

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3758817号

(P3758817)

(45) 発行日 平成18年3月22日(2006.3.22)

(24) 登録日 平成18年1月13日(2006.1.13)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 21/00 (2006.01) CO8L 21/00
CO8L 23/16 (2006.01) CO8L 23/16
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00

請求項の数 5 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-162630 (22) 出願日 平成9年6月19日(1997.6.19) (65) 公開番号 特開平10-77366 (43) 公開日 平成10年3月24日(1998.3.24) 審査請求日 平成16年5月10日(2004.5.10) (31) 優先権主張番号 特願平8-183698 (32) 優先日 平成8年7月12日(1996.7.12) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 (72) 発明者 大滝 良二 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 (72) 発明者 加柴 隆史 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 (72) 発明者 伊東 芳樹 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 審査官 森川 聡</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) (ア) 熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体 10 ~ 80 重量% 及び (イ) 前記熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体以外の熱可塑性樹脂を含み、曲げ弾性率が 600 MPa 以下で酸素透過係数が $130 \text{ cc} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ (23、50% RH) 以上である熱可塑性樹脂混合物に、

(ii) 脱酸素剤組成物を分散して成ることを特徴とする脱酸素性樹脂組成物。

【請求項 2】

(ア) 熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体が、硬度 95 以下であって、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー及びエチレンプロピレン共重合体からなる群のうち、少なくとも 1 種である請求項 1 記載の脱酸素性樹脂組成物。

【請求項 3】

(イ) 前記熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体以外の熱可塑性樹脂がポリオレフィンである請求項 1 記載の脱酸素性樹脂組成物。

【請求項 4】

脱酸素剤組成物が、水分の供給を受けて酸素吸収反応を生起する還元性物質を主剤とする粒状脱酸素剤組成物である請求項 1 記載の脱酸素性樹脂組成物。

【請求項 5】

(ii) 脱酸素剤組成物の含有量が 10 ~ 70 重量% である請求項 1 記載の脱酸素性樹脂組成物。

10

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素吸収性能に優れる脱酸素性樹脂組成物に関する。この脱酸素性樹脂組成物は、柔軟性を有すると共に酸素透過性の高い熱可塑性樹脂に脱酸素剤組成物を分散してなるものであり、脱酸素剤組成物を小袋に収納した脱酸素剤（以下、小袋入り脱酸素剤ということがある）と同等の酸素吸収速度を有し、また従来の脱酸素剤樹脂組成物に比べて高い酸素吸収量を有する。

【0002】

【従来の技術】

従来、食品、医薬品等の被保存物を収納する包装体内の酸素を除去し、被保存物の酸化劣化、変色、カビ・好気性菌繁殖等による変質、虫害等を防止する技術として、ガスバリア性袋内に被保存物と共に脱酸素剤を密封する方法が広く行われている。この方法には、通常、粉末又は粒状の脱酸素剤組成物を通気性を備えた小袋に充填した脱酸素剤が用いられる。しかし、小袋入り脱酸素剤が被保存物中に混在すると、誤って被保存物と共に調理されたり、食されたりする恐れがあり、また、使用者に異物感や抵抗感を与えることにもなる。更には、取り扱いを誤って小袋を破り、こぼれ出た脱酸素剤組成物が被保存物を汚染する恐れもある。このため、上記の様な問題の無い脱酸素包装技術として、近年、包装体自体に脱酸素性能を付与することが考えられている。

【0003】

この様な例として、例えば、特公昭62-1824号公報、特開昭57-146651号公報、特開平4-45152号公報、特開平4-90848号公報、特開平7-309323等に開示されているように、脱酸素剤組成物を樹脂中に分散させた層を含む多層構造のフィルムやシート等が存在する。更に特公平4-60826号公報には、ガスバリア性熱可塑性樹脂内に市販の脱酸素剤組成物を含んだ包装容器が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

前記の酸素吸収性能を付与した多層包装体には、脱酸素剤組成物が樹脂中に分散された脱酸素性樹脂組成物が中間層として使用されている。しかしながら、この脱酸素性樹脂組成物は脱酸素剤組成物が樹脂中に分散しているため、樹脂を透過してくる酸素を脱酸素剤組成物が吸収することになる。このため、従来例の脱酸素性樹脂組成物は、小袋入り脱酸素剤に比べて、酸素吸収速度が著しく小さく、更に著しく低い酸素吸収量しか発揮できないという問題があった。

【0005】

本発明は、上述した問題点を解決課題とするものであり、従来の小袋入り脱酸素剤と同様の性能を有し、酸素を積極的に効率良く吸収する機能を備えた脱酸素性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の従来技術の問題点に鑑み、脱酸素剤組成物が分散された脱酸素性樹脂組成物の脱酸素性能の改良について鋭意研究を重ねた。その結果、熱可塑性エラストマーやエチレンプロピレン共重合体を含み柔軟性と高い酸素透過係数を持った熱可塑性樹脂混合物に脱酸素剤組成物を分散した脱酸素性樹脂組成物が、従来の脱酸素性樹脂組成物と比較して著しく酸素吸収速度が速く、また、数倍の最大酸素吸収量を有することを見出した。

【0007】

すなわち、本発明は、熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体を含み、曲げ弾性率が600MPa以下で酸素透過係数が $130\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}$ （23、50%RH）以上である熱可塑性樹脂混合物に脱酸素剤組成物を分散して成ることを特徴とする脱酸素性樹脂組成物を提供する。

10

20

30

40

50

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。本発明の脱酸素性樹脂組成物は柔軟性を持ち、且つ酸素透過性の高い熱可塑性樹脂混合物に脱酸素剤組成物を分散して成るものであり、優れた酸素吸収性能を有する。脱酸素性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂混合物は、熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体を含有する。この熱可塑性樹脂混合物は、曲げ弾性率が600MPa以下で、かつ酸素透過係数が $130\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}$ (23、50%RH)以上とすることが必要であり、曲げ弾性率が500MPa以下、酸素透過係数が $140\text{cc}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot\text{day}$ 以上(23、50%RH)であればより好ましい。このような物性を有する熱可塑性樹脂混合物中に脱酸素剤組成物を配合することで、小袋入り脱酸素剤と同等の実用的な酸素吸収速度を発揮すると共に、従来の脱酸素性樹脂組成物に比べて高い酸素吸収能を発揮することができる。尚、本発明で用いる熱可塑性樹脂の曲げ弾性率は、JIS K7203で測定される曲げ弾性率をいう。また、酸素透過係数は、該熱可塑性樹脂混合物の厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムからなる表面積 400cm^2 の袋を作製し、袋内を窒素ガスで置換した後、23/50%RH下で4時間放置した後、袋内酸素濃度をガスクロマトグラフィーにて分析して算出する。

10

【0009】

本発明において用いられる熱可塑性エラストマーとは、各種のものがあるが、好ましくはスチレン系エラストマー及びオレフィン系エラストマーである。ここでスチレン系エラストマーとは、熱可塑性を発現するハードセグメントであるポリスチレンと、ゴム弾性を発現するソフトセグメントであるポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリオレフィン等、またはこれらを水添したエラストマーから成るものをいう。具体的には、旭化成工業(株)製、商品名：タフブレン、タフテック、日本合成ゴム(株)製、商品名：ダイナロン、三菱化学(株)製、商品名：ラバロン等が挙げられる。オレフィン系エラストマーとはポリプロピレンやポリエチレン等の熱可塑性を発現するポリオレフィンとエチレンプロピレン系ゴム等のエラストマーをブレンドしたものや、部分的に架橋させたもの、動的加硫により完全に架橋させたものをいう。具体的には、住友化学工業(株)製、商品名：住友TPE、大日本プラスチック(株)製、商品名：大プラMK-レジン、三菱化学(株)製、商品名：サーモラン等がある。エチレンプロピレン共重合体は、非晶性もしくは低結晶性のエチレン-オレフィン共重合体やプロピレン-オレフィン共重合体であり、ゴム弾性を有するものをいう。具体的には、三井石油化学工業(株)製、商品名：タフマー等が挙げられる。

20

30

本発明では、上記に示した熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体を単独又は2種以上を組み合わせて使用することが出来る。しかし、使用時に脱酸素性樹脂組成物から臭気が発生する場合があります、この場合には、加工時の熱安定性の高い、不飽和結合が水添された熱可塑性エラストマーや、エチレンプロピレン共重合体が好ましく用いられる。

【0010】

本発明で用いられる熱可塑性エラストマーやエチレンプロピレン共重合体は、その硬度が95以下であるものが好ましく、90以下であればより好ましい。尚、熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体の硬度は、JIS K6301の方法で測定される硬度をいう。熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体の硬度が95より大きいと、ポリオレフィン等との混合樹脂において所望する曲げ弾性率や酸素透過係数が得られない場合がある。

40

【0011】

熱可塑性エラストマーやエチレンプロピレン共重合体と混合される熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド等が挙げられる。特にポリオレフィンが、上記熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体との相溶性の良さから好ましく用いられる。

50

ポリオレフィン、目的を達成することができるものであれば特に限定することなく使用することができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィンやその変性物等が挙げられ、1種以上であっても良い。

【0012】

熱可塑性樹脂混合物中の熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体の含有量は、10～80重量%が好ましく、10～70重量%が更に好ましい。含有量が10重量%より小さいと酸素吸収性能の改善効果が不十分であり、80重量%より大きいと樹脂混合物の押し出し性が悪化する場合が多く好ましくない。

【0013】

熱可塑性樹脂混合物に分散される脱酸素剤組成物としては、水分の供給を受けて脱酸素反応を生起する、いわゆる、水分依存型の還元性物質を主剤とする粒状脱酸素剤組成物が好ましく用いられる。上記粒状脱酸素剤組成物として、脱酸素反応の主剤となる還元性物質に粒状物を選び、粒状の主剤の表面に触媒、助剤等の主剤以外の脱酸素剤組成物をコーティングしたもの、又は主剤の還元性物質の他、全ての脱酸素剤組成物を混合後造粒したものが好適に用いられる。

10

【0014】

脱酸素剤組成物としては、鉄粉、アルミニウム粉及び珪素粉等の金属粉、第1鉄塩及び亜2チオン酸塩等の無機塩類、カテコール、グリセリン等の有機物等の還元性物質を主剤とするものが挙げられる。特に金属粉を主剤とする脱酸素剤組成物が好ましく、例えば、特許第1088514号に開示される方法で製造することができる金属粉の表面にハロゲン化金属を付着させたもの、または金属粉とハロゲン化金属、必要であればその他の添加物をバインダーとして造粒したものが好適に用いられる。

20

【0015】

金属粉主剤の脱酸素剤組成物においては、金属粉は鉄粉が好ましい。鉄粉は純度には特に制限は無く、一部が既に酸化していても、他金属との合金であっても良く、酸素吸収反応を起こすことができ、熱可塑性樹脂混合物中に容易に分散可能なものであれば良い。好適な例としては、還元鉄粉、噴霧鉄粉、電解鉄粉等に代表される鉄粉や、鑄鉄製造時に飛び散った鉄粉(ダライ粉)、鑄鉄、鋼材等の各種鉄製品の粉砕物や、研削品等、微粒状或いは繊維状のものが好ましい。また、粒子状の金属鉄は、平均粒径が50 μ m以下が好ましい。また繊維状の金属鉄の場合にも、同様の理由から、その径、長さはできるだけ小さい方が良い。

30

【0016】

ハロゲン化金属は熱可塑性樹脂混合物中の金属鉄の酸素吸収反応に触媒的に作用するものである。ハロゲン化金属の金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、鉄、コバルト、ニッケル等が挙げられる。特にリチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、鉄が好ましい。ハロゲン化物としては、上記金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物が好ましく、特に塩化物が好ましい。

【0017】

ハロゲン化金属の割合は、金属鉄100重量部あたり、0.1～10重量部が好ましい。ハロゲン化金属の実質的に全量が金属鉄に付着して、熱可塑性樹脂混合物中に遊離しているハロゲン化金属がほとんど無く、ハロゲン化金属が有効に作用する際には、0.1～5重量部で十分である。

40

【0018】

ハロゲン化金属は熱可塑性樹脂混合物中で金属鉄と容易に分離しない方法で添加することが望ましい。ハロゲン化金属を金属鉄に付着させる方法としては、例えば、ボールミル、スピードミル等を用いて粉砕かつ混合し、金属鉄表面の凹部にハロゲン化金属微粒子を埋め込む方法、バインダーを用いて金属鉄表面にハロゲン化金属微粒子を付着させる方法、またはハロゲン化金属水溶液と金属鉄とを混合乾燥して金属鉄表面にハロゲン化鉄微粒子を付着させる方法が特に好ましい。

【0019】

50

熱可塑性樹脂混合物中に分散させる粒状脱酸素剤組成物の水分含量は、好ましくは0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下である。また粒状脱酸素剤組成物の大きさは、平均粒径で5~200 μ mが好ましく、5~50 μ mがより好ましい。

【0020】

本発明においては、熱可塑性樹脂混合物に、脱酸素剤組成物の他にも、必要に応じて、有機染料や無機染料、顔料等の着色剤、シラン系、チタネート系等の分散剤、ポリアクリル酸系化合物等の吸水剤、クレー、マイカ、シリカ、デンプン等の充填剤、ゼオライト、活性炭、脱臭剤等を添加することもできる。

【0021】

本発明の脱酸素性樹脂組成物における脱酸素剤組成物の含有量は10~70重量%が好ましく、20~70重量%がより好ましい。脱酸素剤組成物の含有量は、上記の量に満たないと酸素吸収性能が低下し、また多くなると加工性が悪くなるので、これらを考慮して上記の範囲内で適宜選ばれる。

10

【0022】

上記の構成を有する脱酸素性樹脂組成物が優れた酸素吸収性能を発揮できる理由は、明確ではないが次のように推測される。脱酸素性樹脂組成物を構成する熱可塑性樹脂の酸素透過係数が高いほど、脱酸素剤組成物の酸素吸収速度は速くなるが、曲げ弾性率が高くて柔軟性に欠ける熱可塑性樹脂を用いた場合、脱酸素剤組成物の酸素吸収反応に伴う脱酸素剤組成物表面の錆の成長が曲げ弾性率が高い、いわゆる硬い樹脂によって阻害され、酸素吸収反応が途中で停止するため、実質的に吸収できる酸素量は脱酸素剤組成物の能力に比べて大きく低下する。本発明では酸素透過係数が高く、かつ曲げ弾性率が低くて柔軟性に富む熱可塑性エラストマー又はエチレンプロピレン共重合体を使用することで、酸素吸収反応に伴う脱酸素剤組成物表面の錆の成長が阻害されることが大幅に低減される。このため、本発明における脱酸素性樹脂組成物は実用的な酸素吸収速度に加えて、優れた酸素吸収量を発揮できるようになったと考えられる。

20

【0023】

本発明の脱酸素性樹脂組成物は、従来の小袋入り脱酸素剤と同様に食品や飲料、医薬品等の物品と共にガスバリア性を有する袋内に被保存物と共に収納することで、袋内の酸素を吸収し、収納物の酸化劣化を防ぎ、長期保存することが可能となる。

本発明の脱酸素性樹脂組成物は、シート状又はフィルム状に成形した後適当な大きさに裁断して使用することが望ましい。また、本発明では脱酸素剤組成物が樹脂中に分散しているため、従来の小袋入り脱酸素剤において問題であった、脱酸素剤組成物がこぼれることは無い。尚、被保存物が樹脂中の脱酸素剤組成物によって汚染されることが懸念される場合は、本発明の脱酸素性樹脂組成物を通気性の高い小袋に収納して使用したり、蓋材や容器、袋等の内側に貼り付け、更に通気性の高い隔離膜で覆った形態で使用すれば良い。また、各種成形法により、本発明の脱酸素性樹脂組成物からなる層の内側に酸素透過層を設けたトレイ、カップ、ケース、ボトル、チューブ、トップフィルム、袋等の多層体包装容器を形成することもできる。尚、本発明の脱酸素性樹脂組成物はこれらの使用例に限定されることなく、物品の酸化劣化を防ぐための材料として、様々な形態で使用することができる。

30

40

【0024】

【実施例】

(実施例1)

50重量%径が35 μ mの鉄粉を加熱ジャケット付き真空混合乾燥機中に入れ、130、10mmHgの減圧下で加熱乾燥しつつ、鉄粉100重量部に対し、塩化カルシウム：塩化ナトリウム：水=1：1：5(重量部)の割合で混合した混合水溶液を噴霧し、塩化カルシウム及び塩化ナトリウムを鉄粉表面に付着させた粒状の脱酸素剤組成物を得た。

【0025】

次に、45mmの同方向回転二軸押し出し機にて、スチレン系エラストマーの一種であるグレード名：ダイナロン1320P(水素添加スチレンブタジエン共重合体、日本合成

50

ゴム(株)製、硬度39)を使用して、ダイナロン1320P:ポリプロピレン:脱酸素剤組成物=2:5:3の重量比で混合し、ブロワ付きネットベルトで冷却後ペレタイザーを経て、ペレット状の脱酸素性樹脂組成物1を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物1に用いた熱可塑性樹脂混合物であるダイナロン1320P:ポリプロピレン=2:5の曲げ試験片と単層フィルム(厚み100 μ m)を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率及び23、50%RHにおける酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は220MPa、酸素透過係数は200cc \cdot mm/m² \cdot atm \cdot dayであった。

【0026】

次に、脱酸素性樹脂組成物1を使用して、押し出し機、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール及びフィルム引き取り機からなるフィルム製造装置にて、脱酸素性樹脂組成物1から成る厚さ150 μ mの脱酸素性フィルム1を得た。得られた脱酸素性フィルム1を10cm \times 10cmの正方形に切断したものと、十分に水を含ませた吸水性樹脂10gをアルミ箔積層フィルムから成る三方をヒートシールした袋に入れ、空気100ccを封入した後密閉した袋及び空気2000ccを封入した後密閉した袋をそれぞれ調製した。これらの袋を23下にて保存し、空気量が100ccの袋では袋内の酸素濃度の経日変化を、また空気2000ccの袋では30日間保存した後のフィルムの酸素吸収量をガスクロマトグラフィーにて調査した。結果を表1に示す。

【0027】

(実施例2)

混合比率をダイナロン1320P:ポリプロピレン:脱酸素剤組成物=5:2:3の重量比に変更したこと以外は実施例1と同様にして脱酸素性樹脂組成物2を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物2に用いた熱可塑性樹脂混合物であるダイナロン1320P:ポリプロピレン=5:2の曲げ試験片と単層フィルム(厚み100 μ m)を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率、及び23、50%RHにおける酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は100MPa以下、酸素透過係数は700cc \cdot mm/m² \cdot atm \cdot dayであった。

【0028】

次に、脱酸素性樹脂組成物1の代わりに脱酸素性樹脂組成物2を用いたこと以外は、実施例1と同様のフィルム成形を実施して脱酸素性フィルム2を得た。実施例1と同様にして測定した酸素吸収の測定結果を表1に示す。

【0029】

(実施例3)

実施例1で得られた脱酸素剤組成物を用いて、オレフィン系エラストマーの一種であるグレード名:大プラMKレジンMK-1(大日本プラスチック(株)製、硬度78)を使用して、大プラMKレジンMK-1:ポリプロピレン:脱酸素剤組成物=5:2:3の重量比を有する脱酸素性樹脂組成物3を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物3に用いた熱可塑性樹脂混合物である大プラMKレジンMK-1:ポリプロピレン=5:2の曲げ試験片と単層フィルム(厚み100 μ m)を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率、及び23、50%RHにおける酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は300MPa、酸素透過係数は400cc \cdot mm/m² \cdot atm \cdot dayであった。

【0030】

次に、脱酸素性樹脂組成物1の代わりに脱酸素性樹脂組成物3を用いたこと以外は、実施例1と同様のフィルム成形を実施して脱酸素性フィルム3を得た。実施例1と同様にして測定した酸素吸収の測定結果を表1に示す。

【0031】

(実施例4)

実施例1で得られた脱酸素剤組成物を用いて、エチレンプロピレン共重合体の一種であるグレード名:タフマーP-0680(三井石油化学工業(株)製、硬度63)を使用して、タフマーP-0680:ポリプロピレン:脱酸素剤組成物=5:2:3の重量比を有する脱酸素性樹脂組成物4を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物4に用いた熱可塑性樹脂混合物

10

20

30

40

50

であるタフマー P - 0 6 8 0 : ポリプロピレン = 5 : 2 の曲げ試験片と単層フィルム (厚み 1 0 0 μ m) を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率、及び 2 3 、 5 0 % R H における酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は 3 0 0 M P a、酸素透過係数は 4 5 0 c c \cdot m m / m² \cdot a t m \cdot d a y であった。

【 0 0 3 2 】

次に、脱酸素性樹脂組成物 1 の代わりに脱酸素性樹脂組成物 4 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様のフィルム成形を実施して脱酸素性フィルム 4 を得た。実施例 1 と同様にして測定した酸素吸収の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 3 】

(比較例 1)

実施例 1 で得られた脱酸素剤組成物を用いて、ポリプロピレン : 脱酸素剤組成物 = 7 : 3 の重量比を有する脱酸素性樹脂組成物 5 を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物 5 に使用した樹脂であるポリプロピレンの曲げ試験片と単層フィルム (厚み 1 0 0 μ m) を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率、及び 2 3 、 5 0 % R H における酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は 1 0 0 0 M P a、酸素透過係数は 8 0 c c \cdot m m / m² \cdot a t m \cdot d a y であった。

【 0 0 3 4 】

次に、脱酸素性樹脂組成物 1 の代わりに脱酸素性樹脂組成物 5 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様のフィルム成形を実施して脱酸素性フィルム 5 を得た。実施例 1 と同様にして測定した酸素吸収の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

(比較例 2)

実施例 1 で得られた脱酸素剤組成物を用いて、ダイナロン 1 3 2 0 P : ポリプロピレン : 脱酸素剤組成物 = 5 : 6 5 : 3 0 の重量比を有する脱酸素性樹脂組成物 6 を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物 6 に使用した混合樹脂であるダイナロン 1 3 2 0 P : ポリプロピレン = 5 : 6 5 の曲げ試験片と単層フィルム (厚み 1 0 0 μ m) を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率、及び 2 3 、 5 0 % R H における酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は 7 0 0 M P a、酸素透過係数は 1 1 0 c c \cdot m m / m² \cdot a t m \cdot d a y であった。

【 0 0 3 6 】

次に、脱酸素性樹脂組成物 1 の代わりに脱酸素性樹脂組成物 6 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様のフィルム成形を実施して脱酸素性フィルム 6 を得た。実施例 1 と同様にして測定した酸素吸収の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

(比較例 3)

実施例 1 で得られた脱酸素剤組成物を用いて、グレード名 : T P X D X 8 4 5 (ポリメチルペンテン、三井石油化学工業 (株) 製) を使用して、T P X D X 8 4 5 : ポリプロピレン : 脱酸素剤組成物 = 5 : 2 : 3 の重量比を有する脱酸素性樹脂組成物 7 を得た。尚、脱酸素性樹脂組成物 7 に使用した混合樹脂である T P X D X 8 4 5 : ポリプロピレン = 5 : 2 の曲げ試験片と単層フィルム (厚み 1 0 0 μ m) を別途に作製し、前述の方法により、曲げ弾性率、及び 2 3 、 5 0 % R H における酸素透過係数を測定したところ、曲げ弾性率は 1 2 0 0 M P a、酸素透過係数は 5 3 0 c c \cdot m m / m² \cdot a t m \cdot d a y であった。

【 0 0 3 8 】

次に、脱酸素性樹脂組成物 1 の代わりに脱酸素性樹脂組成物 7 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様のフィルム成形を実施して脱酸素性フィルム 7 を得た。実施例 1 と同様にして測定した酸素吸収の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

10

20

30

40

	混合樹脂の性状		アルミ袋内の		30日間の 酸素吸収量 (ml)
	曲げ 弾性率 (MPa)	酸素透過係数 (cc·mm/m ² ·atm·day)	酸素濃度(%)		
			開始時	1日後	
実施例 1	220	200	21	<0.1	120
実施例 2	<100	700	21	<0.1	130
実施例 3	300	400	21	<0.1	120
実施例 4	300	450	21	<0.1	130
比較例 1	1000	80	21	6.0	50
比較例 2	700	110	21	1.5	60
比較例 3	1200	530	21	2.0	40

【0040】

表1に示すように、曲げ弾性率が600MPa以下で酸素透過係数が130cc·mm/m²·atm·day(23%RH)以上である熱可塑性樹脂混合物に脱酸素剤組成物を配合した実施例1~4は、従来例である比較例1に比べて優れた酸素吸収速度を有し、かつ2~3倍の酸素吸収能力があることがわかる。スチレン系エラストマーであるダイナロン1320Pの添加量が少ない比較例2では、曲げ弾性率、酸素透過係数共に低いため、また、酸素透過性の高いポリメチルペンテンであるTPX DX845とポリプロピレンの混合樹脂を使用した比較例3では、酸素透過係数は高いものの、曲げ弾性率が600MPaより高いため、実施例1~4と比較して十分な酸素吸収速度を有しているとは言えず、また酸素吸収量も大きく劣るものであった。よって、上記実施例、及び比較例から、曲げ弾性率が600MPa以下で酸素透過係数が130cc·mm/m²·atm·day(23%RH)以上である熱可塑性樹脂混合物に脱酸素剤組成物を配合したものが、小袋入り脱酸素剤と同等の酸素吸収速度を有し、また従来例よりも高い酸素吸収量を発揮できることがわかる。

【0041】

(実施例5)

実施例1で得た脱酸素性フィルム1を5cm×5cmの正方形に切断し、和紙に開孔ポリエチレンフィルムをラミネートしたフィルムから成る三方シール袋(内寸40mm×40mm)に入れ、ヒートシールして密閉した。ポリ塩化ビニリデンコートナイロン(KON;厚さ15μm)/ポリエチレン(PE;厚さ70μm)の構成から成るガスバリア性を有する三方シール袋(内寸;縦230mm×横170mm)にこの脱酸素剤包装体と角切り餅200gを収納し、袋内の空気量が100cc程度になるようにヒートシールして密閉した。これを23℃下にて6ヶ月間保存し、袋内の酸素濃度の経日変化と角切り餅の保存状態を調べた。袋内の酸素濃度は1日以内に0.1%以下にまで低下し、6ヶ月間保存後の角切り餅は外観に異常がなく風味も良好に保持されていた。

【0042】

【発明の効果】

本発明の脱酸素性樹脂組成物は、誤食等の問題がないシートやフィルム等の形状に容易に加工が可能であり、小袋入り脱酸素剤と同等の酸素吸収速度を有する上に、従来の脱酸素性樹脂組成物に比べて2~3倍の酸素吸収能力を有する。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-268140(JP,A)
特開平07-126473(JP,A)
特開平02-229840(JP,A)
特開平10-076590(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 7/00-101/16