

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，  
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2003.08.14；2003-207590
2. 日本；2003.09.18；2003-325486
3. 日本；2004.04.21；2004-125041

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有氣體隔絕性及氧吸收性等之功能性之包裝容器，更詳細而言，係關於自內容物填充於容器之初期階段起可持續發揮優異的氣體隔絕性及氧吸收性之包裝容器。

### 【先前技術】

以聚對苯二甲酸乙二醇酯為代表之聚酯樹脂，於成形性、透明性、機械強度、耐化學藥品性等之特性皆優異，且氧氣等之氣體隔絕性亦比較高，因此，作為薄膜、片材、瓶等之包裝材料被使用於各種領域中。

另一方面，脫氧劑過去以來即被使用著，在將其適用於容器壁的例子，習知者為對具有氧透過性的樹脂配合鐵粉等還原性物質為主劑之脫氧劑所成的層、與具有氧氣隔絕性的層所積層而成之包裝用多層構造物(日本專利特公昭 63-1824 號公報)。

為提高上述般的包裝材料之氣體隔絕性之目的，習知之包裝材料係將乙烯-醋酸乙烯共聚物之皂化物或聚醯胺等之具有氣體隔絕性之功能性樹脂層作為內外層間的中間層(特開昭 63-203540 號公報)。

已知有一種塑膠多層容器，係以樹脂組成物(於 20°C 及 0%RH 下之氧透過係數為  $10^{-12}$  cc · cm/cm<sup>2</sup> · sec · cmHg 以下、且於 20°C 及 100%RH 下之水分吸附量為 0.5%以上

之氣體隔絕性熱塑性樹脂中配合有過渡金屬之有機金屬配位化合物)作為中間層，在該中間層的兩側設置耐濕性熱塑性樹脂層來做成積層構造物(日本專利特開平 1-278344 號公報)。

又，已提出一種包裝用阻絕物，係具有氧捕捉性之組成物(由聚合物所構成)或該組成物的層；其特徵在於，該組成物藉由可氧化之有機成分之金屬觸媒氧化來捕捉氧；作為可氧化之有機成分，可使用聚醯胺(尤其是含有二甲苯基之聚醯胺)是習知者(日本專利特表平 2-500846 號公報)。

再者，已知有含有聚醯胺樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成之氧吸收性樹脂組成物，及以該樹脂組成物成形而得到之包裝材料及包裝用多層容器(日本專利特開 2002-241608 號公報)。

然而，通常若將未溶解有氧之水溶液(無氧水)填充到容器中，則無氧水會吸收殘存於容器的空間部之空氣中及含於樹脂中的氧氣，而使該水溶液中的氧濃度緩緩增加。

又，若將無氧水填充到以由聚醯胺樹脂等所構成之氣體隔絕層作為中間層的多層容器中，雖具有可減少自容器外側往內部透過之氣體的透過量之效果，然而，無氧水會吸收殘存於容器內之空氣中及最內層的樹脂中所含有的氧氣，終究該無氧水中之氧濃度會緩緩地增加。

另一方面，即使是於聚醯胺樹脂等所構成的氣體隔絕性樹脂層配合過渡金屬來得到具有中間層(被賦予氧吸收作用)之多層容器的場合，填充之無氧水，畢竟會於數日間將

的溶氧濃度自填充之初期起即維持於低濃度。本發明於焉得以完成。

### 【發明內容】

亦即，本發明之目的，在於提供一種自容器填充之初期起即有優異的氣體隔絕性及氧吸收性之包裝容器。

本發明之另一目的，在於提供一種自填充到容器之初期起可持續使內容物之初期氧濃度降低之包裝容器。

依據本發明，可提供一種包裝容器，其係具有由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之氧吸收功能性成分者；其特徵在於，該氧吸收層具有以該基材樹脂成分(成分 A)作為連續相之海部分及以該氧吸收功能性成分(成分 B)作為分散相之島部分所成之海島構造，且氧吸收層中之由該氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之島部分的總表面積( $N\text{cm}^2$ )與該包裝容器的內容積( $M\text{cm}^3$ )之比( $N/M$ )為  $20(\text{cm}^{-1})$  以上。

於本發明之包裝容器中，較佳者為：

- (1) 氧吸收層中之島部分的平均粒徑為未滿  $3.5\ \mu\text{m}$ ；
- (2) 基材樹脂成分(成分 A)為熱塑性聚酯樹脂；
- (3) 熱塑性聚酯樹脂為聚對苯二甲酸乙二醇酯；
- (4) 氧吸收功能性成分(成分 B)為由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒所構成；
- (5) 上述(4)中之氣體隔絕性樹脂係以末端胺基濃度為  $40\text{eq}/10^6\text{g}$  以上的二甲苯二胺為主體之二胺成分與二羧酸成

作為分散相之島部分所成之海島構造，且氧吸收層中之由該氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之島部分的總表面積( $N\text{cm}^2$ )與該包裝容器的內容積( $M\text{cm}^3$ )之比( $N/M$ )為  $20(\text{cm}^{-1})$  以上，而以  $25(\text{cm}^{-1})$  以上為更佳，尤以  $28(\text{cm}^{-1})$  以上為特佳，藉此，自將內容物填充到容器之初期起即可有優異的氣體隔絕性及氧吸收性，並且自填充之初期起可持續使內容物的初期氧濃度維持於低水平。

另一方面，即使是具有由前述之海島構造所構成之氧吸收層的包裝容器，若氧吸收層中之由該氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之島部分的總表面積( $N\text{cm}^2$ )與該包裝容器的內容積( $M\text{cm}^3$ )之比( $N/M$ )為未滿  $20(\text{cm}^{-1})$ ，則自填充到容器之初期起即無法充分發揮氧吸收功能，欲使內容物自填充到容器之初期起，氧濃度均維持於低水平會有困難。

於本發明中，島部分之總表面積( $N\text{cm}^2$ )，於擠壓出之薄膜、片材般的未經拉伸加工之場合，可由其截面之擴大觀測結果求出，惟，於最終形態為瓶、杯般的經拉伸加工之場合，由於主要部分(尤其是側壁部分)已經薄化，故截面之放大觀察有困難。因此，基於海島構造基本上係於預成形物或片材等之成形時形成、氧吸收層(海部分及島部分)的重量於拉伸的前後不會改變、同倍率的拉伸加工中之島部分的總表面積之大小關係不會改變，故於施行拉伸加工等的場合，可從瓶頸環下部、或蓋部凸緣(cap-flange)附近等之未拉伸部分之截面放大觀測結果來求出島部分之總表面積。

又，島部分之總表面積如在後述的實施例中所說明般，係測定電子顯微鏡相片(SEM)中之全部的島部分之最短徑與最長徑，以其平均作為該島部分的粒徑，將該粒徑的合計除以粒子數所得者作為平均粒徑  $r(\text{cm})$ ，以島部分之總表面積為  $N(\text{cm}^2)$ 、以容器重量為  $X(\text{g})$ 、以容器中之氧吸收層為  $Y(\text{重量}\%)$ 、以氧吸收層中之氧吸收功能性成分 B 的比例為  $Z(\text{重量}\%)$ 、以該成分 B 的比重為  $d(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，則一個島部的重量為  $4\pi r^3 d/3$ ，氧吸收層中之成分 B 的重量為  $(XY/100) \times (Z/100)$ ，故島部分的總表面積  $N(\text{cm}^2)$  可由下式

$$\begin{aligned} N &= (XYZ/10^4) / (4\pi r^3 d/3) \times (4\pi r^2) \\ &= \underline{3XYZ} / (rd \times 10^4) \end{aligned}$$

表示。

達成本發明之氧吸收層中之氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之島部分的總表面積( $N\text{cm}^2$ )與該包裝容器的內容積( $M\text{cm}^3$ )之比( $N/M$ )為  $20(\text{cm}^{-1})$  以上之海島構造所必須之成形條件，可舉出：樹脂配合比例、樹脂之熔融黏度、黏度比、熔融樹脂之切斷條件等。

此等之中，尤其重要者為樹脂配合比例與樹脂之熔融黏度比。

因而，欲達成所需之海島構造，必須考慮熔融黏度與組成之平衡，欲使島部分之平均粒徑減小、使得島之總表面積加大，較佳者為：(a)使構成島部之氧吸收功能性成分(成分 B)較構成海部之基材樹脂成分(成分 A)的熔融黏度來

得低，且(b)於多層容器中，將氧吸收層中的氧吸收功能性成分(成分 B)調整為 10~60 重量%，將基材樹脂成分(成分 A)調整為 40~90 重量%的範圍，於單層容器中，將氧吸收功能性成分(成分 B)調整為 0.5~3 重量%，將基材樹脂成分(成分 A)調整為 97~99.5 重量%。

又，構成前述氧吸收層的島部分之氧吸收功能性成分(成分 B)的平均粒徑  $r$ ，以未滿  $3.5 \mu\text{m}$  為佳，尤以  $3.0 \mu\text{m}$  以下為特佳。藉由使平均粒徑作成為未滿  $3.5 \mu\text{m}$ ，可提高機械強度、透明性、及因表面積擴大所致之氧吸收性能。

又，於本發明中，作為氧吸收功能性成分(B)含有氧化性有機成分之場合，避免於基材樹脂成分(成分 A)所構成的海部分中存在著氧化性有機成分，乃是在使包裝容器之透明性提高時特別希望的做法。

容器的透明性之所以受到氧化性有機成分之影響，被認為係由於本發明中所用的氧化性有機成分，若不只存在於島部分，也存在於海部分，則光的散射點會增加之故。再者，被認為係由於此氧化性有機成分與作為海部分之基材樹脂成分(尤其是聚酯樹脂)之相溶性不佳，結果存在於海部分之氧化性有機成分會以引起光散射之粒徑存在，亦是造成透明性降低的要因。

#### [基材樹脂成分(成分 A)]

本發明中所用之基材樹脂成分(成分 A)為形成海部分者，作為具體例可舉出：熱塑性聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚丙烯腈樹脂、聚烯烴樹脂、聚氯乙炔樹脂等，此等之中，

以熱塑性聚酯樹脂為佳。又，於熱塑性聚酯樹脂之中，尤以聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯的對苯二甲酸之一部份使用間苯二甲酸所成之共聚物、聚萘酸乙二醇酯為特佳。

又，作為包裝容器，於至少由內外層與中間層所形成之多層容器中，於以基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)所構成的氧吸收層作為中間層之場合，作為基材樹脂成分(成分 A)，可使用對於構成與該中間層鄰接的層之樹脂具有接著性者。

亦即，可用以往作為接著劑層形成用之接著劑樹脂所使用者之例如：以順式丁烯二酸、衣康酸、反式丁烯二酸等之羧酸、或此等羧酸之酸酐、醯胺、酯等進行接枝改質的接枝改質烯烴樹脂等作為基材樹脂成分(成分 A)使用。於如此之接枝改質之烯烴樹脂中，作為用來進行接枝改質之樹脂，以聚乙烯、聚丙烯、乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物等為佳。又，於此等接枝改質烯烴樹脂以外，亦可使用例如：乙烯-丙烯酸共聚物、離子交聯烯烴系共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、共聚聚酯、共聚聚醯胺等作為接著性樹脂。於此等接著性樹脂中，就接著性的觀點，以於主鏈或側鏈中含有羰基( $>C=O$ )1~100毫當量(meq)/100g樹脂為佳，尤以含有10~100meq/100g樹脂的量為佳。

#### [氧吸收功能性成分(B)]

作為本發明中所用之氧吸收功能性成分(成分 B)，可使用：(i)由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬

觸媒所構成的成分，或(ii)由氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成的成分，較佳者為上述(i)由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒所構成的成分。

又，本說明書中所謂之氧吸收功能性成分(成分 B)，係用以表示與基材樹脂成分(成分 A)之樹脂成分不同而使用之術語。

(i)於作為氧吸收功能性成分(成分 B)係使用由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒所構成的成分之場合

本發明之由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒所構成之氧化性有機成分(成分 B)，於氧吸收層中係形成為島部分。

氧吸收層中之氧吸收功能性成分(成分 B)之含有比例，於包裝容器係作為多層構造時，以 10~60 重量%為佳，而以 10~40 重量%為更佳。又，於包裝容器係作為單層構造時，以 0.5~3 重量%為佳，而以 0.5~2 重量%為更佳。

藉由使氧吸收功能性成分(成分 B)之含有比例設定在上述範圍中，可有效地發揮自內容物填充到包裝容器之初期起即具有氧吸收性及氣體隔絕性之雙方的作用。

#### (i-1)氣體隔絕性樹脂

此處所謂之氣體隔絕性樹脂，為對各種氣體有氣體隔絕性者，可例示如通常使用於包裝材料之用途之乙烯-乙烯醇共聚物、聚醯胺樹脂等，亦可使用公知者以外的氣體隔絕性樹脂。

作為乙烯-乙烯醇共聚物，較佳者為例如：使乙烯含有量為 20~60 莫耳%(尤其是 25~50 莫耳%)之乙烯-醋酸乙烯共聚物進行皂化使皂化度成為 96%以上(尤其是 99%以上)所得之共聚物皂化物。此乙烯-乙烯醇共聚物(乙烯-醋酸乙烯共聚物之皂化物)，必須有足以形成薄膜之分子量，通常以具有在[酚/水]之重量比為 85/15 的混合溶劑中，於 30°C 測定下為 0.1dL/g 以上(尤其是 0.05dL/g 以上)之固有黏度為佳。

又，作為乙烯-乙烯醇共聚物以外之氣體隔絕性樹脂的例子，可舉出下述之聚醯胺樹脂。

作為聚醯胺樹脂，可舉出：(a)由二羧酸成分與二胺成分所衍生之脂肪族、脂環族或半芳香族聚醯胺；(b)胺基羧酸或其內醯胺所衍生之聚醯胺；或(c)此等之共聚醯胺或此等之摻合物。

作為二羧酸成分，可舉出例如：琥珀酸、己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十一烷二羧酸、十二烷二羧酸等之碳數 4~15 之脂肪族二羧酸與對苯二甲酸與間苯二甲酸等之芳香族二羧酸。

又，作為二胺成分，可舉出：1,6-二胺基己烷、1,8-二胺基辛烷、1,10-二胺基癸烷、1,12-二胺基十二烷等之碳數 4~25(尤其是 6~18)之直鏈狀或分枝鏈狀之烷撐二胺、雙(胺基甲基)環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二甲基環己基甲烷，尤其是雙(4-胺基環己基)甲烷、1,3-雙(胺基環己基)甲烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷等之脂肪族二

胺、間二甲苯二胺及/或對二甲苯二胺等之芳香族二胺。

作為胺基羧酸，可舉出：脂肪族胺基羧酸、例如： $\alpha$ ， $\beta$ ， $\omega$ -胺基己酸、 $\omega$ -胺基辛酸、 $\omega$ -胺基十一烷酸、 $\omega$ -胺基十二烷酸；與例如：對胺基甲基苯甲酸、對胺基苯基醋酸等之芳香族胺基羧酸等。

為達到本發明之目的，於此等聚醯胺樹脂之內，以含有二甲苯基之聚醯胺為佳，具體而言，可舉出：聚間二甲苯己二醯二胺、聚間二甲苯癸二醯二胺、聚間二甲苯辛二醯二胺、聚間二甲苯庚二醯二胺、聚間二甲苯壬二醯二胺等之均聚物、及間二甲苯/對二甲苯己二醯二胺共聚物、間二甲苯/對二甲苯癸二醯二胺共聚物、間二甲苯/對二甲苯壬二醯二胺共聚物等之共聚物，或此等之均聚物或共聚物之成分與六甲撐二胺之類的脂肪族二胺、哌嗪之類的脂環型二胺、對雙(2-胺基乙基)苯之類的芳香族二胺、對苯二甲酸之類的芳香族二羧酸、 $\epsilon$ -己內醯胺之類的內醯胺、7-胺基庚酸之類的 $\omega$ -胺基羧酸、對胺基甲基苯甲酸之類的芳香族胺基羧酸等所共聚之共聚物，特佳者可使用由以間二甲苯二胺及/或對二甲苯二胺為主成分之二胺成分與脂肪族二羧酸及/或芳香族二羧酸所得之聚醯胺。

此等含有二甲苯基之聚醯胺，與其他聚醯胺樹脂相比，於氧隔絕性較優異，為用以達成本發明之目的之較佳者。此等聚醯胺亦須具有足以形成薄膜的分子量，例如，於濃硫酸(濃度 1.0g/dL)中，於 30°C 測定之相對黏度宜為 1.1 以上，尤以 1.5 以上為佳。

鈷可顯著地促進氧吸收性(氧化性有機成分之氧化)，特別適合於本發明之目的。

過渡金屬觸媒，通常係以上述過渡金屬的低價數無機鹽、有機鹽或配鹽的形態使用。作為無機鹽，可舉出：氯化物等之鹵化物、硫酸鹽等之硫的含氧鹽、硝酸鹽等之氮的含氧鹽、磷酸鹽等之磷的含氧鹽、矽酸鹽等。

作為有機鹽，可舉出：羧酸鹽、磺酸鹽、膦酸鹽等，就本發明之目的而言以羧酸鹽為佳。作為其具體例，可舉出：醋酸、丙酸、異丙酸、丁酸、異丁酸、戊酸、己酸、庚酸、異庚酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、3,5,5-三甲基己酸、癸酸、新癸酸、十一酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、十七烷酸、硬脂酸、花生酸、5-十二烯酸、粗粗酸(tsuzeic acid)、岩芹酸、油酸、亞油酸、亞麻酸、花生浸烯酸、蟻酸、草酸、磺胺酸、萘酸等之過渡金屬鹽。

又，作為過渡金屬之配位化合物，可舉出： $\beta$ -二酮或 $\beta$ -酮酸酯之配位化合物。作為 $\beta$ -二酮或 $\beta$ -酮酸酯，可用例如：乙醯丙酮、乙醯醋酸乙酯、1,3-環己二酮、甲撐雙-1,3-環己二酮、2-苄基-1,3-環己二酮、乙醯萘滿酮、棕櫚醯萘滿酮、硬脂醯萘滿酮、苯醯萘滿酮、2-乙醯環己酮、2-苯醯環己酮、2-乙醯-1,3-環己酮、苯醯對氯苯醯甲烷、雙(4-甲基苯醯)甲烷、雙(4-羥基苯醯)甲烷、苯醯丙酮、三苯醯甲烷、二乙醯苯醯甲烷、硬脂醯苯醯甲烷、棕櫚醯苯醯甲烷、月桂醯苯醯甲烷、二苯醯甲烷、雙(4-氯苯醯)甲烷、丁醯丙酮、二硬脂醯甲烷、硬脂醯丙酮、雙(環己醯)甲烷

及二三甲基乙醯甲烷等。

又，本發明中，過渡金屬系觸媒在氧吸收功能性成分(成分 B)中配合之過渡金屬原子的濃度(重量濃度基準。以下同。)宜為 100 至 3000ppm 的範圍，具體而言，配合之濃度的範圍，於鈷的場合以 100~2000ppm 之濃度為佳，於鐵的場合，以 150~1500ppm 之濃度為佳，於錳的場合，以 200~2000ppm 之濃度為佳。

(ii)作為氧吸收功能性成分(成分 B)係使用由氧化性有機成分及過渡金屬觸媒所構成的成分之場合

本發明之由氧化性有機成分及過渡金屬觸媒所構成氧吸收功能性成分(成分 B)，於氧吸收層中係形成為島部分。

氧吸收層中之氧吸收功能性成分(成分 B)之含有比例，於包裝容器作成為多層構造時，以 10~60 重量%為佳，而以 20~60 重量%為更佳。又，於包裝容器作成為單層構造時，以 0.5~3 重量%為佳，而以 1~3 重量%為更佳。

藉由使氧吸收功能性成分(成分 B)之含有比例成為上述的範圍，可自內容物填充到包裝容器之初期起即有效地發揮氧吸收性及氣體隔絕性之兩者的作用。

(ii-1)氧化性有機成分

由於末端胺基濃度為未滿  $40\text{eq}/10^6\text{g}$  之聚己二醯間苯二甲胺，於過渡金屬系觸媒之存在下可發揮作為氧吸收性樹脂之作用，故可作為有機成分使用。

(ii-2)過渡金屬觸媒

使用之過渡金屬觸媒的種類與配合比例係與前述(i)的

場合相同。

(i)對氣體隔絕性樹脂配合氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒，或(ii)對氧化性有機成分配合過渡金屬系觸媒時，可用各種方法，此配合之進行並無特定的順序，可用任意的順序進行摻合。

例如，藉由將氧化性有機成分用乾式摻合或熔融摻合而配合到氣體隔絕性樹脂中，可容易地調製出兩者之摻合物。

過渡金屬系觸媒，與氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分相比係少量的，為使摻合可均質地進行，通常係將過渡金屬觸媒溶解到有機溶劑中，將此溶液與粉末或粒狀之氣體隔絕性樹脂及氧化性有機成分混合，於需要時可將此化合物在惰性環境氣氛下進行乾燥。

作為用以溶解過渡金屬系觸媒之溶劑，可使用：甲醇、乙醇、丁醇等之醇系溶劑；二甲醚、二乙醚、甲乙醚、四氫呋喃、二噁烷等之醚系溶劑；甲乙酮、環己酮等之酮系溶劑；正己烷、環己烷等之烴系溶劑，通常過渡金屬系觸媒之濃度可使用 5~90 重量%。

(i)氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒，或(ii)由氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成的氧吸收功能性成分(成分 B)之混合及其後的保存，宜以不使其在前階段發生氧化的方式在非氧化性環境氣氛中進行。為此目的，以在減壓下或氮氣氣流中混合或乾燥為佳。

此混合及乾燥，可用排氣式或附有乾燥機之擠壓機或

射出機，在成形步驟之前段進行。

又，亦可先調製成含有比較高濃度的過渡金屬系觸媒之氣體隔絕性樹脂及/或氧化性有機成分之母體膠料，再將此母體膠料與未配合之氣體隔絕性樹脂進行乾式摻合，可調製成本發明之氧吸收功能性成分(成分 B)。

本發明之氧吸收功能性成分(成分 B)中，雖通常並非需要，惟，可依需要配合公知之活化劑。作為活化劑之適當的例子有：聚乙二醇、聚丙二醇、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、各種離子鍵聚合物等之含有羥基及/或羧基之聚合物，惟，並非限定於此。

此等含有羥基及/或羧基之聚合物之配合量，宜對氣體隔絕性樹脂 100 重量份為 30 重量份以下，尤以 0.01~10 重量份的量為佳。

又，於本發明中所用的氧吸收功能性成分(成分 B)中，可依本身公知的配方來配合填充劑、著色劑、熱安定劑、耐候安定劑、抗氧化劑、抗老化劑、光安定劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、金屬皂或臘等之潤滑劑、改質用樹脂與橡膠等之公知的樹脂配合劑。

例如，藉由潤滑劑之配合，可改善樹脂吃入螺桿之程度。作為潤滑劑，通常可使用：硬脂酸鎂、硬脂酸鈣等之金屬皂；液體臘、天然臘或合成石蠟、微晶臘、聚乙烯臘、氯化聚乙烯臘等之烴系者；硬脂酸、月桂酸等之脂肪酸系者；硬脂酸醯胺、棕櫚酸醯胺、油酸醯胺、芥酸醯胺、甲撐雙硬脂醯胺、乙撐雙硬脂醯胺等之脂肪酸單醯胺系或雙

醃胺系者；硬脂酸丁酯、硬化蓖麻油、乙二醇單硬脂酸酯等之酯系者；十六烷醇、硬脂醇等之醇系者；及其等之混合系。

潤滑劑之適當的添加量，於(i)由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成之氧吸收功能性成分(成分 B)的場合，以氣體隔絕性樹脂為基準宜為 50~1000 ppm 的範圍；或於(ii)由氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成之氧吸收功能性成分(成分 B)的場合，以氧化性有機成分為基準，宜為 50~1000ppm 的範圍。

#### [包裝容器]

作為基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)之配合方法有：將氧吸收功能性成分(成分 B)之氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒(氧化觸媒)，直接與基材樹脂成分(成分 A)進行乾式摻合或熔融摻合而作成氧吸收層的方法；或將上述氧吸收功能性成分(成分 B)與基材樹脂成分(成分 A)先藉由雙軸擠壓機進行混練與粒化，將此粒狀物供給到氧吸收層用擠壓機之漏斗而作成氧吸收層的方法。於前者之場合，由於在由基材樹脂成分(成分 A)所構成的海部分中分散有氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒，又，於後者之場合，亦在由基材樹脂成分(成分 A)所構成之海部分中存在有氧化性有機成分及/或過渡金屬觸媒之一部份，故為了如前述般不使氧化性有機成分存在於由基材樹脂成分(成分 A)所構成的海部分中，較佳者為，將上述氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成

分及過渡金屬觸媒用雙軸擠壓機於一邊進行脫氣下作成股狀之樹脂組成物，將此股狀樹脂組成物作為粒狀後，與基材樹脂成分(成分 A)進行乾式摻合再供給到氧吸收層用擠壓機之漏斗中以作成氧吸收層。

本發明之包裝容器，可為由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之氧吸收層單獨所構成的包裝容器，較佳者為，多層容器中所具有之多層構造係含有至少 1 層的氧吸收層，尤其，為防止氧吸收層之露出於容器的外表面並避免與內容物之直接接觸，作為多層容器之至少 1 層的中間層以使用氧吸收層為佳。

圖 1 為本發明之包裝容器的截面構造之一例，表示未施行拉伸加工之未拉伸部分，係由內層 1a、外層 1b、中間層 2 及氧吸收層 3 之 2 種 5 層所構成，於前述內層 1a 與中間層 2、外層 1b 與中間層 2 之間分別設置有氧吸收層 3。

又，亦可作成在內層與外層之間設置氧吸收層之 2 種 3 層之多層容器。

於多層容器中，作為與前述氧吸收層組合之其他層之熱塑性樹脂，可舉出：熱塑性聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚丙烯腈樹脂、聚烯烴樹脂、或聚氯乙烯樹脂及其他氣體隔絕性樹脂。

作為熱塑性聚酯樹脂，可舉出使用前述之樹脂作為基材樹脂成分(成分 A)。

作為聚烯烴樹脂，可舉出：低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、線狀低密度

聚乙烯(LLDPE)、線狀超低密度聚乙烯(LVLDPE)等之聚乙烯(PE)；丙烯(PP)、乙烯-丙烯共聚物、聚丁烯-1、乙烯-丁烯-1共聚物、丙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-丙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、離子交聯烯烴共聚物(離子鍵聚合物)或此等之摻合物等。再者，作為氣體隔絕性樹脂樹脂之最適當的例子，可舉出乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)，例如，可使用例如：使乙烯含有量為 20~60 莫耳%(尤以 25~50 莫耳%為佳)之乙烯-醋酸乙烯共聚物，以皂化度成為 96 莫耳%以上(尤以 99 莫耳%以上為佳)的方式進行皂化所得之共聚物的皂化物。此乙烯-乙烯醇共聚物之皂化物，必須具有可形成薄膜之足夠的分子量，通常，於酚：水的重量比為 85：15 的混合液中 30 重量%的濃度條件下測定所得之黏度，以 0.01dL/g 以上為佳，尤以 0.05dL/g 以上為更佳。又，作為氣體隔絕性樹脂之其他例，可用環狀烯烴系共聚物(COC)、尤以乙烯與環狀烯烴之共聚物為更佳。

作為聚碳酸酯樹脂、聚丙烯腈樹脂、或聚氯乙烯樹脂，並無特別限制，可廣泛地使用利用於薄膜、片材用之市售者。

於上述多層容器之製造時，於需要時，在各樹脂層間亦可存在著接著劑樹脂。

作為如此之接著劑樹脂，可舉出在主鏈或側鏈上含有源自羧酸、羧酸酐、羧酸鹽、羧酸醯胺、羧酸酯之羰基(-CO-)基達 1~700meq/100g 樹脂(特別是 10~500meq/100g 樹脂)濃度之熱塑性樹脂。接著劑樹脂之適當例有：乙烯-丙烯酸共

聚物、離子交聯烯烴共聚物、以順式丁烯二酸酐接枝之聚乙烯、以順式丁烯二酸酐接枝之聚丙烯、以丙烯酸接枝之聚烯烴、乙烯-醋酸乙烯共聚物、共聚之聚酯、共聚之聚醯胺等之 1 種或至少 2 種的組合。此等樹脂，於共擠壓或藉由夾心式層合等之積層上甚為有用。

又，欲使預先形成之氣體隔絕性樹脂薄膜與耐濕性樹脂薄膜進行接著積層，亦可使用異氰酸酯系或環氧系等之熱固型接著劑樹脂。

於本發明之包裝容器中，氧吸收層的厚度並無特別限制，於由氧吸收層的單層所構成之包裝容器的場合，通常宜為 10~1000  $\mu\text{m}$  的範圍，尤以 100~500  $\mu\text{m}$  的範圍為更佳，又，於作為多層容器使用的場合，通常以 1~300  $\mu\text{m}$  的範圍為佳，尤以 3~50  $\mu\text{m}$  的範圍為更佳。亦即，氧吸收層的厚度若較特定的範圍薄，則氣體隔絕性或氧吸收性能會變差，又，即使較特定範圍厚，於氧吸收性方面並無特別的優點，理由在於，於樹脂量增大等之經濟效益、材料之可撓性與柔軟性降低等之容器特性方面為不利的。

本發明之包裝容器，當構成氧吸收層之樹脂組成物為多層構造的場合，於進一步將構成其他的層之樹脂組成物以擠壓機熔融混練之後，利用 T 型模具、圓形模具(環型模具)等進行薄膜、片材等之一次成形，再進行 2 次成形，可形成瓶、蓋、盤、管之容器等形態的包裝容器。

又，於使用射出機的場合，藉由將熔融樹脂射出到射出金屬模具中以製造容器或容器製造用之預成形物。

再者，於採用壓縮成形法的場合，利用擠壓機擠壓出特定的熔融樹脂塊，將其以金屬模具進行壓縮成形以製造容器或容器製造用之預成形物。

本發明之包裝容器當作用以防止因氧而導致內容物的香味降低之容器甚為有用。作為可填充之內容物可舉出易因氧之存在而劣化者，如：飲料類之茶、咖啡、啤酒、酒、果汁飲料、碳酸飲料等，食品類之水果、堅果類、蔬菜、肉製品、嬰兒食品、咖啡、果醬、美乃茲、番茄醬、食用油、調味料、調味汁類、醬油糖煮類、乳製品等，其他之醫藥劑、化粧品、汽油等，惟，並非限定於此等例子中。

#### [實施例]

茲就本發明以下述之實施例具體地加以說明，惟，本發明並非限定於此等實施例中。

又，本實施例之評價方法係如下述者：

##### (1)多層瓶之水中溶氧濃度測定

於實施例及比較例中，以無氧水製造器 (LOW DISSOLVED OXYGEN：三浦工業(股)製)製造無氧水，一邊流通氮氣至準備之多層瓶內，一邊以不使氣泡混入的方式滿滿地填充入無氧水，以鋁製蓋子加以密封。於 22℃ 60% 之恆溫恆濕室中保存 14 日，就當時之多層瓶內之水中溶氧濃度以水中溶氧濃度計 (oxygen indicator：orbisphere laboratories)測定。

##### (2)區塊之總表面積的測定

自多層瓶未拉伸部(頸環以下)及預成形物切出寬

2mm、長 10mm 之試樣片，以超微切片機切出試樣片截面，在真空中以 10mA 進行 60 秒 Pt 蒸鍍之前處理。以掃描型電子顯微鏡(JMS-6300F：日本電子(股)製)以 3kV 之加速電壓對經前處理之試樣片截面進行觀察，就相構造作評價。

以掃描型電子顯微鏡(JMS-6300F：日本電子(股)製)觀察之倍率為 3000 倍的瓶(頸環下部乃至預成形物)之海島相構造的相片，就該相片內之總島數  $n$  加以計數。再針對島部測定各粒子之最短徑( $a_i$ )與最長徑( $b_i$ )，與粒徑  $r_i$  藉由下式(1)求出全體的平均粒徑  $r$ 。又，由此平均粒徑  $r$  自下述式(2)求出瓶內之島部之總表面積。

$$r = \sum_{i=1}^n r_i / n \quad \dots(1)$$

(式中， $r_i$  表示島部分的直徑、 $n$  表示島部分的數目，島部分的直徑  $r_i$ ，於島部分的短徑為  $a_i$ ，島部分的長徑為  $b_i$  時， $r_i = a_i + b_i / 2$ 。)

$$N = 3XYZ / (rd \times 10^4) \quad \dots(2)$$

(式中， $X$  為容器重量(g)、 $Y$  為瓶中之氧吸收層的比例(重量%)、 $Z$  為氧吸收層中之氧吸收功能性成分 B 的比例(重量%)、 $d$  為成分 B 的比重( $g/cm^3$ )。)

(實施例 1)

氣體隔絕性樹脂所使用者為防濕包裝剛開封之末端胺基濃度為  $87eq/10^6g$  之聚間二甲苯己二醯二胺樹脂[T-600：東洋紡績(股)製]作為基材，氧化性有機成分，係含有液狀

順式丁烯二酸酐改質之聚丁二烯[M-2000-20：日本石油化學(股)製]5重量%，過渡金屬系觸媒，係含有換算成金屬為350ppm之新癸酸鈷[DICNATE5000：大日本油墨化學工業(股)製]，將如此之氧吸收功能性樹脂組成物加以混練，作成氧吸收功能性樹脂組成物粒狀物。

使用具備有內外層PET用射出機(a)、中間層PET用射出機(b)、氧吸收中間層(成分A、B)用射出機(c)之3台的射出機之共射出成形機，對射出機(a)及(b)供給於150°C進行乾燥處理4小時之聚對苯二甲酸乙二醇酯[RT543C：日本優尼培特(股)製]，對射出機(c)供給用作為基材樹脂成分(成分A)之於150°C下進行乾燥處理4小時之聚對苯二甲酸乙二醇酯[RT543C：日本優尼培特(股)製]、與作為氧吸收功能性成分(成分B)之上述氧吸收功能性樹脂組成物粒狀物(基材樹脂成分(成分A)與氧吸收功能性成分(成分B)之組成比為50：50所構成之乾式摻合物，進行逐次射出成形，作成內外層及中間層為PET層，其等之間為氧吸收中間層(氧吸收層)之2種5層(a/c/b/c/a)之多層預成形物。

預成形物重量為26.5g，其中氧吸收中間層所佔的比例係作為3重量%。對所得之預成形物進行雙軸拉伸吹塑成形作成內容積327ml之2種5層之多層瓶，填充入無氧水後，於22°C、60%RH下保存14日後，就容器內之水中溶氧濃度加以測定。並進行多層瓶預成形物截面之電子顯微鏡觀察，求出平均粒徑及島部之總表面積與多層容器的內容積之比(N/M)。

## (實施例 2)

除了射出機(c)中作為基材樹脂成分(成分 A)係使用熔融黏度較前述實施例 1 者為低之聚對苯二甲酸乙二醇酯[NES2040：優尼吉卡(股)製]之外，係與實施例 1 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (實施例 4)

除了對射出機(c)供給由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)之組成比為 60：40 所構成之乾式摻合物之外，係與實施例 1 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (實施例 5)

除了對射出機(c)供給由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)之組成比為 70：30 所構成之乾式摻合物，並作成為內容積為 310ml 的瓶之外，係與實施例 1 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (實施例 6)

除了進行逐次射出成形為 2 種 5 層之多層預成形物，使其中之氧吸收中間層所佔的比例成為 8 重量%以外，係與實施例 5 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (實施例 7)

除了使氧吸收功能性成分(成分 B)之氧化性有機成分

成為 2.5 重量%之外，係與實施例 5 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

(實施例 8)

除了進行逐次射出成形為 2 種 5 層之多層預成形物，使其中之氧吸收中間層所佔的比例成為 8 重量%以外，係與實施例 7 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

(實施例 9)

除了對作為氧吸收功能性成分(成分 B)之防濕包裝剛開封之末端胺基濃度為  $24\text{eq}/10^6\text{g}$  之聚間二甲苯己二醯二胺[6007:三菱瓦斯化學(股)製]，附著以換算成鈷為 400ppm 之新癸酸鈷[DICNATE5000:大日本油墨化學工業(股)製]，以雙軸擠壓機進行熔融混練，製作成氧吸收功能性樹脂組成物粒狀物，使氧吸收層之氧吸收功能性成分(成分 B)成為 10 重量%之外，係與實施例 6 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

(實施例 10)

除了對射出機(a)、(b)、(c)供給由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)以組成比為 98:2 所構成之乾式摻合物，進行預成形物之射出成形，作成單層瓶之外，係與實施例 5 同樣地進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (比較例 1)

除了射出機(c)中之作為基材樹脂成分(成分 A)係用熔融黏度較前述實施例 1 者為低之聚對苯二甲酸乙二醇酯[NES2040：優尼吉卡(股)製]，作為氧吸收功能性成分(成分 B)之氣體隔絕性樹脂係用係用熔融黏度較前述實施例 1 者為高之聚對苯二甲酸乙二醇酯[T-600：東洋紡績(股)製]之外，係與實施例 2 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (比較例 2)

除了對射出機(c)供給作為基材樹脂成分(成分 A)係用熔融黏度較前述實施例 1 者為低之聚對苯二甲酸乙二醇酯[TR-4550BH：帝人(股)製]作成由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)的組成比為 40：60 所構成之乾式摻合物，並作成為內容積 375ml 的瓶之外，係與實施例 1 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

## (比較例 3)

除了使氧吸收層之氧吸收功能性成分(成分 B)作成為 5 重量%之外，係與實施例 9 同樣地作成 2 種 5 層多層瓶，進行水中溶氧濃度之測定、藉由電子顯微鏡之相構造解析。

以上的結果示如表 1。

[表 1]

	基材樹脂 成分 (成分 A)	氧吸收功能性成分 (成分 B)	瓶內之氧吸收 中間層 (重量%)	成分 B 之 含有比例 (重量%)	成分 B 之 平均粒徑 (直徑) ( $\mu\text{m}$ )	成分 B 之 島部分之 總表面積 N ( $\text{cm}^2/\text{瓶}$ )	多層容器注滿之 內容積 M ( $\text{cm}^3$ )	N/M	22°C 下經 14 日之 水中溶氧濃度 (ppm)
實施例 1	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	1.59	11591	327	35.4	377
實施例 2	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	2.30	7989	327	24.4	590
實施例 3	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	2.18	8410	327	25.7	376
實施例 4	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	40	1.59	9254	327	28.3	239
實施例 5	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	30	1.14	9657	310	31.2	254
實施例 6	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	8	30	1.40	21024	310	67.8	190
實施例 7	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	30	0.99	11181	310	36.1	276
實施例 8	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	8	30	1.09	26903	310	86.8	212
實施例 9	PET	MXD6/Co	8	10	0.70	7561	310	24.4	599
實施例 10	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	-	2	0.51	25980	310	83.8	106
比較例 1	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	50	2.95	6237	327	19.1	878
比較例 2	PET	MXD6/MA-Pbd/Co	3	60	4.30	2773	375	7.4	704
比較例 3	PET	MXD6/Co	8	5	0.70	3780	310	12.2	1021

MXD6：聚間二甲苯己二醯二胺

MA-Pbd：液狀順式丁烯二酸酐改質之聚丁二烯

Co：新癸酸鈷

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示本發明之包裝容器的截面構造的一例之圖。

圖 2 為顯示包裝容器中之氧吸收性樹脂組成物之組成與溶氧濃度的關係之圖。

【主要元件符號說明】

1a	內層
1b	外層
2	中間層
3	氧吸收層
A	基材樹脂成分
B	氧吸收功能性成分

## 五、中文發明摘要：

本發明為一種具有由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之氧吸收層之包裝容器，其中，該氧吸收層具有以該基材樹脂成分(成分 A)作為海部分及以該氧吸收功能性成分(成分 B)作為島部分所成之海島構造，且氧吸收層中之由該氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之島部分的總表面積( $N\text{cm}^2$ )與該包裝容器的內容積( $M\text{cm}^3$ )之比( $N/M$ )為  $20(\text{cm}^{-1})$  以上；藉此，於填充內容物之初期即有優異的氣體隔絕性及氧吸收性，且自填充之初期起可持續使內容物的初期氧濃度降低。

## 六、英文發明摘要：

圖 1

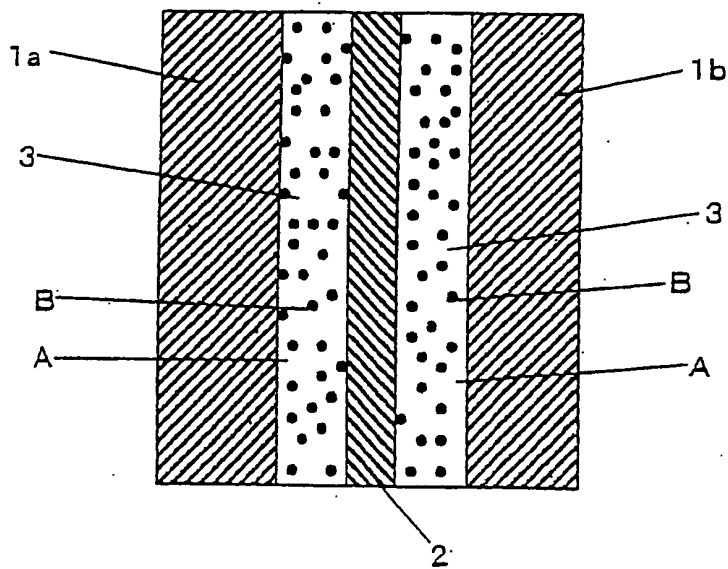
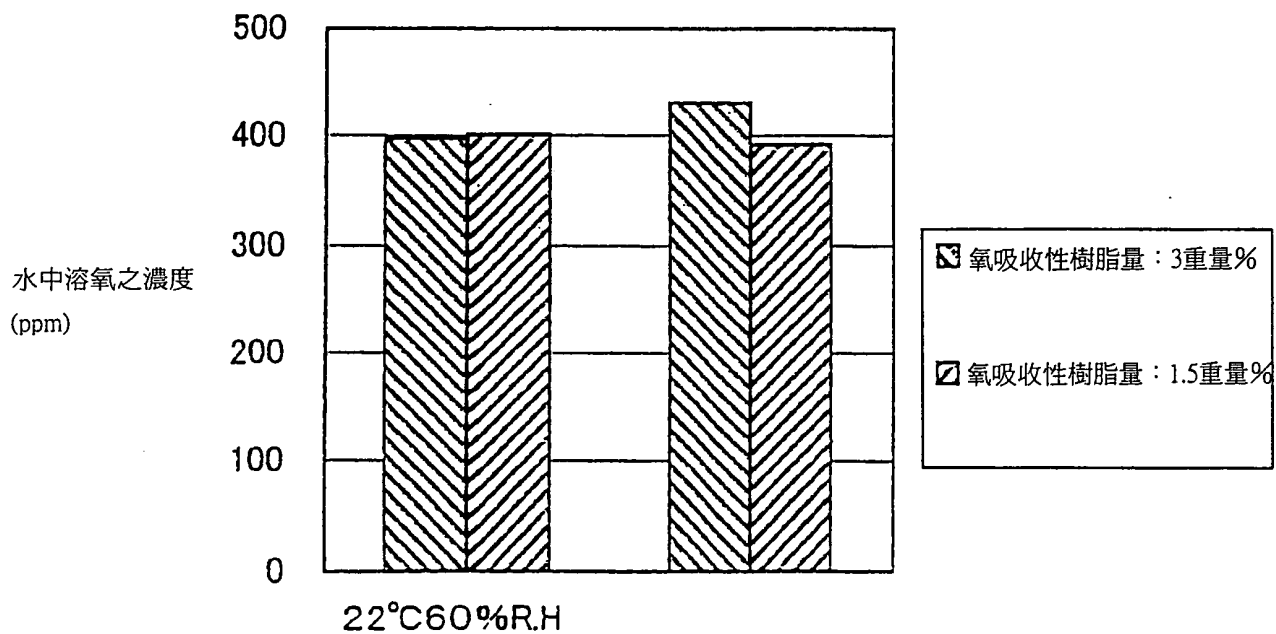


圖 2



**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1a	內層
1b	外層
2	中間層
3	氧吸收層
A	基材樹脂成分
B	氧吸收功能性成分

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

公告本
-----

101年5月16日修(更)正替換頁
-------------------

## 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 93124006

※ 申請日期： 93.8.11

※IPC 分類： B32B 27/18 (2006.01)

### 一、發明名稱：(中文/英文)

包裝容器 / PACKAGING CONTAINER

### 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東洋製罐股份有限公司 / TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.

代表人：(中文/英文)

三木啓史

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區東五反田二丁目 18 番 1 號

18-1, Higashi-gotanda 2-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8640 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

### 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 埴田 實佐 / HANITA, MISA

2. 菊地 淳 / KIKUCHI, ATSUSHI

3. 北野 善擴 / KITANO, YOSHIHIRO

4. 山田 俊樹 / YAMADA, TOSHIKI

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.4. 日本 / Japan

殘存於容器內及最內層之樹脂中的氧吸收，而使多層容器內的水中之氧濃度持續增加。理由在於，即使於氣體隔絕性樹脂層內添加用以促進氧吸收的過渡金屬等，氣體隔絕性樹脂會將殘存於容器內及最內層的樹脂中的氧氣之往氧吸收層內部的擴散加以隔絕之故。

此事實如圖 2 所示般，對用以構成 5 層容器(內容積 327ml)的中間層(位於內外層與中央層之間之兩中間層)之樹脂，增加對容器重量為 1.5 重量%至 3 重量%之由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成的氧吸收功能性樹脂組成物[間二甲苯己二醯二胺：94.75 重量%、多烯系氧化性有機成分：5 重量%、及過渡金屬系觸媒：0.25 重量%(以金屬換算為 350ppm)]，填充之無氧水於 3 日後之溶氧濃度及 14 日後之溶氧濃度(皆保存於 22°C、60%RH)皆同為 400ppm 的程度，並未降低。

又，作為多層容器之中間層，即使在形成海部分的基材樹脂中混合形成島部分之具有氣體隔絕性與氧吸收性之樹脂，當該島部分的表面積對於該多層容器之內容積之比為特定值以下，容器內的無氧水之初期溶氧濃度仍會增加，並不會降低。

本發明者等發現：作為包裝容器(尤其是多層容器之中間層)，藉由在形成連續相之海部分的基材樹脂中，配合形成分散相之島部分之具有氧吸收功能性的樹脂組成物而形成為海島構造之時，使該島部分之總表面積對該多層容器的內容積達特定比例以上，即可使填充到容器中之無氧水

分進行縮聚反應所得之聚醯胺樹脂；

(6) 上述(4)中之氧化性有機成分為由多烯所衍生之聚合物所構成，尤其是酸改質多烯系聚合物；

(7) 上述(4)中，於氧吸收功能性成分(成分 B)中含有0.01~10 重量%的比例之氧化性有機成分；

(8) 上述(4)中，於氧吸收功能性成分(成分 B)中含有以過渡金屬原子計為 100~3000ppm 的比例之過渡金屬系觸媒。

(9) 上述(4)中之過渡金屬系觸媒為羧酸的鈷鹽；

(10) 上述(4)中之氧化性有機成分不存在於海部分中；

(11) 氧吸收功能性成分(成分 B)係由氧化性有機成分及過渡金屬系觸媒所構成；

(12) 上述(11)中，氧化性有機成分為由以末端胺基濃度為未滿  $40\text{eq}/10^6\text{g}$  的二甲苯二胺為主體之二胺成分與二羧酸成分進行縮聚反應所得之聚醯胺樹脂；

(13) 具有對該氧吸收層積層上其他層所構成之多層構造，尤其是該氧吸收層中，含有 10~60 重量%的比例之氧吸收功能性成分(成分 B)。

### 【實施方式】

本發明之包裝容器，係具有由基材樹脂成分(成分 A)與氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之氧吸收功能性成分者；其特徵在於，該氧吸收層具有以該基材樹脂成分(成分 A)作為連續相之海部分及以該氧吸收功能性成分(成分 B)

又，於使用聚間二甲苯己二醯二胺的場合，以末端胺基濃度為  $40\text{eq}/10^6\text{g}$  以上的二甲苯二胺為主體之二胺成分與二羧酸成分進行縮聚反應所得之聚醯胺樹脂，由於不會有氧吸收時之氧化惡化故為較佳者。

#### (i-2) 氧化性有機成分

作為氧化性有機成分，可舉出含有乙烯系不飽和基之聚合物。此聚合物，有碳-碳雙鍵，此雙鍵部分、尤其是鄰接於雙鍵部位之  $\alpha$  亞甲基容易因氧而氧化，藉此可捕捉氧。

如此之含有乙烯系不飽和基之聚合物，可用多烯作為單體而衍生製得。作為多烯的適當例子，可舉出：丁二烯、異戊二烯等之共軛二烯；1,4-己二烯、3-甲基-1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、4,5-二甲基-1,4-己二烯、7-甲基-1,6-辛二烯等之鏈狀非共軛二烯；甲基四氫節、5-乙叉-2-降冰片烯、5-甲撐-2-降冰片烯、5-異丙叉-2-降冰片烯、5-乙叉-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-異丙烯-2-降冰片烯、二環戊二烯等之環狀非共軛二烯；2,3-二異丙叉-5-降冰片烯、2-乙叉-3-異丙叉-5-降冰片烯、2-丙烯-2,2-降冰片二烯等之三烯；氯丁二烯等。惟，並非限定於此。

亦即，可用上述多烯之均聚物、或上述多烯至少 2 種之組合或與其他的單體組合之無規共聚物、嵌段共聚物等作為氧化性聚合物使用。又，作為與上述多烯共聚之其他單體，可例示如：乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十

二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十九烯、1-二十烯、9-甲基-1-癸烯、11-甲基-1-十二烯、12-乙基-1-十四烯等，又，於此等之外，亦可使用：苯乙烯、乙烯基三烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、醋酸乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。

本發明中，於由上述多烯所衍生之聚合物中，較佳者為：聚丁二烯(BR)、聚異戊二烯(IR)、天然橡膠、腈-丁二烯橡膠(NBR)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)等，惟，並非限定於此等。

又，於上述之含有乙烯系不飽和基之聚合物之外，亦可用本身容易氧化的聚合物，例如，聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等作為氧化性有機成分使用。

本發明中，就成形性等之觀點考量，上述氧化性聚合物與其共聚物於40℃下之黏度以1~200Pa·s之範圍為佳。

此等多烯系聚合物，以導入有羧酸基、羧酸酐基、羥基之酸改質之多烯聚合物為佳。作為用於導入此等官能基之單體，可舉出具有官能基之乙烯系不飽和單體。

作為該具有官能基之乙烯系不飽和單體，以用不飽和羧酸或此等之衍生物為佳，具體而言，可舉出：丙烯酸、甲基丙烯酸、順式丁烯二酸、反式丁烯二酸、衣康酸、檸康酸、四氫苯二甲酸等之 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和羧酸、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸等之不飽和羧酸、順式丁烯二酸酐、衣康酸酐、檸康酸酐、四氫苯二甲酸酐等之 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和羧酸酐、雙環[2,2,1]庚-2-烯-5,6-二羧酸等之不飽和羧酸之酸

酐。

多烯系聚合物之酸改質，可藉由以具有碳-碳雙鍵之樹脂作為基質聚合物，對此基質聚合物將不飽和羧酸或其衍生物以公知的方法進行接枝共聚來製造，亦可藉由使前述多烯與不飽和羧酸或其衍生物進行無規共聚來製造。

用以達成本發明之目的之特佳的酸改質多烯系聚合物，以含有不飽和羧酸乃至其衍生物 0.01~10 莫耳%的量為佳。

不飽和羧酸乃至其衍生物之含有量，若在上述範圍中，不僅酸改質多烯系聚合物對聚醯胺樹脂之分散可變得良好，且氧之吸收亦可順利地進行。又，於末端有羥基之羥基改質多烯系聚合物亦為較佳之可使用者。

又，作為氧化性有機成分，亦可使用以末端胺基濃度未滿  $40\text{eq}/10^6\text{g}$  的聚己二醯間苯二甲胺。

本發明中，就成形性等之觀點考量，上述氧化性聚合物及其共聚物於  $40^\circ\text{C}$  之黏度以在  $1\sim 200\text{Pa}\cdot\text{s}$  的範圍為佳。

又，由此等之氧化性聚合物或其共聚物所構成之氧化性有機成分，在氧吸收功能性成分(成分 B)中之配合比例宜含有 0.01~10 重量%，而以 1~8 重量%的比例為佳。

### (i-3) 過渡金屬系觸媒

作為過渡金屬系觸媒，較佳者為鐵、鈷、鎳等之週期表第 VIII 族金屬，此外，亦可為銅、銀等之第 I 族金屬，錫、鈦、鋳等之第 IV 族金屬、鈮等之第 V 族金屬，鉻等之第 VI 族金屬，錳等之第 VII 族金屬等。此等之中，尤以

## 十、申請專利範圍：

1.一種包裝容器，係具有由由熱塑性聚酯樹脂構成之基材樹脂成分(成分 A)與由氣體隔絕性樹脂、氧化性有機成分及過渡金屬觸媒構成之氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之氧吸收層；其特徵在於，該氧吸收層具有以該基材樹脂成分(成分 A)作為連續相之海部分及以該氧吸收功能性成分(成分 B)作為分散相之島部分所成之海島構造，且氧吸收層中之由該氧吸收功能性成分(成分 B)所構成之島部分的總表面積( $N\text{cm}^2$ )與該包裝容器的內容積( $M\text{cm}^3$ )之比( $N/M$ )為  $20(\text{cm}^{-1})$  以上。

2.如申請專利範圍第 1 項之包裝容器，其中，氧吸收層之島部分的平均粒徑為未滿  $3.5\ \mu\text{m}$ 。

3.如申請專利範圍第 1 項之包裝容器，其中，熱塑性聚酯樹脂為聚對苯二甲酸乙二醇酯。

4.如申請專利範圍第 1 項之包裝容器，其中，氣體隔絕性樹脂，係由以末端胺基濃度為  $40\text{eq}/10^6\text{g}$  以上的二甲苯二胺為主體之二胺成分與二羧酸成分進行縮聚反應所得之聚醯胺樹脂。

5.如申請專利範圍第 1 項之包裝容器，其中，氧化性有機成分係由多烯所衍生之聚合物所構成。

6.如申請專利範圍第 5 項之包裝容器，其中，由多烯所衍生之聚合物係酸改質多烯系聚合物。

7.如申請專利範圍第 1 項之包裝容器，係於氧吸收功能性成分(成分 B)中含有 0.01~10 重量%的氧化性有機成分。

8.如申請專利範圍第1項之包裝容器，其中，於氧吸收功能性成分(成分B)中含有以過渡金屬原子計為100~3000ppm的過渡金屬系觸媒。

9.如申請專利範圍第1項之包裝容器，其中，過渡金屬系觸媒為羧酸的鈷鹽。

10.如申請專利範圍第1項之包裝容器，其中，該氧化性有機成分不存在於海部分中。

## 十一、圖式：

如次頁