

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-119606

(P2007-119606A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00	
CO8L 65/00 (2006.01)	CO8L 65/00	
CO8L 45/00 (2006.01)	CO8L 45/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-313919 (P2005-313919)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成17年10月28日 (2005.10.28)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 巖
		(74) 代理人	100076853 弁理士 駒田 喜英
		(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	寺石 和夫 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収性樹脂組成物、酸素吸収性フィルム並びに酸素吸収性多層体

(57) 【要約】

【課題】室温における酸素吸収性に優れ、金属の含有量が少なく、酸素吸収時の臭気が少ない酸素吸収性樹脂組成物、この酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルム、及びこの酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる酸素吸収性多層体を提供する。

【解決手段】結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)と結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)とを含有してなる酸素吸収性樹脂組成物。樹脂(A)は、共役ジエン重合体環化物であることが好ましく、60%以下の不飽和結合減少率を有するものであることが更に好ましい。樹脂(B)は、環状オレフィン樹脂であることが好ましい。上記酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルム。上記酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有する酸素吸収性多層体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結合解離エネルギーが 3.70 eV 以下の C-H 結合を有する樹脂 (A) と結合解離エネルギーが 3.70 eV を超え且つ 4.20 eV 以下の C-H 結合を有する樹脂 (B) とを含有してなる酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項 2】

結合解離エネルギーが 3.70 eV 以下の C-H 結合を有する樹脂 (A) が、共役ジエン重合体環化物である請求項 1 に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項 3】

共役ジエン重合体環化物が、60% 以下の不飽和結合減少率を有するものである請求項 2 に記載の酸素吸収性樹脂組成物。 10

【請求項 4】

結合解離エネルギーが 3.70 eV を超え且つ 4.20 eV 以下の C-H 結合を有する樹脂 (B) が環状オレフィン樹脂であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルム。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる酸素吸収性多層体。 20

【請求項 7】

少なくともガスバリア材層を更に有する請求項 6 に記載の酸素吸収性多層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素吸収性に優れた酸素吸収性樹脂組成物、この酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルム及びこの酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる酸素吸収性多層体に関する。より詳しくは、室温における酸素吸収量及び酸素吸収速度に優れ、酸素吸収後の臭気が少ない酸素吸収性樹脂組成物、この酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルム並びにこの酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる酸素吸収性多層体に関する。 30

【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、それらを酸素不存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が、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。 40

【0003】

従来、容器又は包装内の酸素を除去する方法としては、鉄粉を主成分とする酸素吸収剤を内包した別個の小袋を配置する方法が広く利用されている。しかしながら、この方法は、低コストで酸素吸収速度も速いものの、異物検知のために金属探知機を使用する場合や、包装したまま電子レンジをかけたりにする場合に不都合が生じる。

【0004】

そこで、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検討が行なわれている。

例えば、ポリ(-ピネン)、ポリ(-ピネン)、ポリ(ジペンテン)等のポリテルペン、及び、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 50

の遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている（特許文献1）。

また、ポリイソブレン、1,2-ポリブタジエン等の共役ジエン重合体及び遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている（特許文献2）。

更に、エチレンとシクロペンテンとの共重合体及び遷移金属塩からなる酸素吸収剤を用いることが提案されている（特許文献3）。

【0005】

しかしながら、これらの特許文献に開示された各組成物は、酸素吸収性能が十分ではなく、また、包装容器内に酸素捕捉反応の副生成物によると考えられる独特の臭気を残すという問題がある。また、いずれも、遷移金属を含有するものであるため、酸素吸収反応が進むにつれ重合体が劣化して包装材料の機械的強度が著しく低下したり、着色したり、更には、遷移金属塩が溶出したりする恐れがあり、用途によっては適用が困難である。

10

【0006】

【特許文献1】特表2001-507045号公報

【特許文献2】特開2003-71992号公報

【特許文献3】特表2003-504042号公報

【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、室温における酸素吸収量及び酸素吸収速度に優れ、金属の含有を必要とせず、酸素吸収時の臭気が少ない酸素吸収性樹脂組成物、この酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルム、及びこの酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる酸素吸収性多層体を提供することにある。

20

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、共役ジエン重合体環化物を有効成分とする酸素吸収剤が、遷移金属塩を触媒として添加しなくても高い酸素吸収性を示し、かつ酸素を吸収した後も機械的強度が高く保持されることを見出し、共役ジエン重合体環化物を有効成分とする酸素吸収剤を提案した（特開2005-186060号公報）。

本発明者は、酸素吸収剤について研究を進めてきたが、酸素吸収剤を構成する共役ジエン重合体環化物と特定の構造を有する樹脂とを組み合わせることにより、酸素吸収性（酸素吸収量及び酸素吸収速度）が更に向上し、酸素吸収後の臭気も更に低減され、樹脂組成物の機械的強度を向上させることができることを見出し、この知見に基づいてそれぞれ特定の解離エネルギーを有するC-Hを含有する2種類の樹脂の組合せに想到して更に研究を進めて、本発明を完成するに至った。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

かくして本発明によれば、結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)と結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)とを含有してな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、結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)が、共役ジエン重合体環化物であることが好ましい。

40

上記共役ジエン重合体環化物は、60%以下の不飽和結合減少率を有するもの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、結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)が環状オレフィン樹脂であることが好ましい。

また、本発明によれば、上記酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性フィルムが提供される。

更に本発明によれば、上記酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる酸素吸収性多層体が提供される。

50

上記酸素吸収性多層体は、少なくともガスバリア材層を更に有することが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、従来の酸素吸収剤とは異なり、酸素吸収反応の触媒となる金属化合物を含有することを必要としない。本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、このような触媒を必要とせずに、フィルム重量当たりの酸素吸収量が大きく、単位時間・フィルム単位面積あたりの酸素吸収速度が大きいといった、良好な酸素吸収性を発揮することができる。

更に、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、その酸素吸収機構から、酸素吸収量を減少させることなく、酸素吸収後の臭気量を減少させることができる。

この酸素吸収性樹脂組成物を使用して得られる本発明の酸素吸収性フィルム及び酸素吸収性多層体は、室温における酸素吸収性に優れ、残存臭気の問題を引き起こすことがなく、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】

【0011】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)と結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)とを含有してなる。

本発明において、「結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂」とは、「その樹脂の有する全てのC-H結合の結合解離エネルギーの中で、最も低い結合解離エネルギーが3.70 eV以下である」ことを意味する。

【0012】

樹脂中の或るC-H結合の結合解離エネルギーは、その樹脂がそのC-H結合を含む繰返し単位で構成されていると仮定して、その繰返し単位の両末端にメチル基を結合させたモデルについて、下記式を用いて求めることができる。

$$\text{結合解離エネルギー} = E(R\cdot) + E(H\cdot) - E(R-H)$$

ここで、 $E(R\cdot)$ 、 $E(H\cdot)$ 及び $E(R-H)$ は、それぞれ、結合解離後のラジカルの電子エネルギー、水素ラジカルの電子エネルギー及び結合解離前のR-H結合の電子エネルギーである。

計算には、密度汎関数法(下記〔1〕及び〔2〕参照)プログラムであるAccelrys社製MS Modeling v3.2内のDMol3モジュールを用い、汎関数にはHCTH(下記〔3〕参照)を、基底関数にはDND(下記〔4〕参照)を用いた。

〔1〕Hohenberg, P.; Kohn, W., Phys. Rev. B, 136, 864-871(1964).

〔2〕Kohn, W.; Sham, L. J., Phys. Rev. A, 140, 1133-1138(1965).

〔3〕Boese, A. D.; Handy, N. C., J. Chem. Phys., 114, 5497(2001).

〔4〕Delley, B. J., Chem. Phys., 92, 508(1990).

【0013】

この方法で求めた、共役ジエン重合体環化物の式(1)中、太字で示す環内C-H結合(アリル位炭素-水素)の結合解離エネルギーは、3.70 eVである。

この方法により求めた、1,4-ポリイソプレン重合体の水添物とエチレン-ノルボルネン共重合体中の太字で示すC-H結合の解離エネルギーは、それぞれ、式(2)及び式(3)に示すとおりである。

【0014】

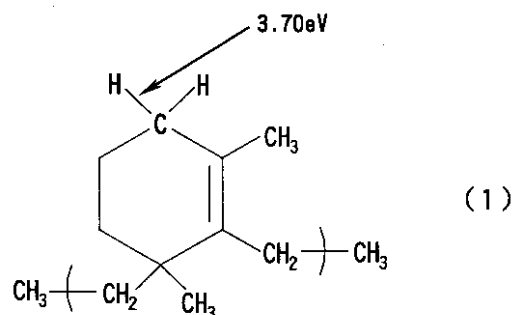
10

20

30

40

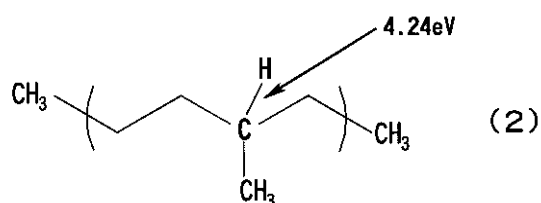
【化 1】



10

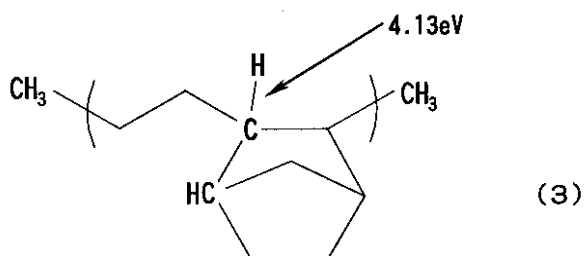
【 0 0 1 5 】

【化 2】



【 0 0 1 6 】

【化 3】



20

【 0 0 1 7 】

樹脂 (A) における、結合解離エネルギーが 3.70 eV 以下の C - H 結合の含有割合は、特に限定されないが、樹脂 (A) を構成する繰返し単位 1 個につき、少なくとも 1 個以上であることが好ましい。

30

【 0 0 1 8 】

樹脂 (A) は、結合解離エネルギーが 3.70 eV 以下の C - H 結合を有するものであれば特に限定されないが、好ましくは共役ジエン重合体環化物である。

【 0 0 1 9 】

本発明において、結合解離エネルギーが 3.70 eV 以下の C - H 結合を有する樹脂 (A) として、好適に用いられる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。

40

【 0 0 2 0 】

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、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。

【 0 0 2 1 】

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

50

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、-メチルスチレン、-メチル-p-メチルスチレン、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-プロモスチレン、2,4-ジプロモスチレン、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。

10

これらの単量体は、単独で使用しても2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】

共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム(NR)、ポリイソプレンゴム(IR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム(BIR)等の共役ジエンの単独又は共重合体；スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、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)、スチレン-イソブレンブロック共重合体等の芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体、等の共役ジエンとこれと共重合可能な単量体との共重合体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-イソブレンブロック共重合体が好ましく、ポリイソプレンゴム及びスチレン-イソブレンブロック共重合体がより好ましい。

20

【0023】

共役ジエンとこれと共重合可能な単量体との共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、10モル%以上、好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上である。中でも、実質的に共役ジエン単量体単位のみからなるものが好ましい。共役ジエン単量体単位の含有量が少なすぎると、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。

【0024】

共役ジエン重合体環化物が芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の環化物である場合、環化物中の芳香族ビニル単量体単位含量は、特に限定されないが、通常、1~90重量%、好ましくは5~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。この含量が少なすぎると、酸素吸収性樹脂組成物の初期の機械的強度が低下する傾向にあり、また、酸素吸収後の機械的強度の低下が大きくなる傾向にある。逆に、芳香族ビニル単量体単位含量が多すぎると、共役ジエン重合体環化物ブロックの割合が相対的に低下して、酸素吸収量が低下し又は酸素吸収速度が低下する傾向にある。

30

【0025】

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。

【0026】

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。

40

環化反応に用いる酸触媒としては、公知のものが使用できる。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、六塩化タンゲステン、塩化鉄等のルイス酸；等が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。中でも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-ト

50

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。

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。

【0027】

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。

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。

【0028】

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。

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、次いで炭化水素系溶媒を除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物を得ることができる。

【0029】

本発明において、共役ジエン重合体環化物は、その不飽和結合減少率が 60% 以下であることが好ましく、55 ~ 40% であることが、より好ましい。

この不飽和結合減少率が 60% 以下の共役ジエン重合体環化物を使用することにより、本発明の酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収量及び酸素吸収速度が優れたものとなる。

【0030】

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。

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。

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

【0031】

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。

10

20

30

40

50

所望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得るためには、環化反応における酸触媒の量、反応温度及び反応時間等についてそれぞれあらかじめ検量線を作成して、これに基づいて環化反応を行なう等の方法を採用すればよい。

【0032】

本発明で使用する共役ジエン重合体環化物(A)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、10,000~1,000,000であることが好ましく、20,000~700,000であることがより好ましく、30,000~500,000であることが更に好ましい。

また、共役ジエン重合体環化物が芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の環化物である場合、芳香族ビニル重合体ブロックの重量平均分子量は、好ましくは1,000~500,000、より好ましくは3,000~300,000、更に好ましくは5,000~100,000、特に好ましくは8,000~50,000である。この重量平均分子量が低すぎると、酸素吸収性樹脂組成物の初期の機械的強度が低下する傾向にあり、また、酸素吸収後の機械的強度の低下が大きくなる傾向にある。逆に、重量平均分子量が高すぎると、共役ジエン重合体環化物ブロックの割合が相対的に低下して、酸素吸収量が低下する傾向にある。

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が低すぎると、フィルムに成形し難く、機械的強度が低くなる恐れがある。共役ジエン重合体環化物の重量平均分子量が高すぎると、環化反応の際の溶液粘度が上昇して、取り扱い難くなると共に、押出成形する場合の加工性が低下する恐れがある。

【0033】

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、フィルムにしたときに、その平滑性を損なう恐れがある。

【0034】

本発明において、共役ジエン重合体環化物の加工時の熱安定性を確保するため、共役ジエン重合体環化物に酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤の量は、特に限定されないが、共役ジエン重合体環化物の重量に対して、通常、10~5,000ppm、好ましくは30~3,000ppm、更に好ましくは50~2,000ppmの範囲である。

【0035】

また、本発明の酸素吸収性樹脂組成物における酸化防止剤の量は、通常、10~3,000ppm、好ましくは30~2,000ppm、更に好ましくは50~1,000ppmの範囲である。但し、酸化防止剤の添加量が多すぎると酸素吸収性を低下させるので、酸素吸収性樹脂組成物加工時の安定性を考慮しながら、添加量を適宜調節することが肝要である。

【0036】

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種以上を組み合わせることもできる。特に、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤との併用が好ましい。また、アミン系光安定化剤(HALS)を添加してもよい。

【0037】

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-t-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリストールテトラキス〔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〕、チオジエチレンビス〔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〕、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t

10

20

30

40

50

-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-t-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-t-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-t-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-t-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-t
 -ブチルフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-t-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-
 t-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、トリス-(3,5-ジ-t-ブチル-
 4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、2-t-ブチル-6-(3'-t-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-t-フェニル)エチル〕-4,6-ジ-t-ペ
 ンチルフェニルアクリレート等を示すことができる。

10

【0038】

リン系酸化防止剤としては、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、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、
 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-t-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-t-ブチルフェニル)ペンタエリ
 スリトールホスファイト等を示すことができる。

20

また、ラクトン系酸化防止剤としては、5,7-ジ-t-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を挙げ
 ることができる。

【0039】

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、低分子量ポリブテン)；可塑剤(フタル酸エステル、グリコー
 ルエステル)；界面活性剤；レベリング剤；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；等
 を挙げることができる。

30

【0040】

本発明において、必要に応じて、共役ジエン重合体環化物にポリ-オレフィン樹脂を
 併用することができる。これにより、酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収速度及び酸素吸収
 量に影響せずに、酸素吸収前後の機械的強度を向上させることができる。

ポリ-オレフィン樹脂は、-オレフィンの単独重合体、2種以上の-オレフィン
 の共重合体、又は-オレフィンと-オレフィン以外の単量体との共重合体の何れであ
 ってもよく、また、これらの(共)重合体を変性したものであってもよい。

40

【0041】

ポリ-オレフィン樹脂の具体例としては、エチレン、プロピレン等の-オレフィン
 の単独重合体又は共重合体、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、低密度
 ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(H
 DPE)、メタロセンポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、メタロセンポリ
 プロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン等の-オレフィン単独重合体；エチレン
 と他の-オレフィンとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレンランダム共重合体、
 エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ポリブテン-1共重合
 体等；-オレフィンを主体とする、-オレフィンとカルボン酸不飽和アルコールとの

50

共重合体及びその鹼化物、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体等； - オレフィンを主体とする、 - オレフィンと、 - 不飽和カルボン酸エステル又は、 - 不飽和カルボン酸等との共重合体、例えば、エチレン - ， - 不飽和カルボン酸エステル共重合体（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等）、エチレン - ， - 不飽和カルボン酸共重合体（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）等；ポリエチレンやポリプロピレン等の - 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 - 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；等を挙げることができる。

10

ポリ - オレフィン樹脂は、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。ポリ - オレフィン樹脂の使用量は、共役ジエン重合体環化物とポリオレフィン樹脂との合計100重量部に対して、0～90重量%が好ましく、10～80重量%がより好ましく、15～70重量%が更に好ましく、20～50重量%が特に好ましい。上記範囲内において、酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収速度及び酸素吸収量と機械的強度とのバランスが良好に保たれ、共役ジエン重合体環化物の割合が高い程、酸素吸収速度及び酸素吸収量が良好なものとなる。

【0042】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物のもう一つの必須成分である結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)は、特に限定されない。また、樹脂(B)の結合解離エネルギーは、3.70 eVを超え且つ4.17 eV以下であることが好ましい。

20

【0043】

結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)の具体例としては、環状オレフィン樹脂が挙げられる。環状オレフィン樹脂は、環状オレフィンの開環重合体であっても、付加重合体であってもよい。また、環状オレフィンの単独重合体及び共重合体のほか、環状オレフィンとこれと共重合可能なその他のオレフィンとの共重合体であってもよい。更に、樹脂(B)は、環状オレフィンの(共)重合後、マレイン酸付加、シクロペンタジエン付加等によるポリマー変性や、水素添加を行ったものでもよい。

30

本発明においては、樹脂(B)は、環状オレフィン樹脂であることが好ましいが、環状オレフィン以外の単量体から得られる樹脂であって、水素添加等の重合後等の処理によって環状オレフィン樹脂と同等の構造を有するに至ったものであってもよい。

【0044】

本発明に用いる環状オレフィン樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、トルエン又はシクロヘキサン溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によ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10,000～500,000、より好ましくは20,000～100,000の範囲である。重量平均分子量が過度に小さいと、この樹脂を使用して得られる酸素吸収性樹脂組成物の物理的強度が劣り、逆に過度に大きいと成形し難くなる場合がある。

40

【0045】

環状オレフィン樹脂の例としては、特開平7-231928号公報に記載されているような環状オレフィンの開環(共)重合体、環状オレフィンの付加(共)重合体、環状オレフィンと - オレフィン等との付加共重合体、及びこれらの水素添加物等を挙げることができる。

環状オレフィンは、単環オレフィンでも多環オレフィンでもよく、芳香環等との縮合環部分を有していてもよいが、代表的なものとして、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類及びテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン類等のノルボルネン化合物単量体を示すことができる。

【0046】

50

ノルボルネン化合物単量体の具体例としては、ノルボルネン；5 - メチル - 2 - ノルボルネン、5, 5 - ジメチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチル - 2 - ノルボルネン、5 - ブチル - 2 - ノルボルネン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン等のノルボルネンのアルキル又はアルキリデン置換体等のノルボルネン化合物；ノルボルネン化合物の極性基（ハロゲン原子、シアノ基、ピリジル基、メトキシ基等）置換体；ジシクロペンタジエン、2, 3 - ジヒドロジシクロペンタジエン等のジシクロペンタジエン類；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物；4, 9 : 5, 8 - ジメタノ - 3 a, 4, 4 a, 5, 8, 8 a, 9, 9 a - オクタヒドロ - 1 H - ベンゾインデン、4, 11 : 5, 10 : 6, 9 - トリメタノ - 3 a, 4, 4 a, 5, 5 a, 6, 9, 9 a, 10, 10 a, 11, 11 a - ドデカヒドロ - 1 H - シクロペンタアントラセン等のシクロペンタジエンの3 ~ 4量体；6 - メチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、6 - エチル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、6 - エチリデン - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン等のジメタノオクタヒドロナフタレン類；6 - クロロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、6 - シアノ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、6 - ピリジル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン、6 - メトキシカルボニル - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノ - 1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン等の極性基置換ジメタノオクタヒドロナフタレン類；等が挙げられる。

【0047】

ノルボルネン化合物単量体と共重合可能な単量体の例としては、エチレン、プロピレン等の - オレフィン；シクロペンテン等のモノ環状オレフィン；スチレン等のスチレン類等を挙げることができる。

これらの環状オレフィン樹脂の重合及びその水素添加は、常法により行なうことができる。

【0048】

本発明においては、これらの環状オレフィン樹脂の中でも、エチレン - ノルボルネン共重合体、エチレン - テトラシクロドデカン共重合体等のエチレン - 環状オレフィン共重合体が好適である。

【0049】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物の製造方法は、結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC - H結合を有する樹脂(A)と結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC - H結合を有する樹脂(B)とを均一に混合できるものであれば、特に限定されず、公知の方法、例えば、(A)と(B)と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；(A)と(B)とを押出機、ニーダー、及び/又はバンパリーミキサー等の混練機で溶融混練する方法；等を採用することができる。

【0050】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物において、結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC - H結合を有する樹脂(A)と結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC - H結合を有する樹脂(B)との含有量比率が、重量比で3/97 ~ 50/50であることが好ましい。結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC - H結合を有する樹脂(A)と結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC - H結合を有する樹脂(B)との含有量比率が上記範囲内にあるとき、室温での酸素吸収速度及び酸素吸収量に特に優れ、また、酸素吸収時の臭気が特に少なく、更に機械的強度に優れた酸素吸収性樹脂組成物を得ることができる。

【0051】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物が、室温での酸素吸収速度及び酸素吸収量に特に優れ、また、酸素吸収時に臭気を発生しない理由は、本発明を限定するものではないが、以下の

ように考えられる。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物の一成分である結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)は、熱や光により、容易に $>C\cdot$ ラジカルを発生する。このとき、酸素吸収性樹脂組成物が酸素と出会うと、この $>C\cdot$ ラジカルが酸素と直ちに反応して、 $>COO\cdot$ ラジカルを容易に生成する。酸素吸収性樹脂組成物中に結合解離エネルギーが低いラジカル受容体が存在すると、このラジカル受容体から水素が引き抜かれ、 $>COOH$ を生成し、これが分解して $>CO\cdot$ ラジカルや $HO\cdot$ ラジカルを生成して、系全体が自動酸化に進み、この結果、酸素がラジカルにより消費されていき、その結果、酸素吸収が進む。この場合において、ラジカル受容体が脂環構造を有している場合、水素を引き抜かれても分子全体の分解に到らず、結果として臭気の発生量が低くなる。即ち、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、ラジカル受容体である結合解離エネルギーが3.70 eVを超え且つ4.20 eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)のマトリックス中に結合解離エネルギーが3.70 eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)が存在して、この樹脂(A)が酸素吸収反応を開始し、この酸素吸収反応がマトリックスを構成する樹脂(B)による酸素吸収反応を引き起こし、酸素吸収が進行する。このマトリックス樹脂(B)が脂環構造を有している場合、酸素吸収(結合解離)によっても、分解されることが少なく、この結果、分解物による臭気も減少する。

また、このようにマトリックス樹脂(B)の比率が高いと、その酸素吸収による分解が少ないので、酸素吸収前後のいずれにおいても、機械的強度に優れた酸素吸収性樹脂組成物を得ることができる。

【0052】

本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、従来の酸素吸収剤とは異なり、酸素吸収反応の触媒となる金属化合物を含有することを必要としない。本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、このような触媒を必要とせずに、フィルム重量当たりの酸素吸収量が大きく、単位時間・フィルム単位面積当たりの酸素吸収速度が大きいといった、良好な酸素吸収性を発揮することができる。

【0053】

本発明の酸素吸収性フィルムは、本発明の酸素吸収性樹脂組成物からなる。

なお、本発明において、特に断らない限り、フィルムは、厳密には厚みで区別されるフィルム及びシートのいずれをも包含する概念である。

本発明の酸素吸収性樹脂組成物をフィルムにする方法は、特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。例えば、本発明の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、樹脂組成物等を押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。

【0054】

本発明の酸素吸収性多層体は、少なくとも本発明の酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収性層を有してなる。

本発明の酸素吸収性多層体において、酸素吸収性層は、本発明の効果を損なわない限り、本発明の酸素吸収性樹脂組成物以外の公知の酸素吸収性成分を含有していてもよい。本発明の酸素吸収性樹脂組成物以外の酸素吸収性成分の量は、酸素吸収性成分の全量(本発明の酸素吸収性樹脂組成物と本発明の酸素吸収性樹脂組成物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。

本発明の酸素吸収性多層体の酸素吸収性層は、多層体の構成に応じて、ガスバリアー材層を透過してくる外部からの酸素を吸収し、また、例えば密封材層-酸素吸収性層-ガスバリアー材層の構成を有する酸素吸収性多層体からなる包装材料を用いて、例えば袋状の

10

20

30

40

50

包装容器を構成したときに、密封材層を介して包装材料内部の酸素を吸収する機能を有する層となる。

【0055】

本発明の酸素吸収性多層体は、酸素吸収性層以外に、少なくともガスバリアー材層を有することが好ましい。

本発明の酸素吸収性多層体の構造は、特に限定されず、フィルムであっても、シートであっても、又はそれ以外の構造を有していてもよい。

【0056】

また、本発明の酸素吸収性多層体は、更に、密封材層、支持基材層、脱臭剤層、表面樹脂層又は保護層を有していてもよい。

本発明の酸素吸収性多層体において、これを構成する各層の積層の順序は、特に限定されないが、通常、密封材層/酸素吸収性層/ガスバリアー材層/脱臭剤層/表面樹脂層/保護層である。必要に応じてこれらの各層のうち、必要な層を設ければよい。

【0057】

ガスバリアー材層は、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。ガスバリアー材層は、酸素吸収性多層体から、例えば、袋状の包装材料を構成したときに、外層となる。ガスバリアー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、65%RH) 以下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、65%RH) 以下である。

【0058】

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を単独で又は併用して、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、光学的性質、並びに製造方法において多様な選択肢があり、これらの利点からガスバリアー材層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。

【0059】

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-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；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、MXDナイロン（ポリメタキシリレンアジパミド）、及びこれらの共重合体等のポリアミド樹脂；ポリアラミド樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリアセタール樹脂；フッ素樹脂；ポリエーテル系、アジペートエステル系、カプロラクトンエステル系、ポリ炭酸エステル系等の熱可塑性ポリウレタン；ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂；ポリアクリロニトリル； α -オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、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；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、

10

20

30

40

50

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 - 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。

【0060】

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、多層体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、一種類を単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。

【0061】

ガスバリアー材層として用いる樹脂には、耐熱安定剤；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 - 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。

また、ガスバリアー材層には、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あるいは裏刷り印刷等を施すことができる。

【0062】

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 - 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。

【0063】

本発明の酸素吸収性多層体において、所望により設けてもよい密封材層は、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。

【0064】

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、 - オレフィンの単独重合体；エチレンと - オレフィンとの共重合体； - オレフィンを主体とする、 - オレフィンと酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等との共重合体； - オレフィン（共）重合体を不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリ - オレフィン樹脂；アイオノマー樹脂；これらの混合物；等が挙げられる。

【0065】

密封材層の25における酸素透過度は、層の数や膜厚、構成材料によらずに200 cc / m² · atm · day (20 μm) 以上であることが好ましく、400 cc / m² · atm · day (20 μm) 以上であることが特に好ましい。

なお、透過度は、単位分圧差で単位時間に単位面積の試験片を通過する気体の体積で表され、JIS K7126「プラスチックフィルム及びシートの気体透過度試験方法」に規定された方法によって測定することができる。

【0066】

10

20

30

40

50

本発明の酸素吸収性多層体は、脱臭成分を含有する脱臭剤層を有していてもよい。

脱臭成分としては、公知のものを使用することができる。脱臭成分は、臭気成分を吸着作用によって捕捉する吸着剤であってもよく、また、化学反応等によって臭気成分を無臭成分に変化させる脱臭作用を有する脱臭剤であってもよい。また、吸着作用と脱臭作用とを兼ね備えるものであってもよい。

【0067】

吸着剤は、大豆粉、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等の有機吸着剤でも、天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲル、活性炭、添着活性炭、活性白土、活性酸化アルミニウム、クレー、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、酸化マグネシウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化鉄、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、合成ハイドロタルサイト、二酸化珪素、セピオライト、雲母等の粘土鉱物等の無機吸着剤でもよいが、耐熱性の観点からは、無機吸着剤が好ましい。

10

【0068】

本発明において、脱臭剤としては、塩基性化合物が好適である。これは、本発明において、酸素吸収性ガスバリアー樹脂層の有効成分である共役ジエン重合体環化物の酸素吸着作用は、まず、共役ジエン重合体環化物の活性水素が引き抜かれてラジカルが発生し、次いで、このラジカルが酸素分子を捕捉してパーオキシラジカルとなり、このパーオキシラジカルが水素原子を引き抜くというサイクルを繰り返すという機構で進み、その結果、アルデヒドや酸といった酸性成分が発生すると考えられるからである。

【0069】

塩基性化合物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物；水酸化鉄等のその他の水酸化物；アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素塩；アンモニア；アミノ基又はイミノ基を含有する化合物；アミド基又はイミド基を含有する化合物；尿素結合含有化合物；等の有機塩基性化合物を挙げることができる。

20

【0070】

本発明の酸素吸収性多層体において、ガスバリアー材層の外側に表面樹脂層を設けてもよい。

表面樹脂層の形成に使用する樹脂は、加熱により熔融して相互に融着することができ、押出成形が可能であるヒートシール性樹脂が好ましい。

また、酸素吸収性多層チューブを各種容器として使用するときには内容物の表示等のために、グラビア印刷やフレキソ印刷等による印刷が可能であることが好ましい。

30

【0071】

表面樹脂層の膜厚は、構成材料によらず、5～150 μm の範囲であることが好ましく、10～100 μm の範囲であることがより好ましい。表面樹脂層の膜厚が上記範囲内にあるときに、十分な酸素吸収能力が発揮される。

【0072】

本発明の酸素吸収性多層体は、必要に応じて支持基材層を有していてもよい。支持基材層を構成する材料としてはポリ - オレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル樹脂；ポリアミド6やポリアミド6 - ポリアミド66共重合体等のポリアミド樹脂；天然繊維；合成繊維；これらを抄造して得られる紙；が用いられる。

40

支持基材層は、酸素吸収性層とガスバリアー材層との間に設けてもよく、酸素吸収性層 / ガスバリアー材層 / 支持基材層の順に設けてもよい。

【0073】

また、各層間を接着するために接着剤層を形成してもよい。接着剤層には、熱によって熔融し相互に融着し得る樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。このような樹脂の具体例としては、例えば、 - オレフィンの単独重合体又は共重合体；酸変性ポリ - オレフィン樹脂；アイオノマー樹脂；これらの混合物；等を挙げることができる。

【0074】

本発明の酸素吸収性多層体に、必要に応じて設けるこれら保護層、密封材層、脱臭剤層、表面樹脂層、支持基材層、接着剤層等には、ガスバリアー材層と同様に各種配合剤を添

50

加してもよい。

【0075】

本発明の酸素吸収性多層体の製造方法は特に限定されず、多層体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、多層体を直接成形してもよい。

単層フィルムは、本発明の酸素吸収性樹脂組成物をフィルムにする方法と同様の方法で得ることができる。

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によって多層体を製造することができる。

【0076】

多層体の製造には、公知の共押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出機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は上記と同様にして押出成形を行えばよい。

共押出成形法としては、共押出ラミネーション法、共押出フィルム成形法、共押出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、数台の押出機によりそれぞれ溶融加熱し、多層環状ダイから、例えば、190～210の押出温度で押出し、直ちに冷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。

【0077】

多層体の製造に当たっては、多層体を構成する各層用樹脂の温度を160～250とすることが好ましい。160未満では厚みむらや多層体の切断を生じ、250を超えると多層体の切断を引き起こす場合がある。より好ましくは、170～230である。

多層体製造時の巻取り速度は、通常、2～200m/分、好ましくは50～100m/分である。巻取り速度が2m/分以下であると生産効率が悪くなる恐れがあり、200m/分を超えると多層体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。

【0078】

多層体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その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。

【0079】

本発明の酸素吸収性多層体は、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。

包装容器は、その目的、用途等により、種々の形態の容器、例えば、ゲーベルトップ、ブリックタイプ、立方体、正四面体等の形状を有する液体包装用容器、その他トレーやカップ状の容器、パウチ状の容器等として使用することができる。

【0080】

これらの包装容器を得るための成形法は、特に限定されず、酸素吸収性多層体を、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、真空成形、圧空成形、プレス成形等の熱成形法、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、延伸された成形品を得ることができる。

【0081】

本発明の酸素吸収性多層体から得られる包装容器は、例えば、牛乳、ジュース、日本酒

10

20

30

40

50

、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料；調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料；ジャム、クリーム、チョコレートペースト、ヨーグルト、ゼリー等のペースト状食品；液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品；等に代表される液体系食品や、そば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺；精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤飯、お粥等の加工米製品類；粉末スープ、だしの素等の粉末調味料；等に代表される高水分食品、コンビニエンスストアで使用される弁当箱；その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品；液体及びペースト状の医薬品；化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤等の化粧用品；シャンプー、石鹸、洗剤等の洗剤類；電子材料、記録媒体；等種々の物品を収納することができる。本発明の酸素吸収性多層体から得られる包装容器は、容器内部の酸素が酸素吸収性層によって吸収されることから、物品の酸化腐食等が防止され、長期間の良好な品質保持が可能となる。

10

【実施例】

【0082】

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）〕

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。

20

【0083】

〔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).

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。

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

【0084】

〔酸素濃度〕及び〔酸素吸収速度〕

40

酸素吸収性樹脂組成物フィルムを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100ccの空気を封入して、23℃で5日間保存した後、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」）を用いて測定する。

この酸素濃度と、試験開始前の酸素濃度20.7%とから、酸素吸収速度（cc / 100cm²・day）（20μm）を計算する。この数値が大きいほど、酸素吸収速度に優れている。

【0085】

〔酸素吸収量〕

50

0.2 ~ 0.3 gの酸素吸収性樹脂組成物フィルムを精秤し、60 に温度制御した空気循環式オープンに静置し、時間を追ってその重量変化(増加)を追跡する。酸素吸収性樹脂組成物フィルムの重量増加を全て酸素吸収に因るものとして、酸素吸収性樹脂組成物フィルム1 gが吸収した酸素の量を求める。

この数値が大きいほど、酸素吸収量に優れる。

【0086】

〔酸素吸収後の臭気〕

酸素吸収性樹脂組成物フィルムを100 mm × 100 mmの大きさに裁断し、300 mm × 400 mm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、100 ccの空気を封入して、25 で15日間保存した後、開封して、下記の基準に従って、5名のパネルメンバーによる臭いの評価を行い、その評価点を平均する。評価点の小さい方が、より臭いが少ない。

全く臭わない	・・・	評価点	0
僅かに臭う	・・・	評価点	1
少し臭う	・・・	評価点	2
臭う	・・・	評価点	4
かなり強く臭う	・・・	評価点	5

【0087】

(参考例1)

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、10 mm角に裁断したポリイソブレン(シス-1,4単位73%、トランス-1,4単位22%、3,4-単位5%、重量平均分子量154,000)300部を、シクロヘキサン700部と共に仕込んだ。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ブ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150 ppm以下になるように、還流脱水したもの)2.19部を投入し、温度が80 を超えないようにして環化反応を行った。7時間反応させた後、炭酸ナトリウム0.84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2 μmのガラス繊維フィルターを用いて系中の触媒残渣を除去して共役ジエン重合体環化物(A-1)の溶液を得た。得られた共役ジエン重合体環化物(A-1)の重量平均分子量は141,000、不飽和結合減少率は48.9%であった。

【0088】

(実施例1)

上記参考例1で得た共役ジエン重合体環化物(A-1)300部の溶液に、共役ジエン重合体環化物(A-1)に対して、100 ppmに相当する量の酸化防止剤:チオジエチレンビス〔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〕(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製、商品名「イルガノックス1010」)及び200 ppmに相当するリン系酸化防止剤、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(旭電化工業社製、商品名「アデカスタブHP-10」)及び環状オレフィン樹脂であるエチレン-ノルボルネン共重合体(ノルボルネン/エチレン組成比=65/35)(B-1)(ポリプラスチック社製、商品名「TOPAS 8007X」)700部を添加した後、溶液中のシクロヘキサンの一部を留去し、更に真空乾燥を行って、トルエンを除去して、固形状の共役ジエン重合体環化物(A-1)/エチレン-ノルボルネン共重合体(B-1)ブレンド物を得た。ブレンド物を粉碎し、短軸混練押し出し機(ダイス 3 mm × 1穴)を用いて丸ペレット化して、本発明の酸素吸収性樹脂組成物のペレットaを得た。

なお、エチレン-ノルボルネン共重合体(B-1)は、式(3)に示す構造を有しており、式中、矢印で示すC-H結合の解離エネルギーは、4.13 eVである。

【0089】

(実施例2)

10

20

30

40

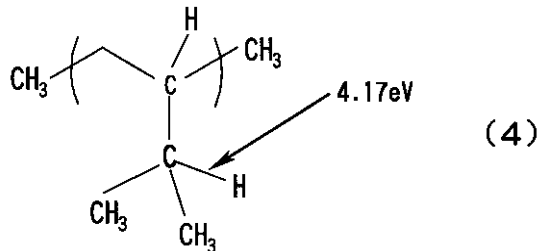
50

エチレン - ノルボルネン共重合体 (B - 1) に代えて、3, 4 - ポリイソプレンの水添物 (シス - 1, 4 - 構造イソプレン単位 25%、トランス - 1, 4 - 構造イソプレン単位 11%、3, 4 - 構造イソプレン単位 63%、重量平均分子量 252, 000 の水添物) (B - 2) を用いた以外は実施例 1 と同様な操作を行い、本発明の酸素吸収性樹脂組成物の丸ペレット b を得た。

なお、3, 4 - ポリイソプレン水添物 (B - 2) は、式 (4) に示す構造を有しており、式中、矢印で示す C - H 結合の解離エネルギーは、4.17 eV である。

【0090】

【化 4】



10

【0091】

(比較例 1)

エチレン - ノルボルネン化合物共重合体 (B - 1) に代えて、1, 4 - ポリイソプレン重合体の水添物 (シス - 1, 4 - 構造イソプレン単位 86%、トランス - 1, 4 - 構造イソプレン単位 12%、3, 4 - 構造イソプレン単位 2%、重量平均分子量 136, 000 の水添物) (C - 1) を用いるほかは、実施例 1 と同様に、固形状の共役ジエン重合体環化物 (A - 1) / 1, 4 - ポリイソプレン重合体の水添物 (C - 1) プレンド物を得た。プレンド物を粉砕し、短軸混練押し出し機 (ダイス 3 mm x 1 穴) を用いて丸ペレット化して酸素吸収性樹脂組成物のペレット c を得た。

20

なお、1, 4 - ポリイソプレン水添物 (C - 1) は、式 (2) に示す構造を有しており、式中、矢印で示す C - H 結合の解離エネルギーは、4.24 eV である。

【0092】

(比較例 2)

エチレン - ノルボルネン化合物共重合体 (B - 1) に代えて、低密度ポリエチレン (MFR = 4.0、出光石油化学社製、商品名「モアテック 0438」) (C - 2) を用いた以外は実施例 1 と同様な操作を行い、酸素吸収性樹脂組成物の丸ペレット d を得た。

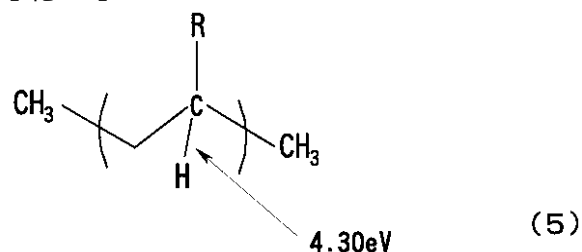
30

なお、低密度ポリエチレン (C - 2) は、式 (5) に示す構造を有しており、式中、矢印で示す C - H 結合の解離エネルギーは、4.30 eV である。なお、式 (5) 中、R は長鎖アルキル基を示す。

ペレット a ~ d の組成等を表 1 に纏めて示す。

【0093】

【化 5】



40

【0094】

【表 1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
樹脂A(部)					
A-1	共役ジエン重合体環化物	30	30	30	30
結合解離エネルギー(eV)		3.70	3.70	3.70	3.70
樹脂B(部)					
B-1	エチレン-ノルボルネン 共重合体	70			
B-2	3,4-ポリイソプレンの 水添物		70		
結合解離エネルギー(eV)		4.13	4.17		
樹脂C(部)					
C-1	1,4-ポリイソプレンの 水添物			70	
C-2	低密度ポリエチレン				70
結合解離エネルギー(eV)				4.24	4.30
丸ペレット		a	b	c	d

10

【0095】

(実施例3~4、比較例3~4)

(酸素濃度、酸素吸収速度及び酸素吸収後の臭気の評価)

20

実施例1~2及び比較例1~2で作成した各ペレットa~dを用いて、ラボプラスチック単軸押出機にTダイ及び二軸延伸試験装置(ともに、東洋精機製作所社製)を接続して、幅100mm、厚さ20 μ mのフィルムfa~fdを、それぞれ、押し出し成型で得た。これらのフィルムを100mm \times 100mmの大きさに裁断して試験片として、酸素吸収量、酸素吸収速度及び酸素吸収後の臭気を評価した。その結果を表2に示す。

【0096】

【表 2】

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
フィルム	fa	fb	fc	fd
酸素吸収量(cc/g)	108	106	45	42
酸素吸収速度 (cc/100cm ² ·day)(20 μ m)	1.63	0.76	0.10	0.00
酸素吸収後の臭気	1.4	2.1	2.5	2.3

30

【0097】

表2から以下のようなことがわかる。

結合解離エネルギーが3.70eV以下のC-H結合を有する樹脂(A)=共役ジエン重合体環化物=と、結合解離エネルギーが3.70eVを超え且つ4.20eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)=エチレン-ノルボルネン共重合体(=B1、実施例1)又は3,4-ポリイソプレンの水添物(=B2、実施例2)=を用いた実施例1~2においては、室温における酸素吸収量及び酸素吸収速度が大きく、また、特にエチレン-ノルボルネン共重合体(=B1)を用いた場合は、酸素吸収後の臭気も低い(実施例3)ことが分かる。

40

これに対して、結合解離エネルギーが3.70eVを超え且つ4.20eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)に代えて結合解離エネルギーが4.20eVを超える樹脂(C)を使用した場合(比較例1~2)は、殆どないし全く酸素吸収が進行しないばかりか、臭気も感じられることが分かる。

これは、本発明実施例においては、共役ジエン重合体環化物より発生したラジカルを、結合解離エネルギーが3.70eVを超え且つ4.20eV以下のC-H結合を有する樹脂(B)が効率よく受容し、室温での酸素吸収能を高め、しかも、特に実施例1において

50

は、樹脂（B）が脂環構造を有することから、C - H結合が解離しても容易に分解せず、従って、臭気の発生も少ないためであると考えられる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC111 BB032 BB062 BB072 BB082 BB122 BB152 BB172 BK003 BP022
CE003 FD070 GB00 GF00 GG01 GG02