

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4852214号
(P4852214)

(45) 発行日 平成24年1月11日 (2012. 1. 11)

(24) 登録日 平成23年10月28日 (2011. 10. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 29/04 (2006. 01)
 C O 8 J 5/18 (2006. 01)
 C O 8 K 3/00 (2006. 01)
 C O 8 K 5/00 (2006. 01)
 C O 8 L 101/02 (2006. 01)

C O 8 L 29/04
 C O 8 J 5/18 C E R
 C O 8 J 5/18 C E Z
 C O 8 K 3/00
 C O 8 K 5/00

請求項の数 2 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-587044 (P2001-587044)
 (86) (22) 出願日 平成13年5月18日 (2001. 5. 18)
 (65) 公表番号 特表2003-534427 (P2003-534427A)
 (43) 公表日 平成15年11月18日 (2003. 11. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/016172
 (87) 国際公開番号 W02001/090238
 (87) 国際公開日 平成13年11月29日 (2001. 11. 29)
 審査請求日 平成20年5月2日 (2008. 5. 2)
 (31) 優先権主張番号 09/575, 094
 (32) 優先日 平成12年5月19日 (2000. 5. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508090941
 クライオバック、インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 29334 サウスカロ
 ライナ、ダンカン、ロジャーズ ブリッジ
 ロード 100
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

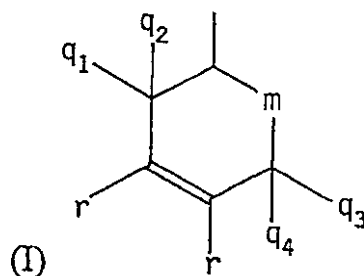
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体との親和性ブレンドシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン/ビニルアルコール共重合体 (EVOH) と、前記 EVOH 以外の酸素脱ガス重合体と、遷移金属塩との混合物を含む、酸素遮断組成物であって、前記酸素脱ガス重合体が、エチレンバックボーンと、下記構造式 I を有するペンダントシクロアルケニル基を含む、酸素遮断組成物：



(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ； m は $-(CH_2)_n-$ (但し、 n は 0 ~ 4 の整数である) であり；そして r が水素である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 の少なくとも 1 つはまた、水素である)。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の組成物を含む少なくとも一つの酸素遮断層を含む、包装用 (パッケージ用) 物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

この出願は、2000年5月19日に出願された出願番号第09/575,094号の部分継続出願である、2000年6月16日に出願された出願番号第09/595,410号の部分継続出願である、2000年9月21日に出願された出願番号第09/666,642号の部分継続出願である、2001年3月6日に出願された出願番号第09/800,418号の部分継続出願である。

【0002】

(発明の分野)

本発明は酸素遮断性重合体の分野に一般に関する。さらに特定のには、本発明は酸素脱ガス重合体との、ポリ(エチレン/ビニルアルコール)(EVOH)、ポリ二塩化ビニリデン(PVDC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、又はMXD6以外のポリアミドのような酸素遮断性重合体のブレンド、そのブレンドを造る方法、そのブレンドを含む包装用(パッケージ用)物品、及びその包装用(パッケージ用)物品を造る方法に関する。

【0003】

(関連技術の記載)

酸素への酸素感受性製品の露出を制限して製品の品質及び貯蔵寿命を維持し且つ高めることは周知である。例えば、包装用(パッケージ用)システムにおいて、酸素感受性食料品の、酸素への露出を制限することにより食料品の品質が維持され、そして食料品の損傷が避けられる。さらに、そのような包装(パッケージ)はまた、在庫資材においてより長く製品を維持し、それにより無駄物及び新たに供給することから招かれる費用を減少させる。食品包装(パッケージ)産業において、変性された雰囲気での包装(パッケージ)(MAP)、真空包装(パッケージ)及び酸素遮断フィルム包装(パッケージ)を包含する、酸素への露出を制限するための幾つかの手段は既に開発された。始めの2つの場合において、減少された酸素の環境は、包装(パッケージ)において使用され、一方では後者の場合において、酸素が包装(パッケージ)環境に入ることを物理的に防止する。

【0004】

酸素への露出を制限するための他の最近の技術は、包装(パッケージ用)構造体中に酸素脱ガス剤を導入することを包含する。包装(パッケージ)中の脱ガス剤の導入は、短時間に包装(パッケージ)内の上部酸素を除去するために主として用いられ、かくして酸素脱ガス重合体は、包装(パッケージ)中の上部酸素が酸素脱ガス部位に迅速に到達し、そして酸素水準が短い時間期間に減少することを確実にする、高い酸素透過速度の重合体のタイプに典型的に基づいている。

【0005】

注型されるか、ブローされるか又は配向された、ポリ(エチレン/ビニルアルコール)(EVOH)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ二塩化ビニリデン(PVDC)、及びポリアミドのような酸素遮断性重合体は、(O_2 及び CO_2 のような)ガス類及び他の流体類に対して非常に強い遮断の性質を有することが広く知られており、そして遮断の性質が望まれる包装(パッケージ)適用において広い用途が見い出された。しかしながら、それらの酸素遮断性質は、(ビールパッケージのような、長い時間期間にわたって高い酸素遮断性を必要とする包装(パッケージ)適用のために適当である)ガラス又は金属のような、従来の包装用(パッケージ用)材料の遮断性ほどは強力ではないと一般に考えられている。このことは現存する遮断性重合体の酸素遮断性の性能が有意義に改良されるか、又はそれらの性能が例えばガラス又は金属の性能に近づくことを必要とする。

【0006】

それ故に、包装用(パッケージ用)物品が、現在知られている包装用(パッケージ用)物品よりも、長い時間期間にわたって高い酸素遮断性を適用するために一層適している、酸素遮断性重合体及び追加の成分(1種又は複数種)を含む、包装用(パッケージ用)物品

10

20

30

40

50

を有することが望ましいだろう。

【0007】

Cochran等による米国特許第5,021,515号は、96%のポリエチレンテレフタレート、4%のナイロンMXD6及び200ppmのコバルトからなる、包装用(パッケージ用)物品の層を開示している。

【0008】

Paleari等による米国特許第6,063,417号は、約40重量%~約85重量%のナイロン6/12と約15重量%~約60重量%のエチレン/ビニルアルコール共重合体(EVOH)とからなるコア層を含む包装用(パッケージ用)フィルムを開示している。

10

【0009】

Koyama等による米国特許第5,153,038号は多価フェノールのような酸素脱ガス剤とEVOH又はポリアミドのような酸素遮断樹脂とからなる層を含む包装用(パッケージ用)物品を開示している。

【0010】

Hong等による米国特許第5,281,360号は、(i)成形可能なポリエステル又はポリカーボネートのような重合体；(ii)EVOH、(Hong等に従うナイロンMXD6を包含する)芳香族又は脂肪族ナイロン、もしくは無定形ナイロンのような酸素遮断性材料；(iii)遷移金属触媒、のブレンドを開示している。もし成分(ii)がナイロンMXD6であるならば、それはブレンドの約30重量%まで存在することができ、成分(i)は好ましくはポリエチレンテレフタレート(PET)である。

20

【0011】

Collette等の米国特許第5,759,653号は、ナイロンMXD6のような酸素脱ガス剤とのPETのブレンドを開示している。そのブレンドはまた、金属触媒をさらに含むことができる。

【0012】

Bacskai等による米国特許第5,641,825号は、(i)不飽和カルボン酸又は無水不飽和カルボン酸で架橋されたポリオレフィン、(ii)ナイロンMXD6、及び(iii)酸化触媒としてコバルトを含む組成物を開示している。

【0013】

(発明の開示)

30

発明の概要

1セットの態様において、本発明は、酸素遮断性重合体、酸素脱ガス重合体、及び酸化触媒のブレンドを含む組成物に関する。そのブレンドは混和性又は親和性(融和性)であることができる。1つの態様において、その組成物は、親和剤(融和剤:compatibilizer)をさらに含むことができる。好ましい酸素遮断性重合体は、(エチレン/ビニルアルコール共重合体(EVOH)のようなビニルアルコールの重合体又は共重合体、(ポリエチレンテレフタレート(PET)又はポリエチレンナフタレート(PEN)のような)ポリエステル類、(ポリ二塩化ビニリデン(PVDC)のような)二塩化ビニリデンの重合体または共重合体、エポキシ類の重合体又は共重合体、ポリスルホン類、(ポリアクリロニトリル(PAN)のような)アクリロニトリルの重合体及び共重合体、イソシアネート類の重合体又は共重合体、もしくはMXD6以外のポリアミド類(例えば、とりわけ、ナイロン6;ナイロン6,6;又はナイロン6,12)を包含する。

40

【0014】

そのブレンドの1つの好ましい酸素脱ガス重合体は、キシレンジアミン部分を含む単量体から、少なくとも1部分誘導されるポリアミド類であり、そしてそのブレンドは遷移金属酸化触媒をさらに含む。さらに好ましくは、ポリアミド類はMXD6重合体又はオリゴマーであり、そして遷移金属触媒は有機対イオンとのコバルト塩である。

【0015】

関連の態様において、本発明はまた、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンド

50

を含む、少なくとも1つの層を含む包装用（パッケージ用）物品に関する。包装用（パッケージ用）物品は、単層又は多層物品であることができ、そして柔軟性であるかまたは硬質であることができる。多層包装用（パッケージ用）物品は、とりわけ、構造層（単層又は複数層）、酸素脱ガス重合体を含まない酸素遮断層（単層又は複数層）、酸素脱ガス層、酸素透過性層（単層又は複数層）、又は接着剤層（単層又は複数層）をさらに含むことができる。

【0016】

なお他の態様において、本発明は、酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体を用意し、そしてそれらの材料をブレンドすることからなる、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドを造る方法に関する。好ましくは、そのブレンドは酸化触媒を含み、そしてその用意する工程が該酸化触媒を用意することをさらに含む。ブレンドする工程は任意の適当な親和剤（融和剤）を用いることにより混和性又は親和性（融和性）を高めてブレンドの親和性（融和性）を改良することをさらに含むことができる。酸化触媒はブレンド処理の適当な段階で、そして混ざり物のない触媒、そして溶液又はマスターバッチのいずれかとして適当な形を用いて導入されることができる。

【0017】

本発明は、例えばEVOH、PET、PVDC、PAN、又はMXD6以外のポリアミドの本来の酸素遮断性の性質、及び酸素脱ガス重合体の酸素脱ガス活性、の利点を取り入れることにより、長い期間にわたって高い酸素遮断性を有する包装用（パッケージ用）物品を提供する。酸素遮断性重合体であるため、酸素脱ガス重合体（OSP）への酸素の近づきやすさが低い故に、ごく微量の酸素だけがOSPに到達し；それ故に、OSPは典型的には迅速に消費されず、したがって非常に長い期間の有用な寿命を有する。OSPは酸素遮断性重合体の物理的遮断性に対する影響が最少である水準以下の水準で導入されるだけであるので、遮断性樹脂の本来の遮断の性質に起因して、本発明はまた、（パッケージされたソフトドリンク類、ビール、及び発泡性ワインの炭酸化を維持するのに有用な）CO₂遮断性を提供する利点を有する包装用（パッケージ用）物品を提供する。さらに、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドは、典型的には良好な清澄性（透明性）を有し、そして種々の配合品に容易に加工することができる。追加の利点は、酸素遮断性重合体がEVOHであり、そして酸素脱ガス重合体がキシレンジアミンに基づく単量体から少なくとも1部分誘導されるポリアミドである場合に実現され、即ちEVOHとポリアミド類とはEVOHのヒドロキシル基とポリアミドのアミド基との間の好ましい水素結合相互作用に起因して、非常に固有的に親和性（融和性）であるように思われ、そして親和剤（融和剤）をさらに使用することは一般に必要でないであろう。

【0018】

例示的態様の記載

酸素遮断組成物

1つの態様において、本発明は、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドを含む、組成物に関する。そのような組成物は、包装用（パッケージ用）物品の酸素遮断層の成分として有用である。“酸素遮断層”とは、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドを含む層を意味する。OSPの存在の故に、酸素遮断層は、“活性な酸素遮断”層として称されることができる。

【0019】

包装用（パッケージ用）物品は典型的には、単層柔軟性物品、多層柔軟性物品、単層硬質物品又は多層硬質物品を包含する幾つかの形に入る。典型的な硬質又は半硬質物品は、100～1000マイクロメートルの範囲の壁の厚さを有する、プラスチック、ペーパー又はボール紙カートン、もしくはジュース容器、ソフトドリンク容器のようなビン類、熱形成トレイ又はカップを包含する。典型的な柔軟性物品は多数の食品単品を包装するために用いられる物品を包含し、そして恐らくは5～250マイクロメートルの厚さを有するだろう。そのような物品のかべは単層又は多層のいずれかの材料からなる。

【0020】

活性な酸素遮断組成物を含む包装用（パッケージ用）物品は、貯蔵中に酸素による損傷を阻止することが望ましい任意の製品、例えば食料品、飲料、調合剤、医薬品、化粧品、腐食性金属又は電子装置を包装（パッケージ）するために用いられることができる。それは長い時間期間にわたって高い酸素遮断性を維持することが望ましい製品、例えばビール、ワイン及び他の飲料をパッケージするために特に有用である。それはまた、二酸化炭素を維持することが望ましい製品、例えばビール、発泡性ワイン及びソフトドリンク類をパッケージするために特に有用である。

【 0 0 2 1 】

活性な酸素遮断組成物を含む包装用（パッケージ用）物品は、単独で又は任意の組み合わせで、本組成物を含む単層、即ち酸素遮断層、そして酸素脱ガス層、酸素脱ガス重合体を含まない酸素遮断層、食品 - 接触層、構造層又は接着剤層のような追加の層を含むことができる。単層状包装用（パッケージ用）物品は、とりわけ技術として、溶媒注型、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形により、又は押し出しにより造ることができる。多層を有する包装用（パッケージ用）物品は典型的には、とりわけ技術として、共有押し出し成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形、コーティング、又は積層化を用いて造ることができる。

10

【 0 0 2 2 】

包装用（パッケージ用）物品は、以下に記載される任意の活性な酸素遮断組成物を含むことができる。

上に記載されたように、活性な酸素遮断組成物は、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドを含む。好ましくはそれは酸化触媒をさらに含む。フィルムに形成される場合、好ましくはその組成物は、酸素遮断性重合体単独の酸素透過速度よりも、少なくとも2倍低い酸素透過速度を有する。

20

【 0 0 2 3 】

酸素遮断性重合体は、例えば酸素遮断性重合体から本質的になる1ミルの層が1気圧 O_2 及び0%湿度下に室温で約 $100\text{ cc/m}^2/\text{日}$ 未満の酸素透過速度を有する、酸素透過に対しての遮断を提供すると一般に考えられる任意の重合体である。好ましくは、酸素遮断性重合体は、（エチレン/ビニルアルコール共重合体（EVOH）のような）ビニルアルコールの重合体又は共重合体、（ポリエチレンテレフタレート（PET）又はポリエチレンナフタレート（PEN）のような）ポリエステル類、（ポリ二塩化ビニリデン（PVDC）のような）二塩化ビニリデンの重合体又は共重合体、エポキシ類の重合体又は共重合体、ポリスルホン類、（ポリアクリロニトリル（PAN）のような）アクリロニトリルの重合体又は共重合体、イソシアネート類の重合体又は共重合体、あるいはMXD6以外のポリアミド類から選ばれる。

30

【 0 0 2 4 】

1つの好ましい態様において、酸素遮断性重合体はポリ（エチレンビニルアルコール）（EVOH）である。なお他の好ましい態様において、酸素遮断性重合体はポリアクリロニトリル（PAN）又はアクリロニトリルを含む共重合体である。さらに好ましい態様において、酸素遮断性重合体はポリ（二塩化ビニリデン）（PVDC）である。なお追加の好ましい態様において、酸素遮断性重合体はポリエチレンテレフタレート（PET）である。なおさらに好ましい態様において、酸素遮断性重合体はポリエチレンナフタレート（PEN）である。なお追加の好ましい態様において酸素遮断性重合体はMXD6以外のポリアミドである。ポリアミドは脂肪族又は芳香族であることができる。好ましいポリアミド類は、ナイロン6；ナイロン6，6；及びナイロン6，12を包含する。

40

【 0 0 2 5 】

PVDCは多くの望ましい性質を有している。その1つについて、それは水にPVDCをさらした際にその酸素遮断性を典型的に減少させないことを意味する耐水性を有する。他について、PVDCはコーティングとして、成形物として、又は押し出されたフィルムとして容易に配合化されることができる。さらに他について、PVDCはEVOHのような幾つかの他の酸素遮断性重合体よりも一般に費用において低い。

50

【 0 0 2 6 】

2種又はそれ以上の酸素遮断性重合体が用いられることができる。特定の酸素遮断性重合体の適合性は、重合体の意図された用途、組成又はそれから造られる包装用（パッケージ用）物品に依存して変化する可能性がある。

【 0 0 2 7 】

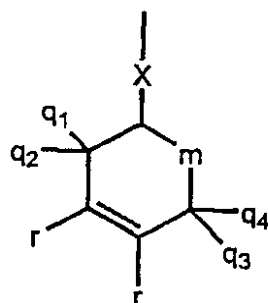
酸素脱ガス重合体は、酸素と不可逆的に反応する任意の有機化合物であることができる。好ましくは、そのOSPは、酸素遮断性重合体と混和性又は親和性（融和性）である熱可塑性物質である。その重合体は付加重合体又は縮合重合体であることができる。付加重合体の例はエチレン/メチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレート三元重合体（ターポリマー）（EMCM）、エチレン/ビニルシクロヘキセン共重合体（EVCH）10、又はエチレン/シクロヘキセニルメチルアクリレート共重合体（ECHA）、又はシクロヘキセニルメチルアクリレート単独重合体（ホモポリマー）（CHAA）のような主鎖又はペンダントのいずれかの環状オレフィン基、好ましくはシクロヘキセン構造を有する環状オレフィン基を含有する重合体又は共重合体を包含するが、しかしそれらに限定されない。それらの例はまた、エチレン/メチルアクリレート/ベンジルメチルアクリレート三元重合体（ターポリマー）（EMBZ）のようなペンダントベンジル基を含有する重合体又は共重合体を包含するが、しかしそれらに限定されない。それらの例はまた、ポリイソプレン、ポリブタジエン、及びそれらの共重合体、例えばスチレン-ブタジエンのようなジエン重合体を包含する。ポリペンテナマー（polypentenamer）、ポリオクタナマー（polyoctenamer）、及びオレフィンメタセシスにより造ら20れた他の重合体；スクアレンのようなジエンオリゴマー類；そして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、又は（共役された又は共役されていない）1つより多くの炭素-炭素二重結合を有する他の単量体から誘導された重合体または共重合体、のような重合体化合物がまた包含される。

【 0 0 2 8 】

縮合重合体の例は、炭素-炭素二重結合を含有するポリエステル重合体又は共重合体のような縮合重合体を包含するがしかしそれらに限定されない。さらに好ましくは、ポリエステルは、主鎖か又はペンダントのいずれかの環状オレフィン及び環状オレフィン基、好ましくはシクロヘキセン部分を含有する。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、酸素脱ガス重合体は、エチレンバックボーン及び少なくとも1つの環状オレフィンペンダント基を含む。さらに好ましくは環状オレフィンペンダント基は下記の構造式Iを有するシクロアルケニル基である：



(I)

（式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ； m は $-(CH_2)_n-$ （但し、 n は0～4の整数である）であり； X は存在しないか又は結合基であり；そして r が水素である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 の少なくとも1つはまた、水素である）。好ましくは、構造式Iにおいて、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は各々、水素でありそして m は CH_2 である（即ちシクロアルケニル基はシクロヘキセニルである）。

【 0 0 3 0 】

1つの最も好ましい酸素脱ガス化合物はエチレン/ビニルシクロヘキセン共重合体（EV

10

20

30

40

50

(CH)である。

好ましくは、Xは環状オレフィン基にエチレンバックボーンを結合する結合基である。その結合基は、 $-O-(CHR)_n-$ ；

$-(C=O)-O-(CHR)_n-$ ； $-NH-(CHR)_n-$ ；

$-O-(C=O)-(CHR)_n-$ ； $-(C=O)-NH-(CHR)_n-$ ；

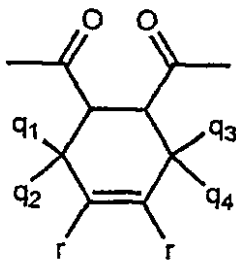
又は $-(C=O)-O-CHOH-CH_2-O-$ から選ばれる。

【0031】

好ましくは、酸素脱ガス重合体はシクロヘキセニルメチルアクリレートの単独重合体又は共重合体である。最も好ましい酸素脱ガス重合体はエチレン/メチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレート三元重合体(EMCM)である。さらに最も好ましい酸素脱ガス重合体はエチレン/シクロヘキセニルメチルアクリレート共重合体(ECHA)である。なお、さらに最も好ましい酸素脱ガス重合体はシクロヘキセニルメチルアクリレート単独重合体(CHAA)である。

【0032】

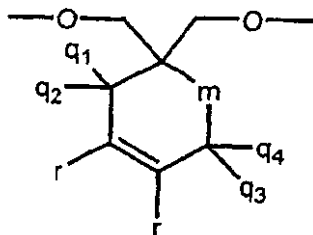
他の態様において、酸素脱ガス重合体は下記構造式II又は下記構造式IIIを含むポリエステル重合体である：



(II)

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ、好ましくは、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は水素である(即ち、その重合体はテトラヒドロフタル酸無水物から誘導される))：

【0033】



(III)

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ； m は $-(CH_2)_n-$ (但し、 n は0~4の整数である)であり；そして r が水素である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 の少なくとも1つはまた、水素である)。好ましくはその重合体は、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノールから誘導される。

【0034】

なお他のセットの好ましい態様において、酸素脱ガス重合体はキシレンジアミン部分を含む単量体(別名として“キシレンジアミンをベースとする単量体”)から、少なくとも一部分誘導されるポリアミドである。“キシレンジアミンをベースとする単量体”とは、アミン基がジ酸、ジ酸ハロゲン化物などとの重合中にポリアミド結合を形成することができる、任意の置換された又は置換されていないキシレンジアミンを意味する。そのポリアミドはキシレンジアミンとジ酸とから誘導される単独重合体、あるいはキシレンジアミン部分を含む単量体の任意のモル%を含む共重合体であることができ；好ましくはそのポリア

ミドはキシレンジアミンをベースとする単量体から誘導された約 10 モル% ~ 約 50 モル%の単位を含む。

【0035】

もし酸素脱ガス重合体がキシレンジアミンをベースとする単量体から少なくとも一部分誘導されたポリアミドであるならば、好ましくは酸素遮断性重合体はEVOH、PAN、アクリロニトリルを含む共重合体、PVC、又はキシレンジアミンをベースとする単量体から誘導されていないポリアミドから選ばれる。

【0036】

2種又はそれ以上の酸素脱ガス重合体を用いられることができる。一定の用途のための適当な酸素脱ガス重合体は、意図された用途、その酸素遮断性重合体との加工性及び他のパラメータに依存することが認識されるべきである。

10

【0037】

ブレンドは、約 0.1 重量% ~ 約 50 重量%の酸素脱ガス重合体を含むことができる。好ましくはブレンドは約 1 重量% ~ 約 30 重量%の酸素脱ガス重合体を含む。OSPのその水準は受動的酸素遮断の性質において重大な低下を起こさせるほど重大に遮断性重合体を可塑化すべきではない。

【0038】

ブレンドは、酸素遮断組成物の重量により少なくとも約 50 %、好ましくは少なくとも約 80 %を占め、残りは下に記載されるような他の成分により占められる。

【0039】

20

ブレンドは好ましくは混和性又は親和性（融和性）ブレンドの形にある。別法として、酸素脱ガス重合体は不溶性充填剤として組成物中に存在できる（即ち酸素脱ガス重合体はそれ自身で架橋され、そして充填剤として酸素遮断性重合体マトリックス中に導入される）。

【0040】

典型的には、ブレンドは混和性ブレンドであるか又はマトリックス、即ち分散用相として酸素遮断性重合体で占められ、酸素脱ガス重合体は分散された相として占める。

【0041】

性能及び加工性の両方の観点から、典型的に、酸素脱ガス重合体は遮断性重合体中に効率よく分散されるのが望ましい。それ故に、親和剤（融和剤：compatibilizer）はブレンドの混和性又は親和性（融和性）を改良するために必要であろう。

30

【0042】

好ましい親和剤（融和剤）は、酸無水物変性又は酸変性のポリ（エチレンアクリレート）、ポリ（エチレン酢酸ビニル）又はポリエチレンである。他の好ましい親和剤（融和剤）は、（とりわけ、EVOH、PET、PVC、ポリエチレンナフタレート（PEN）、又はMXD6以外のポリアミドのような）酸素遮断性重合体又はそれに類似の重合体と、EMCM、ECHA、EVCH、CHAA、又は（エチレンバックボーンとシクロアルケニル側鎖を有する他の重合体のような）それに類似の重合体と、のブロック共重合体である。

【0043】

40

親和剤（融和剤）において、酸素遮断性重合体又はそれに類似の重合体のブロックは、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、又は尿素結合のような任意の適当な結合により、EMCM、ECHA、EVCH、CHAA、又はそれらに類似の重合体のブロックに結合されることができる。それらの結合は、結合の成分を、2つの異なるタイプのブロックの末端に結合することにより、又はポリエステル合成において使用されるような、エステル結合のヒドロキシ及びエステル成分のような、2つの異なるタイプのブロックの末端にすでに存在するその成分から結合を形成することにより、容易に形成されることができる。後者の技術は、酸素遮断性重合体又はそれに類似の重合体の単量体と、EMCM、ECHA、EVCH、CHAA又はそれに類似の重合体の単量体と、を用いて、あるいは2つのタイプの単量体のブロックを用いて使用されること

50

ができる。別法として、それらの結合は、EMCM、ECHA、EVCH、CHAA、あるいはヒドロキシ、エステル又は酸末端基のような反応性末端基を有するそれらに類似の重合体の単量体又はブロックを形成し、そして次にそれを酸素遮断性重合体又はそれに類似の重合体とブレンドして、ブレンド中にその場でブロック重合体を形成することにより形成することができる。

【0044】

さらに好ましくは、親和剤（融和剤）は、EMCM、ECHA、EVCH又はCHAAの1つとの、EVOH、PET、PVDC、PEN、又はMXD6以外のポリアミドの1つのブロック共重合体である。

アクリル酸含有親和剤（融和剤）がまた用いられることができる。

10

好ましくは親和剤（融和剤）は、約50重量%より多くなく、好ましくは約1重量%～約20重量%の範囲でブレンド中に存在する。

【0045】

別法として、酸素脱ガス重合体は、任意の適当なメカニズムにより、例えば酸素脱ガス重合体を、化学架橋剤と反応させることにより、又は酸素脱ガス重合体をそれ自身と重合させて架橋化構造を形成することにより、（“内部架橋化”を意味する）不溶性にすることができる。不溶性酸素脱ガス重合体は、次に充填剤として、酸素遮断性重合体相中に混入されることができる。

【0046】

もし酸素脱ガス重合体が、キシレンジアミンをベースとする重合体から少なくとも一部分誘導されたポリアミドであるならば、ポリアミドは酸素遮断性重合体と一般に混和性であるので、典型的には、親和剤（融和剤）が必要でない。しかしながら、使用されるポリアミド、使用される酸素遮断性重合体、そして明らかな他のパラメータを考慮して、当業者は親和剤（融和剤）を包含させることを望んでもよい。

20

【0047】

貯蔵における酸素脱ガス重合体の機能、包装用（パッケージ用）物品の層への加工性又は包装用（パッケージ用）物品の使用、を強化する（高める）ために、他の化合物が酸素脱ガス用重合体と共に使用される。そのような強化（高揚化）は、とりわけ、包装用（パッケージ用）物品に製品を入れる前に酸素脱ガス重合体による酸素脱ガスの速度を制限すること、希望するときに酸素脱ガス重合体による酸素脱ガスを開始すること、誘発期間（酸素脱ガスの開始と所望の速度での酸素脱ガスとの間の期間）を制限すること、又は酸素脱ガス重合体を含む層を一層強くすること又は一層透明にすることを包含するが、しかしそれらに限定されない。これらの化合物は、組成物中の酸素脱ガス重合体の機能を高めるために酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドを含む活性な酸素遮断組成物中に加えることができる。

30

【0048】

本組成物は遷移金属のような酸化触媒をさらに含む。遷移金属は、酸素脱ガス重合体により酸素脱ガスし、脱ガスの速度を増大させ、そして誘発期間を減少させるのに触媒作用するための機能を果たす。理論により縛られるべきではないけれども、有用な遷移金属は、少なくとも2つの酸化状態の間で容易に相互転換することができる金属を含む。1981年ニューヨークのAcademic Press発行、Sheldon, R. A.、Kochi, J. K.による“Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds”参照。

40

【0049】

好ましくは、その遷移金属は周期律表の第1、第2又は第3の遷移シリーズから選ばれた遷移金属との、塩の形にある。適当な金属は、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、ロジウム、及びルテニウムを包含するが、しかしそれらに限定されない。導入されたときの金属の酸化状態は活性形の状態にあることを必ずしも必要としない。金属は鉄、ニッケル、マンガン、コバルト又は銅が好ましく、マンガン又はコバルトがさらに好ましく、そしてコバルトが最も好ましい。金属のための適当な対イオンは、塩素イオン、酢酸イオン

50

、オレイン酸イオン、ステアリン酸イオン、パルミチン酸イオン、2 - エチルヘキサン酸イオン、ネオデカン酸イオンまたはナフテン酸イオンを包含するが、しかしそれらに限定されない：好ましくは対イオンは $C_1 \sim C_{20}$ アルカン酸イオンから選ばれる。好ましくは、塩、遷移金属、及び対イオンは、（一般に安全であると見なされる）U . S . Food and Drug Administration GRASリスト上のものであるか、又は包装用（パッケージ用）物品から製品への移行を実質的に示さない（製品において約500ppb未満、好ましくは、約50ppb未満）ものであるかのいずれかである。特に好ましい塩は、オレイン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、2 - エチルヘキサン酸コバルト及びネオデカン酸コバルトを包含する。金属塩はまた、イオノマー（アイオノマーとも言う：側鎖にカルボキシル基などイオンとして解離する基を有する合成樹脂の総称）であることができ、その場合に重合体対イオンが使用される。そのようなイオノマーは当業界において周知である。

10

【0050】

典型的には、遷移金属触媒の量は、（配位子、対イオン、等を除いて）金属含有量だけに基づいて、組成物の0.001～1%（10～10,000ppm）の範囲にあることができる。包装用（パッケージ用）物品において、遷移金属は、本発明の酸素遮断組成物を含む酸素遮断性層中に、又はその酸素遮断性層に隣接する層中に形成されることができる。

【0051】

組成物に加えることができる他の化合物は、光開始剤又は種々の光開始剤のブレンドである。もし酸素脱ガス重合体の早すぎる酸化を防止するために酸化防止剤が、組成物に包含されるならば、光開始剤は好ましい。

20

【0052】

適当な光開始剤は当業者に周知である。特定の例は、とりわけ、ベンゾフェノン、o - メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、o - メトキシ - アセトフェノン、アセナフテンキノン、メチルエチルケトン、バレロフェノン、ヘキサノフェノン（hexanophenone）、 α - 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、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、4 - o - 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、 α - テトラロン、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、キサンテン - 9 - オン、7 - H - ベンゾ〔de〕 - アントラセン - 7 - オン、ベンゾインテトラヒドロピラニルエーテル、4, 4' - ビス（ジメチルアミノ） - ベンゾフェノン、1' - アセトナフトン、2' - アセチルナフトン、アセトナフトン及び2, 3 - ブタンジオン、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、 α - ジエトキシアセトフェノン及び α - ジブトキシアセトフェノンを包含するが、しかしそれらに限定されない。ローズベンガル、メチレンブルー、及びテトラフェニルボルフィンのような単一体酸素生成性光増感剤はまた、光開始剤として使用されることができる。重合体開始剤はポリ（エチレン - 酸化炭素）及びオリゴ〔2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - 〔4 - （1 - メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕を包含する。

30

40

【0053】

光開始剤の使用は、それが酸素脱ガス重合体による酸素脱ガスのより速いそしてより有効な開始を一般に提供するので好ましい。しかしながら、光開始剤の高い費用の理由から、酸素脱ガスを開始するために必要とされる最少量の光開始剤を使用することが好ましい。この最少量は、使用される光開始剤、開始するために使用される紫外線光線の波長及び強度そして他のファクターに依存して、変化するだろう。好ましくは光開始剤は、（一般に安全と見なされる）U . S . Food and Drug Administration GRASリスト上にあるか又は包装用（パッケージ用）物品から製品への実質的な移

50

行を示さない（即ち製品において50ppb未満）ものであるかのいずれかである。

【0054】

本発明において特に有用である光開始剤は、Katsumoto等による米国特許第6,139,770号において記載されているような、少なくとも2つのベンゾフェノン部分を含有するベンゾフェノン誘導体を包含する。これらの化合物は、本発明の酸素遮断組成物において酸素脱ガス活性を開始するために有効な光開始剤として働く。そのようなベンゾフェノン誘導体は酸素脱ガス組成物からの非常に低い程度の抽出を有し、それは抽出された光開始剤により、包装された（パッケージされた）食品、飲料又は経口医薬製品の、減少した悪臭又は味変化（off-taste）に導く可能性がある。

【0055】

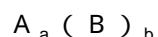
“ベンゾフェノン部分”は置換された又は置換されていないベンゾフェノン基である。適当な置換基は、1～24個の炭素原子を含有する、アルキル、アリール、アルコキシ、フェノキシ及び脂環式基、又はハロゲン化合物類を包含する。

【0056】

ベンゾフェノン誘導体は、ベンゾフェノン類及び置換ベンゾフェノン類の、二量体、三量体、四量体及びオリゴマーを包含する。

【0057】

ベンゾフェノン光開始剤は下記式により表される：



（式中、Aは硫黄；酸素；カルボニル； $-SiR''_2-$ （但し、各々の R'' は1～12個の炭素原子を含有するアルキル基、6～12個の炭素原子を含有するアリール基、又は1～12個の炭素原子を含有するアルコキシ基から個々に選ばれる）； $-NR'''-$ （但し、 R''' は1～12個の炭素原子を含有するアルキル基、6～12個の炭素原子を含有するアリール基、又は水素である）；又は1～50個の炭素原子を含有する有機基、から選ばれた架橋基であり；aは0～11の整数であり；Bは置換された又は置換されていないベンゾフェノン基であり；そしてbは2～12の整数である）。

【0058】

架橋基Aは二価の基、あるいは3又はそれ以上のベンゾフェノン部分を有する多価の基であることができる。存在する場合の有機基は、線状、分枝状、（融合環状基、又は別々の環状基を包含する）環状、あるいは（融合された又は融合されていないポリアリール基であることができる）アリーレン基であることができる。有機基は、酸素、窒素、燐、珪素又は硫黄、もしくはそれらの組み合わせのような1つ又はそれ以上のヘテロ原子を含有することができる。酸素は、例えばエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル又はアルコールとして存在することができる。

【0059】

存在する場合の、本明細書において R'' であるBの置換基は、1～24個の炭素原子を含有する、アルキル、アリール、アルコキシ、フェノキシ、又は脂環式基、又はハロゲン化合物類から個々に選ばれる。各々のベンゾフェノン部分は0～9個の置換基を有することができる。置換基は、光開始剤を、酸素遮断組成物と、より親和性（融和性）にするように選ばれることができる。

【0060】

2つ又はそれ以上のベンゾフェノン部分を含むそのようなベンゾフェノン誘導体の例は、ジベンゾイルピフェニル、置換されたジベンゾイルピフェニル、ベンゾイル化テルフェニル、置換されたベンゾイル化テルフェニル、トリベンゾイルトリフェニルベンゼン、置換されたトリベンゾイルトリフェニルベンゼン、ベンゾイル化スチレンオリゴマー（ジベンゾイル化1,1-ジフェニルエタン、ジベンゾイル化1,3-ジフェニルプロパン、ジベンゾイル化1-フェニルナフタレン、ジベンゾイル化スチレン二量体、ジベンゾイル化スチレン三量体及びトリベンゾイル化スチレン三量体を含む、2～12の繰り返しスチレン基を含有する化合物の混合物）、及び置換されたベンゾイル化スチレンオリゴマーを包含する。トリベンゾイルトリフェニルベンゼン及び置換されたトリベンゾイルトリフェニル

10

20

30

40

50

ベンゼンが特に好ましい。

【0061】

光開始剤が使用される場合、その主要な機能は照射線に露出した際、酸素脱ガス重合体を含む酸素遮断層による酸素脱ガスの開始を高め、そして促進することである。光開始剤の量は変化させることができる。多くの場合において、その量は、ブレンド比又は使用される特定の酸素脱ガス重合体、使用されるUV線の波長及び強度、使用される酸化防止剤の種類及び量、ならびに使用される光開始剤のタイプにより左右されるだろう。光開始剤の量はまた、組成物の意図した使用により左右される。例えば、もし光開始剤含有成分が使用される照射線に対して幾分不透明である層の下に置かれるならば、より多くの開始剤が必要とされるだろう。しかしながら、ほとんどの目的のために、使用される場合の光開始剤の量は、酸素遮断組成物の0.01～10重量%の範囲にあるだろう。

10

【0062】

酸化防止剤は、脱ガス開始を制御するために組成物において使用することができる。本明細書において定義されるものとして酸化防止剤は、重合体の酸化性劣化又は架橋を阻止する物質である。典型的には酸化防止剤は、重合体物質の加工を容易にするか又はそれらの有用な使用寿命を延長化するために加えられる。この発明に関連して、そのような添加剤は照射線の不存在下に酸素脱ガスのための誘発期間を延長する。包装用（パッケージ用）物品中の活性な酸素遮断層の酸素脱ガス重合体による酸素脱ガスを始めるのが望まれるときに、その包装用（パッケージ用）物品（及び任意の導入された光開始剤）は照射線に露光されることができる。

20

【0063】

2,6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレン-ビス(6-t-ブチル-p-クレゾール)、亜燐酸トリフェニル、トリス-(ノニルフェニル)ホスファイト、ビタミンE、テトラ-ビスメチレン3-(3,5-ジ(t-ブチル)-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネートメタン、及びジラウリルチオジプロピオネートのような酸化防止剤がこの発明と共に用いるために適当である。

【0064】

存在することができる酸化防止剤の量はまた、酸素脱ガスに影響を有するだろう。前に記載したように、そのような物質は重合体の酸化及びゲル化を防止するために酸化可能な有機化合物又は構造重合体において通常存在する。典型的には、それらは組成物の約0.01～1重量%で存在する。しかしながら、もし上に記載されたとおりに誘発期間を適当に整合させることが所望されるならば、追加量の酸化防止剤がまた加えられることができる。

30

【0065】

活性酸素遮断層中に包含されることができる他の添加剤は、とりわけ、充填剤、顔料、染料、安定剤、加工助剤、可塑剤、難燃剤、及びくもり防止剤を包含するが、しかし必ずしもそれらに限定されない。

【0066】

通常使用される任意の他の添加剤は、重量により組成物の10%より多くは含まず、好ましい量は組成物の5重量%未満である。

40

【0067】

活性な酸素遮断組成物は、造られた後に、貯蔵されるか又は下に記載されるように、包装用（パッケージ用）物品を形成する過程の一部として造られることができる。

【0068】

活性酸素遮断層に加えて、もし包装用（パッケージ用）物品が多層物品であるならば、それは柔軟性又は硬質の多層包装用（パッケージ用）物品において有用な他の層を含むことができる。

【0069】

上に記載されたように、もし遷移金属塩が酸素脱ガスの速度を増大させるか又は誘発期間を減少させるために包装用（パッケージ用）物品に包含されるならば、遷移金属は活性な

50

酸素遮断層において、又は活性な酸素遮断層に隣接する層において、のいずれかに包含されることができる。上に記載された任意の遷移金属塩が隣接層に形成されることができる。

【0070】

活性な酸素遮断層はまた、上に記載されたような光開始剤、酸化防止剤、又はその両方を含むことができる。他の添加剤をまた、記載されたように包含することができる。

【0071】

本発明の多層包装用（パッケージ用）物品はまた、活性な酸素遮断層の内部に、外部に、又はその両方に配置された少なくとも1つの構造層を含むことができる。構造層（1層又は複数層）は、包装用（パッケージ用）物品に、とりわけ、硬さ、柔軟性又は強度のような有用な構造的性質を与える構造重合体からなる。適当な構造重合体は、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、非常に低い密度のポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、エチレン - 酢酸ビニル、エチレン - アルキル（メタ）アクリレート、エチレン - （メタ）アクリル酸、PET、ポリアミド類、ポリプロピレン又はエチレン - （メタ）アクリル酸イオノマー類、を包含するが、しかしそれらに限定されない。異なる構造重合体のブレンドがまた用いられることができる。しかしながら、構造重合体の選択は、製造されるべき物品、及びその末端の用途により大部分左右される。そのような選択のファクターは当業界に周知である。

【0072】

好ましくは、構造重合体は、PET、ポリアミド類、ポリプロピレン、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、非常に低い密度のポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、エチレン - 酢酸ビニル、エチレン - アルキル（メタ）アクリレート、エチレン - （メタ）アクリル酸、又はエチレン - （メタ）アクリル酸イオノマー類、から選ばれる。

【0073】

もし包装用（パッケージ用）物品がジュースカートンのような硬質のカートンであるならば、構造層は板紙又はボール紙からなることができる。

【0074】

また、多層包装用（パッケージ用）物品は、単独で又は任意の組み合わせで、酸素脱ガス重合体、及び場合により上に記載されたような、光開始剤、遷移金属触媒、酸化防止剤、構造重合体、又はその他の、ような他の添加剤を含む酸素脱ガス層を含むことができる。酸素脱ガス層は、包装用（パッケージ用）物品の一体化構成部分であるか、又はそれは包装用（パッケージ用）物品におけるライナー、コーティング、シーラント、ガasket、接着剤、非接着剤インサート、又は繊維マットインサートであることができる。

【0075】

さらに、本発明に従う多層包装用（パッケージ用）物品は、（酸素脱ガス重合体を含まない）少なくとも1つの酸素遮断層、即ち、室温（約25℃）及び0%湿度で1気圧当たり、1日当たり、平方メートル当たり100立方センチ（cc/m²）に等しいか又はそれ未満の酸素透過速度を有する層をさらに含むことができる。代表的な酸素遮断層は、ポリ（エチレン/ビニルアルコール）（EVOH）、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルを含む共重合体、ポリ（二塩化ビニリデン）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、シリカ、MXD6以外のポリアミド、又はそれらの混合物を含む。しかしながら、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とのブレンドは酸素の透過を高い程度に阻止するので、別の酸素遮断層の必要性は減少され、そして包装用（パッケージ用）物品の形及び意図される用途に依存して、所望ならばまったく存在しなくともよい。

【0076】

多層包装用（パッケージ用）物品の他の追加の層は、酸素に対して透過性である1つ又はそれ以上の層を含むことができる。包装された（パッケージされた）食料品に見い出される食品の柔軟な包装（パッケージ）及び酸素の脱ガスのために好ましい1つの包装用（パッケージ用）物品において、複数の層は、包装（パッケージ）の外側から始まって包装（

10

20

30

40

50

パッケージ)の最も内側の層まで順番で、(i)酸素遮断層、(ii)場合によって存在する酸素脱ガス層、及び(iii)場合によって存在する酸素透過層を包含する。(i)の酸素遮断性質の制御は、層(ii)における酸素脱ガス部分への酸素の進入の速度を制御し、したがって雰囲気の酸素による酸素脱ガス能力の消費を遅延化する。層(iii)の酸素透過性の制御は全体的な構造にわたっての酸素脱ガスの速度に影響する。さらに層(iii)は、包装(パッケージ)の内部へ、外側層の成分あるいは酸素又は他の反応体とのそのような成分の反応の副生成物が移動することに対する遮断を提供することができる。なおさらに、層(iii)は多層包装用(パッケージ用)物品の熱シール性、清澄性(透明性)、及びブロッキングに対する抵抗性を改良することができる。

【0077】

多層包装用(パッケージ用)物品において、接着剤層のようなさらに追加の層がまた用いられることができる。接着剤層のために典型的に使用される組成物は酸無水物官能性ポリオレフィン類及び他の周知の接着剤層を包含する。

【0078】

もし本発明の酸素遮断層が酸素遮断性重合体として、そして特に主要な酸素遮断性重合体としてPVCを含むならば、そのときは酸素遮断層は、押し出されたフィルム又は共押し出しされたフィルムとして；型で成形されたものとして；又はコーティングとして、存在することができる。もしPVCを含む酸素遮断層がコーティングとして用いられるならば、好ましい態様は、構造層としてポリプロピレン(PP)又はPETを含む包装用(パッケージ用)物品のための外部コーティングとしてである。

【0079】

他の態様において、本発明は、酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体とをブレンドすることからなる、酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体を含む活性な酸素遮断組成物を造る方法に関する。

【0080】

酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体は上に記載されたとおりである。典型的には、酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体はペレット又は粉末のような、固体配合物として用意される。

【0081】

ブレンドは、任意の適当な装置において酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体を混合することにより造られることができる。典型的には、酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体は一緒に混合され、加熱して溶融され、そして均質になるまでかき混ぜられ、そしてその均質な溶融物は次に押し出される。押し出された溶融物は、次に典型的には冷却され且つペレット化されて、ブレンドのペレットを形成する。しかしながら、粉末のような、ブレンドの他の形態が可能である。ブレンドを造る他の技術は当業者に明らかであろう。

【0082】

酸素遮断性重合体と酸素脱ガス重合体との混合を助けるために、ブレンドする工程は親和剤(融和剤: compatibilizer)を、酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体とブレンドすることをさらに包含することができる。親和剤(融和剤)は上に記載されたとおりである。そのブレンドすることはまた、供給材料としての最終包装用(パッケージ用)物品の製造処理又は形成工程中に組み合わせられることができる。

【0083】

別法として、もし酸素脱ガス重合体が酸素遮断性重合体相における充填剤として所望されるならば、そのときは第1に、化学的架橋又は重合のような、酸素脱ガス重合体を内部的に架橋させ、そして第2に、その不溶性酸素脱ガス重合体を酸素遮断性重合体と混合することにより、本組成物は造られることができる。

【0084】

ブレンドはまた、上記のとおり、とりわけ、遷移金属酸化触媒、光開始剤、酸化防止剤又はそれらの任意の組み合わせのような、他の構成成分を含むことができる。それらの構成成分は一般にブレンド工程において加えられることができる。もしOSPが充填剤とし

10

20

30

40

50

て提供されるならば、それらの構成成分は典型的には酸素遮断性重合体の相とブレンドされる。酸化触媒は、混合段階で、又は下に示される最終物品の加工段階のいずれかで、すなわち、本方法の任意の段階で導入することができる。

【0085】

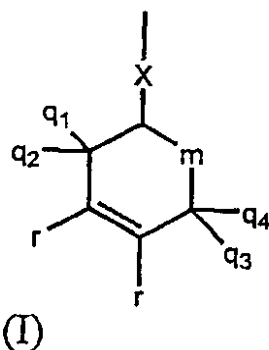
造られた後にブレンドは少なくとも数日間、そして好ましくは不定期的に、貯蔵することができるか、あるいはそれは下に記載されるとおりにして包装用（パッケージ用）物品中の酸素遮断層を形成するための方法の一部として造ることができる。そのような方法において、ブレンドされた組成物は、押し出し機又は他のブレンド用装置から、その方法の追加の工程に直接に供給される。

【0086】

他の態様において、本発明は、(i) 酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体を含む酸素遮断組成物を用意し；そして(ii) その組成物を包装用（パッケージ用）物品又はその酸素遮断層に形成する、ことからなる包装用（パッケージ用）物品における活性な酸素遮断層を形成する方法に関する。

【0087】

その包装用（パッケージ用）物品は、上に記載されたとおりに、柔軟な又は硬質の単層又は多層であることができる。酸素遮断性重合体及び酸素脱ガス重合体はまた、上に記載されたとおりである。好ましくは酸素脱ガス重合体は、エチレンバックボーン及び下記構造式 I を有するシクロアルケニル基を含むことができる：



(I)

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ； m は $-(CH_2)_n-$ （但し、 n は0～4の整数である）であり； X は存在しないか又は結合基であり；そして r が水素である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 の少なくとも1つはまた、水素である）。好ましくは、構造式 I において、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は各々、水素でありそして n は1である（即ちシクロアルケニル基はシクロヘキセニルである）。

【0088】

1つの最も好ましい酸素脱ガス化合物はエチレン/ビニルシクロヘキセン共重合体（EVCH）である。

好ましくは、 X は環状オレフィン基にエチレンバックボーンを結合する結合基である。その結合基は、 $-O-(CHR)_n-$ ；

$-(C=O)-O-(CHR)_n-$ ； $-NH-(CHR)_n-$ ；

$-O-(C=O)-(CHR)_n-$ ； $-(C=O)-NH-(CHR)_n-$ ；

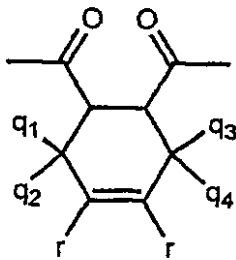
又は $-(C=O)-O-CHOH-CH_2-O-$ から選ばれる。

【0089】

好ましくは、酸素脱ガス重合体はシクロヘキセニルメチルアクリレートの単独重合体又は共重合体である。最も好ましい酸素脱ガス重合体はエチレン/メチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレート三元重合体（EMCM）である。さらに最も好ましい酸素脱ガス重合体はエチレン/シクロヘキセニルメチルアクリレート共重合体（ECHA）である。なお、さらに最も好ましい酸素脱ガス重合体はシクロヘキセニルメチルアクリレート単独重合体（CHAA）である。

【0090】

他の態様において、酸素脱ガス重合体は下記構造式ⅡⅡ又は下記構造式ⅡⅡⅡを含むポリエステル重合体である：

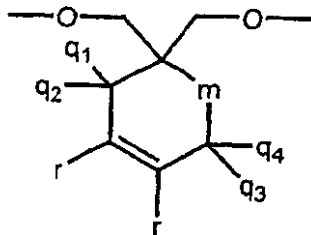


(Ⅱ)

10

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ、好ましくは、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は水素である(即ち、その単量体はテトラヒドロフタル酸無水物である))：

【0091】



(Ⅲ)

20

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r は独立して、水素、メチル又はエチルから選ばれ； m は $-(CH_2)_n-$ (但し、 n は0～4の整数である)であり；そして r が水素である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 の少なくとも1つはまた、水素である)。好ましくはその単量体は、3-シクロヘキセン-1,1-ジメタノール(即ち、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 及び r が水素であり、そして n は1である)である。

【0092】

30

なお他の好ましい酸素脱ガス重合体は、上に論じられたとおりのEMBZである。

別の態様において、好ましくは酸素脱ガス重合体は、キシレンジアミンをベースとする単量体から少なくとも1部分誘導されるポリアミドである。

包装用(パッケージ用)物品は、本発明の組成物を含む1つ又はそれ以上の酸素遮断層を含むことができる。

【0093】

形成工程は、酸素遮断組成物、包装用(パッケージ用)物品及び他のパラメータに依存して、適当な任意の技術により行われることができる。上に記載されたように、単層状包装用(パッケージ用)物品は、とりわけ、溶媒注型、射出成形、ブロー成形、射出ブロー成形、又は押し出しにより造られることができる。多層を有する包装用(パッケージ用)物品は、典型的には、とりわけ、共有押し出し成形、射出成形、ブロー成形、射出ブロー成形、コーティング又は積層化を用いて造られる。

40

【0094】

酸素遮断性重合体がPVCである態様において、本発明の酸素遮断層は、とりわけの技術として、フィルム押し出し、成形又はコーティングにより形成されることができる。

【0095】

もし遷移金属触媒が本組成物による酸素脱ガスに触媒作用するために、包装用(パッケージ用)物品に包含されることが所望されるならば、形成工程は包装用(パッケージ用)物品の酸素遮断層、又は酸素遮断層に隣接する層に形成することを包含する。

【0096】

50

活性な酸素遮断組成物はまた、上に記載されたとおりの、光開始剤、酸化防止剤、構造重合体又は他の添加剤を含むことができる。

【 0 0 9 7 】

活性な酸素遮断層に加えて、形成されるべき包装用（パッケージ用）物品は、とりわけ、酸素脱ガス重合体を含まない酸素遮断層、構造層、酸素脱ガス層、あるいは包装用（パッケージ用）物品の内部表面を形成するシール層又は食品接触層のような、他の層を含むことができる。包装用（パッケージ用）物品の所望の形に依存して、形成工程は、単層柔軟な物品、多層柔軟な物品、単層硬質物品又は多層硬質物品として、包装用（パッケージ用）物品を形成することを含むことができる。

【 0 0 9 8 】

以下の例は、本発明の好ましい態様を示すために包含される。以下に続いて示される例において開示された技術が本発明の実施において十分に機能を果たすことが本発明により見い出された技術を表し、したがって本発明の実施のために好ましい様式を構成すると考えられることができることは当業者により認識されるべきであろう。しかしながら、これらの開示から考慮して、開示されている特定の態様において、本発明の精神及び範囲から離れることなしに、多くの変化がなされることができ、しかも依然として同様な又は類似の結果をえることができることを、当業者は認識すべきであろう。

【 0 0 9 9 】

（発明を実施するための最良の形態）

例 1

酸素遮断コア（核）層を有する多層フィルムの製造

ポリエチレンバッグ中で混合することにより、エチレン - ビニルアルコール共重合体（EVOH）、エチレン / メチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレート三元重合体（ターポリマー）（EMCM）、及びエチレン / メチルアクリレート共重合体（EMAC）をベースとするコバルトマスターバッチ（1重量%のトリベンゾイルトリフェニルベンゼン（BBP³）及びオレイン酸コバルトとして1重量%のコバルトを含有する）のペレットから一連の4種の乾燥ブレンドサンプルが造られた。それらのサンプルは、EVOH、EMCM、及びコバルトマスターバッチ、の間で重量比において異なっていた。EVOHからなる第5のサンプルは対照として造られた。ブレンド中の成分の割合は、表1において示される。

【 0 1 0 0 】

表 1：ブレンドの組成

材料	EVOH (重量%)	EMCM (重量%)	マスターバッチ (重量%)
サンプル1	95	4.5	0.5
サンプル2	90	9	1
サンプル3	87	9	4
サンプル4	80	18	2
サンプル5	100	0	0

【 0 1 0 1 】

用いられたEVOH（日本合成化学工業株式会社製のSoarnol A4412級）は、44モル%のエチレン含有量を有し、そして210 で、12g / 分のメルトインデックス、2.64kgのローディング（loading）、及び164 の融点を有した。EVOH樹脂は残留水分を除去するために真空下で3時間90 で乾燥された。

【 0 1 0 2 】

用いられたEMCM、酸素脱ガス重合体はまえの項で記載されたとおりのものであり、そしてChevron Chemical Co. から得られた。

(1 重量 % の BBP^3 及びオレイン酸コバルトとして 1 重量 % のコバルトを含有する) EMAC をベースとするコバルトマスターバッチは $\text{Chevron Chemical Co.}$ から得られた。

【 0 1 0 3 】

上記 4 種の乾燥ブレンド及び対照 (サンプル 1 ~ 5) は 3 0 r p m のスクリー速度で 1 9 0 ~ 2 2 0 の範囲の温度で、 Hakke ツインスクリー押し出し機上で溶融ブレンドされた。コア (核) 層として酸素遮断ブレンド組成物又は対照、そして内部及び外部スキン層として市販のポリエチレンを有する、三層フィルムが Randcastle 共有押し出し機からの各々の組成物から成形された。三層フィルムの寸法は、0 . 5 ミル / 1 . 0 ミル / 0 . 5 ミルで制御された。フィルム成形のための温度設定は 4 3 0 ° F の範囲にあった、そしてスクリー速度は 1 5 r p m ~ 3 0 r p m の範囲にあった。各々についての個々の層の材料が Randcastle 機の 2 つの押し出し機の 1 つに供給された。一方では、ダイス型において、それらの層が並置され且つ一緒にされ、次に三層フィルムとしてダイス型から取り出された。ダイス型を出た後に、フィルムは一軸的に配向された：押し出し物は、機械方向に延伸しながら第 1 コントロール温度成形用ロール上で成形され、次にそのフィルムは第 2 ロールで集められた。造られたすべてのフィルムは明るい色を有して透明であった。

【 0 1 0 4 】

例 2

Mocon 上での酸素透過試験

例 1 において造られたフィルムを、2 3 で $\text{Mocon Ox-Trans 2/20 ML}$ システムを用いて酸素透過について試験した。試験の前に、1 ~ 4 時間、1 0 c c / 分の流速でフィルムの両面をフラッシュするために、2 % 水素を含有する窒素がキャリアガスとして用いられた。1 0 c c / 分の流速で試験ガスとして空気が用いられた。酸素透過度は 2 4 時間当たり、平方メートル当たり、立方センチで測定された。試験のためのフィルムの寸法は 5 0 c m² であった。酸素遮断層中の EMCM による酸素脱ガスは、2 5 4 n m での UV 光線にフィルムを露光することにより誘発された。

【 0 1 0 5 】

表 2 : 酸素透過度

材料	EVOH (重量%)	EMCM (重量%)	マスターバッチ (重量%)	酸素透過度 c c / m ² . 日
サンプル 1	9 5	4 . 5	0 . 5	—
サンプル 2	9 0	9	1	4 . 1 6
サンプル 3	8 7	9	4	0 . 6 2
サンプル 4	8 0	1 8	2	0 . 0
サンプル 5	1 0 0	0	0	4 . 6 4

【 0 1 0 6 】

上記表から、(即ち活性な酸素遮断を有する) EVOH マトリックス中の酸素脱ガス重合体 EMCM の存在は、当業界で知られているような、酸素脱ガス重合体を含まない酸素遮断層を含むフィルムに比較して、フィルムの酸素透過性を有意義に低下されることができるとは明らかである。 EMCM の 9 重量 % の装入 (サンプル 3) で、酸素透過度は十分なコバルトマスターバッチを存在させて約 7 倍低下した。 EMCM の 1 8 重量 % の装入で、酸素透過度は実質的にゼロにまで低下した。

【 0 1 0 7 】

例 3

酸素遮断コア (核) 層を有する多層フィルムの製造

ポリエチレンバッグ中で混合することにより、エチレン - ビニルアルコール共重合体 ($\text{E$

VOH; Evalca Co. 市販の、68モル%ビニルアルコールを含有する、Eval F101A)、MXD6ナイロン(三菱ガス化学株式会社市販のMXナイロン6007)及びエチレン/メチルアクリレート共重合体(EMCA)をベースとするコバルトマスターバッチ(オレイン酸コバルトとして1重量%のコバルトを含有する)のペレットから一連の3種の乾燥ブレンドサンプルが造られた。それらのサンプルは、EVOH、MXD6及びコバルト触媒マスターバッチ、の間で重量比において異なっていた。ブレンド中の成分の割合、ならびに三層フィルムのコア(核)層の組成が表3に示される。

【0108】

表 3: 三層化フィルムにおけるブレンド組成

材料	EVOH (重量%)	MXD6 (重量%)	Coマスターバッチ (重量%)
サンプル1	100	0	0
サンプル2	95	0	0
サンプル3	94	5	1

【0109】

20rpmのスクリー速度で260の温度でHaakeツインスクリー押し出し機上で、2つの配合物(サンプル2及び3)は溶融ブレンドされた。コア(核)層として上記配合物(サンプル1~3)の各々、及びスキン層としてポリエチレン樹脂(Chevron PE4517)を用いて、三層フィルムサンプルは、次にRandcastle共有押し出し機上で成形された。層の構造はPE/サンプル/PE(1.0/1.0/1.0ミル)としてであった。Randcastle機上で、温度設定は、帯域1~3のそれぞれについて、460°F、510°F及び520°Fであった。スクリー速度は、40rpmに設定された。温度は供給ブロックについて510°Fに、そしてダイス型について500°Fに設定された。ダイス型を出た後に、フィルムは一軸的に配向された: 押し出し物は機械方向に延伸しながら、第1の制御された温度成形ロール上で成形され、次にフィルムは第2ロールで集められた。すべてのフィルムは透明であって、ブレンドの十分な親和性(融和性)を示した。

【0110】

例 4

Moccon Oxtran上での酸素透過試験

乾燥条件下、23でMoccon Ox-Trans 2/20システムを用いて酸素透過度について、例3において造られたフィルムが試験された。試験の前に、1~4時間10cc/分の流速でフィルムの両面をフラッシュするために2%の水素を含有する窒素がキャリアーガスとして用いられた。空気は10cc/分の流速で試験ガスとして用いられた。酸素透過度は、24時間当たり、平方メートル当たり立方センチで測定された。試験のためのフィルムの寸法は、50cm²であった。

【0111】

表 4: 三層フィルムコア層組成と酸素透過速度

コア層 組成	EVOH (重量%)	MXD6 (重量%)	Coマスター バッチ (重量%)	OTR cc/ミル. M ² . 日
サンプル1	100	0	0	0.54
サンプル2	95	5	0	0.46
サンプル3	94	5	1	0

【0112】

上記表から、EVOHマトリックス中の、少量のコバルト触媒と一緒に、酸素脱ガス重合体MXD6の存在は、当業界に知られているような、酸素脱ガス重合体を含まない酸素遮断層を含むフィルムに比較して、フィルムの酸素透過度を有意義に低下させることができることは明らかである。MXD6の5重量%装入(サンプル3)で、酸素透過度は非常に少量のコバルトマスターバッチの存在で、検出限界以下に減少した。

【0113】

本明細書において開示され且つ特許請求された組成物及び方法のすべては、この開示を考慮して、不当な実験を行うことなしに、行われ且つ実施されることができる。この発明の組成物及び方法は好ましい態様に関して記載されたけれども、本発明の概念、精神及び範囲から離れることなしに、本明細書に記載された組成物において、そして方法において、そして方法の工程において又は工程の順序において、種々の変更が適用されることができることは、当業者に明らかであろう。さらに特定のには、化学的にそして生理学的にの両方で関連する或る種の薬剤(化学剤)は本明細書において記載された薬剤(化学剤)と置き換えて使用されることができ、しかもその一方で同じ又は類似の結果が達成されるであろうことが明らかであろう。当業者に明らかであるすべてのそのような類似の置き換え及び変更は、特許請求の範囲により定義されたとおりの本発明の精神、範囲及び概念内にあると見なされる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 101/02

- (72)発明者 カイ、ガンフェン
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ダンヴィル、 グラスゴー サークル 3 3 5
- (72)発明者 チン、タ、イエン
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ノヴァト、 サンタ ヨーマ コート 1 0
- (72)発明者 ヤン、フー
アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラモン、 ベルフラワー コート 2 6 0

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開平 0 2 - 2 5 5 7 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 4 8 1 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 4 5 0 5 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 8 8 3 2 3 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 2 3 1 7 5 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 1 5 5 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- IPC C08C 19/00-19/44
 - C08F 6/00-246/00
 - C08J 5/00-5/02
 - 5/12-5/22
 - C08K 3/00-13/08
 - C08L 1/00-101/14
 - DB名 CAplus(STN)
 - REGISTRY(STN)