其具有基材(I)、無機層(II)、及包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)，前述無機層(II)與前述硬化物層(III)相鄰，[2] 一種保存物品的方法，該方法包含下述任 1 種以上的態樣，(1) 將前述物品收納至封入有如[1]之氧吸收材的包裝材內，與(2) 將前述物品收納至至少一部份具有有如[1]之氧吸收材的包裝材內，且該包裝材的透氧率為 $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

[1] An oxygen absorber having a base material (I), an inorganic layer (II), and a cured product layer (III) of an epoxy resin composition containing an epoxy resin and an epoxy resin curing agent that includes an amine-based curing agent, wherein the inorganic layer (II) and the cured product layer (III) are adjacent, and [2] a method of preserving an article, the method including at least one of the following aspects: (1) the article is stored in packaging inside which the oxygen absorber according to [1] is enclosed, and (2) the article is stored in packaging that at least partially comprises the oxygen absorber according to [1] and the oxygen transmission rate of the packaging is not more than $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氧吸收材、及保存物品的方法

【英文發明名稱】

OXYGEN ABSORBER, AND METHOD FOR PRESERVING ARTICLE

【中文】

[1]一種氧吸收材，其具有基材(I)、無機層(II)、及包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)，前述無機層(II)與前述硬化物層(III)相鄰，[2]一種保存物品的方法，該方法包含下述任1種以上的態樣，(1)將前述物品收納至封入有如[1]之氧吸收材的包裝材內，與(2)將前述物品收納至至少一部份具有有如[1]之氧吸收材的包裝材內，且該包裝材的透氧率為 $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

【英文】

[1] An oxygen absorber having a base material (I), an inorganic layer (II), and a cured product layer (III) of an epoxy resin composition containing an epoxy resin and an epoxy resin curing agent that includes an amine-based curing agent, wherein the inorganic layer (II) and the cured product layer (III) are adjacent, and [2] a method of preserving an article, the method including at least one of the following aspects: (1) the article is stored in packaging inside which the oxygen absorber according to [I] is enclosed, and (2) the article is stored in packaging that at least partially comprises the

oxygen absorber according to [I] and the oxygen transmission rate of the packaging is not more than 1 cc/(m²·day·atm).

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氧吸收材、及保存物品的方法

【英文發明名稱】

OXYGEN ABSORBER, AND METHOD FOR PRESERVING ARTICLE

【技術領域】

【0001】

本發明關於氧吸收材及保存物品的方法。

【先前技術】

【0002】

已知食品、醫藥品等保存技術之其一為使用氧吸收劑的保存技術。具體而言，係為氧吸收劑與保存對象物一起收納在密閉包裝體的內部，藉由使該密閉包裝體的內部為無氧狀態以抑制保存對象物的氧化劣化、變色等之技術。

【0003】

就上述氧吸收劑而言，已有人提案由無機系材料構成之氧吸收劑及由有機系材料構成之氧吸收劑。無機系材料可列舉使用了鐵等金屬粉、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、連二亞硫酸鹽(dithionite)之無機系材料，有機系材料可列舉使用了L-抗壞血酸、異抗壞血酸及該等之鹽、葡萄糖等糖類、兒茶酚、焦棓酚等還原性多元醇類等之有機系材料。

【0004】

亦已知含經改良的氧吸收劑的氧吸收性樹脂組成物。例如專利文獻1就即使在沒有水分或幾乎沒有水分的環境氣體下仍具有吸收氧的能力的氧吸收性樹脂組成物而言，揭示一種氧吸收性樹脂組成物，其係含有將含有選自由鐵、鈷、鎳、及銅構成之群組中之至少1種過渡金屬、及鋁之合金提供予鹼之水溶液處理而得到的金屬而得，並含有利用BET法測定之比表面積為預定值以上的氧吸收劑、及熱塑性樹脂，水分含量為預定值以下。

【0005】

又，亦有人探討對於食品進行枕包裝時對包裝袋中封(center seal)側內面貼附的氧吸收劑中之包材予以改良之技術。例如專利文獻2揭示：在將預定包材進行疊層而成之薄片的周邊部予以熱壓而構成的包裝袋中，封入含有鐵粉或還原性有機化合物、鹼性化合物及水的氧吸收組成物，藉由熱黏接在包裝袋的周邊部形成熱封部，該熱封部的強度值為預定範圍之氧吸收劑，不易在包裝步驟中脫落、對食品產生損傷，且發揮優良的食品保存效果。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2015-7148號公報

[專利文獻2]日本特開2016-140810號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

專利文獻1、2中所用的氧吸收劑皆包含鐵粉等金屬粉，或還原性有機化合物。另一方面，已有人探討氧吸收性材料，係使用新穎材料作為氧吸收劑，該氧吸收劑即使不進行在膜內混合等操作仍能輕易成為膜形態，適合含水性物品的保存，或於高濕度環境下物品的保存。

本發明課題，係提供適合含水性物品的保存，或於高濕度環境下物品的保存之氧吸收材，及使用該氧吸收材之物品的保存方法。

[解決課題之手段]

【0008】

本案發明人們發現利用具有基材、無機層、及預定環氧樹脂組成物之硬化物層之特定結構的氧吸收材可以解決上述課題。

即本發明關於下述記載。

[1] 一種氧吸收材，其具有：基材(I)、無機層(II)、以及包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)；該無機層(II)與該硬化物層(III)相鄰。

[2] 一種保存物品的方法，其使用如[1]之氧吸收材，該方法包含下述(1)與(2)之任1種以上的態樣，

(1) 將該物品收納至封入有該氧吸收材之包裝材內；

(2) 將該物品收納至至少一部份具有該氧吸收材之包裝材內，且該包裝材的透氧率為 $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

[3] 一種積層體作為氧吸收材的用途，該積層體具有：基材(I)、無機層(II)、以及包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)；該無機層(II)與該硬化物層(III)相鄰。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可以提供特別適合含水性物品的保存，或於高濕度環境下物品的保存之氧吸收材，及使用該氧吸收材之物品的保存方法。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1](a)係實施例24、比較例2及比較例3使用之保存前的切糕外觀照片。(b)係為實施例24、(c)係為比較例2、(d)係為比較例3中，將切糕收納至袋狀的包裝材內，該包裝材在40°C、相對濕度90%之環境下保存2個月後的切糕外觀照片。

[圖2](a)係實施例25、比較例4及比較例5使用之保存前的起司鱈外觀照片。(b)係為實施例25、(c)係為比較例4、(d)係為比較例5中，將起司鱈收納至袋狀的包裝材內，該包裝材在40°C、相對濕度90%之環境下保存2個月後的起司鱈外觀照片。

【實施方式】

【0011】

[氧吸收材]

本發明之氧吸收材，其具有：基材(I)、無機層(II)、以及包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)；該無機層(II)與該硬化物層(III)相鄰。本發明之氧吸收材具有氧吸收性，特別適合含水性物品的保存。

【0012】

本發明之氧吸收材發揮上述效果的理由並不確定，但考量如下。

據認為本發明之氧吸收材具有之預定的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)，藉由與無機層(II)接觸而被氧化並展現氧吸收性。並且據認為無機層(II)亦藉由相鄰的硬化物層(III)之影響進行氧化。再者，因為無機層(II)及硬化物層(III)不僅有氧吸收性還有氣體阻隔性，使用了本發明之氧吸收材的包裝材適合容易氧化劣化的物品之保存。

尤其，本案發明人們發現與前述無機層(II)接觸而引起的硬化物層(III)的氧吸收性，係水分成為觸發劑而展現的。因此本發明之氧吸收材適合含水性物品的保存，或於高濕度環境下物品的保存。

【0013】

針對本發明之氧吸收材的層構成，若具有至少1層基材(I)、無機層(II)、及硬化物層(III)即可沒有特別受限。但是，考量展現氧吸收性能之觀點，需要無機層(II)與硬化物層(III)相鄰。考量展現氧吸收性能之觀點，及保護無機層(II)之觀點，氧吸收材的層構成，較佳為按順序具有基材(I)、無機層(II)、及硬化物層(III)，且，無機層(II)與硬化物層(III)相鄰構成。

又，考量氧吸收材強度提升之觀點，氧吸收材具有2片以上基材(I)較佳，按順序具有基材(IA)、前述無機層(II)、前述硬化物層(III)、及基材(IB)更佳。

【0014】**<基材(I)>**

本發明之氧吸收材所用的基材(I)，考量氧吸收性及耐彎曲性提升之觀點，宜為塑料膜較佳。

作為基材(I)使用的塑料膜，例如可列舉低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴系膜；聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯系膜；耐綸6、耐綸6,6、聚間二甲苯己二醯胺(N-MXD6)等聚醯胺系膜；聚醯亞胺系膜；聚乳酸膜等生物分解性膜；聚丙烯腈系膜；聚(甲基)丙烯酸系膜；聚苯乙烯系膜；聚碳酸酯系膜；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(EVOH)系膜、聚乙烯醇系膜等。

上述之中，考量氧吸收性、耐彎曲性、強度及耐熱性之觀點，基材(I)選自由聚烯烴系膜、聚酯系膜、聚醯胺系膜、及聚醯亞胺系膜構成之群組中之膜較佳，選自由聚烯烴系膜及聚酯系膜構成之群組中之膜更佳，聚丙烯膜或聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜再更佳。

上述膜可為無延伸膜，亦可為在一軸或二軸方向延伸者。

【0015】

氧吸收材具有基材(IA)及基材(IB)之情形，基材(IA)及基材(IB)可為同種樹脂構成之基材，亦可為不同種類樹脂構成之基材，考量回收容易性之觀點，基材(IA)及基材(IB)宜為同種樹脂構成之基材較佳，基材(IA)及基材(IB)為聚丙烯膜更佳。

【0016】

基材(I)的厚度可以取決於用途適當選擇，沒有特別受限，考量氣體阻隔性及強度之觀點，較佳為 $5\sim 300\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ ，再更佳為 $10\sim 60\ \mu\text{m}$ 。上述厚度，係為每1片基材(I)之厚度。

【0017】

<無機層(II)>

本發明之氧吸收材所用的無機層(II)，可列舉由金屬箔構成者、藉由蒸鍍法形成者。考量氧吸收性提升之觀點，無機層(II)宜為藉由蒸鍍法形成的無機蒸鍍層較佳。

構成無機層(II)的無機物，宜為可形成無機蒸鍍層的無機物較佳，例如可列舉矽、鋁、鎂、鈣、鋅、錫、鎳、鈦、鋯、碳、或該等之氧化物、碳化物、氮化物、氧氮化物等，可以使用該等中之1種或2種以上。該等之中，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點、無機蒸鍍層的形成容易度之觀點，無機層(II)宜為矽氧化物(氧化矽)蒸鍍層、鋁蒸鍍層、或鋁氧化物(氧化鋁)蒸鍍層較佳，考量氧吸收性提升之觀點，鋁蒸鍍層更佳。

無機層(II)的厚度，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，較佳為5nm以上。又，考量耐彎曲性提升之觀點，較佳為20 μ m以下，更佳為10 μ m以下，無機層(II)為無機蒸鍍層之情形中，較佳為100nm以下，更佳為50nm以下。上述厚度，係為每1層無機層(II)之厚度。

【0018】

無機層(II)的形成方法沒有特別受限，例如蒸鍍法可列舉真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍法等物理氣相沉積法、或者電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法、光化學氣相沉積法等化學氣相沉積法等習知蒸鍍法。

無機層(II)可以在例如基材(I)上、硬化物層(III)上形成。

【0019】

<硬化物層(III)>

本發明之氧吸收材所用的硬化物層(III)，係為包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物硬化物構成之層。以下說明環氧樹脂組成物中包含的各成分。

【0020】

(環氧樹脂)

環氧樹脂組成物所用的環氧樹脂，可為飽和或不飽和脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、或雜環式化合物之任一者。考量展現高氧吸收性及氣體阻隔性之情形，分子內包含芳香環或脂環式結構的環氧樹脂較佳。

該環氧樹脂的具體例，可列舉選自由具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有從對苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有從1,3-雙(胺基甲基)環己烷衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有從1,4-雙(胺基甲基)環己烷衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有從二胺基二苯甲烷衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有從對胺苯酚衍生之環氧丙基胺基及/或環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有從雙酚A衍生之環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有從雙酚F衍生之環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有從酚醛(Novolac)衍生之環氧丙基氧基的環氧樹脂及具有從間苯二酚衍生之環氧丙基氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種。上述環氧樹脂，可以單獨使用1種，或組合2種以上使用。

上述之中，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，環氧樹脂選自由具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有從對苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂、及具有從雙酚F衍生之環氧丙基氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種為主成分者較佳，具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂為主成分者更佳。

此外，此處所謂「主成分」，係指在不悖離本發明宗旨之範圍可包含其他成分，較佳係指全體的50~100質量%，更佳係指70~100質量%，再更佳係指90~100質量%。

【0021】

(含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑)

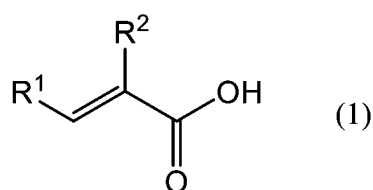
環氧樹脂組成物所用的環氧樹脂硬化劑，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，係包含胺系硬化劑。

胺系硬化劑，可以使用以往環氧樹脂硬化劑所用的多胺或其改性物。考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，胺系硬化劑為多胺之改性物為較佳，包含下述(A)成分與(B)成分之反應產物更佳。

(A)選自由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種

(B)選自由下述通式(1)表示的不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種

[化1]



(式(1)中，R¹、R²各自獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~13之芳烷基。)

【0022】

針對前述(A)成分，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，間苯二甲胺較佳。

前述(B)成分選自由前述通式(1)表示的不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種。考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，前述通式(1)中R¹宜為氫原子或碳數1~8之烷基較佳，氫原子或碳數1~3之烷基更佳，氫原子或甲基再更佳，氫原子又再更佳。

又，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，前述通式(1)中R²宜為氫原子或碳數1~8之烷基較佳，氫原子或碳數1~3之烷基更佳，氫原子或甲基再更佳，氫原子又再更佳。

【0023】

前述通式(1)表示的不飽和羧酸之衍生物，例如可列舉該不飽和羧酸之酯、醯胺、酸酐、醯氯。不飽和羧酸之酯宜為烷基酯，考量獲得良好反應性之觀點，該烷基碳數較佳為1~6，更佳為1~3，再更佳為1~2。

【0024】

前述通式(1)中表示的不飽和羧酸及其衍生物，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、 α -丙基丙烯酸、 α -異丙基丙烯酸、 α -正丁基丙烯酸、 α -第三丁基丙烯酸、 α -戊基丙烯酸、 α -苯基丙烯酸、 α -苄基丙烯酸、巴豆酸、2-戊酸、2-己酸、4-甲基-2-戊酸、2-庚酸、4-甲基-2-己酸、5-甲基-2-己酸、4,4-二甲基-2-戊酸、4-苯基-2-丁酸、肉桂酸、鄰甲基肉桂酸、間甲基肉桂酸、對甲基肉桂酸、2-辛酸等不飽和羧酸、及該等的酯、醯胺、酸酐、醯氯等。

上述之中，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，前述(B)成分選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及該等之衍生物構成之群組中之至少1種較佳，選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及該等之烷基酯構成之群組中之至少1種更佳，

丙烯酸、甲基丙烯酸、及該等烷基酯構成之群組中之至少1種再更佳，丙烯酸之烷基酯又再更佳，丙烯酸甲酯又再更佳。

【0025】

前述(A)成分與前述(B)成分之反應，於前述(B)成分使用不飽和羧酸、酯、醯胺的情形，藉由在0~100°C，較佳為0~70°C的條件下將(A)成分與(B)成分混合，在100~300°C，較佳為130~250°C的條件下進行麥可加成反應及利用脫水、脫醇、脫胺進行醯胺基形成反應來實施。

此情形中，醯胺基形成反應時，為了使反應結束，取決於需要，可以在反應的最終階段在反應裝置內進行減壓處理。又，取決於需要，亦可以使用非反應性的溶劑進行稀釋。再者亦可以添加亞磷酸酯類等觸媒作為脫水劑、脫醇劑。

【0026】

另一方面，使用不飽和羧酸之酸酐、醯氯作為前述(B)成分的情形中，在0~150°C，較佳為0~100°C之條件下混合後，藉由進行麥可加成反應及醯胺基形成反應來實施。此情形中，醯胺基形成反應時，為了使反應結束，取決於需要，可以在反應的最終階段在反應裝置內進行減壓處理。又，取決於需要，亦可以使用非反應性溶劑進行稀釋。再者亦可以添加吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、三烷基胺等3級胺。

【0027】

由於藉由前述(A)成分與前述(B)成分之反應形成的醯胺基位置具有高凝聚力，使用為該(A)成分與(B)成分之反應產物之環氧樹脂硬化劑形成的硬化物層(III)，具有氧吸收性、氣體阻隔性、及良好的黏接性。

【0028】

前述(B)成分相對於前述(A)成分的反應莫耳比 $[(B)/(A)]$ ，宜為0.3~1.0之範圍較佳。若上述反應莫耳比為0.3以上，環氧樹脂硬化劑中生成足夠量的醯胺基，展現高度氣體阻隔性及黏接性。另一方面，若上述反應莫耳比為1.0以下之範圍，與環氧樹脂中之環氧基反應需要的胺基量充足，耐熱性優良，對有機溶劑、水的溶解性亦優良。

考量所得的硬化物層(III)之氧吸收性及氣體阻隔性之觀點，前述(B)成分相對於前述(A)成分的反應莫耳比 $[(B)/(A)]$ 宜為0.6~1.0之範圍更佳。

【0029】

上述胺系硬化劑，亦可為前述(A)成分、(B)成分、以及與選自由下述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物的反應產物。

(C) 選自由 R^3 -COOH表示之一價羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種(R^3 表示氫原子、可具有羥基之碳數1~7的烷基或碳數6~12的芳基。)

(D)環狀碳酸酯

(E)碳數2~20之單環氧化合物

【0030】

作為前述(C)成分之 R^3 -COOH表示的一價羧酸及其衍生物，係取決於需要，考量使環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂之反應性降低、改善操作性之觀點而使用。

R^3 表示氫原子、可具有羥基之碳數1~7的烷基或碳數6~12的芳基， R^3 較佳為碳數1~3之烷基或苯基。

又 R^3 -COOH表示的一價羧酸之衍生物，例如可列舉該羧酸之酯、醯胺、酸酐、醯氯。該羧酸之酯宜為烷基酯，該烷基碳數較佳為1~6，更佳為1~3，再更佳為1~2。

前述(C)成分，可列舉甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、乙醇酸、苯甲酸等一價羧酸及其衍生物。

前述(C)成分，可單獨1種使用，亦可組合2種以上使用。

【0031】

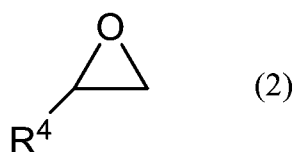
作為前述(D)成分之環狀碳酸酯，係考量使環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂之反應性降低、改善操作性之觀點，取決於需要而使用，考量和前述(A)成分反應性之觀點，六元環以下的環狀碳酸酯為較佳。例如，可列舉碳酸伸乙酯、碳酸伸丙烯酯、碳酸甘油酯、碳酸1,2-丁烯基酯、碳酸亞乙烯酯(vinyl carbonate)、4-乙烯基-1,3-二氧五環-2-酮、4-甲氧基甲基-1,3-二氧五環-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮等。該等之中，考量氣體阻隔性之觀點，選自由碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)、碳酸伸丙酯及碳酸甘油酯構成之群組中之至少1種較佳。

【0032】

作為前述(E)成分之單環氧化合物，係碳數2~20之單環氧化合物，考量使環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂之反應性降低、改善操作性之觀點，取決於需要進行使用。考量氣體阻隔性之觀點，碳數2~10之單環氧化合物較佳，下述式(2)表示的化合物更佳。

【0033】

[化2]



(式(2)中，R⁴表示氫原子、碳數1~8之烷基、芳基、或R⁵-O-CH₂-，R⁵表示苯基或苄基。)

前述式(2)表示的單環氧化合物，例如可列舉環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、苯基環氧乙烷、苯基環氧丙醚、及苄基環氧丙醚等。前述(E)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0034】

上述胺系硬化劑中使用前述(C)成分、(D)成分或(E)成分之情形中，可單獨使用選自由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物，亦可組合2種以上使用。

【0035】

此外，上述胺系硬化劑，除了前述(A)~(E)成分之外，在不損害本發明效果之範圍中，亦可為進一步使其與其他成分反應之反應產物。此處所謂其他成分，例如可列舉芳香族二羧酸或其衍生物等。

但是，該「其他成分」的使用量，宜為構成上述胺系硬化劑的反應成分之合計量的30質量%以下較佳，10質量%以下更佳，5質量%以下再更佳。

【0036】

前述(A)成分及(B)成分，再與選自由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物之反應產物，係將選自由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物與前述(B)成分一起使用，使其與係多胺化合物的前述(A)成分反應所得。該反應，可為將前述(B)~(E)成分以任意順序添加而使其與前述(A)成分反應，亦可混合前述(B)~(E)成分而使其與前述(A)成分反應。

前述(A)成分與前述(C)成分之反應，可以按與前述(A)成分與(B)成分之反應相同的條件進行。使用前述(C)成分的情形中，可混合前述(B)成分及(C)成分而

使其與前述(A)成分反應，亦可先使前述(A)成分與(B)成分反應，再使其與前述(C)成分反應。

另一方面，使用前述(D)成分及/或(E)成分的情形中，先使前述(A)成分與(B)成分反應，再使其與前述(D)成分及/或(E)成分反應較佳。

前述(A)成分與前述(D)成分及/或(E)成分之反應，藉由於25~200°C的條件下將(A)成分與(D)成分及/或(E)成分混合，在30~180°C，較佳為40~170°C的條件下進行加成反應來實施。又，取決於需要可以使用甲醇鈉、乙醇鈉、第三丁醇鉀等觸媒。

上述反應時，為了促進反應，取決於需要可以使(D)成分及/或(E)成分熔化，或以非反應性溶劑稀釋而使用。

【0037】

上述胺系硬化劑，係前述(A)成分及(B)成分及進一步與選自由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物的反應產物之情形中，前述(B)成分相對於前述(A)成分的反應莫耳比 $[(B)/(A)]$ ，依與前述相同的理由，宜為0.3~1.0之範圍較佳，0.6~1.0之範圍更佳。另一方面，前述(C)成分、(D)成分及(E)成分相對於前述(A)成分的反應莫耳比 $[(C)+(D)+(E)]/(A)$ ，宜為0.05~3.1之範圍較佳，0.07~2.5之範圍更佳，0.1~2.0之範圍再更佳。

但是，考量氧吸收性、氣體阻隔性及塗佈性之觀點，前述(B)~(E)成分相對於前述(A)成分的反應莫耳比 $[(B)+(C)+(D)+(E)]/(A)$ ，宜為0.35~2.5之範圍較佳，0.35~2.0之範圍更佳。

【0038】

作為前述(A)成分與(B)成分之反應產物之胺系硬化劑，考量氧吸收性、氣體阻隔性、及黏接性提升之觀點，宜為僅使前述(A)成分與(B)成分反應得到的反應產物較佳，僅使間苯二甲胺與丙烯酸烷基酯反應得到的反應產物更佳。

【0039】

又，胺系硬化劑中之前述(A)成分與(B)成分之反應產物之含量，考量氧吸收性、氣體阻隔性、及黏接性提升之觀點，較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，再更佳為80質量%以上，又再更佳為90質量%以上，且100質量%以下。

【0040】

本發明使用的環氧樹脂硬化劑，亦可包含胺系硬化劑以外的硬化劑成分，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，宜為胺系硬化劑含量高者較佳。環氧樹脂硬化劑中的胺系硬化劑含量，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，較佳為50質量%以上，更佳為70質量%以上，再更佳為80質量%以上，又再更佳為90質量%以上，且100質量%以下。

【0041】

關於環氧樹脂組成物中的環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑的摻合比例，可為一般藉由環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑之反應製作環氧樹脂反應物情形的標準摻合範圍。具體而言，環氧樹脂硬化劑中的活性氫數相對於環氧樹脂中的環氧基數(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數)之比為0.2~12.0之範圍較佳。考量氧吸收性、氣體阻隔性、及黏接性提升之觀點，(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數)，更佳為0.2~10.0，再更佳為0.2~8.0，又再更佳為0.5~6.0，又再更佳為超過1.0且5.0以下，又再更佳為1.1~5.0，又再更佳為2.0~5.0，又再更佳為3.0~5.0，又再更佳為3.5~5.0之範圍。

【0042】

環氧樹脂組成物，考量所得的硬化物層(III)對無機層(II)黏接性提升之觀點，可進一步包含偶聯劑。該偶聯劑，可列舉矽烷偶聯劑、鈦酸酯系偶聯劑、鋁酸酯系偶聯劑等，矽烷偶聯劑較佳。

矽烷偶聯劑，例如可列舉具有乙烯基的矽烷偶聯劑、具有胺基的矽烷偶聯劑、具有環氧基的矽烷偶聯劑、具有(甲基)丙烯酸基的矽烷偶聯劑、具有硫氫基的矽烷偶聯劑等。該等之中，考量所得的硬化物層(III)對無機層(II)黏接性提升之觀點，宜為選自由具有胺基的矽烷偶聯劑及具有環氧基的矽烷偶聯劑構成之群組中之至少1種較佳。

使用偶聯劑的情形，環氧樹脂組成物中的偶聯劑含量相對於環氧樹脂硬化劑100質量份，較佳為0.1~10質量份，更佳為1~8質量份。

【0043】

環氧樹脂組成物，在不損害本發明效果之範圍中，取決於需要可摻合熱固性樹脂、濕潤劑、黏著賦予劑、消泡劑、硬化促進劑、防鏽添加劑、顏料、氧捕捉劑等添加劑。

使用添加劑的情形，環氧樹脂組成物中的上述添加劑的合計含量相對於環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的合計量100質量份，宜為20.0質量份以下較佳，更佳為0.001~15.0質量份。

【0044】

但是，考量獲得本發明效果之觀點，環氧樹脂組成物的固體成分中之環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的合計含量，較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，再更佳為80質量%以上，又再更佳為85質量%以上，且100質量%以下。「環

氧樹脂組成物的固體成分」，係指環氧樹脂組成物中除去了水及有機溶劑的成分。

【0045】

環氧樹脂組成物亦可包含有機溶劑，該有機溶劑宜為非反應性溶劑。其具體例，係為甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇等質子性極性溶劑，除此以外，可使用乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基異丙基酮、甲苯等中的1種或2種以上。

上述之中，考量乾燥速度提升之觀點，選自由甲醇、乙醇、及乙酸乙酯構成之群組中之至少1種較佳。

【0046】

環氧樹脂組成物，考量所得的硬化物層(III)展現更高黏接性之觀點，潤滑劑含量少較佳。具體而言，環氧樹脂組成物中的潤滑劑含量相對於環氧樹脂組成物中的環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的合計量100質量份，較佳為未達10質量份，更佳為未達5質量份，再更佳為未達2質量份，又再更佳為未達1質量份，又再更佳為未達0.1質量份，又再更佳為未達0.01質量份，又再更佳為0質量份。

上述潤滑劑，除了作為潤滑劑以往公知的成分之外，亦包含芥醯胺、油醯胺等碳數14~24的不飽和脂肪醯胺。

【0047】

環氧樹脂組成物，考量所得的硬化物層(III)展現更高黏接性之觀點，有機或無機粉體、有機或無機纖維等填充材含量少為較佳。具體而言，環氧樹脂組成物中的填充材含量相對於環氧樹脂組成物中的環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的合

計量100質量份，較佳為未達10質量份，更佳為未達5質量份，再更佳為未達2質量份，又再更佳為未達1質量份，又再更佳為未達0.1質量份，又再更佳為未達0.01質量份，又再更佳為0質量份。

【0048】

環氧樹脂組成物，可以藉由例如環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、及取決於需要使用的添加劑及溶劑以各自預定量摻合後，使用習知方法及裝置攪拌、混合而製備。

【0049】

關於使環氧樹脂組成物硬化而形成硬化物層(III)之方法，於氧吸收材的製造方法中後述。

硬化物層(III)的厚度，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上，再更佳為1 μm 以上，又再更佳為1.5 μm 以上。又，考量黏接性提升之觀點，較佳為20 μm 以下，更佳為10 μm ，再更佳為5 μm 以下。上述厚度，係為每1層硬化物層(III)的厚度。

【0050】

本發明之氧吸收材，除了基材(I)、無機層(II)、硬化物層(III)以外，可具有黏接劑層、底漆層、印墨層、表面保護層等任意層。但是，無機層(II)與硬化物層(III)相鄰係為必要，無機層(II)與硬化物層(III)之間不含有任意層。

【0051】

本發明之氧吸收材，為了藉由無機層(II)及硬化物層(III)展現氧吸收性，不具有無機層(II)及硬化物層(III)以外的氧吸收層較佳。氧吸收層，例如可列舉含有聚醯胺樹脂、及過渡金屬的聚醯胺樹脂層。過渡金屬，係指週期表中第3~11

族元素，為一般以無機酸鹽、有機酸鹽、或錯鹽的形態，藉由使聚醯胺樹脂層包含而促進氧吸收性能的化合物。如這般的過渡金屬，可列舉鈷、銅、銻、錳、鐵、鉻及鎳。

又構成本發明之氧吸收材之任一層宜皆不包含上述過渡金屬較佳。具體而言，本發明之氧吸收材中的過渡金屬的合計含量，較佳為未達5ppm，更佳為未達3ppm，再更佳為未達1ppm，又再更佳為未達0.1ppm。

【0052】

氧吸收材之總厚度，根據層構成而不同，考量氧吸收性及氣體阻隔性提升之觀點，較佳為6~600 μm ，更佳為10~500 μm ，再更佳為20~300 μm ，又再更佳為20~200 μm 。

【0053】

<氧吸收材的製造方法>

本發明之氧吸收材的製造方法沒有特別限定，可以使用習知方法。

例如，按基材(I)、無機層(II)、及硬化物層(III)順序疊層的氧吸收材的製造方法，可列舉在基材(I)的單面上形成無機層(II)，在該無機層(II)上塗佈成為所需厚度的前述環氧樹脂組成物，然後使環氧樹脂組成物硬化而形成硬化物層(III)之方法。此外，亦可使用在基材(I)上預先形成了無機層(II)的膜，在該無機層(II)上再形成硬化物層(III)。

按順序基材(IA)、無機層(II)、及硬化物層(III)、及基材(IB)疊層的氧吸收材的製造方法，可列舉在基材(IA)的單面上形成無機層(II)，在該無機層(II)上塗佈成為所需厚度的前述環氧樹脂組成物後，將該塗佈面與基材(IB)貼合，然後使環氧樹脂組成物硬化而形成硬化物層(III)之方法。

【0054】

塗佈環氧樹脂組成物時的塗佈方法，例如可列舉桿塗覆、線棒塗覆、氣刀塗覆、凹版印刷塗覆、反向凹版塗覆、微凹板塗覆、微反向凹版塗覆、模具塗覆、狹縫式塗覆、真空模具塗覆、浸塗、旋轉塗覆、輥塗覆、噴灑塗覆、刷塗等。該等之中宜為桿塗覆、輥塗覆或噴灑塗覆較佳，工業上而言宜為凹板塗覆、反向凹版塗覆、微凹板塗覆、或微反向凹版塗覆較佳。

將環氧樹脂組成物塗佈後，取決於需要進行使溶劑揮發的步驟(乾燥步驟)。乾燥步驟中的條件可以適當選擇，例如能以乾燥溫度60~180°C、乾燥時間5~180秒之條件進行。

進行乾燥步驟後，使環氧樹脂組成物硬化而形成硬化物層(III)。硬化溫度，例如可以選擇10~140°C之範圍，較佳為10~80°C之範圍。又硬化時間，例如可以選擇0.5~200小時之範圍，較佳為2~100小時之範圍。

【0055】

<氧吸收材特性>

本發明之氧吸收材具有氧吸收性，且具有優良的氣體阻隔性。例如，氧吸收材於23°C、相對濕度60%之透氧率，根據所使用的基材(I)及無機層(II)的阻隔性而不同，較佳為1cc(m²·day·atm)以下，更佳為0.8cc/(m²·day·atm)以下，再更佳為0.6cc/(m²·day·atm)以下，又再更佳為0.3cc/(m²·day·atm)以下。

氧吸收材之透氧率，具體而言可藉由實施例中記載的方法進行測定。

【0056】

<氧吸收材形狀，使用形態>

本發明之氧吸收材之形狀，取決於使用形態可以適當選擇，例如可為薄片形狀，或袋狀。氧吸收材的使用形態，可列舉將膜形狀之氧吸收材封入於容器、包裝袋等包裝材內部的使用方法；氧吸收材作為包裝材的使用方法等。

【0057】

[物品的保存方法]

本發明之保存物品的方法，係使用前述氧吸收材保存物品的方法，該方法包含下述(1)與(2)之任1種以上的態樣。

(1) 將前述物品收納至封入有前述氧吸收材之包裝材內。

(2) 將前述物品收納至至少一部份具有前述氧吸收材之包裝材內，且該包裝材的透氧率為 $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

因前述氧吸收材具有氧吸收性，根據本發明之物品的保存方法(以下簡稱為「本發明之方法」)，可以有效地抑制保存對象物品的氧化劣化。

【0058】

前述(1)之態樣，係將物品收納至封入有前述氧吸收材之包裝材內。

前述(1)之態樣中所用的氧吸收材之形狀，若為可以封入於包裝材內的形狀即可，較佳為薄片形狀。氧吸收材，可黏貼在包裝材內，亦可藉由收納在包裝袋之狀態封入包裝材內。

【0059】

前述(1)之態樣所用的包裝材形態，取決於收納、保存的物品可以適當選擇，例如可列舉包裝用膜；包裝用袋、瓶等包裝容器；以及包裝容器的蓋材、密封材等。包裝用膜或包裝用袋的具體例可列舉三邊封平口袋、自立袋、夾邊合掌包裝袋、枕式包裝袋、由主室及副室構成且主室與副室之間設置有易剝離壁之

多室袋、收縮膜包裝等。包裝材的厚度及容量沒有特別受限，取決於保存的物品可以適當選擇。

前述(1)之態樣中所用的包裝材材質沒有特別受限，宜為具有氣體阻隔性的包裝材。例如包裝材為包裝用袋之情形，可列舉鋁製包裝用袋、使用具有透明蒸鍍層的塑料基材的包裝用袋等。

【0060】

前述(2)之態樣，係將前述物品收納至至少一部份具有前述氧吸收材之包裝材內，且該包裝材的透氧率為 $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。考量有效地抑制物品的氧化劣化之觀點，較佳的是，該包裝材為由前述氧吸收材構成之包裝材。

前述(2)之態樣中所用的包裝材的透氧率，係於 23°C 、相對濕度60%以實施例中記載的方法所測定的值，較佳為 $0.8\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ，更佳為 $0.6\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下，再更佳為 $0.3\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

【0061】

前述(2)之態樣中所用的包裝材的形態，考量至少一部分具有前述氧吸收材之觀點，宜為包裝用膜或包裝用袋，其具體例與前述(1)之態樣中所記載者相同。包裝材的厚度、容量沒有特別受限，可以取決於保存的物品適當選擇。

本發明之方法可為包含前述(1)及(2)之態樣的方法。

【0062】

本發明之方法中作為保存對象的物品，可列舉食品、飲料、調味料、化學品、醫藥品、化妝品、寵物食品、洗劑等。考量水分成為觸發劑而提升前述氧吸收材之氧吸收性之觀點，該物品宜為含水。

例如，作為保存對象的物品為食品的情形，該食品的水分活性(A_w)，考量水分成為觸發劑而使氧吸收材之氧吸收性提高之觀點，較佳為0.75以上，更佳為0.80以上，再更佳為0.85以上，又再更佳為0.90以上，又再更佳為0.95以上。於此，食品的水分活性 A_w ，係定義為收納有食品的密閉環境內的水蒸氣壓 P 與同一溫度下純水的蒸氣壓 P_0 之比，係 $A_w=P/P_0$ 。

又，食品的水分活性 A_w ，於定收納有該食品的密閉環境內的相對濕度作為 $RH(\%)$ 的情形，以 $A_w=RH/100$ 表示。

【0063】

本發明之方法中，收納有物品的包裝材內之溫度，考量將前述氧吸收材之氧吸收性提高之觀點，較佳為 5°C 以上，更佳為 10°C 以上，再更佳為 25°C 以上，通常為 80°C 以下。

或者，本發明之方法中，收納有物品的包裝材，較佳於 5°C 以上，更佳於 10°C 以上，再更佳於 25°C 以上，通常於 80°C 以下的環境下保存。

【0064】

本發明之方法中，收納有物品的包裝材內之相對濕度，考量將前述氧吸收材的氧吸收性提高之觀點，較佳為85%以上，更佳為90%以上，再更佳為95%以上，且100%以下。

或者，本發明之方法中，收納有物品的包裝材，較佳於相對濕度85%以上，更佳於90%以上，再更佳於95%以上，且100%以下的環境下保存。

【0065】

[使用]

本發明還提供一種積層體作為氧吸收材的用途，該積層體具有：基材(I)、無機層(II)、及包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑的環氧樹脂組成物之硬化物層(III)，前述無機層(II)與前述硬化物層(III)相鄰。

基材(I)、無機層(II)、硬化物層(III)、及該積層體的詳細內容及其較佳態樣，與前述氧吸收材中所記載的內容相同。

[實施例]

【0066】

以下藉由實施例具體說明本發明。但是，本發明不受到該等實施例的任何限制。

本實施例中測定及評價利用以下方法進行。

【0067】

<硬化物層的厚度>

使用多層膜厚測定裝置(郡是(股)製「DC-8200」)進行測定。

【0068】

<氧吸收量(cc/g)>

裁切各例中所得的膜狀氧吸收材，準備4片5cm×15cm的條形試驗片。將該等放入約21cm×15cm的鋁製袋內，然後袋內封入200cc的空氣，將袋內調整濕度成為如表記載的濕度後，進行密閉。鋁製袋以表中記載的溫度保存預定期間後，袋內的氧濃度以二氧化銻式氧濃度測定裝置(Toray Engineering(股)製「LC-750F」)進行測定，計算每1片氧吸收材的氧吸收量。

【0069】

製造例1(環氧樹脂硬化劑溶液A的製備)

於反應容器中投入1mol的間苯二甲胺(MXDA)。氮氣流下升溫至60°C，費時1小時滴加0.93mol的丙烯酸甲酯。邊餾除生成的甲醇邊升溫至165°C，藉由於165°C維持2.5小時，得到胺系硬化劑。在該胺系硬化劑中，費時1.5小時滴加甲醇，然後，添加為矽烷偶聯劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業(股)製「KBE-903」)，得到胺系硬化劑為62.2質量%、3-胺基丙基三乙氧基矽烷為2.8質量%、甲醇為35質量%的環氧樹脂硬化劑溶液A。

【0070】

製造例2(環氧樹脂組成物A的製備)

加入為稀釋溶劑之甲醇2.15g、乙酸乙酯3.25g，攪拌均勻。然後，加入製造例1中得到的環氧樹脂硬化劑溶液A 3.13g並攪拌。於此，加入作為環氧樹脂的具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)1.46g(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數=0.8)並攪拌，製備環氧樹脂組成物A。

【0071】

製造例3(環氧樹脂組成物B的製備)

製造例2中，變更成作為稀釋溶劑之甲醇的摻含量為1.98g、製造例1中所得的環氧樹脂硬化劑溶液A的摻含量為3.64g、具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)的摻含量為1.13g(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數=1.2)，除此之外，藉由與製造例2相同的方法製備環氧樹脂組成物B。

【0072】

製造例4(環氧樹脂組成物C的製備)

製造例2中，變更成作為稀釋溶劑之甲醇的摻含量為1.56g、製造例1中所得的環氧樹脂硬化劑溶液A的摻含量為4.83g、具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)的摻含量為0.36g(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數=5.0)，除此之外，藉由與製造例2相同的方法製備環氧樹脂組成物C。

【0073】

製造例5(環氧樹脂組成物D的製備)

製造例2中，變更成作為稀釋溶劑之甲醇的摻含量為3.62g、乙酸乙酯的摻含量為4.30g、製造例1中所得的環氧樹脂硬化劑溶液A的摻含量為1.93g、具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)的摻含量為0.14g(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數=5.0)，除此之外，藉由與製造例2相同的方法製備環氧樹脂組成物D。

【0074】

製造例6(環氧樹脂組成物E的製備)

製造例2中，變更成作為稀釋溶劑之甲醇的摻含量為2.47g、製造例1中所得的環氧樹脂硬化劑溶液A的摻含量為2.20g，具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)替換為使用具有從雙酚A衍生之環氧丙基氧基的多官能環氧樹脂(三菱化學(股)製「jER828」，環氧當量：186g/當量)0.31g(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數=5.0)，除此之外，藉由與製造例2相同的方法製備環氧樹脂組成物E。

【0075】

製造例7(環氧樹脂組成物F的製備)

製造例2中，變更成作為稀釋溶劑之甲醇的摻含量為2.40g、製造例1中所得的環氧樹脂硬化劑溶液A的摻含量為2.40g，具有從間苯二甲胺衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)替換為使用具有從1,3-雙(胺基甲基)環己烷衍生之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-C」)0.18g(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數=5.0)，除此之外，藉由與製造例2相同的方法製備環氧樹脂組成物F。

【0076】

實施例1(氧吸收材的製作、評價)

於在無延伸聚丙烯(CPP)膜的單面上蒸鍍了鋁的鋁蒸鍍CPP(中井工業(股)製「Chemilite S-F-1」，厚度 $25\ \mu\text{m}$)的鋁蒸鍍面，使用塗佈棒No.8塗佈製造例2中所得的環氧樹脂組成物A。將該環氧樹脂組成物於 80°C 加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度： $3\ \mu\text{m}$)。在其上，將二軸延伸聚丙烯(OPP)膜(Futamura化學(股)製「FOR」，厚度 $20\ \mu\text{m}$)以夾輥貼合，於 40°C 加熱2天，得到具有表1記載的層構成的氧吸收材。

使用該氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。氧吸收量的測定中，鋁袋內的濕度調整，係藉由將含水的脫脂綿封入袋內進行。結果顯示在表1中。以下表中「A/E」，係指環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數。

【0077】

實施例2~4

實施例1中，將環氧樹脂組成物變更為表1所記載者，除此之外，藉由與實施例1相同的方法製作氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表1中。

(0078)

比較例1

實施例1中，將環氧樹脂組成物A替換為使用聚胺酯黏接劑，藉由以下方法製作氧吸收材。聚胺酯黏接劑，係使用在主劑TM-569 17g中加入硬化劑CAURET37-0.8K 0.8g、及溶劑乙酸乙酯38.7g，充分攪拌而製備者。

於前述銅蒸鍍(CuPP)的銅蒸鍍面，使用塗佈棒No.12塗佈上述聚胺酯黏接劑，於80℃使其乾燥10秒形成黏接劑層(乾燥後的厚度：3 μm)。在其上，以夾黏貼合厚度20 μm 的前述OPP膜，於40℃加熱2天，得到具有表1中實5行的層構成的氧吸收材。

使用該氧吸收材，藉由與前述相同方法進行氧吸收量的測定。氧吸收量的測定中，鋁袋內的濕度調整，係藉由將含水的脫脂鹽封入袋內進行。結果顯示在表1中。

(0079)

[表1]

表 1

實施例	基材(μm)	銅鍍層(μm)	封入物			基材(μm)	保存條件		評價值(μg/cm ²)							
			硬化物				濕度 ℃	濕度 %RH	0日	4日	7日	14日	28日	42日	56日	
			非硬化物	A/B	μm											
實施例1	OPP 20 μm	銅蒸鍍	非硬化物A	0.5	3	OPP 20 μm	40	100	0	0.13	1.15	1.91	2.29	2.09	3.22	
實施例2			非硬化物B	1.2	3		40	100	0	0.23	0.99	1.93	2.74	6.45	10.52	
實施例3			非硬化物C	5.0	3		40	100	0	0.93	1.23	2.73	7.16	11.1	15.41	
實施例4			非硬化物D	5.0	1.2		40	100	0	..	1.00	1.07	1.63	2.51	2.99	
比較例1			聚胺酯	..	3		40	100	0	0	0.43	0.93	1.49	1.54	2.55	

(0080)

由表1，可瞭解本發明之氧吸收材比起比較例之氧吸收材有優良的氧吸收性。又，由實施例1~3的對比，可瞭解硬化物層中所用的環氧樹脂組成物，於環

氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數為1.2~5.0之範圍的情形，氧吸收量更為增加。

【0081】

實施例5

在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜的單面上蒸鍍了鋁的鋁蒸鍍PET(三井化學東賽(股)製「ML-PET」，厚度 $12\ \mu\text{m}$)的鋁蒸鍍面，使用塗佈棒No.8塗佈製造例2中所得的環氧樹脂組成物A。將該環氧樹脂組成物於 80°C 加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度： $3\ \mu\text{m}$)。在其上，將無延伸聚丙烯(CPP)膜(東洋紡(股)製「P1146」，厚度 $50\ \mu\text{m}$)以夾棍貼合，於 40°C 加熱2天，得到具有表2記載的層構成的氧吸收材。

使用該氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。氧吸收量的測定中，鋁袋內的濕度調整，係藉由將含水的脫脂綿封入袋內進行。結果顯示在表2中。

【0082】

實施例6

實施例5中，將環氧樹脂組成物A替換為使用製造例4所得的環氧樹脂組成物C，除此之外，藉由與實施例5相同的方法製作氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表2中。

【0083】

實施例7

實施例5中，將鋁蒸鍍PET替換成使用在延伸聚丙烯(OPP)膜的單面上蒸鍍了鋁的鋁蒸鍍OPP(三井化學東賽(股)製「ML-OP102」，厚度 $12\ \mu\text{m}$)，除此之外，

藉由與實施例5相同的方法製作含氧吸收材，以前述方法進行含氧吸收量的測定。結果顯示在表2中。

(0084)

實施例8

實施例6中，將鈦蒸鍍PIPI替換成使用前述鈦蒸鍍OPIP，除此之外，藉由與實施例6相同的方法製作含氧吸收材，以前述方法進行含氧吸收量的測定。結果顯示在表2中。

(0085)

[表2]

表 2

實施例	基材(A)	無延伸膜(B)	層構成			保存條件		評價結果(含氧吸收量)						
			被化層層			濕度 °C	濕度 %RH	O ₂ I	A11	711	2811	4211	5611	
			層構成	A/I	μm									cc/g
實施例a	CPP	Al蒸鍍PIPI	層構成A	0.8	3	CPP	40	100	0	0.18	1.15	2.29	2.09	3.22
實施例a	25 μm	Al蒸鍍PIPI	層構成C	5.0	3	20 μm	40	100	0	0.98	1.28	1.16	11.10	15.41
實施例b	PIPI	Al蒸鍍PIPI	層構成A	0.8	3	CPP	40	100	0	..	0.50	0.91	1.00	1.10
實施例b	12 μm	Al蒸鍍PIPI	層構成C	5.0	3	50 μm	40	100	0	..	0.67	0.96	1.10	1.20
實施例c	CPP	Al蒸鍍PIPI	層構成A	0.8	3	CPP	40	100	0	..	0.79	1.85	1.65	2.86
實施例c	12 μm	Al蒸鍍PIPI	層構成C	5.0	3	50 μm	40	100	0	..	0.96	2.01	2.37	2.85

(0086)

實施例9

於在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜的單面上蒸鍍了氧化鈦的氧化鈦蒸鍍PET(東麗膜加工(股)製「Barriolox 1011UG」，厚度12 μm)的氧化鈦蒸鍍面，使用塗佈棒No.8塗佈製造例2中所得的環氧樹脂塗布成物A。將該環氧樹脂塗布成物於80°C加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度：3 μm)。在其上，以夾層貼合無延伸聚丙烯(CPP)膜(東洋紡(股)製「P1146」，厚度50 μm)，於40°C加熱2天，得到具有表3所示的層構成的含氧吸收材。

使用該氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。氧吸收量的測定中，鋁袋內的濕度調整，係藉由將含水的脫脂綿封入袋內進行。結果顯示在表3中。

【0087】

實施例10

實施例9中，將環氧樹脂組成物A替換為使用製造例4中所得的環氧樹脂組成物C，除此之外，藉由與實施例9相同的方法製作氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表3中。

【0088】

實施例11

實施例9中，將氧化鋁蒸鍍PET替換為使用在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜的單面上蒸鍍了氧化矽的氧化矽蒸鍍PET(三菱化學控股集團製「Techbarrier TCBL」，厚度12 μ m)，除此之外，藉由與實施例9相同的方法製作氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表3中。

【0089】

實施例12

實施例10中，將氧化鋁蒸鍍PET替換為使用前述氧化矽蒸鍍PET，除此之外，藉由與實施例10相同的方法製作氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表3中。

【0090】

[表3]

表 3

實施例	基材(A)	無機層(O)	精成			基材(B)	保存條件		評價值(以係數吸收量)					
			氧化層(Ox)				溫度 °C	濕度 %RH	0H	4H	7H	28H	42H	56H
			層B及物	A/B	μm									
實施例1	CrP	氮蒸鍍層	羰基物A	0.B	3	CrP	40	100	0	0.18	1.15	2.29	2.09	3.22
實施例3	25 μm	氮蒸鍍層	羰基物C	5.D	3	20 μm	40	100	0	0.98	1.28	7.16	11.10	16.41
實施例4	CrP	Al ₂ O ₃	羰基物A	0.B	3	CrP	40	100	0	0	0.30	1.10	0.91	2.09
實施例10	12 μm	蒸鍍層	羰基物C	5.D	3	50 μm	40	100	0	0	0.47	1.15	1.36	1.36
實施例11	CrP	SiO ₂	羰基物A	0.B	3	CrP	40	100	0	..	0.60	0.79	1.43	2.07
實施例12	12 μm	蒸鍍層	羰基物C	5.D	3	50 μm	40	100	0	..	0.59	0.67	1.20	1.52

[(0091)]

表2為變更了精成氣吸收材的基材(OA)及(OB)的種類之示例，表3為變更了精成氣吸收材的無機層(O)的種類之示例。

由表2，可瞭解關於基材(OA)及(OB)的組合，實施例1、3之精成最能增加氣吸收量。又，由表3，無機層(O)為氮蒸鍍層的情形，比退火氧化鋁蒸鍍層及氧化矽蒸鍍層的情形，增加了氣吸收量。

[(0092)]

實施例13

實施例1中，將氣吸收材的保存溫度變更為23°C，除此之外，藉由與實施例1相同的方法進行了氣吸收量的測定。結果顯示在表4中。

[(0093)]

實施例14

實施例3中，將氣吸收材的保存溫度變更為23°C，除此之外，藉由與實施例3相同的方法進行了氣吸收量的測定。結果顯示在表4中。

[(0094)]

[表4]

表 4

	基材(A)	無機層(B)	層構成			基材(B)	保存條件		管柱測試的氣吸收量					
			複合物質				溫度 °C	濕度 %RH	0H	cc/g				
			組成物	A/E	μm					4H	7H	28H	42H	56H
實施例15	OPP	氮雜環	組成物A	0.8	3	OPP	40	100	0	0.18	1.15	2.29	2.09	3.22
實施例16	25 μm	氮雜環	組成物C	5.0	3	20 μm	40	100	0	0.98	1.28	7.16	11.10	15.41
實施例17	OPP	氮雜環	組成物A	0.8	3	OPP	23	100	0	-	0.63	1.89	1.59	1.77
實施例18	25 μm	氮雜環	組成物C	5.0	3	20 μm	23	100	0	-	0.69	1.40	1.37	0.80

[(0095)]

由表4，可瞭解氣吸收材的保存溫度為23°C的情形，比與40°C增加了氣吸收量。

[(0096)]

實施例15~20

使用實施例3中製作的氣吸收材，對製袋內的濕度調整使用水及甘油調整至表5中記載的濕度，除此之外，藉由與實施例3相同的方法進行氣吸收量的測定。結果顯示在表5中。

[(0097)]

[表5]

表 5

	基材(A)	無機層(B)	層構成			基材(B)	保存條件		管柱測試的氣吸收量					
			複合物質				溫度 °C	濕度 %RH	0H	cc/g				
			組成物	A/E	μm					4H	7H	28H	42H	56H
實施例15					3		40	40	0	0.65	0.65	0.46	0.60	0.45
實施例16					3		40	60	0	0.64	0.63	0.61	0.52	0.50
實施例17	OPP	氮雜環	組成物A	0.8	3	OPP	40	80	0	0.64	0.71	0.61	0.50	0.50
實施例18	25 μm	氮雜環	組成物C	5.0	3	20 μm	40	90	0	0.49	0.51	0.97	1.21	1.36
實施例19					3		40	95	0	0.48	0.46	1.06	1.34	1.56
實施例20					3		40	100	0	2.07	2.73	5.59	6.81	12.61

[(0098)]

由表5，可瞭解氣吸收材保存時的濕度較高者，氣吸收量增加。

[(0099)]

實施例21

實施例21，係表示無機層(II)使用鋁箔之示例。

在聚對苯二甲酸乙二酯膜(厚度 $12\ \mu\text{m}$)的單面使用塗佈棒No.12塗佈前述聚胺酯黏接劑(主劑TM-569 17g中加入硬化劑CAT-RT37-0.8K 0.8g、及溶劑乙酸乙酯38.7g，充分攪拌製備而得)，於 80°C 使其乾燥10秒形成黏接劑層(乾燥後的厚度： $3\ \mu\text{m}$)。在其上，以夾輥貼合厚度 $7\ \mu\text{m}$ 的鋁箔。然後，在該鋁箔面上使用塗佈棒No.8塗佈製造例4中所得的環氧樹脂組成物C，於 80°C 加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度： $3\ \mu\text{m}$)。在其上，以夾輥貼合無延伸聚丙烯(CPP)膜(東洋紡(股)製「P1146」，厚度 $50\ \mu\text{m}$)，於 40°C 加熱2天，得到具有表6中記載的層構成的氧吸收材。使用該氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表6中。

【0100】

[表6]

表 6

	層構成							保存條件		計算結果(氧吸收量)							
	基材(IA)	黏接劑層	無機層(II)	硬化物層			基材(IB)	溫度	濕度	0日	4日	7日	14日	21日	28日	42日	56日
				組成物	A/E	μm		$^\circ\text{C}$	%RH								
實施例21	PET $12\ \mu\text{m}$	聚胺酯	Al箔	組成物C	5.0	3	CPP $50\ \mu\text{m}$	40	100	0	0.48	0.58	0.69	0.75	0.77	0.84	1.09

【0101】

實施例22~23

實施例3中，使用表7所示的環氧樹脂組成物，除此之外，藉由與實施例3相同的方法製作氧吸收材，以前述方法進行氧吸收量的測定。結果顯示在表7中。

【0102】

[表7]

表 7

	層構成					保存條件		評價結果(全吸分量)							
	基材(IA)	無機層(II)	硬化物層			基材(IB)	溫度	濕度	0日	4日	7日	14日	28日	42日	56日
			組成物	A/E	μm		$^{\circ}\text{C}$	%RH							
實施例3	CPP 25 μm	Al 蒸鍍層	組成物C	5.0	3	OPP 20 μm	40	100	0	0.98	1.28	2.73	7.16	11.10	15.41
實施例22			組成物E	5.0	3		40	100	0	1.92	2.55	3.99	12.07	22.20	24.38
實施例23			組成物F	5.0	3		40	100	0	1.07	1.29	2.28	4.90	10.88	15.46

【0103】

實施例24(保存方法)

在二軸延伸聚丙烯(OPP)膜(Futamura化學(股)製「FOR」，厚度20 μm)的單面上使用塗佈棒No.8塗佈白色印墨(Sakata Inx(股)製「Belle Color R115」以稀釋溶劑(Sakata Inx(股)製「L溶劑」)2倍稀釋者)，於80 $^{\circ}\text{C}$ 加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度：約0.5 μm)，形成著色層。在該著色層上使用塗佈棒No.8塗佈反面印刷用凹印油墨(Sakata Inx(股)製「BelleFlora R Medium」以稀釋溶劑(Sakata Inx(股)製「K溶劑」)2倍稀釋者)，於80 $^{\circ}\text{C}$ 加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度：約0.5 μm)，形成不透明白層(medium layer)。

於該不透明白層上使用塗佈棒No.8塗佈製造例4所得的環氧樹脂組成物C，於80 $^{\circ}\text{C}$ 加熱10秒使其乾燥(乾燥後的厚度：3 μm)。將該環氧樹脂組成物的塗佈面及在無延伸聚丙烯(CPP)膜的單面上蒸鍍了鋁的鋁蒸鍍CPP(中井工業(股)製「Chemilite S-F-1」，厚度25 μm)的鋁蒸鍍面重疊並以夾輥貼合，於40 $^{\circ}\text{C}$ 加熱2天，得到具有按CPP膜(基材(IA))/鋁蒸鍍層(II)/硬化物層(III)/不透明白層/著色層/OPP膜(基材(IB))順序疊層之構成的氧吸收材。

將上述氧吸收材以基材(IA)側成為內側的方式製袋，製作袋狀的包裝材。構成該包裝材的氧吸收材之透氧率為0.09cc/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)。透氧率以後述方法進行測定。

在袋狀的包裝材內收納切糕(圖1(a)，水分活性 A_w ：0.99)並密閉，將該包裝材於 40°C 、相對濕度90%的環境下保存2個月。包裝材內的初始氧量為10cc，包裝材內的初始氧濃度為20.8%。保存2個月後，以目視觀察切糕的外觀，結果沒有看到外觀有變化(圖1(b))。

【0104】

<透氧率的測定>

使用透氧率測定裝置(Modern Control公司製「OX-TRAN2/21」)，於 23°C 、相對濕度60%的條件下測定透氧率。

【0105】

比較例2

實施例24中，將製造例4中所得的環氧樹脂組成物C替換為使用前述聚胺酯黏接劑(主劑TM-569 17g中加入硬化劑CAT-RT37-0.8K 0.8g、及溶劑乙酸乙酯38.7g，充分攪拌製備而成)，除此之外，藉由與實施例24相同的方法保存切糕。構成包裝材的氧吸收材的透氧率為 $2.7\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 。保存2個月後，以目視觀察切糕的外觀，結果看到了黴菌孳生(圖1(c))。

【0106】

比較例3

在鋁箔(厚度 $7\ \mu\text{m}$)的單面上使用塗佈棒No.12塗佈前述聚胺酯黏接劑，於 80°C 使其乾燥10秒形成黏接劑層(乾燥後的厚度： $3\ \mu\text{m}$)。在其上，以夾輥貼合PET膜(東洋紡(股)製「E5100」，厚度 $12\ \mu\text{m}$)，於 40°C 加熱2天，得到按鋁箔(II)/聚胺酯黏接劑層/PET膜順序疊層構成的層合膜。其後，在該層合膜的鋁箔面上使用塗佈棒No.12塗佈前述聚胺酯黏接劑，於 80°C 使其乾燥10秒形成黏接劑層(乾燥後

的厚度：3 μm)。在其上，以夾輥貼合無延伸聚丙烯(CPP)膜(東洋紡(股)製「P1146」，厚度50 μm)，於40°C加熱2天，得到具有按CPP/聚胺酯黏接劑層/鋁箔(II)/聚胺酯黏接劑層/PET膜順序疊層構成的積層體。將該積層體以鋁箔(II)側成為內側的方式製袋，製作袋狀的包裝材。構成該包裝材的積層體的透氧率為0.01cc/(m²·day·atm)以下。

在袋狀的包裝材內收納切糕(圖1(a))並密閉，與實施例24同樣將該包裝材於40°C、相對濕度90%的環境下保存2個月。包裝材內的初始氧量為10cc，包裝材內的初始氧濃度為20.8%。保存2個月後，以目視觀察切糕的外觀，結果看到了黴菌孳生(圖1(d))。

比較例3儘管使用氧阻隔性高的包裝材，為內容物的切糕仍有黴菌孳生。據認為此歸因於所使用的包裝材未展現氧吸收性，由於包裝材中的殘存氧導致內容物發生劣化。

【0107】

實施例25

實施例24中，將包裝材內收納的物品變更為起司鱈(圖2(a)，水分活性Aw：0.99)，除此之外，藉由與實施例24相同的方法進行保存性評價。保存2個月後，以目視觀察起司鱈的外觀，結果沒有看到外觀有變化(圖2(b))。

【0108】

比較例4

比較例2中，將包裝材內收納的物品變更為起司鱈，除此之外，依與比較例2相同的方法進行保存性評價。保存2個月後，以目視觀察起司鱈的外觀，結果看到了黴菌孳生(圖2(c))。

【0109】

比較例5

比較例3中，將包裝材內收納的物品變更為起司鱈，除此之外，依與比較例3相同的方法進行保存性評價。保存2個月後，以目視觀察起司鱈的外觀，結果看到了黴菌孳生(圖2(d))。

[產業上利用性]

【0110】

根據本發明，可以提供特別適合含水性物品的保存，或於高濕度環境下物品的保存之氧吸收材，及使用了該氧吸收材的物品保存方法。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氧吸收材，其具有：

基材(I)，

無機層(II)，以及

環氧樹脂組成物之硬化物層(III)，其包含環氧樹脂及含有胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑；

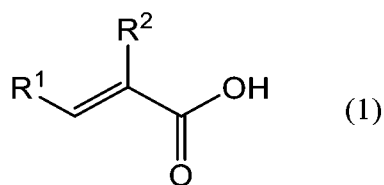
該無機層(II)與該硬化物層(III)相鄰。

【請求項2】

如請求項1之氧吸收材，其中，該胺系硬化劑包含下述(A)成分與(B)成分之反應產物，

(A) 選自由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種，

(B) 選自由下述通式(1)表示的不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種，



(式(1)中，R¹、R²各自獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~13之芳烷基。)

【請求項3】

如請求項1或2之氧吸收材，其中，該無機層(II)係鋁蒸鍍層。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之氧吸收材，其中，該基材(I)係塑料膜。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之氧吸收材，其中，該氧吸收材按順序具有基材(IA)、該無機層(II)、該硬化物層(III)、及基材(IB)。

【請求項6】

如請求項5之氧吸收材，其中，該基材(IA)及該基材(IB)係由同種樹脂構成之基材。

【請求項7】

如請求項6之氧吸收材，其中，該基材(IA)及該基材(IB)係聚丙烯膜。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之氧吸收材，其中，該環氧樹脂組成物中，該環氧樹脂硬化劑中的活性氫數相對於該環氧樹脂中的環氧基數(環氧樹脂硬化劑中的活性氫數/環氧樹脂中的環氧基數)之比為0.2~8.0之範圍。

【請求項9】

一種保存物品的方法，係使用如請求項1至8中任一項之氧吸收材保存物品的方法，

該方法包含下述(1)與(2)之任1種以上的態樣，

(1) 將該物品收納至封入有該氧吸收材之包裝材內；

(2) 將該物品收納至至少一部份具有該氧吸收材之包裝材內，且該包裝材的透氧率為 $1\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

【請求項10】

如請求項9之保存物品的方法，其中，該包裝材內的相對濕度為85%以上。

【請求項11】

如請求項9或10之保存物品的方法，係將收納有該物品的包裝材在相對濕度85%以上之環境下保存。

【請求項12】

如請求項9至11中任一項之保存物品的方法，其中，該物品含水。

【請求項13】

一種積層體作為氧吸收材的用途，該積層體具有：

基材(I)，

無機層(II)，以及

環氧樹脂組成物之硬化物層(III)，其包含環氧樹脂及含胺系硬化劑的環氧樹脂硬化劑；

該無機層(II)與該硬化物層(III)相鄰。

(發明圖式)

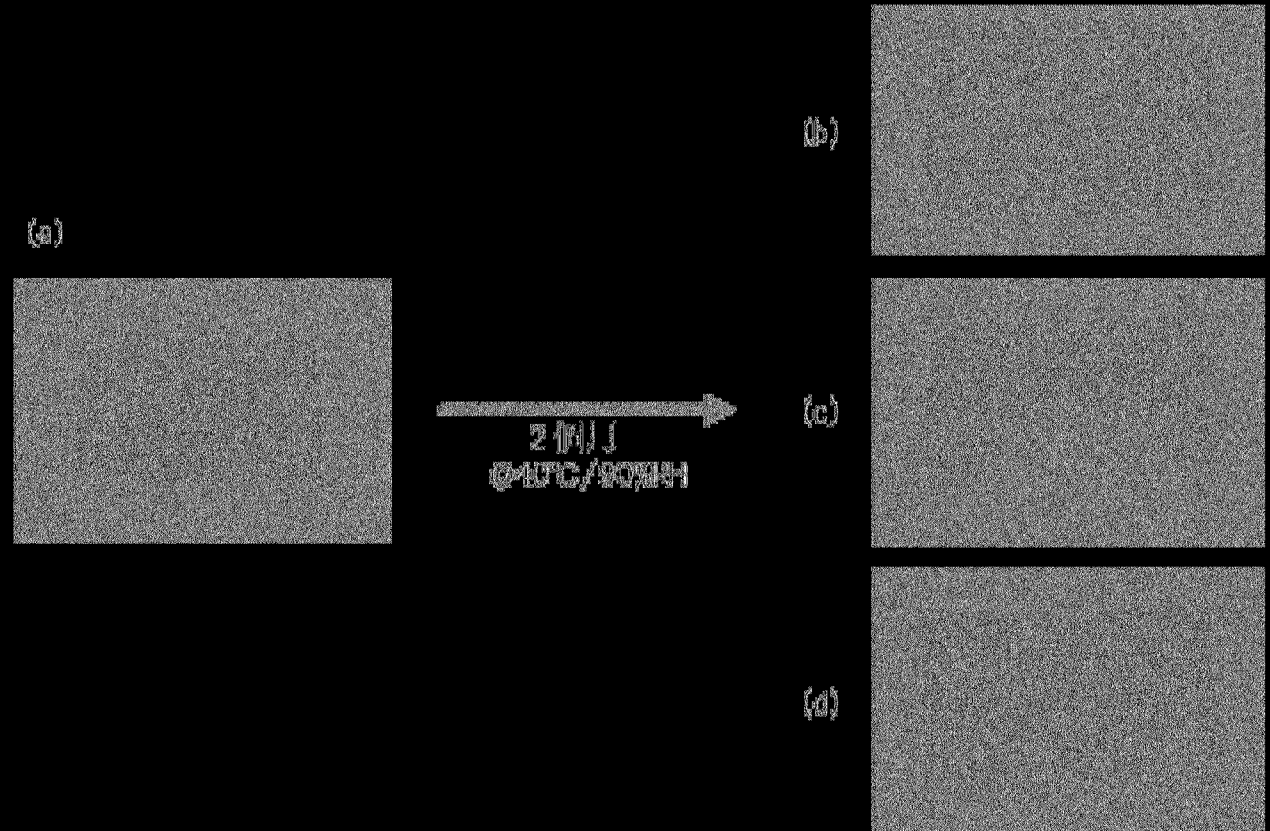


圖 1

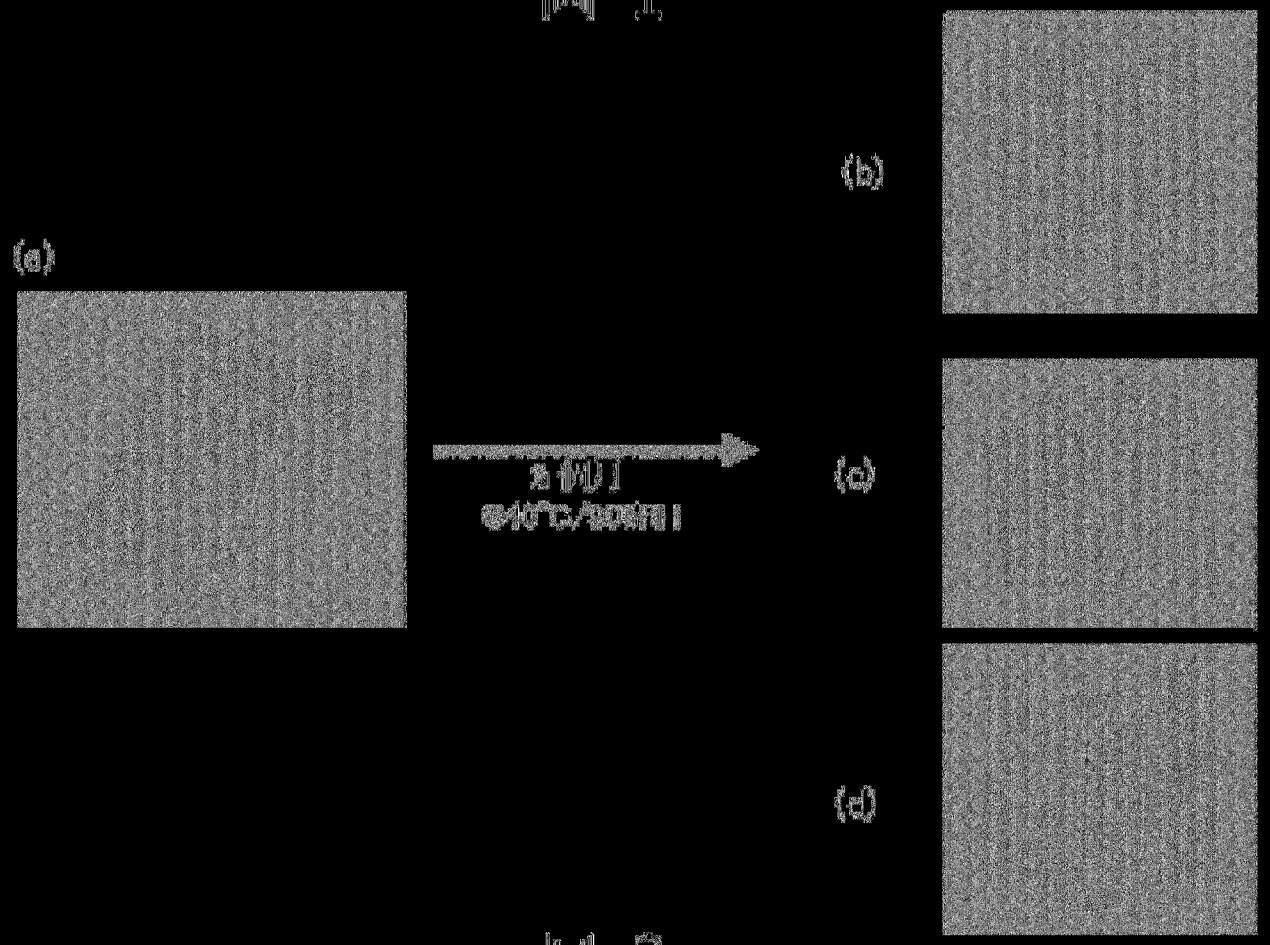


圖 2