

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5509315号
(P5509315)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B65D 81/26 (2006.01)

B 65 D 81/26

R

B65D 53/00 (2006.01)

B 65 D 53/00

Z

C01B 3/06 (2006.01)

C 01 B 3/06

請求項の数 25 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2012-504088 (P2012-504088)
 (86) (22) 出願日 平成22年4月8日 (2010.4.8)
 (65) 公表番号 特表2012-523354 (P2012-523354A)
 (43) 公表日 平成24年10月4日 (2012.10.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/GB2010/050609
 (87) 國際公開番号 WO2010/116194
 (87) 國際公開日 平成22年10月14日 (2010.10.14)
 審査請求日 平成25年4月8日 (2013.4.8)
 (31) 優先権主張番号 61/167,923
 (32) 優先日 平成21年4月9日 (2009.4.9)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 509166685
 カラーマトリックス ホールディングス
 インコーポレイテッド
 C O L O R M A T R I X H O L D I N G
 S, I N C.
 アメリカ合衆国 デラウェア州 1980
 8 ウィルミントン センタービルロード
 2711 スイート 400
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100142907
 弁理士 本田 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸素の捕捉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料と、前記活性材料に関連したマトリクス材料とを含んだ水素生成手段、及び

(ii) 容器から前記水素生成手段への水分の移動を制御するための制御手段を備える、容器。

【請求項2】

前記水素生成手段は、前記活性材料が分散されたマトリクス材料を含む、請求項1に記載の容器。

【請求項3】

前記制御手段は第1の発生比率を制御するよう構成され、前記第1の発生比率は以下のとおり定義され、

【数1】

選択された最初の5日間にわたる前記容器内での水素の発生速度

前記選択された最初の期間終了後85日目から起算して2回目の
5日間にわたる前記容器内での水素の発生速度

前記第1の発生比率は0.5を超えるかつ4未満である、請求項1に記載の容器。

【請求項4】

10

20

前記マトリクス材料の水蒸気透過率は $0.2 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ を超え、透過率は $5 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 5】

前記マトリクス材料は、金属および / または水素化物を含んだ活性材料を $1 \sim 60 \text{ wt\%}$ 含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 6】

前記マトリクス材料の水蒸気透過率に対する前記制御手段の水蒸気透過率の比率が 0.75 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 7】

前記活性材料と関連したマトリクス材料の水蒸気透過率に対する前記制御手段のポリマー材料の水蒸気透過率の比率が 0.75 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の容器。 10

【請求項 8】

前記制御手段は、水蒸気透過率が $0.8 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{日}$ 未満である材料の層を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 9】

前記水素生成手段は、前記容器のクロージャ内またはクロージャ上に存在する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 10】

前記水素生成手段は、前記容器の着脱自在の部分と関連している、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の容器。 20

【請求項 11】

前記水素生成手段は、容器の一部であるフィルムに組み込まれ、かつ、前記容器の中身にアクセスできるよう取り外せるように構成され、前記フィルムは、前記制御手段を形成する層を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の容器。

【請求項 12】

前記フィルムは、容器本体に接着されて容器を固定する蓋用ホイルである、請求項 11 に記載の容器。

【請求項 13】

前記容器の壁には触媒が組み込まれている、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の容器。 30

【請求項 14】

前記水素生成手段は、水素を少なくとも 270 日間 生成するように構成される、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のクロージャ。

【請求項 15】

前記第 1 の発生比率は 0.5 を超え、かつ 2 未満である、請求項 3 に記載の容器。

【請求項 16】

前記制御手段は第 2 の発生比率を制御するよう構成され、前記第 2 の発生比率は以下のとおり定義され、

【数 2】

40

選択された最初の5日間にわたる前記容器内の水素の発生速度

前記選択された最初の期間終了後180日目から起算して2回目の

5日間にわたる前記容器内の水素の発生速度

前記制御手段は第 3 の発生比率を制御するよう構成され、前記第 3 の発生比率は以下のとおり定義され、

【数3】

選択された最初の5日間にわたる前記容器内での水素の発生速度

前記選択された最初の期間終了後270日目から起算して2回目の
5日間にわたる前記容器内での水素の発生速度

前記第2の発生比率は0.5を超え、かつ2未満であり、前記第3の発生比率は0.5を超える、かつ2未満である、請求項3または14に記載の容器。

【請求項17】

前記制御手段は、前記容器から前記活性材料までの水分の移動の速度を決定するステップを定めるよう選択される、請求項1～16のいずれか1項に記載の容器。 10

【請求項18】

前記制御手段は、単一の制御手段と一緒に形成するように面同士が接触する複数の層を含む、請求項1～17のいずれか1項に記載の容器。

【請求項19】

前記層のうちの少なくとも1つを介しての水蒸気の移動速度は、前記水素生成手段の前記活性材料と関連したマトリクス材料を介しての水蒸気の移動速度よりも遅い、請求項1～8に記載の容器。

【請求項20】

前記制御手段は、使用時に容器のネックと接触するよう構成された露出層と、前記制御手段の圧縮率を調節するフォーム層とを含んだ複数の層を含む、請求項1～19のいずれか1項に記載の容器。 20

【請求項21】

前記容器は、ポリマー樹脂の第1の成分と、分子水素と分子酸素との間の反応を触媒でできる触媒からなる第2の成分とを含んだ組成物で構成される側壁を含む、請求項1～20のいずれか1項に記載の容器。

【請求項22】

(i) 水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料と、前記活性材料に関連したマトリクス材料とを含んだ水素生成手段、及び

(ii) 前記水素生成手段への水分の移動を制御するための制御手段 30
を備える、アセンブリ。

【請求項23】

前記水素生成手段は前記アセンブリの第1の層に設けられ、前記制御手段は前記アセンブリの第2の層に設けられ、前記アセンブリはラミネートからなる、請求項22に記載のアセンブリ。

【請求項24】

前記アセンブリは、クロージャ用のライナの形をしている、請求項22または請求項23に記載のアセンブリ。

【請求項25】

水素生成手段および制御手段を容器の一部に関連させることを含む、請求項1～21のいずれか1項に記載の容器を製造するための方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は酸素の捕捉に関し、特に、限定されないが、容器、例えば食品容器または飲料容器内の酸素の捕捉に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)などのポリマーは、繊維、フィルム、三次元構造として幅広く適用できる、汎用的な材料である。ポリマーの特に重要な一用途とし 50

て、容器向け、特に食品および飲料の容器向けのものがある。この用途は、過去20年間にわたって大幅な発展をみせており、ますます需要が増え続けている。こうした成長にもかかわらず、ポリマーには、その適用範囲を制限する根本的な制約がいくつかある。このような制約のひとつとして、どのポリマーも酸素に対してある程度の透過性を持つことがあげられる。P E Tなどのポリマーを介して容器の内部まで酸素が浸透できることは、特に、少しでも酸素があると劣化してしまう食品や飲料では重要な問題である。本開示の目的で、透過性とは、小分子がポリマーマトリクスを介して個々のポリマー鎖を通じて拡散することを意味し、容器構造にある肉眼または顕微鏡で確認できる穴から運ばれる漏洩とは、区別されるものである。

【0003】

10

食品および飲料以外に、酸素の影響を受ける他の製品として、多くの医薬品や製剤ならびに、多数の化学物質、さらには電子部品もあげられる。これらの酸素感受性の製品を包装するにあたり、ブランドオーナーらは伝統的にガラスまたは金属の包装材に頼ってきた。さらに最近では、ブランドオーナーらは、酸素に対する受動的バリアおよび／または酸素捕捉剤のいずれかを組み込んだプラスチックのパッケージで自らの製品を包装はじめている。通常、酸素捕捉剤を利用すれば成功率が高くなる。ただし、これまでの酸素捕捉材には、多数の問題があった。特に、今まで利用してきた酸素捕捉剤は、基本的に酸化可能な固体材料をパッケージに組み込むものである。使用される技術としては、鉄の酸化（小袋または容器側壁のいずれかに採用）、亜硫酸水素ナトリウムの酸化または酸化可能なポリマー（特にポリ（ブタジエン）またはm - キシレンジアミンジプロピアミド）の酸化があげられる。これらの技術はいずれも、反応速度の遅さ、性能の限界、容器充填時に捕捉反応を開始させる機能の限界、パッケージ側壁での曇りの形成および／または包装材の変色で悩んでいる。これらは、全般的に酸素捕捉剤の使用を制限するものであり、特に透明のプラスチック包装（P E Tなど）および／またはプラスチックの再利用が重要視される場では大きな課題である。

【0004】

20

同時係属中の国際公開第2008/090354 A1号パンフレットには、容器に組み込まれ、容器内の水分と反応して分子水素を放出するよう構成された活性物質を含む容器が開示されている。しかしながら、使用される活性物質と水との反応が速すぎたり、使用される活性物質が保護性の酸化被膜を形成したりする場合がある。この問題に対処するために、国際公開第2008/090354 A1号パンフレットでは、制御された状態での水素の徐放が可能であるとされるポリマーマトリクスに活性物質を分散させている。しかしながら、水素生成速度の比率が3か月間の時間枠で大幅に低下することが、この手法の限界である。よって、効果的な酸素捕捉を維持するには、水素生成速度が、侵入してくるすべての酸素を捕捉するのに必要な臨界速度未満まで落ちないように系を設計しなければならない。これは、水素生成の初期速度を、包装寿命の初期における酸素捕捉に必要とされるよりも大幅に過剰にすることで達成される。

【0005】

30

また、マトリクス材料と活性物質の一貫した組み合わせを生成するのは困難な場合があり、組み合わせのバッチごとに水素放出速度が意図せずして変動してしまうことがある。状況によっては、所望の保存期間との組み合わせで所望の放出速度を達成し、マトリクス材料／活性物質の組み合わせを容器内、たとえばそのクロージャ内に離散的に収容するのが困難な場合もある。このような状況では、高いレベルの活性物質（たとえば最大50%の水素生成活性）を含有する水素生成マトリクスを用いる必要があるが、この状況では水素放出速度の比率が高くなりすぎてしまう。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2008/090354号

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、制御手段を用いて水素生成材料を水蒸気源から分離することで、経時的な水素生成速度の変化率が抑えられた構造を生成できるという発見をもとにしたものである。したがって、制御手段を用いることで、系の効率を高めることができあり、保存期間を延ばすか、所望の保存期間を達成するのに必要な水素生成材料の活性レベル（およびこれに伴うコスト）を下げるかのいずれかに用いることが可能である。

【0008】

本発明の目的は、酸素の捕捉に付随する問題に対処することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

本発明の第1の態様によれば、

(i) 水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含む水素生成手段と、

(ii) 容器から水素生成手段への水分の移動を制御するための制御手段と、
を含む、容器が得られる。

【0010】

前記制御手段は、好ましくは、前記制御手段が存在しない場合の速度よりも前記水素生成手段による水素生成の速度のほうが低くなるように、水分の移動を適切に制御すべく構成されている。この場合、水素生成手段の活性材料まで水分を移動させるための速度決定ステップが、活性材料と関係のある後述するマトリクス材料の特性などの水素生成手段の他の特徴によって規定されるのではなく、制御手段が速度決定ステップを適切に規定する。
20

【0011】

上述したような速度の比較は、一方に上述したような制御手段を含み、他方にはそのような制御手段を含まないこと以外は全く同じ2つの容器を用意しさえすれば、簡単に実現できる。

【0012】

上述したような制御手段を用いると、水素生成手段による水素生成速度の制御ならびに水素が生成される時間の調整を可能にする相当な柔軟性がもたらされる（これは、容器の包装寿命を左右する）。たとえば、長い包装寿命を達成するには、比較的大量の活性材料をマトリクスと関連させればよく、水素生成手段への水分の移動を制御することで、活性材料の消費速度の場合と同様に水素生成の速度が制御される。これとは対照的に、制御手段が存在しないと、比較的大量の活性材料によって水素がより速い速度で生成され、より速く消費されて、容器の包装寿命が短くなることがある。
30

【0013】

前記制御手段が、好ましくは第1の発生比率を制御するよう構成され、第1の発生比率は、以下のとおり定義される。

【0014】

【数1】

40

選択された最初の5日間にわたる容器内の水素の発生速度

選択された最初の期間終了後85日目から起算して2回目の5日間にわたる容器内の水素の発生速度

前記第1の発生比率が、好適には4未満、好ましくは3未満、一層好ましくは2未満である。この比率は、好適には0.5を超える、好ましくは0.8を超える、一層好ましくは1以上である。

【0015】

前記選択された最初の5日間は、容器に飲料などを充填した45日以内、好適には30日以内、15日、10日または5日であってもよい。

前記制御手段が、好ましくは第2の発生比率を制御するよう構成され、第2の発生比率

50

は、以下のとおり定義される。

【0016】

【数2】

選択された最初の5日間にわたる容器内での水素の発生速度

選択された最初の期間終了後180日目から起算して2回目の5日間にわたる容器内での水素の発生速度

前記第2の発生比率が、好適には4未満、好ましくは3未満、一層好ましくは2未満である。この比率は、好適には0.5を超え、好ましくは0.8を超え、一層好ましくは1以上である。

【0017】

10

前記制御手段が、好ましくは第3の発生比率を制御するよう構成され、第3の発生比率は、以下のとおり定義される。

【0018】

【数3】

選択された最初の5日間にわたる容器内での水素の発生速度

選択された最初の期間終了後270日目から起算して2回目の5日間にわたる容器内での水素の発生速度

前記第3の発生比率が、好適には4未満、好ましくは3未満、一層好ましくは2未満である。この比率は、好適には0.5を超え、好ましくは0.8を超え、一層好ましくは1以上である。

20

【0019】

第1および第2の発生比率の両方を適用してもよい。好ましくは、第1、第2、第3の発生比率を適用する。

好適には、水素生成手段まで水分を移動させる唯一の経路が、前記制御手段によるものである。前記制御手段は、好ましくは、水素生成手段と容器内の水分源との間に連続したバリアを画定する。

【0020】

30

特に明記しないかぎり、本明細書に記載する水透過率は、ASTM (American Society for Testing Materials Annual Book of Standards) 手順E96手順Eを用いて、38かつ相対湿度90%で測定される。

【0021】

前記水素生成手段は、前記活性材料が埋封されるか好ましくは分散されるなど、前記活性材料が関連したマトリクスを含むものであってもよい。前記マトリクスは、バルクポリマーでの水分の溶解性に基づいて選択され、活性材料に対して適切に化学的に不活性なポリマー・マトリクス材料などのマトリクス材料を含むものであってもよい。好適なマトリクス材料は、水蒸気透過率が0.2 g . mm / m² . 日を超える、好適には0.4 g . mm / m² . 日を超える、好ましくは0.6 g . mm / m² . 日を超える、一層好ましくは0.8 g . mm / m² . 日を超える、特に1.0 g . mm / m² . 日を超える。前記マトリクス材料は、たとえば、少なくとも2種類のポリマー材料を含むブレンドを含むものであってもよい。

40

【0022】

水蒸気透過率は、5 g . mm / m² . 日未満、4 g . mm / m² . 日未満または3 g . mm / m² . 日未満であってもよい。好適なポリマー・マトリクス材料は、エチレン酢酸ビニル、ステレン - エチレン - ブチレン (SEBS) コポリマー、Nylon 6、ステレン、ステレン - アクリレートコポリマー、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレンを含むがこれに限定されるものではない。

【0023】

前記制御手段は、容器から活性材料まで水蒸気などの水分を移動させるための速度決定ステップを規定するよう適切に選択される。よって、好適には、水素生成手段に向けた制

50

御手段による水分の移動速度は、水素生成手段による（後述するような、そのマトリクス材料によるなど）水の移動速度よりも遅い。

【0024】

好ましくは、前述のものを達成するには、マトリクスの水蒸気透過率（g・mm/m²・日）に対する制御手段の水蒸気透過率の比率が、1以下、好ましくは0.75以下、一層好ましくは0.5以下である。

【0025】

好ましくは、前記制御手段は、水蒸気透過率（g・mm/m²・日）が前記水素生成手段の前記マトリクス材料（2種類以上のポリマー・マトリクス材料が前記マトリクスに含まれる場合は、最も多く存在する前記ポリマー・マトリクス材料であると好ましい）の水蒸気透過率よりも低いポリマー材料などの材料を含む。前記水素生成手段の前記マトリクス材料（2種類以上のポリマー・マトリクス材料が前記マトリクスに含まれる場合は、最も多く存在する前記ポリマー・マトリクス材料であると好ましい）の水蒸気透過率に対する前記制御手段のポリマー材料などの材料の水蒸気透過率の比率は、1以下であってもよく、好ましくは0.75以下、一層好ましくは0.5以下であってもよい。

10

【0026】

前記制御手段は、水蒸気透過率が2.0g・mm/m²・日未満、好適には1.5g・mm/m²・日未満、好ましくは0.8g・mm/m²・日未満、一層好ましくは0.4g・mm/m²・日未満のポリマー材料などの材料の層を含むものであってもよい。

20

【0027】

前記制御手段は、HDPE、PP、LDPE、PET、EVA、SEBS、Nylon（Nylon-6など）から選択されるポリマー材料の層を含むものであってもよい。

前記制御手段は、厚さが少なくとも0.010mm、好ましくは少なくとも0.025mm、一層好ましくは少なくとも0.045mmのポリマー材料などの材料の層を含むものであってもよい。厚さは、0.5mm未満、0.2mm未満または0.1mm未満であってもよい。

20

【0028】

さまざまな手段を用いて、水分の移動を制御するための制御手段を画定してもよい。一実施形態では、前記制御手段は、前記水素生成手段と容器内の水分源との間で適切に位置決めされる材料（シート材料など）の単層を含むものであってもよい。材料の前記単層は、上述したようなポリマー材料を適切に含む。

30

【0029】

単層は、厚さが少なくとも0.010mm、好ましくは少なくとも0.025mm、一層好ましくは少なくとも0.045mmであってもよい。厚さは、0.5mm未満、0.2mm未満または0.1mm未満であってもよい。

【0030】

制御手段のポリマー材料などの材料は、水素および水蒸気を適切に透過させる。好ましくは、この材料は容器内まで入り込むことのある水素生成手段の副生物に対しては不透過性である。

40

【0031】

ポリマー材料の結晶化度が、水分の透過に影響することもある。そのことは、以下に示す結晶化度の式から理解できる。

$$P/P_0 = (1 - c) / (1 + c/2)$$

式中、P = 結晶性ポリマーの透過、P₀ = 非晶質ポリマーの透過、c = 体積分率結晶化度である。

【0032】

ポリマー材料がPETを含む場合、ポリマー鎖の配向が透過に影響することもあれば、ポリオレフィンなどの他のポリマー材料では、透過が鎖の配向とは無関係なこともある。

もうひとつの実施形態では、前記制御手段が複数の層を含むものであってもよく、層は適切に並置され、たとえば面と面とが接触する。これらの層は、複数の層を含むとしても

50

一緒に单一の制御手段を画定するよう互いに積層されるなど固定されていてもよい。複数の層は、前記水素生成手段と容器内の水分源との間に適切に位置決めされる。好ましくは、層のうちの少なくとも1つを介しての水蒸気の移動速度が、水素生成手段のマトリクスを介しての水蒸気の移動速度よりも遅い。

【0033】

複数の層を含む制御手段の水蒸気透過率は、以下の式を用いて計算可能である。

【0034】

【数4】

$$P_T = \frac{L_T}{(L_A/P_A) + (L_B/P_B) + \dots + (L_n/P_n)}$$

10

式中、

P_T = 全透過率

P_{A-n} = 個々の層の透過率

L_T = ラミネートの総厚

L_{A-n} = 個々の層の厚さ

前記複数の層は、一緒に、厚さが少なくとも0.010mm、好ましくは少なくとも0.030mm、特に少なくとも0.045mmであってもよい。場合によっては、特に、複数の層が圧縮可能な層を含む場合、厚さが0.1mmを超え、0.3mmを超え、あるいは0.5mmを超えてさえいてもよい。前記複数の層の前記厚さは、1mm未満、好適には0.7mmであってもよい。圧縮可能な層が含まれない一実施形態では、前記厚さは、0.2mm未満、好ましくは0.1mm未満であってもよい。

20

【0035】

前記制御手段が複数の層を含む場合、この層は、さまざまな異なる特性を提供するよう構成されていてもよい。たとえば、使用時に容器のネックなどと接触するように構成された露出層が、制御手段を組み込んだクロージャの開封トルクを変更するなどの表面特性を有するものであってもよい。また、制御手段は、層同士を互いに結合する結合層を含むものであってもよい。さらに、制御手段の圧縮率を調節するフォーム層を設けてもよい。

【0036】

前記複数の層は、前記単層について上述したどのようなポリマー材料を含むものであってもよい。

30

前記制御手段は、単層を含むか複数の層を含むかを問わず、水分の浸透を促進すべく含水のものであってもよいし、たとえばシリコーン樹脂またはクロロカーボンのコーティングによって得られる撥水表面を有するものであってもよい。制御手段は、水蒸気、酸素および水素に対して透過性であってもよい。

【0037】

水素生成手段は、分子水素を容器内に長時間にわたってゆっくりと放出するよう構成されていてもよい。好適な触媒の存在下、分子水素は、容器または容器壁の内側に存在する他の酸素とも反応する。好ましくは、水素放出の速度を調整して、容器に酸素が侵入する速度に合わせる。また、そこでは、最初に比較的短時間で水素を放出し、続いて数か月または数年の期間にわたってゆっくりと継続的に放出しつづけると好ましい。さらに、水素の実質的な放出が、パッケージに中身が充填されているときにのみ高信頼度で開始されると好ましい。最後に、水素を放出する物質が、容器の中身の質を落としたりしないことが好ましい。

40

【0038】

この容器は、前記分子水素と分子酸素との間の反応を触媒するための触媒を適切に含む。結果として、容器の壁を介して前記容器内に入るものなど前記容器内の分子酸素が、水を副生物として捕捉されることもある。

【0039】

本開示の目的で、容器は、製品を囲み、パッケージの内側と外側との間で小分子を運ぶ

50

意図的な微視的な穴も肉眼で見える穴も含まない、どのようなパッケージも含む。前記容器は、任意に、クロージャを含む。本開示の目的で、触媒は、分子水素と分子酸素との間の反応を触媒または促進する、どのような物質も含む。

【0040】

容器は、ポリマー樹脂の第1の成分と、分子水素と分子酸素との間の反応を触媒できる触媒を含む第2の成分とを含む組成物で構成される側壁を含むものであってもよい。水素生成手段は、好ましくは、容器内または容器の内面付近に存在する。水素生成手段は、好ましくは、前記容器のクロージャ内またはクロージャ上に存在する。

【0041】

水素生成手段が、前記活性材料と関連したマトリクス材料を含む場合、このマトリクス材料に対する活性材料の重量の比率は、少なくとも0.01、好ましくは少なくとも0.02である。好ましくは、マトリクスはポリマーマトリクスであり、前記活性材料がそこに分散される。通常、活性材料がポリマーに分散されると、水素放出の速度は、ポリマーマトリクスへの水の透過速度および/または選択したマトリクスに対する水の溶解性によって制限される。よって、ポリマーにおける水の透過性または溶解性に基づいてポリマー材料を選択することで、活性材料からの分子水素の放出速度を制御できる。しかしながら、適切な制御手段を選択すれば、本明細書に記載するように、前記制御手段の特性によって水素放出のための速度決定ステップを決めることもできる。

【0042】

ポリマーマトリクスは、少なくとも1wt%の活性材料、好ましくは少なくとも2wt%を含むものであってもよい。ポリマーマトリクスは、70wt%未満の活性材料を含むものであってもよい。好適には、ポリマーマトリクスは、1~60wt%、好ましくは2~40wt%の活性材料、一層好ましくは4~30wt%の活性材料を含む。ポリマーマトリクス中の残りの材料は、優先的に前記ポリマー材料を含むものであってもよい。

【0043】

前記活性材料は、金属および/または水素化物を含むものであってもよい。前記金属は、ナトリウム、リチウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛またはアルミニウムから選択されるものであってもよい。水素化物は無機物であってもよく、たとえば、金属水素化物またはホウ化水素を含むものであってもよいし、あるいは有機物であってもよい。

【0044】

水との接触の結果としての分子水素の放出に適した活性材料は、ナトリウム金属、リチウム金属、カリウム金属、カルシウム金属、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、水素化マグネシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウムを含むがこれに限定されるものではない。遊離状態で、これらの物質はいずれも極めて急速に水と反応する。しかしながら、ひとたびポリマーマトリクスに埋封されると、反応速度は、半減期が数週間から数か月で測定される状態で進む。

【0045】

他の活性物質は、テトラメチルジシロキサンおよびトリメチルスズ水素化物などの有機水素化物ならびに、マグネシウム、亜鉛またはアルミニウムなどの金属を含むものであってもよい。活性材料と水との間の反応速度が遅すぎる場合、加水分解触媒および/または作用剤の添加が明示的に企図される。たとえば、水酸化物またはフッ化物イオン、遷移金属塩または貴金属触媒を用いることで、水素化ケイ素の加水分解速度が増すことがある。

【0046】

また、活性材料がポリマーマトリクスであってもよいことも企図される。たとえば、ポリ(メチルヒドロ)シロキサンなどのポリマー系の水素化ケイ素は、水分と接触したときに分子水素を放出できる活性物質とポリマーマトリクスの両方を提供する。

【0047】

水素生成手段、たとえば活性材料を、多岐にわたる方法で容器と関連させることができる。容器がクロージャなどの着脱自在の部分を含む場合、容器を都合よくクロージャと関連させることができる。クロージャは、容器本体に対して着脱自在に固定できるものであ

10

20

30

40

50

るため、たとえばねじ式にすることで取り外して交換可能であり、あるいは、容器本体に接着されるフィルムを含むなどして、取り外しはできるが交換はできないように構成してもよい。後者の場合、クロージャは、本明細書にて後述するように、可撓性の「蓋用」材料を含むフィルムを含むものであってもよい。一実施形態では、容器は、容器用の無菌シールを提供できるフィルムクロージャと、着脱自在に固定可能なクロージャの両方を含むものであってもよく、いずれも独立して水素生成手段を含むものであってもよい。着脱自在に固定可能なクロージャとフィルムクロージャの両方を最初に取り外した後、着脱自在に固定可能なクロージャを交換してもよく、このクロージャで水素を生成して容器の中身の保存期間を改善してもよい。

【0048】

10

活性物質と水との反応によって水素が生成される場合、ほとんどの酸素感受性食品および飲料に見られるような水分を含む環境に水素生成器が置かれている場合にのみ、実質的な水素生成の開始が生じる。よって、水素生成の開始は通常、容器の充填および／または水素生成器を容器内または容器の内側付近に設けるタイミングと一致する。それ以前における水素生成を防止または最小限に抑えるには、水素生成器と水分との接触を最小限にすれば十分である。分子酸素の排除とは異なり、水分の排除は、水素生成器および／または水素生成器を含む構造を、金属箔、金属化プラスチックまたはポリオレフィンの袋で包装することを含むがこれに限定されるものではない、多数の方法で容易に達成される。たとえば、水素生成手段を有するクロージャを、密封したポリエチレン袋にバルク包装することが、個々のクロージャを容器に配置する前における水素の生成を制限する適切な手段のひとつである。個々のクロージャを容器に配置する前における水素生成器と水分との接触を制限するもうひとつの方法に、クロージャでの包装の内側に1以上の防湿剤を設けることがある。

【0049】

20

好ましい実施形態で水素生成を開始するための容器内の水分源は、その容器に入った食品または飲料であるが、他の水分源も企図される。たとえば、食品または飲料とは別の水分生成手段を容器と関連させてよい。このような水分生成手段は、高濃度の水分を適切に含む。これは、容器あるいは乾燥時や別の刺激、加熱、可視光線またはUV光線への曝露、圧力の変化、電磁波、pH、電気、磁場、超音波などに応答して水分を放出する容器内の別の成分（水和塩など）と関連したおよび／またはその一部であるヒドロゲルを含むものであってもよい。

30

【0050】

ポリマーマトリクスに組み込むのに適した活性物質の選択は、キログラムあたりのコスト、活性物質1グラムあたりの生成されるH₂のグラム数、活性物質の熱安定性および酸化安定性、材料およびその反応副生物の認識された毒性、ポリマーマトリクスに組み込む前の扱いやすさを含むがこれに限定されるものではない、多数の基準に基づくものとすることができます。好適な活性物質のうち、水素化ホウ素ナトリウムが一例である。なぜなら、これは市販され、熱的に安定かつ比較的低コストで、分子当量が低く、生成される副生物が無毒である（メタホウ酸ナトリウム）ためである。

【0051】

40

ひとたび放出されると、分子水素は容器の内側に急速に分散され、容器壁のあらゆる透過性の部分を透過するため、容器内での水素生成手段（活性物質含有ポリマーマトリクスなど）の場所は重要ではない。しかしながら、通常は、酸素捕捉に利用できる水素の量を最大限にし、所望の度合いで酸素を捕捉するのに必要な水素生成器の量を最小限にするために、水素生成手段が容器の内側に存在することが望ましい。容器内では、水素生成手段が容器の不透明な部分に存在するのが通常は好ましい。たとえば、透明なPETで作られた飲料容器の場合、容器のクロージャ内に水素生成手段があるのが好ましい。また、通常は、上述したタイプの前記制御手段の背後に水素生成器があると好ましい。

【0052】

一実施形態では、水素生成器が、容器の一部であるフィルムに組み込まれてもよく、容

50

器の中身にアクセスできるよう取り外せる（かつ好適には、交換はできない）ように構成される。フィルムは、ラミネートを含むものであってもよい。これは、たとえばアルミニウム層といった金属層など実質的に酸素不透過性の層を含むものであってもよい。フィルムは、前記水素生成手段を含む水素生成層を含むものであってもよい。水素生成層と容器の中身との間の距離は、好ましくはフィルムの前記不透過性の層と容器の中身との間の距離未満である。フィルムは、前記制御手段を画定する層を含むものであってもよく、前記制御手段を画定する層と容器の中身との間の距離は、水素生成層と容器の中身との間の距離未満である。フィルムは、容器本体に接着されて容器を画定する蓋用ホイルであってもよい。

【0053】

10

生成された水素は容器の壁を透過するため、どの時点でも容器内に存在する水素の量は最小限である。さらに、水素の生成速度が増せば増すほど、その透過も速くなる。よって、（容器保存温度が高まることなどによって）水素生成の速度が大幅に増しても、容器内での水素濃度の上昇はほどほどでおさまる。ポリマーでは酸素透過率より水素透過率のほうがかなり大きいため、容器の上部空間における水素の量は4容量パーセントを超える必要がない場合があり、これは空気中の水素の可燃限界未満である。さらに、食品または飲料に対する水素の溶解性は低い。よって、どの時点でも容器内の水素の大半が容器の上部空間にある。このため、容器内に存在し得る水素の量が極めて少なくなることもある。たとえば、上部空間の体積が30ミリリットルで0.05cc/package-dayのO₂侵入率の500ml PET飲料容器では、H₂透過の速度を酸素侵入速度より大きくするには、容器内に約1cc未満の水素が必要である。また、侵入してくる酸素の大半またはすべてと反応させるべく継続的に十分な水素を生成するには、H₂生成の速度が、わずか約0.1~0.2cc/日もあれば十分である。

20

【0054】

高いレベルで酸素を捕捉するのに容器内では少量の水素しか必要ないため、水素が存在する（または失われる）ことによる経時的な容器の膨張と収縮は最小限になる。したがって、この技術は硬質の容器と可撓性の容器の両方に容易に適用可能である。

【0055】

30

分子水素と分子酸素とを反応しやすくしたければ、触媒が望ましい。多くの遷移金属、金属ホウ化物（ホウ化ニッケルなど）、金属炭化物（炭化チタンなど）、金属窒化物（窒化チタンなど）、遷移金属塩および錯体をはじめとして、水素と酸素との反応を触媒する多数の触媒が周知である。このうち、VII族の金属が特に有効である。VII族の金属のうち、パラジウムと白金が、毒性の低さに加えて、副生物をほとんどあるいはまったく形成せずに水素および酸素から水への変換を触媒する上で非常に効率的であるため、特に好ましい。触媒は、好ましくはレドックス触媒である。

【0056】

40

酸素捕捉反応の効率を最大にするには、酸素との反応が望ましい場所に触媒を設けると好ましい。たとえば、酸素が容器の内側に達する前にその酸素を捕捉する必要のある用途では、パッケージの側壁に触媒を組み込むのが望ましい。逆に、容器内にすでに存在する酸素の捕捉が望ましい場合、通常は触媒を容器の内側付近または内側に設けると好ましい。最後に、両方の機能が望まれるのであれば、触媒を容器の内側と容器壁の両方に設けてもよい。触媒は食品または飲料中に直接分散させてもよいものであるが、通常は触媒をポリマーマトリクスに分散させると好ましい。ポリマーマトリクスに触媒を分散させると、食品または飲料の粗悪化を最小限に抑え、分子水素と食品または飲料の成分との触媒反応を最小限に抑え、食品または飲料容器から触媒を取り出しやすいおよび／または再利用しやすいことを含むがこれに限定されるものではない、いくつかの利点が得られる。

【0057】

本発明が特に優れている利点のひとつに、多数の触媒で極めて高い反応速度を得られるため、非常に少量の触媒しか必要ないことがあげられる。容器には、前記容器の重量（中身の重量は除く）の0.01ppm~1000ppm、好適には0.01ppm~100

50

p p m、好ましくは0.1 p p m~10 p p m、一層好ましくは少なくとも0.5 p p mの触媒を含んでいればよい。好ましい実施形態では、5 p p m以下の触媒が含まれる。特に明記しないかぎり、「p p m」という表現は、百万分の一重量部を示す。

【0058】

必要とされる触媒の量が少量ですむため、高価な触媒ですらも経済的なものにできる。さらに、効率的でなければならないのが極めて少量であるため、色や曇り、再利用性などの他の包装特性に対する影響を最小限に抑えられる。たとえば、触媒としてパラジウムを用いる場合、許容できる速度での酸素捕捉を達成するのに、濃度約1 p p m未満の微粉碎Pdで十分なこともある。通常、必要な触媒の量は、触媒作用の固有速度、触媒の粒度、容器壁の厚さ、酸素および水素の透過速度、必要な酸素捕捉の度合いに左右され、これらに基づいて決定可能である。10

【0059】

触媒の効果を最大にするには、触媒を十分に分散させるのが好ましい。触媒は、均一系であっても不均一系であってもよい。均一系触媒の場合、触媒を分子レベルでポリマーマトリクスに溶解させると好ましい。不均一系触媒の場合、平均触媒粒度を1ミクロン未満にすると好ましく、平均触媒粒度が100ナノメートル未満であれば一層好ましく、平均触媒粒度が10ナノメートル未満であると特に好ましい。不均一系触媒では、触媒粒子は自立状態であってもよいし、炭素、アルミナまたは他の同様の材料などの支持材料に分散されていてもよい。20

【0060】

触媒を組み込む方法については重要ではない。好ましい技術では、十分に分散されて活性な触媒が得られる。触媒は、水素源の導入前、導入中あるいは導入後のどの時点でも容器に組み込むことが可能なものである。触媒は、ポリマー形成時または以後のポリマーの溶融加工時にポリマーマトリクスに組み込まれるものである。この場合、溶融加工の前に触媒のスラリーまたは溶液をポリマーペレットに噴霧することで組み込むことが可能である。また、触媒の溶融物、溶液または懸濁液を、事前に溶融させたポリマーに注入して組み込むことも可能である。さらに、触媒のマスター・バッチをポリマーで作った上で、このマスター・バッチペレットとポリマーペレットとを所望のレベルで混合し、射出成形または押出成形して組み込んでもよい。触媒が容器の内側に存在する容器の場合、触媒を水素生成器のマトリクスに含まれる活性物質と混ぜてもよい。30

【0061】

好ましい実施形態では、容器の壁に触媒を組み込む。これを、容器の壁の少なくとも一部を画定するポリマーと、たとえば分散させるなどして関連させておくと好ましい。好ましい実施形態では、触媒を、容器の内壁面積の少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、一層好ましくは少なくとも90%を画定する材料と関連させておく。

【0062】

好ましい実施形態では、任意に容器のクロージャを除外して、実質的に容器の壁面積全体に触媒を分布させる。

本発明で企図される容器は、単層膜であっても多層構造であってもよい。多層構造の場合、任意に1以上の層がバリア層であってもよい。バリア層の組成物に含まれていてもよい材料の非限定的な例として、ポリエチレンコビニルアルコール(EVOH)、ポリ(グリコール酸)、ポリ(メタキシリレンジアミンアジプアミド)があげられる。単層膜または多層容器のいずれかで層または1以上の層の一部として使用できる他の好適な材料には、ポリエステル(PETを含むがこれに限定されるものではない)、ポリエーテルエステル、ポリエステルアミド、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素、ポリアミドイミド、ポリフェニレンオキシド、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン(ポリプロピレンおよびポリエチレンを含むがこれに限定されるものではない)、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリビニル(ポリ(塩化ビニル)を含むがこれに限定されるものではない)、これらの組み合わせがある。さらに、ガラス質の内側および/または外側コーティング(SiO_xおよび/または非晶質炭素)もバリア層として明示的に企図される。上述した4050

ポリマーはいずれも、どのような望ましい組み合わせであってもよい。これらの材料はすべて、容器のクロージャを含むものであってもよい。場合によっては、容器がガラスを含むものであってもよい。

【0063】

好ましい実施形態では、容器は、P E Tなどのポリエステルによって画定される壁を含み、好ましくは、そのポリエステルに触媒が分散されている。

本発明で用いられる容器の形状、構造または用途は、重要ではない。通常、容器の大きさまたは形状には制限がない。たとえば、容器は、1ミリリットル未満であってもよいし、1000リットル以上の容量であってもよい。容器は、好ましくは体積が20m¹～100リットルの範囲、一層好ましくは100m¹～5リットルである。同様に、容器の壁の厚さ、容器の可撓性（または捩り剛性）または容器の想定用途にも特定の制限はない。容器は、小袋、ボトル、ジャー、袋、ポーチ、トレー、ペール、たらい、樽、ブリスター・パックまたは他の同様の容器を含むがこれに限定されるものではないことが、明確に企図される。さらに、容器は、別の容器の内側に存在するものであってもよく、容器の内側に存在する複数の容器のうちの1つを有するものであってもよい。好ましい実施形態では、容器は、どのような密封可能な容器（プラスチック、ガラス、金属またはハイブリッド構造）であってもよく、密封可能な単層および多層のトレー構造（射出成形または熱成形したもの）、多層の袋またはポーチを含むものであってもよい。

【0064】

前記容器は、腐食されやすい物品の入った容器内の酸素を捕捉することで、物品を腐食から保護するよう構成されていてもよい。この容器は、敏感な電子部品または装置の保護にも使用できる。

【0065】

前記容器は、酸素捕捉をしない状態で、透過率が約 6.5×10^{-7} cm³ - cm / (m² - atm - day) および約 1×10^{-4} cm³ - cm / (m² - atm - day) の1以上のポリマーからなる透過性の壁を含むものであってもよい。

【0066】

通常、水素生成器は、容器に組み込むのに適したどのような形状にも形成可能なものである。企図される具体的な形状としては、ペレット、ディスク、フィルム、纖維、織布、不織布、粉末があげられるが、これに限定されるものではない。

【0067】

通常、水素が水素生成器から放出される時間の長さを、酸素侵入から保護される製品の所望の保存期間と同等もしくはそれより長く調節すると望ましい。水素が放出される時間の長さの調節は、制御手段および/またはポリマーマトリクスの特性を調整して実施可能である。また、水素生成の速度を、酸素侵入速度の2倍に等しく、あるいは2倍より若干長く調節すると望ましい。これは、全体としての反応が $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ になるためである。

【0068】

水素生成手段は、長時間、たとえば少なくとも100日間、好ましくは少なくとも180日間、一層好ましくは少なくとも270日間、特に少なくとも365日間にわたって水素を生成するよう適切に構成される。上述した期間を、室温(22)および周囲圧力で保管した後に評価してもよい。

【0069】

また、最初は容器内または食品または飲料中に存在する酸素を捕捉すると好ましいこともある。そのためには、水素生成器が最初に高めの速度で水素を放出すると好ましい。このような場合、容器の内側または近辺に触媒が存在すると好ましい。

【0070】

各々の水素生成速度を独立に制御可能な複数の水素生成器を設けてもよいことが、明確に企図される。複数の水素生成器を設けることで、容器内での水素生成の速度を調節し、あらゆる所望の特性を満たすことができる。また、異なる活性材料を、水素を生成するた

10

20

30

40

50

めに容器と関連させてもよい。これらは、単一の水素生成層におけるランダム混合物として提供されてもよいし、別の層として構成されてもよい。また、少なくとも1つの水素生成器を設けるだけでなく、密封時に容器の内側に分子水素を加えてもよいことも企図される。

【0071】

別の実施形態では、水素生成手段を含むクロージャを使用して容器の既存のクロージャと交換し、容器内での水素生成の速度を高めるおよび／または容器内での酸素捕捉または改善された酸素捕捉の手段を提供してもよい。たとえば、このようなクロージャは、水素を生成する手段を有する既存のクロージャや、そのような手段を備えたことのない既存のクロージャと交換されるものであってもよい。それは、従来の不活性なクロージャであってもよい。これによって、顧客が酸素感受性製品の家庭での保存期間を長くするための手段を得られる。あるいは、このようなクロージャで、水素を生成するための手段を含む（または含まれる）が、クロージャの使用年数および／または水素を生成してきた期間がゆえに、速度が最適とはいえない既存のクロージャを交換してもよい。

10

【0072】

交換された既存のクロージャは、水素を生成する手段を備えたことのないものであった場合、前記クロージャには、水素を生成する手段と、分子水素と分子酸素との反応を触媒するための触媒の両方を組み込んでもよい。この場合、クロージャを使用前に適切に保護し、それによって水分が水素生成器に達するのを防止または抑制する。このような手段は、クロージャと関連し、水素生成器に対する水分の移動を防止するよう構成されたホイルまたは他の不透過性材料を含むものであってもよい。

20

【0073】

既存のクロージャを交換した場合、交換後のクロージャが取り外したクロージャと同様のものであってもよい。容器の壁に触媒が存在する場合、クロージャには触媒がなくてもよく、水素を生成するための前記手段を含むだけのこともある。よって、後者の場合、本方法は、既存のクロージャを、交換前のクロージャより改善された水素を生成する手段を含む新しいクロージャと交換することで、容器の水素生成能を回復または再生させることを含むものであってもよい。

【0074】

容器は、水分源を適切に含む製品を含むものであってもよい。製品は、人間の消費用のものであってもよいし、食品または飲料であってもよく、特に後者が好ましい。

30

本発明の第2の態様によれば、

(i) 水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含む水素生成手段と、

(ii) 水素生成手段への水分の移動を制御するための制御手段と、
を含む、アセンブリが得られる。

【0075】

第2の態様の水素生成手段および制御手段は、第1の態様の水素生成手段および制御手段のどのような特徴を有するものであってもよい。

前記水素生成手段は、アセンブリの第1の部分、たとえば層に設けられていてもよい。前記制御手段は、アセンブリの第2の部分、たとえば層に設けられていてもよい。前記第1および第2の部分は、面と面とが接触するものであってもよい。前記アセンブリは、ラミネートを含むものであってもよい。

40

【0076】

前記アセンブリは、クロージャ用のライナの形であってもよい。

前記アセンブリは、ディスク形であってもよい。前記アセンブリは、横断面が実質的に円形であってもよい。

【0077】

前記水素生成手段は、前記制御手段に封入されたものであってもよい。

第2の態様のアセンブリが容器と関連していると好ましいが、かならずしもその必要は

50

なく、より汎用的な用途であってもよい。このアセンブリは、別の媒体または環境への水素の放出を制御すると望ましいどのような状況でも使用できる。媒体または環境は、真空、上部空間、液相またはポリマー相であってもよい。水素の放出は、(酸素の捕捉だけではなく)どのような目的のものであってもよく、制御される水素源が必要などのような化学的、電気化学的または生物学的プロセスを含むものであってもよい。一実施形態では、固体の物体の形としてのアセンブリを、水素を放出するために化学反応などの液媒に導入してもよい。

【0078】

本発明の第3の態様によれば、容器のクロージャであって、第2の態様によるアセンブリを含む前記クロージャが得られる。

前記アセンブリは、クロージャ用のライナとして適切に構成される。

【0079】

本発明の第4の態様によれば、第2の態様によるアセンブリを作製する方法であって、前記水素生成手段および前記制御手段を関連させることを含む、方法が得られる。

この方法は、好ましくは、前記水素生成手段を含む第1の組成物または前記制御手段を含む第2の組成物の少なくとも1つまたはそのいずれかを加熱し、少なくとも一方が、たとえば50℃を超える、好適には100℃を超えるなどの高温になったときに、2種類の組成物を関連させることを含む。

【0080】

好ましくは、両方の組成物を加熱する。好ましくは、前記第1および第2の組成物を同時に押出し、好適には、2種類の組成物が互いに接触して、同時に押出の隣接する第1および第2の層が形成されるようにする。

【0081】

この方法は、前記水素生成手段を前記制御手段に封入することを含むものであってもよい。

第5の態様によれば、第3の態様によるクロージャを作成する方法であって、水素生成手段および制御手段をクロージャ材料と関連させることを含む、方法が得られる。

【0082】

クロージャ材料は、クロージャを容器本体に固定するよう構成された手段を含むものであってもよい。たとえば、クロージャ材料は、クロージャを容器本体に固定するためのねじ切りされた領域などの固定手段を含むものであってもよい。

【0083】

適切に、第2の態様によるアセンブリが得られ、前記クロージャ材料と関連させられる。前記アセンブリがクロージャ用のライナを含む場合、この方法は、たとえばクロージャ材料の開口部内で、ライナをクロージャ材料に固定することを含むものであってもよい。

【0084】

第6の態様によれば、第1の態様による容器を作成する方法であって、水素生成手段および制御手段を容器の一部と関連させることを含む、方法が得られる。

一実施形態では、前記水素生成手段および/または前記制御手段は、クロージャと関連させられてもよく、前記容器の前記一部は、クロージャが着脱自在に固定されるように構成される容器本体であってもよい。

【0085】

第7の態様によれば、水分源(容器内など)から水素生成手段(その容器に関連しているなど)への水分の移動を制御する目的での制御手段の使用法であって、前記水素生成手段が、水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含む使用法が得られる。

【0086】

第8の態様によれば、水素生成手段(容器内など)によって水素生成の速度を低減する目的での制御手段の使用法であって、前記水素生成手段が、水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含み、前記制御手段が、水分源(その容器内など)と

10

20

30

40

50

前記水素生成手段との間で位置決めされる使用法が得られる。

【0087】

第9の態様によれば、水分源（容器内など）から水素生成手段（その容器に関連しているなど）への水分の移動を制御する方法であって、水分源と水素生成手段との間に制御手段を位置決めすることを含む、方法が得られる。

【0088】

第10の態様によれば、水素生成手段（容器に関連しているなど）による水素生成の速度を低減する方法であって、水分源（その容器内など）と前記水素生成手段との間に制御手段を位置決めすることを含む、方法が得られる。

【0089】

第11の態様によれば、容器内の製品の保存寿命を延ばす目的での制御手段の使用法であって、制御手段が、容器内の水分源から容器に関連した水素生成手段への水分の移動を制御し、前記水素生成手段は、水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含む、使用法が得られる。

【0090】

第12の態様によれば、容器内の製品の保存寿命を延ばす方法であって、容器内の水分源と容器に関連した水素生成手段との間に制御手段を位置決めすることを含み、前記水素生成手段は、水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含む、方法が得られる。

【0091】

第13の態様によれば、水素生成手段（容器に関連しているなど）の水素生成の経時的な変化率を小さくする方法であって、水分源（その容器内など）と水素生成手段（その容器に関連しているなど）との間に制御手段を位置決めすることを含み、前記水素生成手段は、水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含む、方法が得られる。

【0092】

第14の態様によれば、水素生成手段（容器内など）による水素生成の経時的な変化率を小さくする目的での制御手段の使用法であって、前記水素生成手段は、水分との反応時に分子水素を生成するよう構成された活性材料を含み、前記制御手段は、水分源（その容器内など）と前記水素生成手段との間に位置決めされる、使用法が得られる。

【0093】

本明細書に記載したどの発明または実施形態の、いずれの態様のどのような特徴も、変更すべきところは変更して、本明細書に記載した他の発明または実施形態の任意の態様のどのような特徴とでも組み合わせることができる。

【0094】

以下、添付の図面を参照し、一例として本発明の特定の実施形態について説明する。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】プリフォームの横断面図である。

【図2】ボトルの横断面図である。

【図3】クロージャを含むボトルの側面図である。

【図4】クロージャの部分断面図である。

【図5】異なるライナ材料についての経時的な水素ガス発生のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0096】

図1に示すプリフォーム10は、ブロー成形によって図2に示す容器22を形成できるものである。容器22は、口部28を画定する、ねじ山が設けられたネックフィニッシュ26と、ねじ山が設けられたネックフィニッシュの下にあるキャップ用フランジ30と、キャップ用フランジから延在する傾斜部32と、傾斜部の下に延在する本体部34と、容器底部のベース36と、を有するシェル24を含む。容器10は、図3に示すような容器

10

20

30

40

50

入り飲料38を製造するのに適切に用いられる。容器入り飲料38は、飲料を含む。飲料は、炭酸飲料であっても非炭酸飲料であってもよい。好適な飲料の例として、ソーダ、ビール、ワイン、果汁、水があげられる。特定の一実施形態では、飲料が酸素感受性の飲料である。もうひとつの実施形態では、飲料が、ビタミンC含有果汁、ビタミンCを補った飲料あるいは、少なくとも1種類のジュースにビタミンCを含むジュースの組み合わせなどのビタミンC含有飲料である。この実施形態では、飲料が容器22に入れられて、クロージャ40で容器22の口部28を密封する。

【0097】

図4を参照すると、クロージャ40は、クロージャをねじ山が設けられたネックフィニッシュ26に螺合するためのねじ切り部44を有する本体42を含む。ねじ切り部44の内側は、水素生成装置を含むライナ46である。ライナ46は、ポリマーマトリクスに分散された水素化物を組み込んだ1つの層48を含む。層48の両側に、P E T層50、52が配置されている。使用時に容器の中身と最も近いP E T層50は、容器内の飲料から水素化物含有層48までの水蒸気の移動速度を制御する制御層として機能するよう配置される。

【0098】

容器のシェル24は、触媒を含む。触媒は、プリフォーム10を画定するためにパラジウム化合物などの触媒とポリマーマトリクス材料を射出成形することでシェル24を画定する、P E Tなどのポリマーマトリクスに分散されてもよく、これを後にプロー成形して容器22を画定する。

【0099】

使用時、飲料およびクロージャ40を適切な位置に含む容器22では、容器内の上部空間が水蒸気で飽和する。この蒸気は、層50を通過して層48に関連した水素化物と接触し、結果として、水素化物によって分子水素が生成され、これがシェル24のポリマーマトリクスまで移動して、透過性の壁を介して容器内に入っていることのある酸素と組み合わさる。触媒によって触媒されて水素と酸素との反応が起こり、水が生成される。よって、容器に侵入することがある酸素は捕捉され、容器の中身が酸化せずに保護される。捕捉効果は、容器内で水素が生成されるかぎりは維持され、この時間も、特にプラグ42における水素化物の量を変えることで制御できるものである。

【0100】

以下の実施例は、制御層の性質および/または特性を、どのように変更して層48による水素生成の速度を制御できるのかを示すものである。

【実施例】

【0101】

材料

E V A - 酢酸ビニル含有量9%、メルトフローインデックス2.8g/10分(A S T M)のエチルビニルアセテートコポリマー(A t e v a 1 0 7 0)を、93で約2、強制空気乾燥剤ドライヤで水分含有量が100ppm未満になるまで(Com put r a c MAX 2000L水分分析装置)乾燥させた。

R o h m & H a s s から入手した水素化ホウ素ナトリウム(V e n p u r e S F)を、入手時のまま使用した。

R L E - 0 0 5 - A m c o r F l e x i b l e s の押出コーティングしたポリエステルフィルム(0.0122mm P E T / 0.0508mm L D P E)

実施例1 - 水素化ホウ素ナトリウム/E V A化合物

30mmのWerner-Pfleiderer二軸スクリュー押出機で、窒素プランケット下にて2.4kgの水素化ホウ素ナトリウム(8wt%)を27.6kgのA t e v a 1 0 7 0(92wt%)と混ぜ合わせた。供給ゾーンの温度を26に設定し、押出機の他の10か所のゾーンは160に設定した。化合物をペレット化し、乾燥させ、密封したホイル袋で乾燥窒素雰囲気下にて保存した。

実施例2(比較例)

10

20

30

40

50

実施例 1 の化合物のシートを押出成形し、これを R L E - 0 0 5 の L D P E 面に積層して 3 層構造を形成することで、実施例 1 の化合物、 L D P E 、 P E T のそれぞれの層からなる 3 層ラミネートを含むシートを作成した。各層の厚さは次のとおりとした。実施例 1 の化合物 0 . 6 8 6 mm 、 L D P E 0 . 0 5 0 8 mm 、 P E T 0 . 0 1 2 2 mm 。押出成形した 3 層シートの総厚は 0 . 7 4 9 mm であった。

実施例 3

実施例 1 の化合物のシートを押出成形し、両方の L D P E 層が実施例 1 の化合物で作られたシートの両側にそれぞれ接着されるように、押出成形したシートの両面に R L E - 0 0 5 のシートを積層して、 P E T 、 L D P E 、実施例 1 の化合物、 L D P E 、 P E T のそれぞれの層からなる 5 層ラミネートを含むシートを作成した。各層の厚さは次のとおりとした。実施例 1 の化合物 0 . 6 8 6 mm 、 L D P E 結合層 0 . 0 5 0 8 mm 、 P E T 層 0 . 0 1 2 2 mm 。 5 層シートの総厚は 0 . 8 1 2 mm であった。

10

実施例 4

実施例 1 の化合物の層を同時押し出し、 2 つの E V A 層の間に挟むことで、 E V A 、実施例 1 の化合物、 E V A のそれぞれの層からなる 3 層ラミネートからなるシートを作成した。各層の厚さは次のとおりとした。 E V A 0 . 0 7 2 6 mm 、実施例 1 の化合物 0 . 6 6 0 4 mm 、 E V A 0 . 0 7 2 6 。合計シート厚は 0 . 8 1 2 8 mm であった。

【 0 1 0 2 】

実施例 2 ~ 4 の材料を、実施例 5 で説明するようにして評価した。

実施例 5

20

実施例 2 ~ 4 で作成したシートから矩形の細片（約 5 cm × 1 . 5 cm ）を切り出した。各試料をグラム単位で小数点以下第 2 位まで正確に秤量した。逆さまにして水を満たした 1 リットルのビーカーに入れた 1 0 0 ml 容の目盛り付きガラス製ガスピュレットの底部に、各試料を打ち込んだ。 3 mm の可撓性ポリエチレン管をビュレットの頂部に挿入し、ポリエチレン管の他端に接続した注射器で空気を取り除くことで、ビュレットに試料のすぐ下まで水を満たした。経時的に各管から流れてくる水の量を記録することで、生成される水素を測定した。

【 0 1 0 3 】

実施例 2 ~ 4 での水素ガス発生結果（試料 1 グラムあたりのガスの量を ml で示す (m 1 / g) ）を、図 5 にあげておく。この結果から、水素生成層の両側に E V A バリア層が対向していると水素生成の速度が制御され、両側に P E T / H D P E 結合層が対向していると、さらに制御がなされることが明らかにわかる。水蒸気への 5 ~ 1 0 日間曝露時の平均 H₂ 放出速度が、 E V A 制御バリアを用いると 2 . 2 3 から 1 . 7 4 ml / g . 日に低下し、 L D P E / P E T 制御バリアを用いるとさらに 0 . 6 7 ml / g . 日まで低下する。しかしながら、驚くべきことに、制御バリアには、水蒸気に対する 9 5 ~ 1 0 0 日間の曝露時の平均 H₂ 放出速度に対する逆の効果もある。 E V A 制御バリアを使用すると、 0 . 4 7 から 0 . 5 2 ml / g . 日に増加し、 L D P E / P E T 制御バリアではさらに 0 . 6 4 ml / g . 日まで増加した。この水蒸気制御バリアの驚くべき H₂ 加減作用は、 9 5 ~ 1 0 0 日平均 H₂ 速度に対する 5 ~ 1 0 日平均 H₂ 速度の比率に見られる。すなわち、バリアの有効性が高まると、その比率が小さくなる。また、特に実施例 3 に関しては、 1 7 5 ~ 1 8 0 の速度（最終カラム）に基づく比率が、 9 5 ~ 1 0 0 日の値での比率に照らして比較的变化しておらず、バリアをどのように使用して特に長い包装寿命を達成できるかを示している。このように、制御バリアを用いて、効果的な酸素捕捉の時間を最大にし、よって酸素感受性製品のパックの包装寿命時間を長くすることが可能である。

30

【 0 1 0 4 】

40

実施例	平均 5~10 日 H ₂ 速度(ml/g.日)	平均 95~100 日 H ₂ 速度(ml/g.日)	平均 175~180 日 H ₂ 速度 (ml/g.日)	5~10/ 95~100 速度の比率	5~10/ 175~180 速度の比率
2(比較例)	2.23	0.47	0.22	4.75	10.14
4(EVA バリア)	1.74	0.52	0.20	3.36	8.70
3(PET バリア)	0.67	0.64	0.41	1.06	1.63

ライナ 4 6 の制御層として、さまざまな異なる材料を使用できる。制御層の材料は、制御層の水透過率が、水素化物を分散させるポリマーマトリクスの水透過率よりも小さくなるように適切に選択される。水素化物を組み込んだ適切なポリマーマトリクスとともに、以下の材料を制御層に使用することができる。10

【 0 1 0 5 】

ポリマー	水蒸気透過率 (g·mm/m ² ·日)	
ポリ(塩化ビニリデン)-Saran	0.01 ^(a)	10
ポリ(テトラフルオロエチレン-co-エチレン) Hostaflon ET	0.02 ^(a)	
高密度ポリエチレン(DuPont Sclair 19A)	0.13	
ポリエチレン-アクリル酸コポリマー(EAA) BASF Lucalen A2910M (アクリル酸含有量 11%)	0.23	
低密度ポリエチレン-Dow LDPE 722 (MFI 8g/10 分、190°C)	0.26	
エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー-DuPont Tefzel T ²	0.3	
非可塑化ポリ(塩化ビニル)	0.36 ^(a)	
ポリプロピレン(PP)-BASELL ADSYL 3C37F	0.45 ^(b)	
低密度ポリエチレン-Dow LDPE 4005 (MFI 5.5g/10 分、190°C)	0.46 ^(b)	
ポリ(エチレンテレフタレート)	0.39 - 0.51	20
ポリブチレン(PB)Shell Chemical Duraflex 1600 (密度 0.91g/cm ³)	0.47 ^(b)	
エチレン-ビニルアルコールコポリマー(EVOH) - Eval E (エチレン含有量 44 モル%)	0.6 ^(b)	
EVA-DuPont Elvax 3120 (VA 含有量 7.5%)	0.74 ^(b)	
ポリ(メチルメタクリレート)	0.84 ^(a)	
ポリ(ビニルブチラール)	1.06 ^(a)	
EVA-DuPont Elvax 3130 (VA 含有量 12%)	1.1 ^(b)	
スチレン-ブタジエンブロックコポリマー(SBS) BASF AG Styrolux 656C	1.13 ^(b)	
Nylon 6-BASF Ultramid B4 (未延伸)	1.15 ^(b)	
汎用ポリスチレン-BASF AG Polystyrol 168N	1.2 ^(b)	30
EVA-DuPont Elvax 3123 (VA 含有量 15%)	1.6 ^(b)	
ポリ(カーボネート)	1.83 ^(a)	
アクリロニトリル-メチルアクリレートコポリマー-BP Chemicals BAREX 210	2.0 ^(b)	
EVA-DuPont Elvax 3165 (VA 含有量 18%)	2.0 ^(b)	
ポリブチレンテレフタレート(PBT) BASF AG Ultradur B 4550	2.5 ^(b)	
エチレン-ビニルアルコールコポリマー(EVOH)-Eval L (エチレン含有量 27 モル%)	3.2 ^(b)	
アクリロニトリル-スチレン-アクリレートコポリマー-BASF AG Luran S 776S	3.5 ^(b)	
ポリ(エチルメタクリレート)	4.16 ^(a)	
アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー-GE Plastics Cycolac	5.9 ^(b)	

表 1 - さまざまなホモポリマーおよびコポリマーの水透過率の文献値。 [参考文献：(a) - Polymer Handbook (4th Ed) table 1, page VI / 545)、(b) - Permeability Properties of Plastics & Elastomers - A guide to Packaging & Barrier Materials, 2nd Edition, Edited by Liesl K. Massey, Published by 50

Plastics Design Library, 2003]

本発明は、上記の実施形態の詳細に制限されるものではない。本発明は、本明細書（添付の特許請求の範囲、要約書、図面を含む）に開示した特徴の新規なもの、あるいは新規な組み合わせあるいは、ここに開示した方法またはプロセスのステップの新規なもの、あるいは新規な組み合わせにもおよぶものである。

【図1】

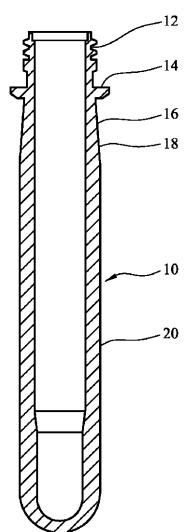


FIG. 1

【図2】

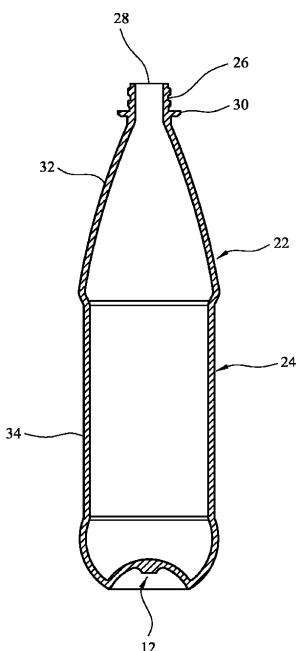


FIG. 2

【図3】

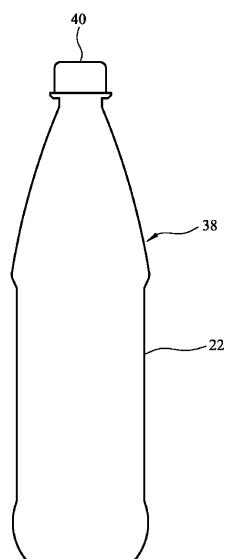


FIG. 3

【図4】

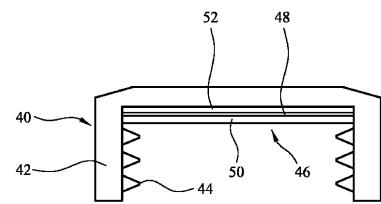
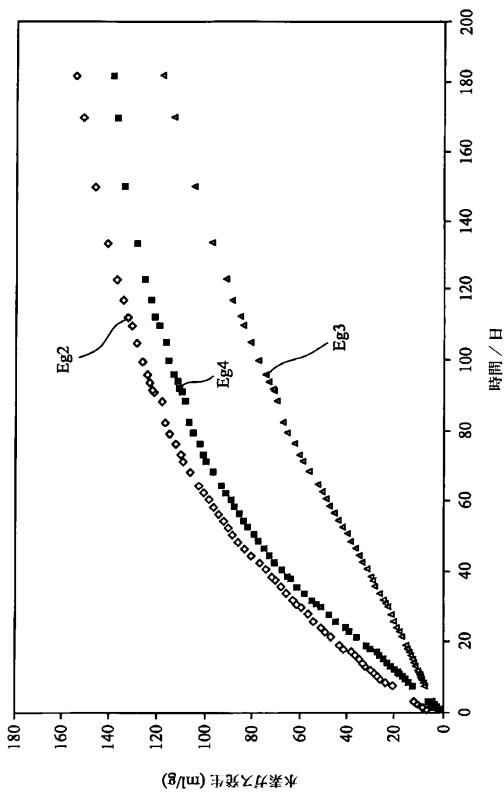


FIG. 4

【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 カーマイケル、エイドリアン
イギリス国 L 3 4 9 G T マージーサイド ノーズリー ユニティー グローブ ユニツツ
9 - 1 1 カラーマトリックス ヨーロッパ リミテッド
- (72)発明者 オーバーエンド、アンドリュー スチュアート
イギリス国 L 3 4 9 G T マージーサイド ノーズリー ユニティー グローブ ユニツツ
9 - 1 1 カラーマトリックス ヨーロッパ リミテッド
- (72)発明者 ルール、マーク
アメリカ合衆国 3 0 0 7 5 ジョージア州 ロズウェル ボールダー クリーク ドライブ エ
ヌイー 2 6 6
- (72)発明者 ヴァルス、ロナルド ジェームズ
アメリカ合衆国 4 4 1 2 5 オハイオ州 バレー ビュー エヌ.パートリッジ ドライブ 1
3 3 7 5
- (72)発明者 リーミング、クリスティン
イギリス国 L 3 4 9 G T マージーサイド ノーズリー ユニティー グローブ ユニツツ
9 - 1 1 カラーマトリックス ヨーロッパ リミテッド
- (72)発明者 タットウム、スティーブン バージェス
イギリス国 P R 2 5 L W ランカシャー グリムザー クロフト ドライブ 1 1

審査官 佐野 健治

- (56)参考文献 特開昭 5 8 - 0 4 7 4 8 3 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 8 4 3 8 2 (J P , A)
米国特許第 0 3 4 1 9 4 0 0 (U S , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 0 3 5 4 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.CI. , D B 名)

B 6 5 D 8 1 / 2 6
B 6 5 D 5 3 / 0 0
C 0 1 B 3 / 0 6