(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 3 月 4 日(04.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/023899 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *B65D 81/26* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004129

(22) 国際出願日: 2009 年 8 月 26 日(26.08.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-216736 2008 年 8 月 26 日(26.08.2008) JP
特願 2009-091034 2009 年 4 月 3 日(03.04.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内２丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中尾公隆(NAKAO, Kimitaka) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿６丁目１番１号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 横瀬恵美子(YOKOSE, Emiko) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿６丁目１番１号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木博昭, 外(AOKI, Hiroaki et al.); 〒3300802 埼玉県さいたま市大宮区宮町３－１１－３ 栗原ビル３Ｆ Saitama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

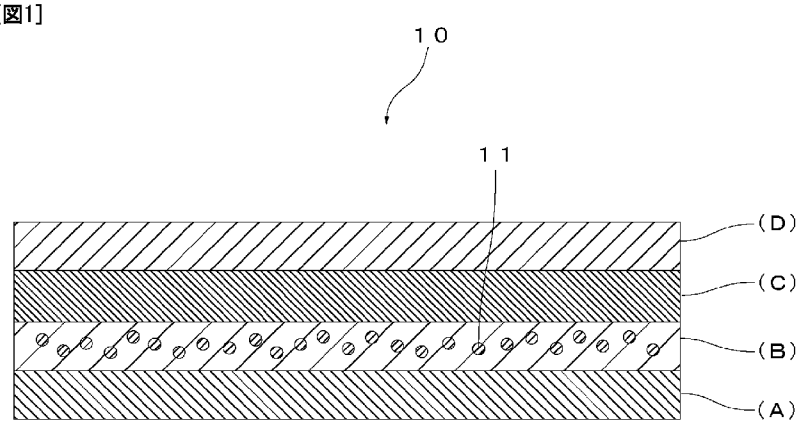
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

[続葉有]

(54) **Title**: DEOXIDIZING LAMINATE

(54) 発明の名称 : 脱酸素性多層体

[図1]



(57) **Abstract**: A deoxidizing laminate, which sufficiently suppresses the production of malodorous organic components produced with oxidation, and which absorbs oxygen at a fast rate. The deoxidizing laminate is constituted by laminating at least an isolation layer (A) that contains a thermoplastic resin; an odor absorption layer (B), which is made from an odor absorbent resin composition (b) that contains an oxidizable thermoplastic resin, a transition metal catalyst, and an odor absorbent; an oxygen absorption layer (C), which made from an oxygen absorbent resin composition (c) that contains an oxidizable thermoplastic resin and a transition metal catalyst; and an oxygen barrier layer (D), which contains an oxygen barrier substance, in that order.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/023899 A1

本発明は、酸化に伴い生成する臭気性有機成分の発生を十分に抑制し、かつ酸素を吸収する速度が速い脱酸素性多層体を提供する。　本発明は、少なくとも、熱可塑性樹脂を含有する隔離層（Ａ）、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる臭気吸収層（Ｂ）、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）からなる酸素吸収層（Ｃ）並びに酸素バリア性物質を含有する酸素バリア層（Ｄ）をこの順に積層してなる脱酸素性多層体である。

明　細　書

発明の名称 ： 脱酸素性多層体

技術分野

[0001] 本発明は脱酸素性の多層体に関する。本発明の脱酸素性多層体は、脱酸素性容器、シート、フィルムの全体もしくは一部に使用することができる。

[0002] なお、本明細書において「脱酸素」とは密閉された環境中の酸素濃度が０．１ｖｏｌ％以下となることを意味し、「脱酸素剤」とは脱酸素状態を実現させることを目的として使用される薬剤、材料等の物を意味する。また、「脱酸素性」とは「脱酸素剤としての機能を有する」と同義である。さらに、「酸素吸収」とは到達酸素濃度に関わらず、薬剤、材料等が環境中の酸素を取り込むことを意味する。

背景技術

[0003] 食品、飲料、医薬品、医療品、化粧品、金属製品、電子製品に代表される、酸素の影響を受けて変質あるいは劣化し易い各種物品の酸素酸化を防止し長期に保存する目的で、これらを収納した包装容器や包装袋内の酸素除去を行う脱酸素剤が使用されている。この脱酸素剤として初期に開発され現在も多く使用されている形態は、粉状または粒状の鉄粉やアスコルビン酸などからなる脱酸素剤を通気性の小袋に詰めたものである。

[0004] 近年は、より取扱いが容易で適用範囲が広く誤食の可能性が極めて小さいフィルム状の脱酸素剤も利用されるようになってきた。フィルム状の脱酸素剤に関して、その酸素吸収性組成物およびフィルム構成について多くの提案がなされている。樹脂に鉄粉やアスコルビン酸などの脱酸素剤を配合してフィルムやシート等に成形し、一方の側に熱融着性を有する隔離層を積層し、他方の側にガスバリア層を積層した基本的な脱酸素性多層体が知られている（特許文献１）。また、酸化可能な有機成分又は樹脂成分と遷移金属触媒からなる層を含む包装用フィルムも知られている（特許文献２、３）。さらに、有機物からなる脱酸素剤が酸化に伴い発生する臭気を抑制するために、ゼ

オライトなどの吸着剤を酸素吸収性組成物に含有させることや、吸着剤を含む層を積層した脱酸素性多層フィルムとすること、あるいは臭気の原因となる酸性ガスの中和剤としての塩基を含む層を積層した脱酸素性多層フィルムとすることが提案されている（特許文献４～６）。

[0005] また、異臭の原因となるアルデヒド系ガスの除去剤としては、主に煙草臭の消臭、シックハウス症候群対策を目的として、アミン化合物やヒドラジド化合物、ヒドラジン誘導体を無機物に担持させたものが知られている（特許文献７、８）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭５５－９０５３５号公報

特許文献2：特許第２９９１４３７号公報

特許文献3：特許第３１８３７０４号公報

特許文献4：特開平０５－２４７２７６号公報

特許文献5：特開平０６－１０００４２号公報

特許文献6：特許第３３０６０７１号公報

特許文献7：特許第２８３７０５７号公報

特許文献8：特開２００７－２０４８９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、以下のことを見出した。

即ち上記のように、酸化可能な有機成分又は樹脂成分と金属触媒からなる酸素吸収層を含む脱酸素性多層フィルムは、脱酸素する過程で、有機成分又は樹脂成分の酸化により臭気性の有機成分を発生する問題を有している。特に食品の包装に脱酸素性多層フィルムを用いた場合には、僅かな臭気の発生であっても食品の香りが悪化し、その食品の価値が低下する重大な問題が生じる。

[0008] 従って、本発明の目的は、酸化に伴い生成する臭気性成分の発生を抑制し、かつ実用上、充分な速度で酸素吸収が可能な脱酸素性多層体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、脱酸素性多層体について研究を進めた結果、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層と、酸素吸収層を積層させるとともに臭気吸収層側に隔離層を、酸素吸収層側に酸素バリア層を積層することにより、酸化に伴い生成する臭気性有機成分の発生を抑制し、かつ実用上、充分な速度で酸素吸収が可能な脱酸素性多層体が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、少なくとも、熱可塑性樹脂を含有する隔離層（Ａ）、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる臭気吸収層（Ｂ）、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）からなる酸素吸収層（Ｃ）並びに酸素バリア性物質を含有する酸素バリア層（Ｄ）をこの順に積層してなる脱酸素性多層体である。

[0011] また、本発明の脱酸素性多層体においては、隔離層（Ａ）が、酸性ガス吸収剤及び熱可塑性樹脂を含有する酸性ガス吸収性樹脂組成物（ａ）からなる酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）であることが好ましい。

[0012] 本発明で用いられる臭気吸収剤は、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を含有することが好ましく、特にヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を担体に担持してなることが好ましい。

[0013] また、前記ヒドラジン誘導体が、アミノグアニジン誘導体及び／またはヒドラジン複塩であることが好ましい。

[0014] 本発明で用いられる酸性ガス吸収剤としては、塩基性化合物が好ましく、特に酸化マグネシウムが好ましい。

[0015] 本発明の脱酸素性多層体は、臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び／または酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）にさらに光開始剤を含有させることができる。

[0016] 本発明の脱酸素性多層体においては、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）が、光

開始剤、易酸化性熱可塑性樹脂と異なる他の熱可塑性樹脂及び添加剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の成分をさらに含有し、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）中の易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び前記成分の合計配合率が１００質量%であることが好ましい。

[0017] また本発明は、該脱酸素性多層体を少なくとも一部に有する包装容器であって、隔離層（Ａ）を容器内側に配置してなる脱酸素性包装容器に関する。

発明の効果

[0018] 本発明により、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物からなる層を積層した脱酸素性多層体において、酸素吸収する過程において発生する臭気の問題が、該組成物の酸素吸収性能を損なうことなく解決される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る脱酸素性多層体の一態様の断面図。

[図2]本発明に係る脱酸素性包装容器の一態様の断面図。

発明を実施するための形態

[0020] 易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物は、その酸化過程において臭気性の有機成分が副生する。このため、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物を酸素吸収層に使用した、隔離層、酸素吸収層、酸素バリア層の３層からなる脱酸素性多層体においては、臭気成分の副生が問題となる。この問題を解決するため、本発明者らは以下に示すような様々な検討を行い、その結果、最適な態様である本発明に至った。

[0021] 該多層体において、臭気吸収剤を含有する熱可塑性樹脂層（臭気吸収層）を酸素吸収層と隔離層の間に積層した場合には、酸素吸収層から発生する臭気性有機成分が隔離層側から拡散するのを抑制することが可能となったが、臭気吸収層が酸素透過の抵抗となるため、酸素を吸収する速度が低下した。

[0022] 一方、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物に、臭気吸収剤を含有させると、酸素吸収速度と臭気抑制効果の両立

が可能であったが、当該樹脂組成物を酸素吸収層に使用して、隔離層、酸素吸収層、酸素バリア層の３層からなる脱酸素性多層体とすると、臭気抑制効果は認められるものの酸素を吸収する速度が著しく低下した。

[0023] これに対し、本発明の脱酸素性多層体は、少なくとも、隔離層（Ａ）、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層（Ｂ）、酸素吸収層（Ｃ）、酸素バリア層（Ｄ）がこの順に積層して構成されることで、高い酸素吸収性能を示し、かつ臭気を抑制することが出来る。また、隔離層（Ａ）に酸性ガス吸収剤を配合して酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）とする事によって、酸性ガスの発生をも抑制することが出来る。さらに、これらの層間に隣接してフィルムの強度を増加させる補強層、回収した樹脂を再利用するリサイクル層、層間強度を向上させる接着剤層などを、本発明の効果を損なわない範囲で積層することも出来る。

[0024] 以下、本発明の実施の一形態を図面に即して説明する。図１は、本発明に係る脱酸素性多層体の一態様の断面図である。図１においては、（Ａ）は隔離層であり、熱可塑性樹脂を含有する。（Ｂ）は臭気吸収層であり、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる。（Ｃ）は酸素吸収層であり、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）からなる。また、（Ｄ）は酸素バリア層であり、酸素バリア性物質を含有する。なお、図１において、符号１１は臭気吸収剤を示すものである。

[0025] 本発明は、上記隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ）、酸素吸収層（Ｃ）及び酸素バリア層（Ｄ）の少なくとも４層を、この順に積層してなる脱酸素性多層体並びに該脱酸素性多層体を少なくとも一部に有し、隔離層（Ａ）を容器内側に配してなる脱酸素性包装容器に関する。

[0026] 以下、本発明の脱酸素性多層体を構成する隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ）、酸素吸収層（Ｃ）及び酸素バリア層（Ｄ）等について詳細に説明する。

[0027] ［隔離層（Ａ）］

本発明の脱酸素性多層体を構成する隔離層（Ａ）は、熱可塑性樹脂を含有

し、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる臭気吸収層（Ｂ）と収納物とを隔離する役割を果たすと共に、シーラントとしての役割を果たす。また、臭気吸収層（Ｂ）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂による速やかな酸素吸収を妨げないように、効率的な酸素透過を行う役割を果たす。

[0028] 本発明の隔離層（Ａ）は、熱可塑性樹脂を含有する酸素透過度１０００ｃｃ／（m^2・２４ｈ・ａｔｍ）以上の層を意味する。隔離層（Ａ）の酸素透過度が１０００ｃｃ／（m^2・２４ｈ・ａｔｍ）未満であると、本発明の脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度が遅くなるため好ましくない。酸素透過度は、「ＯＸ－ＴＲＡＮ－２／２１（ＭＯＣＯＮ社製）」を用いて、測定温度２５℃・セル面積５０ｃm^2の条件下で測定された値を言う。

[0029] 隔離層（Ａ）に用いられる熱可塑性樹脂の代表例としては、ポリエチレン、エチレン－α－オレフィン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－エチレンブロック共重合体、エチレン－環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン樹脂、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸メチル、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体の各種イオン架橋物、エチレン－酢酸ビニル共重合体等のエチレン系共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体等の合成ゴム系樹脂及びその水添樹脂、軟質ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、シリコーン樹脂及びポリシロキサンと他の樹脂との共重合体等が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせて用いることができる。

[0030] 隔離層（Ａ）の厚さは１～１００μｍが好ましく、１～２０μｍがより好ましい。この場合、厚さが上記範囲を外れる場合に比べて、脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度をより速めることができる。

[0031] 本発明の脱酸素性多層体においては、隔離層（Ａ）を、酸性ガス吸収剤及び熱可塑性樹脂を含有する酸性ガス吸収性樹脂組成物（ａ）からなる酸性ガ

ス吸収性隔離層（Ａａ）とすることが好ましい。隔離層（Ａ）を酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）とすることによって、酸素吸収反応により副生する酸性ガスを吸収でき、これに起因する臭気の抑制が可能となる。

[0032] 本発明で用いられる酸性ガス吸収剤は、主にカルボン酸類由来の臭気成分を化学的及び／または物理的に固定する化合物である。本発明において用いられる酸性ガス吸収剤は塩基性化合物がカルボン酸類由来の臭気成分を中和することにより効果的にその臭気成分を化学的に固定できるという理由から好ましい。

[0033] 塩基性化合物としては、周期表１族および２族の金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物等の無機の塩基性化合物が好ましく、塩基性が高いという理由から２族金属の水酸化物、酸化物が特に好ましい。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が経済性に優れるという理由から好ましく、酸化マグネシウムが安全性が高いという理由から特に好ましい。また、塩基性化合物としては、有機の塩基性化合物も使用可能であり、その代表例は窒素上に非共有電子対を持つアミン化合物である。

[0034] 酸性ガス吸収剤の配合割合は、酸性ガス吸収性樹脂組成物（ａ）に含有される熱可塑性樹脂１００質量部に対して０．０１～５０質量部が好ましく、０．１～１０質量部が特に好ましい。この場合、配合割合が上記範囲を外れる場合に比べて、酸性ガスを吸収する能力をより高めることができるとともに酸性ガス吸収剤により酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）の酸素透過度が低下することを防止できる。

[0035] 酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）を構成する酸性ガス吸収性樹脂組成物（ａ）は、例えば熱可塑性樹脂と粉末状酸性ガス吸収剤を該樹脂の溶融温度以上で混合することによって製造できる。

[0036] ［臭気吸収層（Ｂ）及び酸素吸収層（Ｃ）］

本発明の脱酸素性多層体を構成する臭気吸収層（Ｂ）は、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる。また、本発明の脱酸素性多層体を構成する酸素吸収層（Ｃ）は、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）からなる。

[0037] 本発明の脱酸素性多層体において、臭気吸収層（Ｂ）は、酸素吸収反応により副生するアルデヒド類に起因する臭気を吸収するために必須である。また、酸素吸収層（Ｃ）は、十分な酸素吸収速度を得るために必須である。

[0038] 臭気吸収層（Ｂ）及び酸素吸収層（Ｃ）の厚みは、それぞれ１～３００μｍが好ましく、１～２００μｍがより好ましい。この場合、厚みが上記範囲を外れる場合に比べて、脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度をより速めることができるとともに包装材料としての柔軟性が損なわれることを防止することができる。

[0039] 本発明に用いられる易酸化性熱可塑性樹脂とは、アリル基、ベンジル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、第三級炭素のいずれかを有する熱可塑性樹脂を意味する。なかでも本発明においては、アリル基を有する熱可塑性樹脂を易酸化性熱可塑性樹脂として用いることが好ましい。

[0040] 臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂には、例えば炭素と炭素が二重結合で結合した部分を有する有機高分子化合物、第３級炭素原子に結合した水素原子を有する有機高分子化合物、ベンジル基を有する有機高分子化合物が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせて用いることができる。炭素と炭素が二重結合で結合した部分を有する有機高分子化合物における炭素－炭素二重結合は高分子の主鎖にあっても良いし、側鎖にあっても良い。代表例として１，４－ポリブタジエン、１，２－ポリブタジエン、１，４－ポリイソプレン、３，４－ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合

体、エチレン／アクリル酸メチル／アクリル酸シクロヘキセニルメチル共重合体等が挙げられる。また、第３級炭素原子に結合した水素原子を有する有機高分子化合物として、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。ベンジル基を有する有機高分子化合物として水添スチレンブタジエンゴム、水添スチレンイソプレンゴム等が挙げられる。これらのうち好ましくは、炭素と炭素が二重結合で結合した部分を有する有機高分子化合物、より好ましくは、１，２－ポリブタジエンである。

[0041] 臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂は、臭気吸収層（Ｂ）及び酸素吸収層（Ｃ）の積層接着性を考慮して、それぞれ互いに融着性のある樹脂または同一の樹脂を選択することが好ましい。また、臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂は、臭気吸収層（Ｂ）と隔離層（Ａ）との積層接着性を考慮して、互いに融着性のある樹脂を選択することが好ましい。

[0042] 遷移金属触媒は遷移元素金属の塩や酸化物等の金属化合物を有する触媒である。遷移元素金属としてはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅が好適であり、マンガン、鉄、コバルトが優れた触媒作用を示すため特に好適である。遷移元素金属の塩としては、遷移元素金属の鉱酸塩及び脂肪酸塩が含まれ、例えば、遷移元素金属の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は高級脂肪酸塩である。代表例としてオクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ステアリン酸コバルト等が挙げられる。

[0043] 扱い易さの点から好ましい遷移金属触媒は、遷移元素金属の塩を担体に担持した担持触媒である。担体の種類は、特に限定されないが、ゼオライト、珪藻土、ケイ酸カルシウム類などを用いることができる。特に、触媒調製時および調製後の大きさが０．１～２００μｍの凝集体が、取扱い性が良いため好ましい。特に、樹脂組成物中に分散した際に１０～１００ｎｍである担体が、樹脂組成物中に配合した際に透明な樹脂組成物を与えるため好ましい。このような担体として、合成ケイ酸カルシウムが例示される。臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）への遷移金属触媒の配合

割合は、酸素吸収性能と物理強度と経済性から、臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）のそれぞれの樹脂組成物中、金属原子質量として０．００１～１０質量%が好ましく、０．０１～１質量%が特に好ましい。

[0044] 本発明で用いられる臭気吸収剤は、主にアルデヒド類由来の臭気性成分を化学的及び／または物理的に固定する物質である。本発明において用いられる臭気吸収剤は、上記性能を有する物質であれば、本発明の効果を妨げない範囲で任意のものが用いられるが、中でも効果的にアルデヒド類由来の臭気性成分を固定できるという理由から、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を臭気吸収剤として用いることが好ましい。この際、これらの誘導体を単独でまたは組み合わせて用いて臭気吸収剤としてもよいし、その他の物質と組み合わせて用いて臭気吸収剤としてもよい。また、上記の機能を有する市販の消臭剤も臭気吸収剤として用いることが出来る。

[0045] また、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を担体に担持させて臭気吸収剤としてもよく、この態様で用いることにより、担体へのアルデヒド類の物理吸着も期待できるため、より好ましい。担体の種類は、特に限定されないが、ゼオライト、珪藻土、ケイ酸カルシウム、多孔質シリカ類、活性白土などを用いることができ、中でもケイ酸カルシウム、多孔質シリカ類、活性白土が好ましい。担体に担持させるヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体の量は、０．００１～３０ｍｍｏｌ／（ｇ－担体）が好ましく、０．０１～１０ｍｍｏｌ／（ｇ－担体）が特に好ましい。

[0046] 臭気吸収剤の配合割合は、臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）中、０．１～５０質量%が好ましく、０．１～１０質量%が特に好ましい。この場合、配合割合が上記範囲を外れる場合に比べて、臭気吸収性や透明性に優れるという利点がある。

[0047] ヒドラジン誘導体とは、ヒドラジン、またはフェニルヒドラジンとそれらの誘導体、セミカルバジド、ヒドラジドとその誘導体、アミノグアニジン誘

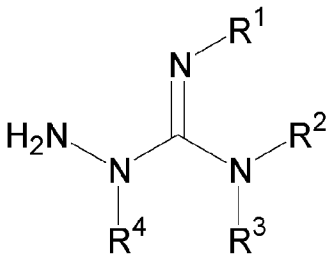
導体などの、Ｎ－ＮＨ$_2$基を有する有機物である。具体的には、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、１，１－ジメチルヒドラジン、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、カルバジン酸、ホルモヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、ｔｅｒｔ－ブチルヒドラジン塩酸塩、１－アミノピロリジン、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、ジアミノグアニジン塩酸塩、硝酸トリアミノグアニジン、アセトヒドラジド、ベンゾヒドラジド、ペンタノヒドラジド、カルボヒドラジド、シクロヘキサンカルボヒドラジド、ベンゼンスルホノヒドラジド、チオカルボヒドラジド、チオベンゾヒドラジド、ペンタンイミドヒドラジド、ベンゾヒドラゾノヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸ヒドラジド、オキサミン酸ヒドラジド、オキサリルジヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、Ｎ－アミノポリアクリルアミド、チオセミカルバジド、４－メチルチオセミカルバジド、４，４－ジメチル－３－チオセミカルバジド、塩酸セミカルバジド、４－アミノ－１，２，４－トリアゾールが好ましい例として挙げられ、これらの中でも硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンが特に好ましい。

上記ヒドラジン誘導体の中でも、一層効果的にアルデヒド類由来の臭気性成分、特にアセトアルデヒドを固定できるという理由から、アミノグアニジン誘導体、ヒドラジン複塩又はそれらの混合物が好ましい。

[0048] アミノグアニジン誘導体とはグアニジン構造を有する下記構造式（１）で示されるヒドラジン誘導体またはその塩であり、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンなどが、その例として挙げられる。

[0049]

[化1]



・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（1）

なお、式中のR^1乃至R^4は任意の元素及び／または置換基を意味し、好ましくは水素原子、アルキル基またはアミノ基である。

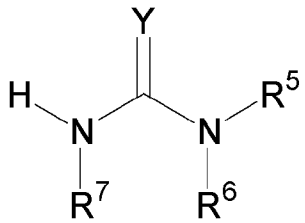
[0050] 本発明で用いられるヒドラジン複塩とは、酸性の金属塩とヒドラジンが化学結合し、複塩を形成したものである。酸性の金属塩の金属としては、マグネシウム、アルミニウム、クロムが例示でき、塩としては、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩の何れか１種またはそれらの混合物が例示できる。例えば、水中で硫酸アルミニウムとヒドラジンを混合するとヒドラジン複塩が調製されるが、これは硫酸アルミニウムヒドラジン複塩と称される。

[0051] 化合物のヒドラジン（N_2H_4）は臭気吸収能を有するが、沸点が１１３℃と低く、また容易に分解するため、樹脂と混練して本発明の臭気吸収性樹脂組成物を得ることは容易ではない。しかし、ヒドラジン複塩を調製することで、ヒドラジンが本来有する臭気吸収能を維持しながら、これらの欠点を克服することができるため、ヒドラジン複塩を含有する臭気吸収剤を作製することは、本発明の好ましい態様である。

[0052] 尿素誘導体とは下記構造式（２）で示される構造を有し、かつ分子内にＮ－NH_2基を有さない化合物である。具体的には尿素、１－メチル尿素、１，１－ジメチル尿素、１，３－ジメチル尿素、エチル尿素、１，１－ジエチル尿素、１，３－ジエチル尿素、アリル尿素、アセチル尿素、１－アセチル－３－メチル尿素、ヒドロキシ尿素、２－ヒドロキシエチル尿素、１，３－（ヒドロキシメチル）尿素、ニトロ尿素、アセトンセミカルバゾン、アセトアルデヒドセミカルバゾン、アゾジカルボンアミド、エチレン尿素、１－アセチル－２－イミダゾリジノン、ヒダントイン、１－アリルヒダントイン、グリコールウリル、アラントイン、ビュウレット、ビ尿素、チオ尿素、Ｎ－メ

チルチオ尿素、１，３－ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、１，３－ジエチル－２－チオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルチオ尿素、１－アリル－２－チオ尿素、１－アセチル－２－チオ尿素、アセトンチオセミカルバゾン、エチレンチオ尿素、４，４－ジメチル－２－イミダゾリジンチオン、グアニルチオ尿素、２，５－ジチオビ尿素などが、その例として挙げられる。

[0053] [化2]



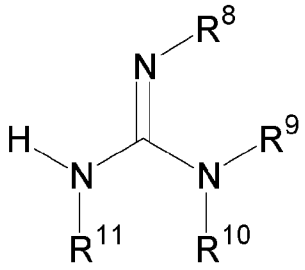
．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（２）

なお、式中のＲ^{5}乃至Ｒ^{7}は任意の元素及び／またはアミノ基（－ＮＨ$_{2}$）以外の任意の置換基を意味し、好ましくは水素原子またはアルキル基である。
また、Ｙは酸素原子または硫黄原子を意味する。

[0054] グアニジン誘導体とは下記構造式（３）で示されるグアニジン構造を有し、かつ分子内にＮ－ＮＨ$_{2}$基を有さない化合物である。具体的にはグアニジン、１－メチルグアニジン塩酸塩、シアノグアニジン、１－エチル－３－グアニジノチオ尿素塩酸塩、クレアチニン、クレアチニン水和物、２，４－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－メチル－１，３，５－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、２－クロロ－４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－ジメチルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－メトキシ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－イソプロポキシ－１，３，５－トリアジン、２－アミノ－４－メトキシ－６－メチル－１，３，５－トリアジン、アンメリン、アンメリド、メラミン、トリクロロメラミン、２－アミノピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、２，４，６－トリアミノピリミジン、２，４，６－トリアミノ－５－ニトロソピリミジン、２－アミノ－４－メチルピリミジン、２－アミノ－５－ニトロピリミジン、２－アミノ－５－クロロピリミジン、２－アミノ－５－ブロモピリ

ミジン、２－アミノベンズイミダゾール、２－アミノプリン、２，６－ジアミノプリン、グアニン、６－チオグアニン、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３，５－ジアミノ－１，２，４－トリアゾールなどが、その例として挙げられる。

[0055] [化3]



・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・（３）

なお、式中のＲ^{8}乃至Ｒ^{11}は任意の元素及び／またはアミノ基（－ＮＨ$_2$）以外の任意の置換基を意味し、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

[0056] 本発明で用いられる臭気吸収剤は、アルデヒド類の吸収に関して、特に顕著な効果を有する。

[0057] 臭気吸収層（Ｂ）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び、酸素吸収層（Ｃ）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）には、他の配合成分の分散性を向上させるため、あるいは上記各層の酸素透過性を上げ酸素を吸収する速度を速くするために、さらに易酸化性熱可塑性樹脂とは異なる他の熱可塑性樹脂を配合しても良い。このような他の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、メタロセン直鎖状低密度ポリエチレン（以下、「ｍ－ＬＬＤＰＥ」と表記する）、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、エチレンビニルアルコール共重合体などが挙げられる。熱可塑性樹脂の配合量としては、易酸化性熱可塑性樹脂１００質量部に対して１０００質量部以下が好ましく、５００質量部以下が特に好ましい。配合量が１０００質量部以下であると、易酸化性熱可塑性樹脂の配合量が相対的に増加し、結果として、配合量が１０００質量部を超える場合と比較して、酸素吸収性能の低下をより十分に抑制できる。また、配合する熱可塑性樹脂は、易酸化性

熱可塑性樹脂との相溶性が高いものやフィルム化した際の酸素透過度が高いものが好ましい。

[0058] 臭気吸収層（Ｂ）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）は、例えば易酸化性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、遷移金属触媒を含有する樹脂組成物及び臭気吸収剤を含有する樹脂組成物を、各樹脂組成物の溶融する温度以上で混合することによって、製造できる。あるいは、易酸化性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、遷移金属触媒を含有する樹脂組成物及び粉末状臭気吸収剤を、各樹脂組成物の溶融する温度以上で混合することによっても製造できる。さらには、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する樹脂組成物と粉末状臭気吸収剤を、樹脂組成物の溶融する温度以上で混合すること等によっても製造できる。

[0059] 酸素吸収層（Ｃ）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）は、例えば易酸化性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物と遷移金属触媒を含有する樹脂組成物を樹脂の溶融温度以上で混合することによって、製造できる。

[0060] 本発明の脱酸素性多層体は、所望により臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び／または酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）に光開始剤を含有させて酸素吸収反応を活性化させることができる。光開始剤とは、光照射により酸素吸収反応の反応系に効率的に活性種を発生させ、反応速度を向上させる働きを持つ物質である。本発明においては、光照射により励起した光開始剤分子が易酸化性熱可塑性樹脂から水素を引き抜いて活性なラジカルとし、酸化反応を開始させることが好ましい。

[0061] 光開始剤の代表例としてベンゾフェノンとその誘導体、およびチアジン染料、金属ポルフィリン誘導体、アントラキノン誘導体等が挙げられる。好ましくは、ベンゾフェノン骨格構造を含むベンゾフェノン誘導体である。光開始剤の配合割合は、各々の樹脂組成物中、０．００１～１０質量%が好ましく、０．０１～１質量%が特に好ましい。

[0062] 本発明の脱酸素性多層体に照射する光は、電磁波の１種であり、光開始剤にエネルギーを与え励起状態にするものである。酸素吸収を活性化する光の

波長は１８０ｎｍ～８００ｎｍが好ましく、２００～３８０ｎｍの紫外光が特に好ましい。

[0063] 光開始剤は、臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）の両方に含まれていてもよいが、光照射により生成する活性種は酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）で生成しやすく、臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）へ活性種が移行するため、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）のみに含まれていてもよく、この態様とすることが経済的であり、好ましい。

[0064] 上記以外の酸素吸収を活性化させる方法として、電子線、α線、β線、γ線、Ｘ線等の放射線及び熱、高周波、超音波等の外部からのエネルギーの付与により、易酸化性熱可塑性樹脂から水素を引き抜いてラジカルとすることにより、酸化反応を開始させることもできる。

[0065] 本発明の臭気吸収層（Ｂ）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び／または酸素吸収層（Ｃ）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）に、乾燥剤、吸着剤、抗菌剤、着色剤から選んだ一種以上の添加剤を含有させることにより、上記組成物を酸素吸収機能と乾燥機能などの他の機能を併せ持つ組成物にすることができる。また、本発明の脱酸素性多層体は、本発明の効果を損なわない範囲で乾燥剤、吸着剤、抗菌剤、着色剤から選んだ一種以上の添加剤を含有する層を含む多層体とすることもできる。

[0066] 本発明でいう乾燥剤とは、空気中から水分を吸収する剤を意味し、シリカゲル、生石灰、塩化カルシウム、五酸化二リン、酸化アルミニウムなどが例示できる。

[0067] 本発明でいう吸着剤とは、その表面に原子、分子、微粒子などを物理的に固定させる剤を意味し、具体的には活性炭、ゼオライト、シリカゲル、酸化アルミニウムなどが例示できる。なかでもシリカゲルや酸化アルミニウムは、乾燥剤としての機能も有しているため好ましい。

[0068] 本発明でいう抗菌剤とは、細菌の増殖を抑制したり殺傷する能力を有する剤を意味し、無機系抗菌剤や有機系抗菌剤が具体例として例示できる。また、無機系抗菌剤としては、銀、銅、亜鉛やその化合物が例示でき、有機系抗

菌剤としては、第四級アンモニウム塩、チアベンダゾール、有機シリコン四級アンモニウム塩などの化学薬品の他、ヒノキチオールやキトサンが例示でき、これらの天然系抗菌剤は安全面から見てより好ましい。

[0069] 本発明でいう着色剤とは、本発明の脱酸素性多層体の全部または一部を着色するために用いられる剤を意味し、酸化チタンのような無機顔料、フタロシアニンのような有機顔料などが例示できる。

[0070] 本発明で用いられる酸素吸収層（Ｃ）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）においては、無機塩基及びアミン化合物の合計の配合率が１質量%以下であることが好ましく、０．１質量%未満であることが特に好ましい。この場合、酸素吸収層（Ｃ）に無機塩基及び／又はアミン化合物が１質量%を超えて含有される場合に比べて、酸素吸収性多層体の酸素吸収性能をより向上させることができる。

[0071] 本発明でいう無機塩基とは、塩基性を示す無機化合物を意味し、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び光開始剤はこれに含まれない。無機塩基は易酸化性熱可塑性樹脂の酸化反応を阻害するので、酸素吸収層（Ｃ）に無機塩基が含有されると、酸素吸収性多層体の酸素吸収性能が著しく低下する。

[0072] 無機塩基としては、周期表１族および２族の金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物等が挙げられ、具体的には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が例示できる。これらの中でも特に水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムが、顕著に易酸化性熱可塑性樹脂の酸化を阻害する。

[0073] 本発明でいうアミン化合物とは、第１級乃至第３級アミンまたは第４級ア

ンモニウムイオンを分子内に含有する化合物を意味し、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び光開始剤はこれに含まれない。アミン化合物は易酸化性熱可塑性樹脂の酸化反応を阻害するので、酸素吸収層（Ｃ）にアミン化合物が含有されると、酸素吸収性多層体の酸素吸収性能が著しく低下する。

[0074] アミン化合物としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、テトラアルキルアンモニウムの水酸化物、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体、グアニジン誘導体等が挙げられる。脂肪族アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エーテルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、キヌクリジン、アマンタジン、アミノ酸等が例示できる。

[0075] 芳香族アミンとしては、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、アニリン、トルイジン、ベンジジン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンエキサミン、スペルミジン、スペルミン、ジアザビシクロウンデセン、アニリン、カテコールアミン、フェネチルアミン、１，８－ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン等が例示できる。テトラアルキルアンモニウムの水酸化物としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等が例示できる。

[0076] ヒドラジン誘導体としては、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、１，１－ジメチルヒドラジン、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、カルバジン酸、ホルモヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、ｔｅｒｔ－ブチルヒドラジン塩酸塩、１－アミノピロリジン、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、ジアミノグアニジン塩酸塩、硝酸トリアミノグアニジン、アセトヒドラジド、ベンゾヒドラジド、ペンタノヒドラジド、カルボヒドラジド、シクロヘキサンカルボヒドラジド、ベンゼンスルホノヒドラジド、チオカルボヒドラジ

ド、チオベンゾヒドラジド、ペンタンイミドヒドラジド、ベンゾヒドラゾノヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、３－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸ヒドラジド、オキサミン酸ヒドラジド、オキサリルジヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、Ｎ－アミノポリアクリルアミド、チオセミカルバジド、４－メチルチオセミカルバジド、４，４－ジメチル－３－チオセミカルバジド、塩酸セミカルバジド、４－アミノ－１，２，４－トリアゾールなどが例示できる。

[0077] 尿素誘導体としては、尿素、１－メチル尿素、１，１－ジメチル尿素、１，３－ジメチル尿素、エチル尿素、１，１－ジエチル尿素、１，３－ジエチル尿素、アリル尿素、アセチル尿素、１－アセチル－３－メチル尿素、ヒドロキシ尿素、２－ヒドロキシエチル尿素、１，３－（ヒドロキシメチル）尿素、ニトロ尿素、アセトンセミカルバゾン、アセトアルデヒドセミカルバゾン、アゾジカルボンアミド、エチレン尿素、１－アセチル－２－イミダゾリジノン、ヒダントイン、１－アリルヒダントイン、グリコールウリル、アラントイン、ビュウレット、ビ尿素、チオ尿素、Ｎ－メチルチオ尿素、１，３－ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、１，３－ジエチル－２－チオ尿素、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルチオ尿素、１－アリル－２－チオ尿素、１－アセチル－２－チオ尿素、アセトンチオセミカルバゾン、エチレンチオ尿素、４，４－ジメチル－２－イミダゾリジンチオン、グアニルチオ尿素、２，５－ジチオビ尿素などが例示できる。

[0078] グアニジン誘導体としては、グアニジン、１－メチルグアニジン塩酸塩、シアノグアニジン、１－エチル－３－グアニジノチオ尿素塩酸塩、クレアチニン、クレアチニン水和物、２，４－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－メチル－１，３，５－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、２－クロロ－４，６－ジアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－ジメチルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－メトキシ－１，３，５－トリ

アジン、２，４－ジアミノ－６－イソプロポキシ－１，３，５－トリアジン、２－アミノ－４－メトキシ－６－メチル－１，３，５－トリアジン、アンメリン、アンメリド、メラミン、トリクロロメラミン、２－アミノピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、２，４，６－トリアミノピリミジン、２，４，６－トリアミノ－５－ニトロソピリミジン、２－アミノ－４－メチルピリミジン、２－アミノ－５－ニトロピリミジン、２－アミノ－５－クロロピリミジン、２－アミノ－５－ブロモピリミジン、２－アミノベンズイミダゾール、２－アミノプリン、２，６－ジアミノプリン、グアニン、６－チオグアニンなどが例示できる。

[0079] これらのアミン化合物の中でも特にエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンエキサミン、ジアザビシクロウンデセン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、カルバジン酸、ホルモヒドラジド、１，５－ジフェニルカルボノヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、ｔｅｒｔ－ブチルヒドラジン塩酸塩、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、ジアミノグアニジン塩酸塩、硝酸トリアミノグアニジン、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、メラミン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドが、顕著に易酸化性熱可塑性樹脂の酸化を阻害する。

[0080] 酸素吸収層（Ｃ）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）においては、無機塩基及びアミン化合物の合計の配合率が０質量%であることが最も好ましい。この場合、酸素吸収層（Ｃ）に無機塩基及びアミン化合物が含有されないことになり、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）中に無機塩基及び／又はアミン化合物が含有される場合に比べて、酸素吸収性多層体の酸素吸収性能をさらに向上させることができる。

[0081] ここで、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）中の無機塩基及びアミン化合物の合

計の配合率が０質量%であるとは、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）が、以下の構成を有することを意味する。

[0082] 即ち酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）が、易酸化性熱可塑性樹脂と、遷移金属触媒と、副成分とを含有する場合には、酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）中の易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び副成分の合計配合率が１００質量%であることを意味する。 ここで、副成分とは、光開始剤、易酸化性熱可塑性樹脂と異なる他の熱可塑性樹脂及び添加剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の成分を言う。なお、副成分は、上述した無機塩基及びアミン化合物とは異なるものである。

[0083] ［酸素バリア層（Ｄ）］

酸素バリア層（Ｄ）を構成する酸素バリア性物質とは、酸素透過度１００ｃｃ／（m^2・２４ｈ・ａｔｍ）以下の物質を意味する。酸素バリア層（Ｄ）の代表例としてシリカもしくはアルミナを蒸着したポリエステル、ポリアミド、ナイロンＭＸＤ６、エチレン－ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等を含有する層のほか、アルミ箔などの金属箔が挙げられる。酸素バリア層（Ｄ）の厚さは１～３００μｍが好ましく、１～１００μｍがより好ましい。この場合、厚さが上記範囲を外れる場合に比べて、酸素バリア効果をより高めることができるとともに包装材料としての柔軟性が損なわれることを防止することができる。

[0084] 本発明の脱酸素性多層体は、例えば隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ）、酸素吸収層（Ｃ）、酸素バリア層（Ｄ）の順に積層した多層構造を含む多層体を共押出による多層膜製造装置を用いて製造できる。もしくは、隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ）、酸素吸収層（Ｃ）の順に積層した多層構造を含む多層体を共押出による多層膜製造装置を用いて製造した後、接着剤を用いて酸素バリア層（Ｄ）を接着してもよい。また共押出では、各層間で必要があれば接着性樹脂を使用してもよい。さらに上記の各層の他にも、本発明の脱酸素性多層体が有する所期の性能を損なわない範囲内で、任意の層を積層しても良く、これらの層は種々の方法を適宜組み合わせて積層することができる

。

[0085] 本発明の脱酸素性多層体は、脱酸素性の包装材料として包装袋などの包装容器の一部または全部に用いることができる。図２は、本発明に係る脱酸素性包装容器の一態様の断面図であり、図１の脱酸素性多層体１０を用いた例を示している。図２に示すように、脱酸素性包装容器１００は、２つの脱酸素性多層体１０を備えている。２つの脱酸素性多層体１０は、互いに隔離層（Ａ）を内側にした状態で貼り合わされている。脱酸素性包装容器１００は、例えば脱酸素性多層体１０の縁部同士をヒートシールすることによって製造することができる。なお、図２は、脱酸素性多層体を、包装容器の全部に用いた例を示すものであるが、例えば容器の蓋材やパウチ袋の片面のみに使用して包装容器の一部に使用してもよい。

[0086] さらに、本発明の脱酸素性多層体は、シート状あるいはフィルム状に加工した脱酸素剤、または、これを通気性小袋に入れた形態の脱酸素剤包装体として用いることができる。またラベル、カード、パッキングなどの形態に成形して、脱酸素体として用いることができる。

[0087] 本発明の臭気吸収層（Ｂ）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び酸素吸収層（Ｃ）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）は、透明性の高い易酸化性熱可塑性樹脂を選択し、触媒、臭気吸収剤などの添加剤を樹脂組成物中に微分散させることによって、透明にすることができる。したがって、隔離層（Ａ）、酸素バリア層（Ｄ）等多層フィルムを構成する各層に透明な樹脂を使用することにより透明な脱酸素性多層シートまたはフィルムとすることができる。このような透明な脱酸素性多層シートまたはフィルムは、透視性を有する包装材料として好適である。

[0088] 本発明の脱酸素性多層体の用途に制限はなく、食品、飲料、医薬品、医療品、化粧品、金属製品、電子製品などの保存および品質保持の分野において実用性の高い脱酸素性能を発揮する。

[0089] 特に本発明の脱酸素性多層体は、被保存物の水分の有無によらず酸素吸収することができるため、粉末調味料、粉末コーヒー、コーヒー豆、米、茶、

豆、おかき、せんべい等の乾燥食品や医薬品、ビタミン剤等の健康食品、電子部品等の工業材料に特に好適に使用することができる。

実施例

[0090] 以下に実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[0091] （実施例１）

オクチル酸コバルト（商品名「ニッカオクチックスコバルト」、日本化学産業（株）製、コバルト含有量８質量%）を合成ケイ酸カルシウム（商品名「マイクロセルＥ」、セライト社製）に含浸し、減圧乾燥して得た遷移金属触媒を含む粉末と、光開始剤の４－フェニルベンゾフェノン（以下、「ＰＢＰ」と表記する）を混合し、これらをｍ－ＬＬＤＰＥ（商品名「カーネルＫＣ５７０Ｓ」、日本ポリエチレン（株）製）と２軸混練押出機を用いて１６０℃で溶融混練することにより、コバルト原子含量が１．２質量%、合成ケイ酸カルシウム（平均粒子径２μｍ）が７．５質量%、ＰＢＰの含量が２．１質量%の樹脂組成物からなる触媒マスターバッチを作製した。

[0092] 前記の触媒マスターバッチと易酸化性熱可塑性樹脂であるシンジオタクチック１，２－ポリブタジエン（商品名「ＲＢ８２０」、ＪＳＲ（株）製、以下「ＲＢ」と表記する）とを、質量比１０対９０で混合し、２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練し、酸素吸収性樹脂組成物１（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子を０．１３質量部、ｍ－ＬＬＤＰＥを１０質量部含有）を作製した。

[0093] 硫酸アミノグアニジン水溶液を活性白土（商品名「ガレオンアース」、水澤化学工業（株）製）に含浸させ、乾燥することにより臭気吸収剤１（硫酸アミノグアニジン添着量　０．８ｍｍｏｌ／（ｇ－担体））を得た。この臭気吸収剤１と前記の触媒マスターバッチとＲＢとを、質量比６対１０対９０（硫酸アミノグアニジン　０．０３ｍｍｏｌ／ｇ）で混合し、２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練して臭気吸収性樹脂組成物１（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子を０．１３質量部、臭気吸収剤１を６．７質量部

、ｍ－ＬＬＤＰＥを１０質量部含有）を作製した。

[0094] ｍ－ＬＬＤＰＥを隔離層（Ａ）、前記の臭気吸収性樹脂組成物１を臭気吸収層（Ｂ１）、酸素吸収性樹脂組成物１を酸素吸収層（Ｃ１）とした多層フィルムを共押出により作製した。層構成は、順に厚みが約１０μｍの隔離層（Ａ）、厚みが約２０μｍの臭気吸収層（Ｂ１）、厚みが約２０μｍの酸素吸収層（Ｃ１）とした。

[0095] 作製した脱酸素性多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にシリカ蒸着ポリエチレンテレフタレート（商品名「テックバリアＰ２」、三菱樹脂（株）製、以下「ＳｉＰＥＴ」と表記する）からなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム１とした。

[0096] 上記の脱酸素性多層フィルム１の酸素吸収性能を評価した。上記の脱酸素性多層フィルムに１ｋＷ高圧水銀灯を光源とする照度６．２ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外光を９０秒間（照射量５６０ｍＪ／ｃｍ^2）照射した後、酸素吸収面の面積が２５０ｃｍ^{2}の袋に加工し、酸素５ｖｏｌ％と窒素９５ｖｏｌ％の混合ガス１２０ｍＬを封入した（初期酸素量０．０２４ｍＬ／ｃｍ^2）。２５℃、６０％ＲＨの条件下に放置したところ、２５時間経過後に酸素濃度０．１ｖｏｌ％に到達した。以下、袋内酸素濃度が０．１ｖｏｌ％に低下するまでに要する時間を脱酸素時間と称する。

[0097] 上記の脱酸素性多層フィルム１の臭気性有機物放出濃度を評価した。上記の酸素吸収性能試験において、脱酸素後の袋内のアルデヒド類、カルボン酸類濃度をアセトアルデヒド用気体検知管（アセトアルデヒド９２Ｌ（低濃度用）、ガステック（株）製）および酢酸用気体検知管（酢酸８１Ｌ、ガステック（株）製）により測定した結果、アルデヒド類の濃度は１ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は０．３ｐｐｍであった。また、脱酸素後の袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表１に示した。

[0098] （実施例２）

ｍ－ＬＬＤＰＥと酸化マグネシウムとを、質量比１００対１．４で混合し

、酸性ガス吸収性樹脂組成物を作製した。該酸性ガス吸収性樹脂組成物を酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）、臭気吸収性樹脂組成物１を臭気吸収層（Ｂ１）、酸素吸収性樹脂組成物１を酸素吸収層（Ｃ１）とした多層フィルムを、酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）、臭気吸収層（Ｂ１）、酸素吸収層（Ｃ１）の順で積層させて作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム２とした。

[0099] この脱酸素性多層フィルム２の酸素吸収性能、臭気性有機物放出量を実施例１と同様に評価したところ、脱酸素時間は２６時間であった。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の０．２５ｐｐｍ未満であり、異臭は認められなかった。これらの結果を表１に示した。

[0100] （実施例３）

エチレン尿素水溶液を活性白土に含浸させ、乾燥することにより臭気吸収剤２（エチレン尿素添着量　１．５ｍｍｏｌ／（ｇ－担体））を得た。この臭気吸収剤２と実施例１記載の触媒マスターバッチとＲＢとを、質量比６対１０対９０（エチレン尿素　０．０８ｍｍｏｌ／ｇ）で混合し、２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練し、臭気吸収性樹脂組成物２（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子０．１３質量部、臭気吸収剤２を６．７質量部、ｍ－ＬＬＤＰＥを１０質量部含有）を作製した。

[0101] 臭気吸収性樹脂組成物２を臭気吸収層（Ｂ２）、酸素吸収性樹脂組成物１を酸素吸収層（Ｃ１）とした多層フィルムを、実施例２と同様に、酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）、臭気吸収層（Ｂ２）、酸素吸収層（Ｃ１）の順で積層させて作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム３とした。

[0102] 上記の脱酸素性多層フィルム３の酸素吸収性能を評価した。上記の脱酸素性多層フィルムに１ｋＷ高圧水銀灯を光源とする照度６．２ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫

外光を１５０秒間（照射量９６０ｍＪ／ｃｍ²）照射した後、酸素吸収面の面積が２５０ｃｍ²の袋に加工し、酸素５ｖｏｌ％と窒素９５ｖｏｌ％の混合ガス２４０ｍＬを封入した（初期酸素量０．０２４ｍＬ／ｃｍ²）。２５℃、６０％ＲＨの条件下に放置したところ、脱酸素時間は１７時間であった。

[0103] この脱酸素性多層フィルム４の臭気性有機物放出量を実施例１と同様に評価したところ、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１０ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の０．２５ｐｐｍ未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表１に示した。

[0104] （比較例１）

実施例１記載の臭気吸収剤１とｍ－ＬＬＤＰＥとを、質量比６対１００（硫酸アミノグアニジン ０．０３ｍｍｏｌ／ｇ）で混合し、２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練して臭気吸収性樹脂組成物３（ｍ－ＬＬＤＰＥ１００質量部に対して臭気吸収剤１を６質量部含有）を作製した。

[0105] 臭気吸収性樹脂組成物１からなる臭気吸収層（Ｂ１）に代えて、上記の臭気吸収性樹脂組成物３からなる臭気吸収層（Ｘ）を積層させた他は、実施例１と同様にして隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｘ）及び酸素吸収層（Ｃ１）からなる多層フィルムを作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム４とした。

[0106] この脱酸素性多層フィルム４の酸素吸収性能、臭気性有機物放出濃度を実施例１と同様に評価したところ、脱酸素時間は３８時間であった。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１ｐｐｍであり、カルボン酸類の濃度は０．３ｐｐｍであった。これらの結果を表１に示した。

[0107]

[表1]

	層構成	脱酸素時間(h)	アルデヒド類濃度(ppm)	カルボン酸類濃度(ppm)
実施例1	隔離層(A)／臭気吸収層(B1)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	25	1	0.3
実施例2	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／臭気吸収層(B1)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	26	1	<0.25
実施例3	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／臭気吸収層(B2)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	17	10	<0.25
比較例1	隔離層(A)／臭気吸収層(X)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	38	1	0.3

[0108] 表１からも明らかなように、酸素吸収能と臭気吸収能を有する臭気吸収層（Ｂ１）に代えて、臭気吸収能のみを有する臭気吸収層（Ｘ）を積層させた比較例１においては、発生する臭気を抑制することが出来たものの、臭気吸収層（Ｂ１）を積層した実施例１と比べて酸素吸収速度が著しく劣る結果となった。即ち比較例１においては、発生する臭気の抑制し、且つ実用上十分な酸素吸収速度を確保するという課題を解決することが出来なかった。

[0109] （実施例４）

硫酸アミノグアニジン水溶液を多孔質シリカ（商品名「サイリシア３５０」、富士シリシア（株）製）に含浸させ、乾燥することにより臭気吸収剤３（硫酸アミノグアニジン添着量　１．５ｍｍｏｌ／（ｇ－担体））を得た。この臭気吸収剤３と実施例１記載の触媒マスターバッチとＲＢとを、質量比３対１０対９０（硫酸アミノグアニジン　０．０４ｍｍｏｌ／ｇ）で混合し、２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練し、臭気吸収性樹脂組成物４（ＲＢ１００質量部に対するコバルト原子を０．１３質量部、臭気吸収剤３を３．３質量部、ｍ－ＬＬＤＰＥを１０質量部含有）を作製した。

[0110] 臭気吸収性樹脂組成物４を臭気吸収層（Ｂ４）、酸素吸収性樹脂組成物１を酸素吸収層（Ｃ１）とした多層フィルムを、実施例１と同様に、隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ４）、酸素吸収層（Ｃ１）の順で積層させて作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム５とした。

[0111] 上記の脱酸素性多層フィルム５の酸素吸収性能を評価した。上記の脱酸素性多層フィルムに１ｋW高圧水銀灯を光源とする照度６．２ｍW／ｃｍ^{2}の紫外光を１５０秒間（照射量９６０ｍＪ／ｃｍ^2）照射した後、酸素吸収面の面積が２５０ｃｍ^{2}の袋に加工し、酸素５ｖｏｌ％と窒素９５ｖｏｌ％の混合ガス２４０ｍＬを封入した（初期酸素量０．０２４ｍＬ／ｃｍ^2）。２５℃、６０％ＲＨの条件下に放置したところ、脱酸素時間は１８時間であった。

[0112] この脱酸素性多層フィルム５の臭気性有機物放出量を実施例１と同様に評価したところ、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１０ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は０．３ｐｐｍであり、異臭は認められなかった。これらの結果を表２に示した。

[0113] （実施例５）

塩酸アミノグアニジン水溶液を合成ケイ酸カルシウム（商品名「マイクロセルＥ」、セライト社製）に含浸させ、乾燥することにより臭気吸収剤４（塩酸アミノグアニジン添着量　０．６ｍｍｏｌ／（ｇ－担体））を得た。この臭気吸収剤４と実施例１記載の触媒マスターバッチとＲＢとを、質量比６対１０対９０（塩酸アミノグアニジン　０．０３ｍｍｏｌ／ｇ）で混合し、２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練して臭気吸収性樹脂組成物５（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子を０．１３質量部、臭気吸収剤４を６．７質量部、ｍ－ＬＬＤＰＥを１０質量部含有）を作製した。

[0114] 臭気吸収性樹脂組成物５を臭気吸収層（Ｂ５）、実施例１記載の酸素吸収性樹脂組成物１を酸素吸収層（Ｃ１）とした多層フィルムを、実施例１と同様に、隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ５）、酸素吸収層（Ｃ１）の順で積層させて作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム６とした。

[0115] この脱酸素性多層フィルム６の酸素吸収性能、臭気性有機物放出量を実施例３と同様に評価したところ、脱酸素時間は２１時間であった。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１８ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は０．

３ｐｐｍであり、異臭は認められなかった。これらの結果を表２に示した。

[0116] （比較例２）

臭気吸収性樹脂組成物４からなる臭気吸収層（Ｂ４）の代わりに酸素吸収層（Ｃ１）を積層させた他は、実施例４と同様にして隔離層（Ａ）、酸素吸収層（Ｃ１）及び酸素吸収層（Ｃ１）からなる多層フィルムを作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ１）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム７とした。

[0117] この脱酸素性多層フィルム７の酸素吸収性能、臭気性有機物放出濃度を実施例４と同様に評価したところ、脱酸素時間は１６時間であった。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は５５ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は０．７ｐｐｍであり、強い異臭が認められた。なお、アルデヒド類、カルボン酸の放出量は、脱酸素後の袋内のアルデヒド類、カルボン酸類濃度をアセトアルデヒド用気体検知管（アセトアルデヒド９２Ｍ（中濃度用）、ガステック（株）製）および酢酸用気体検知管（酢酸８１Ｌ、ガステック（株）製）により測定して決定した。これらの結果を表２に示した。

[0118] （比較例３）

酸素吸収性樹脂組成物１からなる酸素吸収層（Ｃ１）の代わりにｍ－ＬＬＤＰＥからなる酸素透過層（Ｙ）を積層させた他は、実施例４と同様にして隔離層（Ａ）、臭気吸収層（Ｂ４）及び酸素透過層（Ｙ）からなる多層フィルムを作製した。該多層フィルムの酸素透過層（Ｙ）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム８とした。

[0119] この脱酸素性多層フィルム８の酸素吸収性能、臭気性有機物放出濃度を実施例４と同様に評価したところ、脱酸素時間は１５０時間であった。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１９ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は０．３ｐｐｍであった。これらの結果を表２に示した。

[0120]

[表2]

	層構成	脱酸素時間(h)	アルデヒド類濃度(ppm)	カルボン酸類濃度(ppm)
実施例4	隔離層(A)／臭気吸収層(B4)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	18	10	0.3
実施例5	隔離層(A)／臭気吸収層(B5)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	21	18	0.3
比較例2	隔離層(A)／酸素吸収層(C1)／酸素吸収層(C1)／バリア層(D)	16	55	0.7
比較例3	隔離層(A)／臭気吸収層(B4)／酸素透過層(Y)／バリア層(D)	150	19	0.3

[0121] 表２からも明らかなように、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層（Ｂ４）を積層しない脱酸素性多層体を使用した比較例２においては、試験開始から１６時間で脱酸素状態へと達したものの、袋内のアルデヒド類濃度が５５ｐｐｍにまで達してしまい、強い異臭が発生した。一方、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層（Ｂ４）のみを積層し、酸素吸収層（Ｃ１）を積層しなかった比較例３においては、酸素吸収能が顕著に低下し、試験開始から６日以上経過した１５０時間後にようやく脱酸素状態に達した。これに対し、臭気吸収層（Ｂ４）及び酸素吸収層（Ｃ１）を積層した実施例４、臭気吸収層（Ｂ５）及び酸素吸収層（Ｃ１）を積層した実施例５においては、酸素吸収性能の維持とカルボン酸類濃度、アルデヒド類濃度の抑制の両立が可能となった。

[0122] （実施例６）

オクチル酸コバルト（商品名「ニッカオクチックスコバルト」、日本化学産業（株）製、コバルト含有量８質量%）を合成ケイ酸カルシウム（商品名「マイクロセルＥ」、セライト社製）に含浸し、減圧乾燥して遷移金属触媒含有粉末１を得た。

[0123] 遷移金属触媒含有粉末１と、アルデヒド消臭剤（商品名「ケスモンＮＳ－２４１」、東亞合成（株）製、以下「ＮＳ－２４１」と表記する）を混合し、これらをＲＢと２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練することにより、臭気吸収性樹脂組成物６（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子を０．１３質量部、ＮＳ－２４１を６質量部含有）を作製した。

[0124] 遷移金属触媒含有粉末１と、ＰＢＰを混合し、これらをＲＢと２軸混練押

出機を用いて１４０℃で溶融混練することにより、酸素吸収性樹脂組成物２（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子を０．１２質量部、合成ケイ酸カルシウム（平均粒子径２μｍ）を０．７５質量部、ＰＢＰを０．２１質量部含有）を作製した。

[0125] 臭気吸収性樹脂組成物６を臭気吸収層（Ｂ６）、酸素吸収性樹脂組成物２を酸素吸収層（Ｃ２）とした多層フィルムを、実施例２と同様に、酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）、臭気吸収層（Ｂ６）、酸素吸収層（Ｃ２）の順で積層させて作製した。該多層フィルムの酸素吸収層（Ｃ２）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム９とした。

[0126] この脱酸素性多層フィルム９の酸素吸収性能、臭気性有機物放出量を実施例１と同様に評価したところ、脱酸素時間は１７時間であった。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類の濃度は１ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の０．２５ｐｐｍ未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表３に示した。

[0127] （比較例４）

遷移金属触媒含有粉末１、ＰＢＰ及びＮＳ－２４１を混合し、これらをＲＢと２軸混練押出機を用いて１４０℃で溶融混練することにより、臭気吸収性樹脂組成物７（ＲＢ１００質量部に対してコバルト原子を０．１３質量部、合成ケイ酸カルシウム（平均粒子径２μｍ）を０．７５質量部、ＰＢＰを０．２１質量部、ＮＳ-２４１を６質量部含有）を作製した。

[0128] 酸性ガス吸収性樹脂組成物を酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）、臭気吸収性樹脂組成物７を臭気吸収層（Ｂ７）、臭気吸収性樹脂組成物７を臭気吸収層（Ｂ７）とした多層フィルムを、酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）、臭気吸収層（Ｂ７）、臭気吸収層（Ｂ７）の順で積層させて作製した。該多層フィルムの臭気吸収層（Ｂ７）側にＳｉＰＥＴからなる厚み１２μｍの酸素バリア層（Ｄ）をドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム１０とした。

[0129] この脱酸素性多層フィルム１０の酸素吸収性能、臭気性有機物放出量を実施例１と同様に評価したところ、脱酸素時間は６２時間、アルデヒド類の濃度は１ｐｐｍ、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の０．２５ｐｐｍ未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表３に示した。

[0130] [表3]

	層構成	脱酸素時間(h)	アルデヒド類濃度(ppm)	カルボン酸類濃度(ppm)
実施例6	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／臭気吸収層(B6)／酸素吸収層(C2)／バリア層(D)	17	1	<0.25
比較例4	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／臭気吸収層(B7)／臭気吸収層(B7)／バリア層(D)	62	1	<0.25

符号の説明

[0131] （Ａ）：隔離層

（Ｂ）：臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる臭気吸収層

（Ｃ）：酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）からなる酸素吸収層

（Ｄ）：酸素バリア層

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、熱可塑性樹脂を含有する隔離層（Ａ）、

易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）からなる臭気吸収層（Ｂ）、

易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）からなる酸素吸収層（Ｃ）並びに

酸素バリア性物質を含有する酸素バリア層（Ｄ）

をこの順に積層してなる脱酸素性多層体。

[請求項2] 隔離層（Ａ）が、酸性ガス吸収剤及び熱可塑性樹脂を含有する酸性ガス吸収性樹脂組成物（ａ）からなる酸性ガス吸収性隔離層（Ａａ）である請求項１記載の脱酸素性多層体。

[請求項3] 前記臭気吸収剤がヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を含有することを特徴とする請求項１または２記載の脱酸素性多層体。

[請求項4] 前記臭気吸収剤がヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を担体に担持してなることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の脱酸素性多層体。

[請求項5] 前記ヒドラジン誘導体がアミノグアニジン誘導体及び／またはヒドラジン複塩である請求項３または４記載の脱酸素性多層体。

[請求項6] 前記酸性ガス吸収剤が塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項２～５のいずれか一項記載の脱酸素性多層体。

[請求項7] 前記塩基性化合物が酸化マグネシウムである請求項６記載の脱酸素性多層体。

[請求項8] 前記臭気吸収性樹脂組成物（ｂ）及び／または酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）がさらに光開始剤を含有する請求項１～７のいずれか一項記載の脱酸素性多層体。

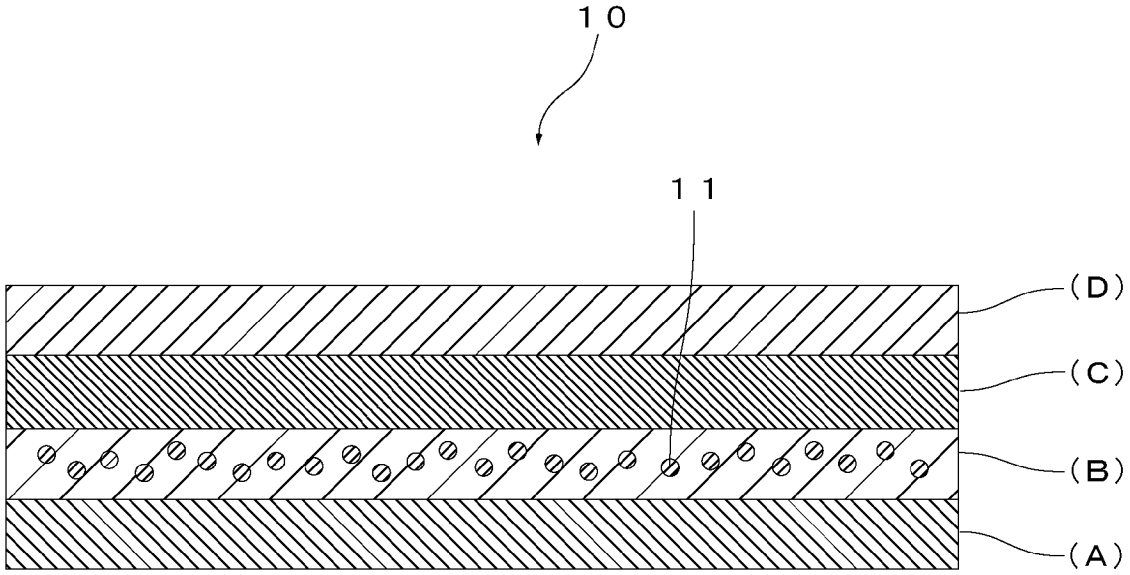
[請求項9] 前記酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）が、光開始剤、易酸化性熱可塑性樹脂と異なる他の熱可塑性樹脂及び添加剤からなる群より選ばれる少

なくとも１種の成分をさらに含有し、

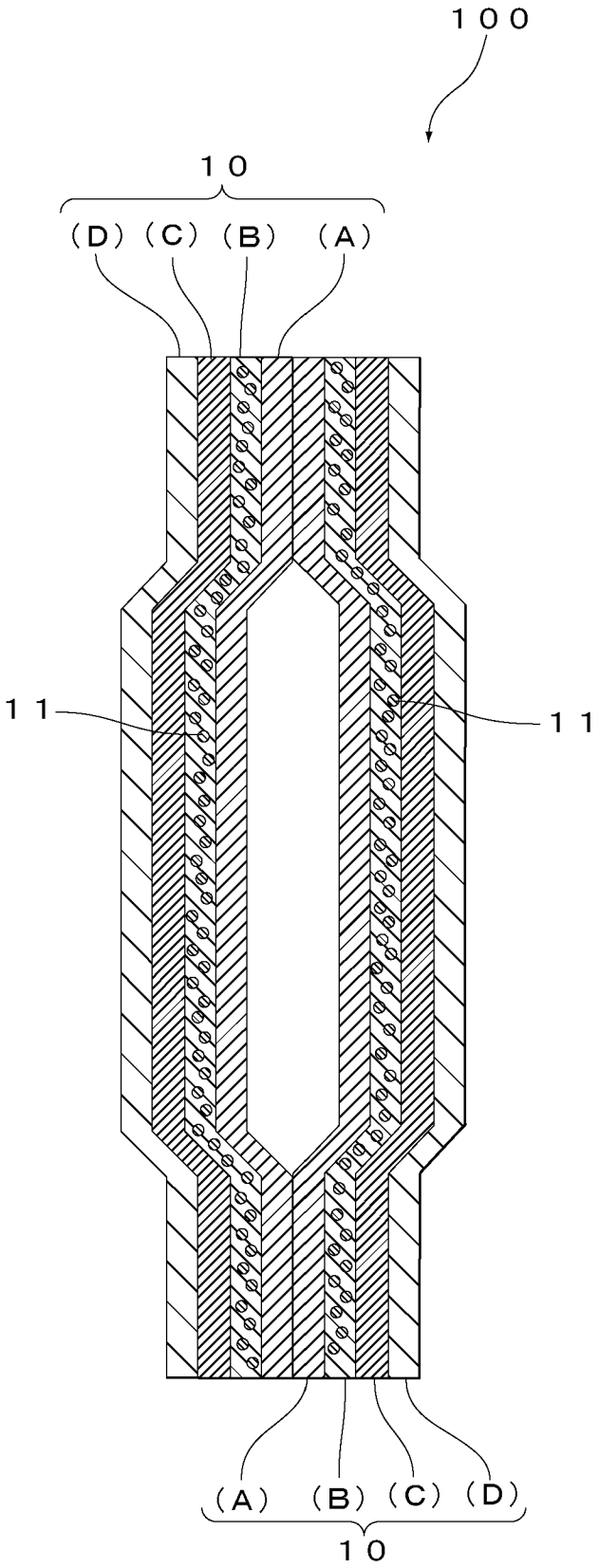
前記酸素吸収性樹脂組成物（ｃ）中の易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び前記成分の合計配合率が１００質量%であることを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載の脱酸素性多層体。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか一項記載の脱酸素性多層体を少なくとも一部に有する包装容器であって、隔離層（Ａ）を容器内側に配置してなる脱酸素性包装容器。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/18(2006.01)i, *B65D65/40*(2006.01)i, *B65D81/26*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, B65D81/18-81/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-067594 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims 1, 2; paragraphs [0008], [0018] (Family: none)	1-10
Y	JP 05-115776 A (W.R. Grace & Co.-Conn.), 14 May 1993 (14.05.1993), claim 1; paragraph [0050] & EP 0507207 A2 & US 5346644 A	1-10
Y	JP 2000-506087 A (Chevron Chemical Co. L.L.C.), 23 May 2000 (23.05.2000), claims 1, 11, 13; page 13, lines 9 to 22; page 15, lines 1 to 5 & EP 088978 A1 & US 6057013 A & WO 1997/032722 A1	2-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 November, 2009 (20.11.09)	08 December, 2009 (08.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004129

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-137601 A (Polyplastics Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), paragraphs [0070], [0102] (Family: none)	3-10
Y	JP 08-324649 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 December 1996 (10.12.1996), paragraphs [0016], [0019] (Family: none)	7-10
Y	JP 05-247276 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 September 1993 (24.09.1993), paragraphs [0005], [0017], [0029] (Family: none)	8-10
Y	WO 2008/081593 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraph [0089] (Family: none)	8-10
A	JP 10-114371 A (Akira KISHIMOTO), 06 May 1998 (06.05.1998), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 10-120913 A (Akira KISHIMOTO), 12 May 1998 (12.05.1998), entire text & US 2005/079306 A1 & EP 0836935 A2	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００４１２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/18(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/26(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, B65D81/18-81/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 07-067594 A（東洋製罐株式会社）1995.03.14 請求項1，2，段落【0008】，【0018】 （ファミリーなし）	1-10
Y	JP 05-115776 A（ダブリユ・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネテイカツト）1993.05.14 請求項1，段落【0050】 & EP 0507207 A2 & US 5346644 A	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２０．１１．２００９	国際調査報告の発送日 ０８．１２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　３５４９ 岸　進 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2000-506087 A (シェブロン　ケミカル　カンパニー　エルエルシー) 2000.05.23 特許請求の範囲第1，11，13項，第13頁第9-22行，第15頁第1-5行 & EP 088978 A1 & US 6057013 A & WO 1997/032722 A1	2-10
Y	JP 2005-137601 A (ポリプラスチックス株式会社) 2005.06.02 段落【0070】，【0102】 (ファミリーなし)	3-10
Y	JP 08-324649 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1996.12.10 段落【0016】，【0019】 (ファミリーなし)	7-10
Y	JP 05-247276 A (凸版印刷株式会社) 1993.09.24 段落【0005】，【0017】，【0029】 (ファミリーなし)	8-10
Y	WO 2008/081593 A1 (日本ゼオン株式会社) 2008.07.10 段落【0089】 (ファミリーなし)	8-10
A	JP 10-114371 A (岸本　昭) 1998.05.06 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-120913 A (岸本　昭) 1998.05.12 全文 & US 2005/079306 A1 & EP 0836935 A2	1-10