

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5370145号
(P5370145)

(45) 発行日 平成25年12月18日 (2013. 12. 18)

(24) 登録日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)

(51) Int. Cl.

F I

CO 8 L 101/02 (2006. 01)
 CO 8 L 47/00 (2006. 01)
 CO 8 L 23/20 (2006. 01)
 CO 8 L 91/00 (2006. 01)
 CO 8 J 5/18 (2006. 01)

CO 8 L 101/02
 CO 8 L 47/00
 CO 8 L 23/20
 CO 8 L 91/00
 CO 8 J 5/18

C E S

請求項の数 9 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-500161 (P2009-500161)
 (86) (22) 出願日 平成20年2月15日 (2008. 2. 15)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/052523
 (87) 国際公開番号 W02008/102701
 (87) 国際公開日 平成20年8月28日 (2008. 8. 28)
 審査請求日 平成22年8月26日 (2010. 8. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-39876 (P2007-39876)
 (32) 優先日 平成19年2月20日 (2007. 2. 20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖
 (74) 代理人 100085833
 弁理士 松崎 清
 (72) 発明者 北原 静夫
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 (72) 発明者 石原 潤
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内

審査官 岩田 行剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収性樹脂組成物、酸素吸収性成形体、包装材料及び包装容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下式で表わされる不飽和結合減少率が60%以上、80%以下である共役ジエン重合体環化物と軟化剤とを含有してなりガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ である樹脂組成物 (A) が、 $100\text{cc} \sim 500\text{cc}$ $20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (25°C 、65% RH) の酸素透過度を有する樹脂 (B) 中に分散されていて、樹脂組成物 (A) と樹脂 (B) との比率 ((A) / (B)) が、重量比で、 $50/50 \sim 10/90$ であることを特徴とする酸素吸収性樹脂組成物。

$$\text{不飽和結合減少率 (\%)} = 100 \times (SB - SA) / SB$$

(式中、 $SB = SB_U / SB_T$ 、 $SA = SA_U / SA_T$ であり、ここで、 SB_T 及び SB_U 並びに SA_T 及び SA_U は、それぞれ、環化反応に供した共役ジエン重合体のプロトン NMR スペクトルの共役ジエン単量体単位部分における、全プロトンピーク面積及び二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積並びに環化反応によって得られた共役ジエン重合体環化物のプロトン NMR スペクトルの共役ジエン単量体単位部分における全プロトンピーク面積及び二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積を示す。)

【請求項 2】

軟化剤が流動パラフィン又はポリブテンである請求項 1 に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項 3】

樹脂 (B) がテレフタル酸／シクロヘキサジメタノール系共重合体ポリエステル又は

10

20

ポリアミド樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性成形体。

【請求項 5】

フィルムの形態を有する請求項 4 に記載の酸素吸収性成形体。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる層を有する酸素吸収性成形体。

【請求項 7】

多層フィルムの形態を有する請求項 6 に記載の酸素吸収性成形体。

【請求項 8】

請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の酸素吸収性成形体からなる酸素吸収性包装材料。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の包装材料からなる酸素吸収性包装容器。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品、飲料、医薬品等の酸素による品質劣化を防ぐために使用される酸素吸収性樹脂組成物に関し、より詳しくは、室温においても高い酸素吸収性を示し、酸素吸収時に副生する臭気が少ない酸素吸収性樹脂組成物、これを成形してなる、室温においても高い酸素吸収性を示し、酸素吸収時に副生する臭気が少なく、しかも透明性に優れた酸素吸収性成形体、この成形体からなる包装材料、及び包装容器に関する。

20

【背景技術】

【0002】

食品、飲料、医薬品等は、酸素により品質の劣化が起こるため、それらを酸素不在下又は酸素が極めて少ない条件下で、貯蔵することが要求される。

そのため、食品、飲料、医薬品等を貯蔵する容器又は包装内に窒素を充填することも行なわれている。しかし、この方法には、例えば、製造時にコストアップになる問題、一旦開封すると外部から空気が流入し、それ以後の品質劣化を防止することができなくなる問題がある。従って、容器又は包装内に残存する酸素を吸収させて、系内から酸素を除去する検討が種々行なわれている。

30

【0003】

最近では、樹脂製の容器又は包装材料において、容器又は包装材料自体に酸素吸収性を持たせる方法が主として行なわれている。

このような酸素吸収性を有する容器を作製するための酸素吸収剤としては、例えば、ポリ(α-ピネン)、ポリ(β-ピネン)、ポリ(ジペンテン)等のポリテルペン(特許文献1)、ポリイソプレン、1, 2-ポリブタジエン等の共役ジエン重合体(特許文献2)、エチレンとシクロペンテンとの共重合体(特許文献3)、スチレン-ジエン共重合体及び／又は水添スチレン-ジエン共重合体(特許文献4)等と、酸素吸収触媒として作用するネオデカン酸コバルト、オレイン酸コバルト等の遷移金属塩とからなる酸素吸収剤を用いることが提案されている。

40

【0004】

しかしながら、これら従来の酸素吸収剤は、酸素吸収反応が進むにつれ重合体が劣化して機械的強度が著しく低下したり、遷移金属塩等の遷移金属化合物が溶出したりする虞があるため、用途によっては適用が困難な場合があった。

【0005】

【特許文献1】特表2001-507045号公報

50

【特許文献2】特開2003-71992号公報

【特許文献3】特表2003-504042号公報

【特許文献4】特開2005-15055号公報

【0006】

本発明者らは、上記のような問題がない酸素吸収剤として、共役ジエン重合体環化物に着目し、その応用について研究を進めてきた。共役ジエン重合体環化物は、上記従来の酸素吸収剤とは異なり、触媒金属化合物の不存在下でも優れた酸素吸収性を発揮する利点を有している。

本発明者らは、共役ジエン重合体環化物の室温における酸素吸収性を改良したものとして、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂(A1)と軟化剤(A2)とを含有してなり、ガラス転移温度が30℃以下である酸素吸収性樹脂組成物を見出した(特願2006-039044)。

しかしながら、この酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収時に副生する臭気のレベルは、更に改善の余地がないとはいえなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、遷移金属化合物の含有を必要とせず、室温における酸素吸収性に優れ、更に酸素吸収時に副生する臭気が少なく、しかも透明性に優れた成形体を得ることができる酸素吸収性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性成形体を提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、この酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる層を有する酸素吸収性成形体、この成形体からなる酸素吸収性包装材料及び包装容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂(A1)と軟化剤(A2)とを含有してなる上記酸素吸収性樹脂組成物について、酸素吸収反応の際に発生する臭気を低減すべく、鋭意研究を進めた結果、この酸素吸収性樹脂組成物を特定の樹脂のマトリクス中に分散させた樹脂組成物を用いることにより、上記臭気の低減が可能となるばかりでなく、これから得られる成形体が優れた透明性を示すことを見出して、本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明によれば、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂(A1)と軟化剤(A2)とを含有してなりガラス転移温度が-30℃~+30℃である樹脂組成物(A)が、100cc~500cc 20μm/m²・day・atm(25℃、65%RH)の酸素透過度を有する樹脂(B)中に分散されていることを特徴とする酸素吸収性樹脂組成物が提供される。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、酸素吸収性樹脂(A1)が、60%以上、80%以下の不飽和結合減少率を有する共役ジエン重合体環化物であることが好ましい。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、軟化剤(A2)が流動パラフィン又はポリブテンであることが好ましい。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、樹脂(B)がテレフタル酸/シクロヘキサジメタノール系共重合体ポリエステル又はポリアミド樹脂であることが好ましい。

【0010】

また、本発明によれば、上記本発明の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性成形体が提供される。

上記本発明の酸素吸収性成形体は、フィルムの形態を有することができる。

更に、本発明によれば、上記本発明の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる層を有する

10

20

30

40

50

酸素吸収性成形体が提供される。

上記本発明の酸素吸収性成形体は、多層フィルムの形態を有することができる。

【0011】

また、本発明によれば、上記本発明の酸素吸収性成形体からなる酸素吸収性包装材料が提供される。

更に、本発明によれば、上記本発明の酸素吸収性包装材料からなる酸素吸収性包装容器が提供される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、遷移金属化合物の使用を必要とせずに、室温においても優れた酸素吸収性を発揮し、しかも酸素吸収時に副生する臭気が少ない。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性成形体は、室温においても優れた酸素吸収性を発揮し、酸素吸収時に副生する臭気が少なく、しかも透明性に優れている。

更に、本発明の酸素吸収性成形体は、遷移金属化合物の使用を必須としないので、安全性が高く、金属探知や電子レンジ等での使用にも問題がない。従って、本発明の酸素吸収性成形体は、各種食品、化学品、医薬品、化粧品等の包装材料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）とを含有してなりガラス転移温度が -30°C ～ $+30^{\circ}\text{C}$ である樹脂組成物（A）を必須成分とする。

【0014】

本発明において用いる分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）は、分子中に環構造を有し、その環構造中に少なくとも1つの二重結合を有する酸素吸収性樹脂であれば、特に限定されない。

その具体例としては、共役ジエン重合体環化物、共役ジエンー芳香族ビニル化合物共重合体、脂環式化合物の開環重合体及び付加重合体、テルペン樹脂、並びにこれらの部分水素化物を挙げることができる。

また、シクロヘキセニルメチルアクリレート共重合体、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸又はその酸無水物とグリコールとのポリエステル、及び、上記以外のテトラヒドロフタル酸又はその酸無水物とグリコールとのポリエステルも使用することができる。

分子中にシクロエン構造を有するこれらの酸素吸収性樹脂の中でも、共役ジエン重合体環化物が好ましい。

【0015】

共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られるものである。

共役ジエン重合体としては、共役ジエン単量体の単独重合体及び共重合体並びに共役ジエン単量体とこれと共重合可能な単量体との共重合体を使用することができる。

共役ジエン単量体は、特に限定されず、その具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等が挙げられる。

これらの単量体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルス

10

20

30

40

50

チレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-ブロモスチレン、2, 4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテン等の鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネン等の環状オレフィン単量体；1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等のその他の(メタ)アクリル酸誘導体；等が挙げられる。

これらの単量体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0017】

共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム(NR)、スチレン-イソプレンゴム(SIR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、イソプレン-イソブチレン共重合体ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体ゴム(EPDM)、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)、スチレン-イソプレンプロック重合体、スチレン-ブタジエンブロック重合体等を挙げることができる。中でも、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム及びスチレン-イソプレンプロック重合体が好ましく、ポリイソプレンゴム及びスチレン-イソプレンプロック重合体がより好ましい。これらの共役ジエン重合体は、1種類を単独で使用しても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0018】

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、更に好ましくは80モル%以上である。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、後述する適切な範囲の不飽和結合減少率を得ることが困難になる恐れがある。

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタン等を触媒成分として含むチーグラ-系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒又はラジカル重合触媒等の適切な触媒を用いて、溶液重合又は乳化重合により行われる。

【0019】

本発明で用いる共役ジエン重合体環化物は、前記の共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化反応させて得られる。

30

環化反応に用いる酸触媒としては、公知のものを使用することができる。その具体例としては、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、炭素数2~18のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸、これらの無水物及びアルキルエステル等の有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄等のルイス酸；等が挙げられる。これらの酸触媒は、1種類を単独で使用しても、2種類以上を併用してもよい。上記酸触媒の中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、*p*-トルエンスルホン酸やキシレンスルホン酸がより好ましい。

40

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.3~2重量部である。

【0020】

環化反応は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素溶媒中に溶解して行なう。

炭化水素溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素；等が挙げられる。これらの炭化水素溶媒の沸点は、70℃以上であることが好ましい。

50

共役ジエン重合体の重合反応に用いる溶媒と環化反応に用いる溶媒とは、同一種であってもよい。この場合は、重合反応が終了した重合反応液に環化反応用の酸触媒を添加して、重合反応に引き続いて環化反応を行なうことができる。

炭化水素溶媒の使用量は、共役ジエン重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

【0021】

環化反応は、加圧、減圧及び大気圧のいずれの圧力下でも行なうことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行なうことが望ましい。環化反応を、乾燥気流下、特に乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行なうと水分によって引き起こされる副反応を抑えることができる。

10

環化反応における反応温度や反応時間は、特に限定されない。反応温度は、通常、50～150℃、好ましくは70～110℃であり、反応時間は、通常、0.5～10時間、好ましくは2～5時間である。

環化反応を行なった後、常法により、酸触媒を不活性化し、酸触媒残渣を除去し、次いで炭化水素溶媒を除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物を得ることができる。

【0022】

本発明においては、とりわけ、60%以上、80%以下の不飽和結合減少率を有する共役ジエン重合体環化物を使用することが好ましい。

60%以上の不飽和結合減少率を有する共役ジエン重合体環化物を用いることにより、酸素吸収時の臭気の発生を抑制することができる。

20

共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、より好ましくは60～75%である。共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率は、環化反応における酸触媒の量、反応温度及び反応時間等を適宜選択して調節することができる。

共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率を適切に設定することによってガラス転移温度を適切な範囲のものとすることができ、この結果、優れた酸素吸収性が発揮され、酸素吸収時の臭気の発生を抑制することができる。不飽和結合減少率が低すぎると、酸素吸収時の臭気発生量が多くなり、不飽和結合減少率が余りに大きすぎる共役ジエン重合体環化物は、その製造が困難であり、脆いものしか得られない。

【0023】

ここで、不飽和結合減少率は、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、不飽和結合が環化反応によって減少した程度を表す指標であり、以下のようにして求められる数値である。即ち、プロトンNMR分析により、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、全プロトンのピーク面積に対する二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積の比率を、環化反応前後について、それぞれ求め、その減少率を計算する。

30

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

40

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

$$\text{不飽和結合減少率}(\%) = 100 \times (SB - SA) / SB$$

【0024】

共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィで測定される標準ポリスチレン換算値で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは10,000～700,000、より好ましくは30,000～500,000である。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量は、環化に供する共役ジエン重合体

50

の重量平均分子量を適宜選択して調節することができる。

共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量を適切に設定することにより、酸素吸収性樹脂組成物のフィルム成形性が良好で、機械的強度が良好となる。また、環化反応の際の溶液粘度が適切なものとなると共に、酸素吸収性樹脂組成物の押出成形時の加工性が良好に保たれる。

【0025】

共役ジエン重合体環化物のゲル（トルエン不溶分）量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しないことが特に好ましい。ゲル量が多いと、酸素吸収性樹脂組成物から得られるフィルムの平滑性を損なう恐れがある。

【0026】

本発明において、酸化防止剤が共役ジエン重合体環化物中に存在すると、共役ジエン重合体環化物の有する酸素吸収能が阻害されるため、共役ジエン重合体環化物は実質的に酸化防止剤を含有しないことが望ましい。しかしながら、共役ジエン重合体環化物の加工時の安定性を担保するため、また、酸素吸収能の制御を目的として、8,000ppm以下、好ましくは30ppm~5,000ppm、より好ましくは50ppm~3,000ppmの範囲で添加することができる。

【0027】

酸化防止剤は、樹脂材料又はゴム材料の分野において通常使用されるものであれば特に制限されない。このような酸化防止剤の代表的なものとしては、ヒンダードフェノール系、リン系及びラクトン系の酸化防止剤を挙げることができる。これらの酸化防止剤は、2種類以上を組み合わせて使用することもできる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスツールテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド〕、ジエチル〔〔3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕ホスフォネート、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、ヘキサメチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、テトラキス〔メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3,5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等を示すことができる。

【0028】

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、亜リン酸ビス〔2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル〕エチルエステル、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)〔1,1-ビフェニル〕-4,4'-ジイルビスホスホナイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスツールホスファイト、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)等を示すことができる。

また、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン等とo-キシレンとの反応生成物であるラクトン系酸化防止剤を併用して

10

20

30

40

50

もよい。

【0029】

共役ジエン重合体環化物には、そのほか、必要に応じて、通常添加される各種の化合物を配合してもよい。そのような化合物としては、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン等の充填剤；粘着性付与剤（水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル等）；可塑剤（フタル酸エステル、グリコールエステル等）；界面活性剤；レベリング剤；紫外線吸収剤；光安定剤；アルキルアミン、アミノ酸等のアルデヒド吸着剤；脱水剤；ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等）；ハジキ改良剤；等を挙げることができる。

【0030】

本発明において、樹脂組成物（A）の必須成分として用いる軟化剤（A2）は、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）とから構成される樹脂組成物（A）のガラス転移温度を $-30^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ にすることができるものでなければならない。

軟化剤（A2）は、上記の要件を満たすものであれば特に限定されないが、通常、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と相溶性を有するものが用いられ、それ自体のガラス転移温度又は流動点が $-150^{\circ}\text{C} \sim -30^{\circ}\text{C}$ の液状物であることが好ましい。

【0031】

軟化剤（A2）の具体例としては、イソパラフィン系オイル、ナフテン系オイル、流動パラフィン等の炭化水素オイル；ポリブテン等のオレフィン重合体；ポリイソプレンやポリブタジエン等の共役ジエン重合体の水素化物；スチレンー共役ジエン重合体の水素化物；等が挙げられる。

これらの軟化剤（A2）は、一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用してもよい。

これらの中でも、炭化水素オイルやオレフィン重合体が好ましく、とりわけ、流動パラフィン及びポリブテンが好ましい。

【0032】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）との比率は、用いるシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂のガラス転移温度によるが、樹脂組成物（A）のガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ になれば、特に限定されない。

例えば、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂として68%の不飽和結合減少率を有する環化ポリイソプレンを用い、軟化剤（A2）として流動パラフィンを用いた場合、好ましくは、流動パラフィンの重量が、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と流動パラフィンとの合計重量の10～50%となる範囲である。

軟化剤（A2）の配合割合は、酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）との合計に対して、好ましくは10～50重量%、より好ましくは15～25重量%の範囲である。

酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）との重量比率が上記範囲内にあるときに、得られる酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収性が良好なものとなる。

【0033】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）とを含有してなりガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ である樹脂組成物（A）が、 $100\text{cc} \sim 500\text{cc}$ $20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ （ 25°C 、65%RH）の酸素透過度を有する樹脂（B）中に分散されていることが必要である。なお、「 $100\text{cc} \sim 500\text{cc}$ $20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 」とは、酸素吸収性樹脂組成物からなるフィルムの厚みが $20\mu\text{m}$ のときに、 1atm の差圧を有する気体（酸素）が、1日に上記フィルム 1m^2 当たり $100 \sim 500\text{cc}$ 透過することを意味する。

【0034】

100cc～500cc 20 μ m/m²・day・atm (25℃、65%RH) の酸素透過度を有する樹脂 (B) の具体例としては、テレフタル酸/シクロヘキサジメタノール系共重合体ポリエステル (いわゆるPET-G) やポリアミド樹脂等が挙げられる。

テレフタル酸/シクロヘキサジメタノール系共重合体ポリエステルは、テレフタル酸を主たる成分とするジカルボン酸成分と、1,4-シクロヘキサジメタノール5～95モル%及びエチレングリコール95～5モル%からなるグリコール成分と、からなるポリエステルをいう。

ポリアミド樹脂としては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12等の重縮合ナイロン；ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612等の共縮重合ナイロン；重縮合ナイロンと共縮重合ナイロンの共重合体；等のポリアミド樹脂を挙げることができる。

10

【0035】

樹脂 (B) の酸素透過度が100cc 20 μ m/m²・day・atm (25℃、65%RH) 未満では、室温の酸素吸収速度が低下し、好ましくない。また、酸素透過度が500cc 20 μ m/m²・day・atm (25℃、65%RH) を超える樹脂では、酸素吸収速度は低下しないが、酸素吸収時に発生する臭気が多く、好ましくない。

【0036】

また、樹脂 (B) のメルトインデックス (MI) と、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A1) と軟化剤 (A2) とを含有してなる樹脂組成物 (A) のメルトインデックスとが、230℃、荷重2.16kgf/mm²において、0.005<樹脂 (B) のMI/樹脂組成物 (A) のMI<10の関係を満足することが好ましく、0.05<樹脂 (B) のMI/樹脂組成物 (A) のMI<3の関係を満足することがより好ましい。

20

【0037】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A1) と軟化剤 (A2) とを含有してなりガラス転移温度が-30℃～+30℃である樹脂組成物 (A) と樹脂 (B) との比率は、樹脂組成物 (A) と樹脂 (B) との重量比 ((A)/(B)) で、通常、50/50～10/90、好ましくは45/55～20/80の範囲である。

30

樹脂組成物 (A) の割合が高すぎると、酸素吸収量は高いが、臭気も多く、逆に樹脂組成物 (A) の割合が低すぎると、臭気は少ないが、酸素吸収量も低い。

【0038】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A1) 以外に、公知の酸素吸収性成分を含有していてもよい。分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A1) 以外の酸素吸収性成分の量は、酸素吸収性成分の全量 (分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A1) とこれ以外の酸素吸収性成分との合計量) に対して、50重量%未満、好ましくは40重量%未満、更に好ましくは30重量%未満である。

なお、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、遷移金属化合物の存在なしに優れた性能を発揮するので、重合体劣化等の悪影響を及ぼすことがある遷移金属化合物を含まないことが好ましい。

40

【0039】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、25℃において、好適には0.2cc/100cm²・day以上、より好適には1.0cc/100cm²・day以上の酸素吸収速度を有する。酸素吸収速度は、酸素が接している酸素吸収性樹脂組成物の表面積に依存する。

【0040】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物の調製方法には、特に限定はなく、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A1)、軟化剤 (A2)、樹脂 (B) 及び必要に応じて用いられる他の樹脂や各種添加物を、任意の方法で混合すればよい。

50

混合の順序は、特に限定されず、各成分を一括混合しても、いくつかの成分を予め混合した後、残りの成分をこれと混合してもよい。好適には、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂（A1）と樹脂（B）とを混合し、その後に軟化剤（A2）を添加混合する。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、各成分間の相溶性から、調製の方法に拘らず、酸素吸収性樹脂（A1）と軟化剤（A2）とからなる樹脂組成物（A）が島となり、樹脂（B）が海となった海島構造を示す。以下、樹脂（B）又はこれに代えて用いる樹脂をマトリクス樹脂ということがある。

【0041】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物を調製するための混練装置は、特に限定されず、具体的には、一軸押出機又は二軸等の多軸押出機、バンバリーミキサー、ロール、ニーダー等の各種混練装置を用いて行なうことができる。混練温度は、好ましくは150～250℃の範囲である。

【0042】

本発明の酸素吸収性成形体は、上記本発明の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる。

本発明の酸素吸収性成形体は、本発明の酸素吸収性樹脂組成物から、公知の成形方法で製造することができる。

本発明の酸素吸収性成形体は、フィルムの形態を有するものであることができる。

なお、厳密には「フィルム」及び「シート」を厚さで区別することがあるが、本発明において、「フィルム」は、「フィルム」及び「シート」の双方を包含する概念である。

フィルムの形態を有する本発明の酸素吸収性成形体（以下、「酸素吸収性フィルム」という。）は、本発明の酸素吸収性樹脂組成物から、公知の方法で製造することができる。例えば、酸素吸収性樹脂組成物を溶媒に溶かした後、概ね平坦な面上に溶液を塗布・乾燥する溶液キャスト法によりフィルムが得られる。また、例えば、酸素吸収性樹脂組成物を押出し機で溶融混練した後、Tダイ、サーキュラダイ（リングダイ）等を通して所定の形状に押出すことにより、Tダイ法フィルム、ブローンフィルム等が得られる。押出し機としては、一軸押出し機、二軸押出し機、バンバリーミキサー等の混練機を使用することができる。Tダイフィルムはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルムとすることができる。また、インフレーション（吹き上げ）成型でフィルムにすることもできる。

【0043】

本発明の酸素吸収性成形体は、上記本発明の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる層（「酸素吸収性層」）以外の層を有するものであってもよい。このような酸素吸収性成形体の好適例として、酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる層を有する多層フィルムの形態を有するもの（以下、「酸素吸収性多層フィルム」ということがある。）を示すことができる。

酸素吸収性樹脂組成物を含有する層以外の層は、特に限定されないが、その具体例として、ガスバリア材層、密封材層、保護層、接着剤層等を示すことができる。

【0044】

本発明の酸素吸収性多層フィルムにおいて、酸素吸収性層は、ガスバリア材層を透過してくる外部からの酸素を吸収する。また、酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料を用いて、例えば、袋状の包装容器を構成したときに、酸素透過性層（密封材層）を介して包装容器内部の酸素を吸収する機能を有する層となる。

【0045】

ガスバリア材層は、外部からの気体の透過を阻止するために設けられる層である。ガスバリア材層は、酸素吸収性多層フィルムを用いて、例えば、袋状の包装材料を構成したときに、外層となる。ガスバリア材層の酸素透過度は加工性やコストが許す限りできるだけ小さくすることが好ましく、その膜厚に関係なく $100\text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ （25℃、90％RH）未満であることが必要であり、より好ましくは $50\text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ （25℃、90％RH）以下である。

【0046】

ガスバリアー材層を構成するための材料は、酸素、水蒸気等の気体透過性の低いものであれば、特に限定されず、金属、無機材料、樹脂等が用いられる。

金属としては、一般に気体透過性の低いアルミニウムが用いられる。金属は、箔としてこれを樹脂フィルム等に積層してもよく、蒸着によって樹脂フィルム等上に薄膜を形成してもよい。

無機材料としては、シリカやアルミナ等の金属酸化物が用いられ、これらの金属酸化物の1種類を単独で使用し又は2種類以上を併用して、樹脂フィルム等に蒸着して用いられる。

樹脂は、ガスバリアー性では金属及び無機材料に及ばないものの、機械的性質、熱的性質、耐薬品性及び光学的性質並びに製造方法において多用な選択肢があり、これらの利点からガスバリアー材として好ましく使用されている。本発明のガスバリアー材層に使用される樹脂は特に限定されず、良好なガスバリアー性を有する樹脂であればいずれも使用することができるが、塩素を含まない樹脂を使用すると焼却処分時に有害ガスを発生することがないので好ましい。

これらのうち、樹脂フィルムに無機酸化物を蒸着した透明蒸着フィルムが好ましく用いられる。

【0047】

ガスバリアー材層として用いられる樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体等のポリビニルアルコール樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；MXDナイロン（ポリメタキシリレンアジパミド）等のポリアミド樹脂；ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリアクリロニトリル等を挙げることができる。これらのガスバリアー材層に酸化アルミニウムや酸化シリコン等の無機酸化物の蒸着を行なうこともできる。

これらの樹脂は、ガスバリアー性、強度や靱性や剛性等の機械的特性、耐熱性、印刷性、透明性、接着性等、所望の要求特性を勘案して、多層フィルムとする目的に応じて適宜選択することができる。これらの樹脂は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0048】

ガスバリアー材層として用いる樹脂には、熱安定剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；着色剤；顔料；中和剤；フタル酸エステル、グリコールエステル等の可塑剤；充填剤；界面活性剤；レベリング剤；光安定剤；アルカリ土類金属酸化物等の脱水剤；活性炭やゼオライト等の脱臭剤；粘着性付与剤（ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン）；ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等）；ハジキ改良剤；他の樹脂（ポリ α -オレフィン等）；等を配合することもできる。

また、必要に応じて、ブロッキング防止剤、防曇剤、耐熱安定剤、耐候性安定剤、滑剤、帯電防止剤、補強剤、難燃剤、カップリング剤、発泡剤、離型剤等を添加することができる。

【0049】

ガスバリアー材層の外側に、耐熱性付与等の目的で、保護層を形成することができる。

保護層に用いる樹脂としては、高密度ポリエチレン等のエチレン重合体；プロピレン単独重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体等のプロピレン重合体；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；等を挙げることができる。これらのうち、ポリアミド及びポリエステルが好ましい。

なお、ガスバリアー材層として、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、無機酸化物蒸着フィルム、塩化ビニリデン被覆フィルム等を使用した場合は、これらのガスバリアー材層が同時に保護層としても機能する。

【0050】

本発明の酸素吸収性多層フィルムにおいて、密封材層は、熱によって溶融して相互に接着する（ヒートシールされる）ことによって、包装容器に包装容器外部と遮断された空間を形成する機能を有し、かつ、包装容器内部において酸素吸収性層と被包装物との直接接触を防ぎつつ酸素を透過させて酸素吸収性層に吸収させる層である。

密封材層の形成に用いられるヒートシール性樹脂の具体例としては、エチレンの単独重合体及びプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、メタロセンポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン；エチレンと α -オレフィンとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体； α -オレフィンを主体とする、 α -オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル・BR>Aメタクリル酸エステル等との共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等のポリ α -オレフィン樹脂；ポリエチレンやポリプロピレン等の α -オレフィン（共）重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ α -オレフィン樹脂；エチレンとメタクリル酸との共重合体等にNaイオンやZnイオンを作用させたアイオノマー樹脂；これらの混合物；等が挙げられる。

【0051】

ヒートシール性樹脂には、必要に応じて、酸化防止剤；粘着性付与剤（水添石油樹脂、水添テルペン樹脂、ひまし油誘導体、ソルビタン高級脂肪酸エステル、低分子量ポリブテン等）；帯電防止剤；充填剤；可塑剤（フタル酸エステル、グリコールエステル等）；界面活性剤；レベリング剤；耐熱安定剤；耐候性安定剤；紫外線吸収剤；光安定剤；脱水剤；ポットライフ延長剤（アセチルアセトン、メタノール、オルト酢酸メチル等）；ハジキ改良剤；ブロッキング防止剤；防曇剤；滑剤；補強剤；難燃剤；カップリング剤；発泡剤；離型剤；着色剤；顔料；等を添加することができる。

【0052】

酸化防止剤としては、共役ジエン重合体環化物に添加しうるものと同様のものを挙げることができる。

ブロッキング防止剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、ゼオライト、でんぷん等を示すことができる。ブロッキング防止剤は、樹脂に練り込んでもよく、樹脂の表面に付着させてもよい。

防曇剤としては、ジグリセリンモノラウレート、ジグリセリンモノパルミテート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンジラウレート、トリグリセリンモノオレエート等の高級脂肪酸グリセリド；ポリエチレングリコールオレエート、ポリエチレングリコールラウレート、ポリエチレングリコールパルミテート、ポリエチレングリコールステアレート等のポリエチレングリコール高級脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン高級脂肪酸アルキルエーテル；等を挙げるすることができる。

【0053】

滑剤としては、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；高級脂肪酸エステル；ワックス；等を挙げるすることができる。

帯電防止剤としては、高級脂肪酸のグリセリンエステルやソルビタン酸エステル、ポリエチレングリコールエステル等を挙げるすることができる。

補強剤としては、金属繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を挙げるすることができる。

【0054】

難燃剤としては、リン酸エステル、ハロゲン化リン酸エステル、ハロゲン化物等を挙げるすることができる。

カップリング剤としては、シラン系、チタネート系、クロム系及びアルミニウム系のカップリング剤を挙げるすることができる。

着色剤ないし顔料としては、フタロシアニン系、インジゴ系、キナクリドン系、金属錯塩系等の各種アゾ系顔料；塩基性及び酸性の水溶性染料；アゾ系、アントラキノン系及びペリレン系の油溶性染料；酸化チタン系、酸化鉄系、複合酸化物系等の金属酸化物；クロム酸塩系、硫化物系、ケイ酸塩系、炭酸塩系等のその他の無機顔料を挙げることができる。

発泡剤としては、塩化メチレン、ブタン、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

離型剤としては、ポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等を挙げることができる。

【0055】

本発明の酸素吸収性多層フィルムは、好ましくは、ガスバリアー材層、酸素吸収性層及び密封材層がこの順に積層されてなるが、上述した外部保護層のほか、各層の間に、所望により、例えばポリウレタンから構成される接着剤層を設けたり、熱可塑性樹脂層を設けたりしてもよい。

【0056】

本発明の酸素吸収性多層フィルムの全体厚さは、800 μm 未満、好ましくは50～400 μm である。全体の厚さを上記範囲とすることにより、透明性に優れた多層フィルムとすることができる。

酸素吸収性層の厚さは、通常、1～50 μm 程度であり、好ましくは、5～30 μm 程度である。

ガスバリアー材層の厚さは、通常、5～50 μm 程度であり、好ましくは、10～50 μm 程度である。

密封材層の厚さは、通常、10～700 μm 程度、好ましくは、20～400 μm 程度である。

各層の厚さが薄すぎると、厚さが不均一となったり、剛性や機械的強度が不足したりする恐れがある。また、ヒートシール性樹脂の場合には、厚すぎても薄すぎてもヒートシール性が発揮されない恐れがある。

【0057】

本発明の酸素吸収性多層フィルムの製造方法は特に限定されず、多層フィルムを構成する各層の単層フィルムを得て、これらを積層してもよく、多層フィルムを直接成形してもよい。

単層フィルムは、公知の方法で製造することができる。例えば、各層を構成する樹脂組成物等を溶媒に溶解して得た溶液を概ね平坦な面上に塗布・乾燥する溶液キャスト法によってフィルムを得ることができる。また、例えば、各層を構成する樹脂組成物等を押し出し機で熔融混練した後、Tダイ、サーキュラーダイ（リングダイ）等を通して所定の形状に押し出すことにより、Tダイ法フィルム、ブローンフィルム等が得られる。押し出し機としては、一軸押し出し機、二軸押し出し機、パンバリーミキサー等の混練機を使用することができる。Tダイフィルムはこれを二軸延伸することにより、二軸延伸フィルムとすることができる。

以上のようにして得られた単層フィルムから、押し出しコート法や、サンドイッチラミネーション、ドライラミネーション等によって多層フィルムを製造することができる。

【0058】

多層押し出しフィルムの製造には、公知の共押し出成形法を用いることができ、例えば樹脂の種類に応じた数の押し出し機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は上記と同様にして押し出成形を行えばよい。

共押し出成形法としては、共押し出ラミネーション法、共押し出しシート成形法、共押し出しインフレーション成形法等を挙げることができる。

一例を示せば、水冷式又は空冷式インフレーション法により、ガスバリアー材層、酸素吸収性層及び密封材層を、それぞれ、構成する各樹脂を、数台の押し出し機によりそれぞれ熔融加熱し、多層環状ダイから、例えば、190～210℃の押し出温度で押し出し、直ちに冷

10

20

30

40

50

却水等の液状冷媒により急冷固化させることによってチューブ状原反とすることができる。

【0059】

多層フィルムの製造に当たっては、酸素吸収性樹脂組成物等の各フィルム層を構成する成分の温度を160～250℃とすることが好ましい。160℃未満では厚みむらやフィルム切れを生じ、250℃を超えるとフィルム切れを引き起こす場合がある。より好ましくは、170～230℃である。

多層フィルム製造時のフィルム巻取り速度は、通常、2～200m/分、好ましくは50～100m/分である。巻取り速度が低すぎると生産効率が悪くなる恐れがあり、速すぎるとフィルムの冷却を十分に行なうことができず、巻取り時に融着する場合がある。

10

【0060】

ガスバリアー材層フィルムが延伸可能な材料からなり、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン等のように、延伸することによってフィルム特性が向上する場合は、共押出によって得られた多層フィルムを更に一軸又は二軸延伸することができる。必要であれば、更にヒートセットすることもできる。

延伸倍率は、特に限定されないが、通常、縦方向(MD)及び横方向(TD)に、それぞれ、1～5倍、好ましくは、縦横方向に、それぞれ、2.5～4.5倍である。

延伸は、テンター延伸方式、インフレーション延伸方式、ロール延伸方式等の公知の方法で行なうことができる。延伸の順序は縦横いずれが先でも構わないが、同時が好ましく、チューブラー同時二軸延伸法を採用してもよい。

20

また、ガスバリアー材層フィルムには、例えば、文字、図形、記号、絵柄、模様等の所望の印刷絵柄を通常の印刷法で表刷り印刷又は裏刷り印刷等することができる。

【0061】

本発明の酸素吸収性多層フィルムの形状は、特に限定されず、フラットフィルム、エンボス加工フィルム等のいずれであってもよい。

本発明の酸素吸収性多層フィルムは、包装材料として有用である。

本発明の酸素吸収性多層フィルムからなる包装材料は、各種形状の包装容器に成形して使用することが可能である。

本発明の包装材料から得られる包装容器の形態としては、ケーシング、袋状物等を示すことができる。本発明の多層フィルムから得られる包装材料の形態としては、三方又は四方シールの通常のパウチ類、ガセット付パウチ類、スタンディングパウチ類、ピロー包装袋等が挙げられる。酸素吸収性多層フィルムがフラットフィルムである場合は、通常の方法により成形して所望の形態の包装材料とすればよく、チューブ状原反の場合は、そのまま、ケーシングや袋状物とすればよい。

30

本発明の包装材料は、これを構成する樹脂の融点以下の温度で再加熱し、絞り成形等の熱成形法、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、又はインフレーション延伸法等により、一軸又は二軸延伸することによって、延伸された成形品とすることができる。

【0062】

本発明の酸素吸収性成形体からなる包装材料から得られる包装容器は、酸素による内容物の劣化を防止し、シェルフライフを向上させるために有効である。充填できる内容物としては、例えば、餅、ラーメン、果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、食用油、ソース類、佃煮類、乳製品類、和洋菓子類等の食品；医薬品；化粧品；電子材料；医療器材；銀又は鉄製；接着剤、粘着剤等の化学品；ケミカルカイロ等の雑貨品；等などが挙げられる。

40

【実施例】

【0063】

以下に製造例及び実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、各例中の部及び％は特に断りのない限り、質量基準である。

なお、各特性は、以下の方法により評価した。

[共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量(Mw)]

50

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算分子量として求める。

【0064】

〔共役ジエン重合体環化物の不飽和結合減少率〕

下記(i)及び(ii)の文献に記載された方法を参考にして、プロトンNMR測定により求める。

(i) M. A. Golub and J. Heller. Can., J. Chem., 第41巻, 937 (1963).

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 第17巻, 3027 (1979).

10

【0065】

いま、共役ジエン重合体中の共役ジエン単量体単位部分において、環化反応前の全プロトンピーク面積をSBT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSBU、環化反応後の全プロトンピーク面積をSAT、二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積をSAUとすると、

環化反応前の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SB)は、

$$SB = SBU / SBT$$

環化反応後の二重結合に直接結合したプロトンのピーク面積比率(SA)は、

$$SA = SAU / SAT$$

従って、不飽和結合減少率は、下記式により求められる。

20

$$\text{不飽和結合減少率}(\%) = 100 \times (SB - SA) / SB$$

【0066】

〔ガラス転移温度〕

示差走査熱量計(セイコーインスツルメント社製、商品名「EXSTR6000 DSC」)を用いて、窒素気流中、昇温速度10℃/分で測定する。

【0067】

〔酸素吸収性フィルムの作成〕

ラボプラスミル単軸押出機にTダイ及び二軸延伸装置(いずれも、東洋精機製作所社製)を接続して、酸素吸収性樹脂組成物のペレットから、幅100mm、厚さ20μmのフィルムを押出成形する。

30

【0068】

〔酸素吸収性フィルムの酸素吸収速度(cc/100cm²・day)〕

厚み20μmの酸素吸収性フィルムを100mm×100mmの大きさに裁断し、300mm×400mmの大きさのアルミパウチ(桜物産社製、商品名「ハイレトルトアルミALH-9」)に入れ、内部の空気を完全に除去した後、酸素濃度20.7%の空気200ccを封入して、酸素吸収性フィルムの両面に空気が接する状態で、25℃で10日間静置した後の酸素濃度を酸素濃度計(米国セラマテック社製、商品名「フードチェッカーHS-750」)を用いて測定し、これと試験開始前の酸素濃度20.7%とから、酸素吸収速度(cc/100cm²・day)を測定する。この数値が大きいほど、酸素吸収性に優れている。

40

【0069】

〔酸素吸収後の臭気レベル〕

厚み20μmの酸素吸収性フィルムを100mm×100mmの大きさに裁断し、300mm×400mmの大きさのアルミパウチ(桜物産社製、商品名「ハイレトルトアルミALH-9」)に入れ、内部の空気を完全に除去した後、酸素濃度20.7%の空気200ccを封入して、酸素吸収性フィルムの両面に空気が接する状態にて、60℃で12日間静置した後のパウチ内の臭気レベルを評価する。臭気は、試験者10名が下記5段階の基準に基づいて評価を行ない、その平均点を臭気レベルとする。

全く臭いが感じられない・・・評価点 1

僅かに臭いが感じられる・・・評価点 2

50

少し酸臭が感じられる・・・評価点 3
 酸臭が強い・・・評価点 4
 酸臭がかなり強い・・・評価点 5

【0070】

〔酸素吸収性多層フィルムの酸素吸収性〕

ポリエチレン（MFR（メルトフローレート）＝2.1、日本ポリエチレン社製、商品名「ノバテックLL UF641」）を用いて、厚さ30μmの無延伸ポリエチレンフィルムを作成する。また、エチレンービニルアルコール共重合体（MFR＝5.5、エチレン比率44モル％。クラレ社製、商品名「エバールE105B」）を用いて、厚さ20μmのガスバリアー材層フィルムを作成する。

10

これらのフィルムを、150℃に設定したホットロールラミネーター（Gmp社製、商品名「EXCELAM II 355Q」）を用いて、無延伸ポリエチレンフィルム／酸素吸収性樹脂組成物フィルム／ガスバリアー材層フィルムの順に積層して、ラミネート接着させる。

得られたラミネートフィルムを縦400mm、横100mmの大きさに裁断し、密封材層同士が内側に重なるようにして200mm×100mmの寸法の袋になるように、2辺をヒートシールして、これに酸素濃度20.7％の空気100ccを封入して、更に残りの辺をヒートシールして密封する。

これを25℃で10日間静置した後、袋内の酸素濃度を酸素濃度計（米国セラマテック社製、商品名「フードチェッカー HS-750」）で測定する。更に、このときの臭気

20

も測定する。
 10日間静置後の袋内の酸素濃度が低いほど、酸素吸収性多層フィルムは、酸素吸収性に優れている。

【0071】

〔ヘイズ（曇価）〕

JIS K7105に準拠して、ヘーズガードII（HAZE-GARD II）（東洋精機社製）を用いて、試験温度；23±2℃で試験数；n＝3の平均値で求める。

【0072】

（製造例1：共役ジエン重合体環化物（D1）の製造）

攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン（シスー1,4単位含有量73％、トランスー1,4単位含有量22％、3,4-単位含有量5％、重量平均分子量154,000）300部を、シクロヘキサン700部とともに仕込んだ。反応器内を窒素置換した後、75℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをシクロヘキサンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（トルエン中で、水分量が150ppm以下になるように、還流脱水したもの）2.7部を投入し、80℃以下で環化反応を行なった。7時間反応させた後、炭酸ナトリウム1.044部を含む25％炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で、共沸還流脱水により水を除去した後、孔径2μmのガラス繊維フィルターで反応液中の触媒残渣を除去した。

30

【0073】

得られた共役ジエン重合体環化物の溶液に、共役ジエン重合体環化物に対して、2,000ppmに相当する酸化防止剤2,2'-メチレンビス（4,6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト（旭電化社製、商品名「HP-10」）を添加した後、溶液中のシクロヘキサンを留去し、更に真空乾燥を行なって、トルエンを除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物D1を得た。共役ジエン重合体環化物D1の不飽和結合減少率は64.7％、重量平均分子量は122,000、ガラス転移温度は61℃であった。

40

得られた共役ジエン重合体環化物D1を短軸混練押し出し機（ダイスφ3mm×1穴）を用いて丸ペレット化してペレットa1を得た。

なお、混練機としては池貝社製単軸混練押出機（40φ、L/D＝25）を用い、混練条件は、シリンダー1：140℃、シリンダー2：150℃、シリンダー3：160℃及

50

びシリンダー４：１７０℃、ダイス：１７０℃、回転数２５rpmとした。

【００７４】

（製造例２：共役ジエン重合体環化物（Ｄ２）の製造）

攪拌機付きオートクレーブに、シクロヘキサン８，０００部、スチレン３２０部、*n*-ブチルリチウム（１．５６モル／リットル濃度のヘキサン溶液）１９．９ミリモルを仕込み、内温を６０℃に昇温して３０分間重合させた。スチレンの重合転化率は、ほぼ１００％であった。重合溶液の一部を採取し、得られたポリスチレンの重量平均分子量を測定したところ、１４，８００であった。

次いで、内温が７５℃を超えないように制御しながら、イソプレン１，８４０部を、６０分間に亘り、連続的に添加した。添加終了後、７０℃で、更に１時間反応させた。この時点の重合転化率は、ほぼ１００％であった。

上記の重合溶液に、β-ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物のナトリウム塩の１％水溶液０．３６２部を添加して、重合反応を停止した。次いで、シクロヘキサンを除去してポリスチレンブロックとポリイソプレンブロックとからなるジブロック構造のブロック共重合体を得た。この一部を採取し、重量平均分子量を測定したところ、１７８，０００であった。

【００７５】

上記ブロック共重合体３００部をシクロヘキサン９００部に溶解し、*p*-トルエンスルホン酸（トルエン中で、水分量が１５０ppm以下になるように、還流脱水したもの）３．７８部を投入し、８０℃を超えないようにして環化反応を行なった。その後、炭酸ナトリウム２．３３部を含む炭酸ナトリウム２５％水溶液を添加して、環化反応を停止し、更に８０℃で３０分間攪拌した。得られた共役ジエン重合体環化物溶液を、孔径１μmのガラス繊維フィルターを用いて、ろ過して環化触媒残渣を除去し、共役ジエン重合体環化物を含有する溶液を得た。

共役ジエン重合体環化物に対して、２，０００ppmに相当する酸化防止剤２，２'-メチレンビス（４，６-ジ-*t*-ブチルフェニル）オクチルホスファイト（旭電化社製、商品名「HP-10」）を添加した後、溶液中のシクロヘキサンを留去し、更に真空乾燥を行なって、トルエンを除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物Ｄ２を得た。

共役ジエン重合体環化物Ｄ２の不飽和結合減少率は６５．８％であり、重量平均分子量は１４５，０００であり、ポリイソプレン環化部分のガラス転移温度は６２℃であった。

得られた共役ジエン重合体環化物Ｄ２を短軸混練押し出し機（ダイスφ３mm×１穴）にて丸ペレット化してペレットa2を得た。

【００７６】

（実施例１～４）

〔酸素吸収性樹脂組成物ペレットの作製〕

共役ジエン重合体環化物Ｄ１のペレットa1又は共役ジエン重合体環化物Ｄ２のペレットa2と流動パラフィン（カネダ社製、商品名「ハイコールK-350」、粘度７４．０～８８．０mm²/S（３７．８℃））と、酸素透過度２８０cc/20μm/m²・day・atm（２５℃、６５％RH）の共重合ポリエステルPET-G（SKYGREEN社製、商品名「PETG S2008」）又は酸素透過度１８０cc/20μm/m²・day・atm（２５℃、６５％RH）のナイロン６（三菱エンジニアリングプラスチックス社製、商品名「ノバミッド1030」）とを、表１に示す配合組成で、二軸混練押出機（ベルストルフ社製、商品名「ZE40A」、４３φ、L/D＝３３．５）を用いて、シリンダー１：１６５℃、シリンダー２：１８５℃、シリンダー３：１９５℃及びシリンダー４：１９０℃、ダイス温度１９０℃、回転数２５rpmの条件で混練して、酸素吸収性樹脂組成物のペレットP1～P4を作成した。

これらのペレットの組成を表１に示す。

【００７７】

【表 1】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
シクロエン構造を有する樹脂(A1)							
共役ジエン重合体環化物D1(部)	20.5	24.6	0	0	24.6	24.6	0
共役ジエン重合体環化物D2(部)	0	0	36.2	20.8	0	0	84.7
軟化剤(A2)							
流動パラフィン(部)	4.5	5.4	3.8	4.2	4.4	4.4	15.3
樹脂組成物(A)							
ガラス転移温度(°C)	15	15	15	10	15	15	15
マトリクス樹脂(B)							
共重合ポリエステル(部)	75	70	0	0	0	0	0
ナイロン6(部)	0	0	70	75	0	0	0
ポリプロピレン(部)	0	0	0	0	70	0	0
エチレンービニルアルコール共重合体(部)	0	0	0	0	0	70	0
ペレット	P1	P2	P3	P4	PC1	PC2	PC3

【0078】

(実施例5～8)

実施例1～4で作成した酸素吸収性樹脂組成物のペレットP1～P4を用いて、ラボプラストミル単軸押出機にTダイ及びフィルム引取り装置(ともに、東洋精機製作所社製)を接続して、それぞれ、幅120mm、厚さ20μmのフィルムF1～F4を押し出し成型した。

これらのフィルムF1～F4について、ヘイズを測定し、更に100mm×100mmの大きさに裁断し、300mm×400mmのサイズのアルミパウチALH-9に入れ、空気を完全に除去した後、200ccの空気を入れ、60°C×12日後の臭気及び25°C(65%RH)×10日後の酸素吸収量(cc/100cm²)より、酸素吸収速度(cc/100cm²・day)を算出した。その結果を表2に示す。

【0079】

【表 2】

	実施例				比較例		
	5	6	7	8	4	5	6
ペレット	P1	P2	P3	P4	PC1	PC2	PC3
フィルム	F1	F2	F3	F4	FC1	FC2	FC3
ヘイズ(%)	8.6	16.5	23.2	9.5	5.6	5.8	4.2
酸素吸収速度 (cc/100cm ² ・day)	2.5	2.1	2.3	2.8	3.1	0.0	3.4
臭気	1.3	1.5	1.2	1.1	3.5	1.7	4.5

【0080】

(比較例1～3)

共重合ポリエステル及びポリアミド樹脂に代えて、酸素透過度6,800cc/20μm/m²・day・atm(25°C、65%RH)のポリプロピレン(MFR=6。出光興産社製、商品名「J-734NP」)又は酸素透過度3.4cc/20μm/m²・day・atm(25°C、65%RH)のエチレンービニルアルコール共重合体(クラレ社製、商品名「E-105B」)を用いるほかは、実施例と同様にして、酸素吸収性樹脂組成物のペレットPC1及びPC2を作成した。また、マトリクス樹脂を用いないでペレットPC3を作成した。

これらのペレットの組成を表1に示す。

【0081】

(比較例 4～6)

ペレット P 1～P 4 に代えて P C 1～P C 3 を使用するほかは、実施例と同様にして、フィルムを押し出し成型した。これらのフィルムについて、実施例と同様にして、臭気及び酸素吸収量を測定した。

結果を表 2 に示す。

【0082】

表 1 及び表 2 の結果から、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A 1) と軟化剤 (A 2) とを含有してなりガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ である樹脂組成物 (A) が、 $100\text{cc} \sim 500\text{cc}$ $20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (25°C 、 65% RH) の酸素透過度を有する樹脂 (B) 中に分散されている本発明の酸素吸収性樹脂組成物から得た酸素吸収性フィルムは、 25°C で優れた酸素吸収性を示し、酸素吸収時に発生する臭気も少ないことが分かる (実施例 5～8)。

これに対して、酸素透過度が本発明で規定する範囲を外れる樹脂をマトリクス樹脂として用いた場合又はマトリクス樹脂を用いない場合は、酸素吸収量も低く、酸素吸収時に発生する臭気も多いことが分かる (比較例 4～6)。

【0083】

(実施例 9～10、比較例 7)

実施例 5 及び 7 で作成した酸素吸収性フィルム F 1 及び F 3 並びに比較例 4 で作成した酸素吸収性フィルム F C 1 を用いて、無延伸ポリエチレンフィルム／酸素吸収性樹脂組成物フィルム／ガスバリアー材層フィルムの順に積層して多層フィルムを作成し、更にヒートシールして、酸素吸収性多層袋を作成した。その袋を用いて、10 日後の酸素濃度と臭気を測定した。その結果を表 3 に示す。

【0084】

【表 3】

	実施例		比較例
	9	10	7
フィルム	F1	F3	FC1
10日後の酸素濃度(%)	0.5	0.3	0.8
臭気	1.3	1.5	3.8

【0085】

表 3 に示す結果から、分子中にシクロエン構造を有する酸素吸収性樹脂 (A 1) と軟化剤 (A 2) とを含有してなりガラス転移温度が $-30^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ である樹脂組成物 (A) が、 $100\text{cc} \sim 500\text{cc}$ $20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (25°C 、 65% RH) の酸素透過度を有する樹脂 (B) 中に分散されている本発明の酸素吸収性樹脂組成物を成形してなる酸素吸収性層を有する多層フィルムは、 25°C で優れた酸素吸収性を示し、酸素吸収時に発生する臭気も少ないことが分かる (実施例 9～10)。

これに対して、酸素透過度が本発明で規定する範囲を外れる樹脂をマトリクス樹脂として用いた場合は、酸素吸収量も低く、酸素吸収時に発生する臭気も多いことが分かる (比較例 7)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
C 0 8 L	67/02	(2006.01)	C 0 8 L 67/02
C 0 8 L	77/00	(2006.01)	C 0 8 L 77/00

(56)参考文献 国際公開第2007/094247 (WO, A1)
国際公開第2007/049740 (WO, A1)
国際公開第2005/053837 (WO, A1)
国際公開第2006/101021 (WO, A1)
特開2002-146217 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	1/00-101/16
C 0 8 J	5/18