



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201501929 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：103107680

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/18 (2006.01)** **B65D81/26 (2006.01)**

(30)優先權：2013/03/06	日本	2013-044233
2013/03/06	日本	2013-044234
2013/03/06	日本	2013-044235
2013/03/06	日本	2013-044422
2013/03/06	日本	2013-044423
2013/03/06	日本	2013-044424
2013/03/06	日本	2013-044425
2013/03/06	日本	2013-044752
2013/03/06	日本	2013-044753

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：岡田聰史 OKADA, SATOSHI (JP)；岩本慎平 IWAMOTO, SHINPEI (JP)；池田真一 IKEDA, SHINICHI (JP)；伊東史裕 ITO, FUMIHIRO (JP)；加柴隆史 KASHIBA, TAKASHI (JP)；小川俊 OGAWA, SHUN (JP)；荒川翔太 ARAKAWA, SHOTA (JP)；薄田健一郎 USUDA, KENICHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 190 頁

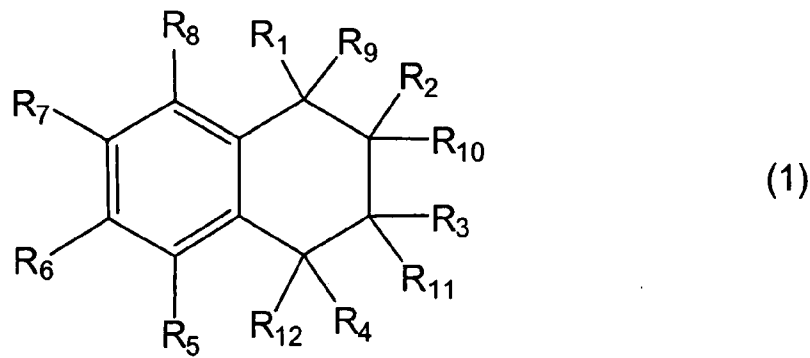
(54)名稱

氧吸收性多層體、氧吸收性容器、氧吸收性密閉容器、氧吸收性 P T P 包裝體及使用此等之保存方法

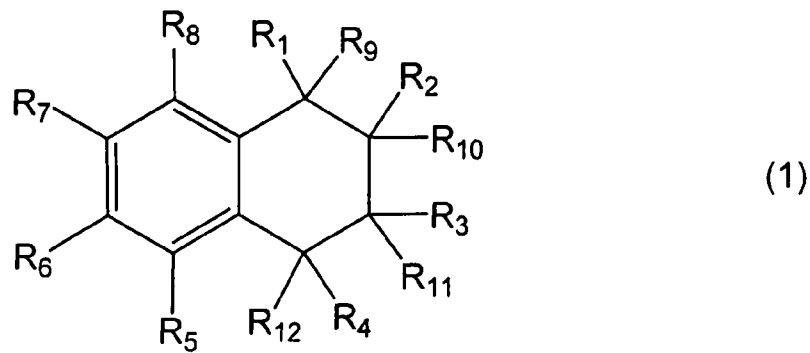
OXYGEN ABSORBING LAMINATE, OXYGEN ABSORBING CONTAINER, OXYGEN ABSORBING SEALED CONTAINER, OXYGEN ABSORBING PTP PACKAGING, AND STORAGE METHOD USING THE SAME

(57)摘要

本發明係提供一種氧吸收性多層體，其係具有：含有氧吸收性組成物之氧吸收層、含有熱塑性樹脂(b)之熱塑性樹脂層的氧吸收性多層體，氧吸收性組成物含有至少一種具有以下述一般式(1)表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂(a)。



Provided is an oxygen absorbing laminate, having: an oxygen absorbing layer containing an oxygen absorbing composition; and a thermoplastic resin layer containing a thermoplastic resin (b), wherein the oxygen absorbing composition contains: at least one of a tetralin ring compound represented by general formula (1); a transition metal catalyst; and a thermoplastic resin (a).



201501929

發明摘要

※申請案號：103107680

※申請日：103 年 03 月 06 日

※IPC 分類： B32B 27/18 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

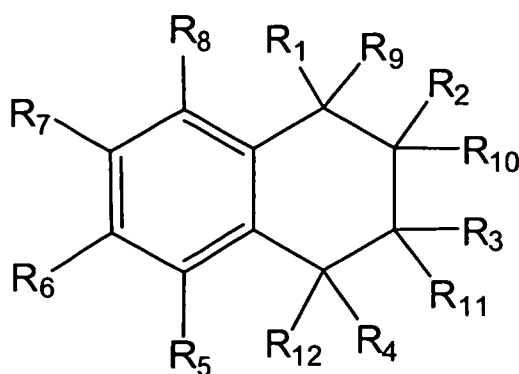
氧吸收性多層體、氧吸收性容器、氧吸收性密閉容器、氧吸收性
PTP 包裝體及使用此等之保存方法

Oxygen absorbing laminate, oxygen absorbing container, oxygen
absorbing sealed container, oxygen absorbing PTP packaging, and storage
method using the same

【中文】

本發明係提供一種氧吸收性多層體，其係具有：含有
氧吸收性組成物之氧吸收層、含有熱塑性樹脂（b）之熱
塑性樹脂層的氧吸收性多層體，

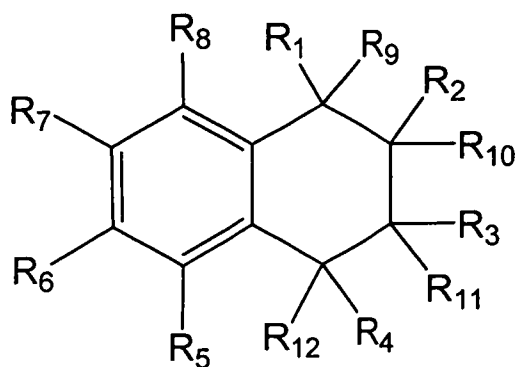
氧吸收性組成物含有至少一種具有以下述一般式
（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑
性樹脂（a）。



(1)

【英文】

Provided is an oxygen absorbing laminate, having: an oxygen absorbing layer containing an oxygen absorbing composition; and a thermoplastic resin layer containing a thermoplastic resin (b), wherein the oxygen absorbing composition contains: at least one of a tetralin ring compound represented by general formula (1); a transition metal catalyst; and a thermoplastic resin (a).



(1)

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：
無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氧吸收性多層體、氧吸收性容器、氧吸收性密閉容器、氧吸收性
PTP 包裝體及使用此等之保存方法

Oxygen absorbing laminate, oxygen absorbing container, oxygen
absorbing sealed container, oxygen absorbing PTP packaging, and storage
method using the same

【技術領域】

[0001] 本發明為關於氧吸收性多層體、氧吸收性容器、氧吸收性密閉容器、氧吸收性 PTP 包裝體、及使用此等之保存方法。

【先前技術】

[0002] 為了防止以食品、飲料、醫藥品、化妝品等所代表，受氧之影響而容易變質或劣化之各種物品的氧氣氧化，長期保存的目的，而使用將收容此等之容器體內之氧予以除去的氧吸收劑。

[0003] 氧吸收劑從氧吸收能力、操作容易性、安全性的觀點，一般為使用以鐵粉來作為反應主要試劑的氧吸收劑。但是此鐵系氧吸收劑，由於會感應金屬偵測器（detector），故包封鐵系氧吸收劑之包裝體，不易使用金屬偵測器檢查異物。又，包封有鐵系氧吸收劑的包裝

體，由於有起火之虞，故無法藉由微波爐之加熱。此外，鐵粉之氧化反應必須有水份，故只有被保存物為高水分系者，才能展現氧吸收的效果。

[0004] 又，藉由以配置有氧吸收層（由熱塑性樹脂中摻合有鐵系氧吸收劑之氧吸收性樹脂組成物所成者）之多層材料構成容器，以開發一種試圖提昇容器之阻氣性，同時將氧吸收性賦予容器本身之包裝容器等（參考專利文獻 1）。具體而言，氧吸收性多層薄膜係作為使熱密封層及阻氣層層合而成之以往之阻氣性多層薄膜之間，視情況介於由熱塑性樹脂所成之中間層，加上分散有氧吸收劑之熱塑性樹脂層的氧吸收層，賦予防止來自外部之氧透過之功能及賦予吸收容器內之氧的功能者使用，經利用擠出層合或共擠出層合、乾式層合等以往習知之製造方法來製造。然而，該等亦同樣地，具有以下的問題，即無法以食品等異物檢查所使用之金屬偵測器、無法利用微波爐加熱、僅有被保存物為高水分系者才能展現效果的問題。此外，因不透明性的問題而具有內部辨識性不足的問題。使用鐵粉等氧吸收劑者，具有以下的問題，即被食品等之異物檢測所使用之金屬探測器偵測，因不透明而缺乏內部辨識性不足，內容物為酒精飲料時，以鐵作為觸媒之醇氧化反應而產生醛類，造成風味降低的問題。

[0005] 此外，將收納物收容於容器後，密封該容器時，空氣中，進行上述事項時，收納時，空氣被納入容器內，而被封入。當然，伴隨此動作，會裝入一定量的氧。

因此，收納物因混在的氧而受到某種影響。收納物因化學的性質，其影響程度有差異，但是密封後，慢慢地風味或色調受損。密封後之保管期間或流通期間越長，越會受氧的影響，因此風味或色調受損，使商品價值降低。因此，即使存在微量的氧也不能忽視。

[0006] 例如市售加工米飯之保存方法係以殺菌（retort）米飯為主流。但是此製法因與通常之煮飯條件不同的條件，進行加熱殺菌，因此會有味道差的問題。故無菌環境下，以通常的煮飯方法進行米飯加工之無菌米飯成為商品化。近年，揭示此無菌米飯以具有氧吸收功能之多層體包裝的技術（參照專利文獻 7）。此外，揭示將米與水填充於脫氧性多層容器內，取代容器內之氧後密封、加熱煮飯的煮米飯之製造法（參照專利文獻 8）。但是使用鐵粉等之氧吸收劑者具有以下課題，即經食品等之異物偵測所使用之金屬偵測器偵測，利用於蓋材時，開封時凸緣部有鐵粉附著，加工性差，透明性差，故內容物辨識性無的課題。

[0007] 關於日本酒、紅酒、燒酎等之酒精飲料，有將此等填充於金屬罐或玻璃瓶，保存的技術，但是金屬罐或玻璃瓶有不燃性廢棄物處理的問題及要求包裝容器之輕量化，此外，金屬罐有金屬成分溶出於內容物中的問題，因此移管至阻氣性多層容器等之塑膠容器。但是通常層合有阻氣性薄膜之阻氣性多層體，保存酒精飲料時，將酒精飲料填充於罐容器時，空氣中，進行該作業時，當然無法

排除空氣混入。為了防止空氣混入時，使用不活性氣體，大部分使用氮氣體，防止空氣混入，但是無法完全阻止空氣混入，且實際生產步驟時，實施防止空氣混入時，會造成步驟增加，生產效率降低。換言之，不論如何進行氣體取代操作，在包裝容器內因有殘存的微量氧、或溶存於酒精飲料的微量氧，而無法避免酒精飲料產生風味劣化。

[0008] 關於藥液，以密閉狀態填充藥液並保管用的醫療用包裝容器，以往使用玻璃製的安瓶、多次劑量瓶、預填充式注射器等。但是，此等之玻璃製容器，保管中會有鈉離子等溶出至容器中之內容液、產生碎片之微細的物質、使用以金屬著色之遮光性玻璃製容器時有著色用的金屬混入內容物中，因落下等之衝擊而易破碎等的問題。因比重較大，亦有醫療用包裝容器重的問題點。因此，期待代替材料的開發。具體而言，探討以比玻璃輕量的塑膠，例如聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯、環烯烴聚合物等來代替玻璃。例如揭示有由聚酯系樹脂材料所成的醫療用容器（參考專利文獻 9）。

[0009] 另一方面，為了將阻氣性賦予由塑膠所成的容器，而探討具有以阻氣層作為中間層的多層容器。具體而言，揭示具有由聚烯烴系樹脂所成的最內層及最外層，以及由氧阻隔性優異的樹脂組成物所成的中間層，提高阻氣性之預填充式注射器（參考專利文獻 10）。此外，也探討了使由間二甲苯二胺與己二酸所得之聚醯胺（以下有時也稱為「尼龍 MXD6」）、乙烯-乙烯醇共聚物、聚丙

烯腈、聚偏氯乙烯、鋁箔、碳塗膜、無機氧化物蒸鍍等的阻氣層層合於樹脂層所構成的多層容器。此外，近年來，也提案有在尼龍 MXD6 中添加、混合少量的過渡金屬化合物而賦予氧吸收機能，且此作為構成容器或包裝材料之氧阻隔材料利用（參考專利文獻 11）。

[0010] 此外，醫藥品或食品等之包裝領域中，為了包裝錠劑或膠囊等藥劑、粒狀食品等，而廣泛地利用 PTP（press-through pack）包裝體（亦稱為泡包裝、blister packaging）。PTP 包裝體係指例如以聚氯乙烯系樹脂或聚丙烯系樹脂等之塑膠薄片作為底材，藉由施以壓力成形、真空成形等，形成容納被保存物之口袋部，將被保存物容納於口袋部後，以例如像鋁箔之可容易以手撕破、或容易開封之材質的箔或薄膜作為蓋材，經層合、密封之形態的包裝。PTP 包裝體中，藉由於底材使用透明塑膠薄片，可在開封前直接用肉眼確認容納於口袋部之被保存物。又，開封時，藉由從口袋部側以手指按壓被保存物，將蓋材壓破，可容易地將被保存物取出。

[0011] 但是被保存物容納於 PTP 包裝體後，密封時，空氣中，進行上述事項時，收納時，空氣被納入包裝體內，而被封入。當然，伴隨此動作，會裝入一定量的氧。因此，被保存物因混在的氧而受到某種影響。被保存物因化學的性質，其影響程度有差異，但是密封後，慢慢地藥劑的藥效成分的藥效成分及食品之風味或色調受損。密封後之保管期間或流通期間越長，越會受氧的影響，而損

及品質。因此，即使存在微量的氧也不能忽視。

[0012] 有鑑於上述情形，期望以有機系之物質作為反應主劑的氧吸收劑。以有機系之物質作為反應主劑的氧吸收劑，已知有以抗壞血酸作為主劑的氧吸收劑（參照專利文獻 2）。

[0013] 另外，已知由樹脂與過渡金屬觸媒所構成之氧吸收性樹脂組成物。例如已知由作為可氧化有機成分的聚醯胺、特別是含伸二甲苯基聚醯胺與過渡金屬觸媒所成的樹脂組成物（參照專利文獻 3 及 4）。此外，此專利文獻 3 及 4 中，亦例示使樹脂組成物成形而得到的包裝材料。

[0014] 又，對於氧吸收不需要水分的氧吸收性樹脂組成物，已知由具有碳-碳不飽和鍵結的樹脂與過渡金屬觸媒所構成之氧吸收性樹脂組成物（參照專利文獻 5）。

[0015] 此外，捕集氧的組成物，已知由含經取代的環己烯官能基的聚合物或鍵結有該環己烯官能基的低分子量物質與過渡金屬所成的組成物（參照專利文獻 6）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0016]

[專利文獻 1] 日本特開平 09-234832 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 51-136845 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2001-252560 號公報

- [專利文獻 4] 日本特開 2009-108153 號公報
- [專利文獻 5] 日本特開平 05-115776 號公報
- [專利文獻 6] 日本特表 2003-521552 號公報
- [專利文獻 7] 日本特開平 08-133345 號公報
- [專利文獻 8] 日本特開平 07-039329 號公報
- [專利文獻 9] 日本特開平 08-127641 號公報
- [專利文獻 10] 日本特開 2004-229750 號公報
- [專利文獻 11] 日本特開平 02-500846 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0017] 然而，專利文獻 2 所記載之氧吸收劑組成物，具有原本氧吸收性能低，又，只有被保存物為高水分系時才能展現效果，且比較昂貴的課題。

[0018] 又，專利文獻 3 所記載之樹脂組成物，由於含有過渡金屬觸媒，使含有伸苯二甲基的聚醯胺樹脂氧化，展現氧吸收機能者，故具有在氧吸收後，因樹脂之氧化劣化會產生高分子鏈切斷，包裝容器本身強度降低的問題。又，此樹脂組成物之氧吸收性能仍然不足，因此具有被保存物僅為高水分系者才能展現效果的課題。又，專利文獻 4 雖記載了層間剝離之改善方法，但效果受限。進一步，此樹脂組成物之氧吸收性能尚不充分，有僅在被保存物為高水分系者始能展現效果等之課題。

[0019] 另外，專利文獻 5 之氧吸收性樹脂組成物，

與上述相同，具有因伴隨著樹脂氧化而切斷高分子鏈，會生成成為臭氣成分之低分子量的有機化合物，氧吸收後會產生臭氣之問題。

[0020] 專利文獻 6 之組成物，必須使用含有環己烯官能基之特殊材料，又，此材料依然存在有比較容易產生臭氣的課題。

[0021] 又，關於上述藥液之保存，上述以往的阻氣性多層容器或醫療用多層容器，氧阻隔性、水蒸氣阻隔性、藥液吸附性、容器之耐久性等的基本性能仍不足，因此，在此等中保存藥液時，仍有需要改善的問題點。例如從藥液或食品等之內容物之保存的觀點，需要改善。特別是使用以往之阻氣性多層容器倒存藥液時，不論如何進行氣體取代操作，亦有難以完全去除包裝容器內之氧或極為不經濟的實際狀況。亦即，難以完全排除溶存於藥液中之氧、藥液原料等之混合時產生而混入之氣泡中所含的氧、添加蒸餾水等之溶劑時溶存於其中之氧等。藥液之原料之選別或調製條件下，進行高度的管理，雖可儘可能地除去氧，但是這種忽視經濟性的操作是不實際的。而且，如上述，阻氣性多層容器之阻氧性不充分，因此無法完全排除透過容器壁部，由外部入侵的微量氧。

[0022] 例如，專利文獻 9 之聚酯系樹脂製醫療用容器，欲完全阻斷氧時，氧阻隔性不足，又，相較於由聚烯烴系樹脂所構成的容器時，水蒸氣阻隔也較差。而且，此聚酯系樹脂不具有氧吸收性能。因此，氧由外部侵入容器

內時，或氧殘存於存在於容器之內容物上部之頂部空間時，有無法防止容器內之藥液劣化的問題。

[0023] 又，專利文獻 10 之預填充式注射器，欲將氧完全阻斷時，氧阻隔性不充分。而且，中間層之氧阻隔性樹脂組成物不具有氧吸收性能。因此，氧由外部侵入容器內時，或氧殘存於存在於容器之內容物上部之頂部空間時，有無法防止容器內之藥液劣化的問題。

[0024] 另外，專利文獻 11 之樹脂組成物，具有氧吸收後，產生因樹脂之氧化劣化造成之強度降低，包裝容器本身強度降低的問題。此外，此樹脂組成物之氧吸收性能尚不充分，有僅在被保存物為高水分系者才能展現效果等的課題。

[0025] 本發明有鑑於上述課題而完成者，本發明之目的係提供氧吸收後不會產生臭氣，具有優良氧吸收性能之氧吸收性多層體及含有此氧吸收性多層體的氧吸收性容器。又，本發明之另外之目的係提供在由低濕度至高濕度之廣範圍的濕度條件下，具有優異之氧吸收性能的氧吸收性多層體及含有此氧吸收性多層體的氧吸收性容器。

本發明之別的目的係提供吸收氧後不產生臭氣，具有優異氧吸收性能之氧吸收性多層射出成形體。本發明之別的目的係提供在由低濕度至高濕度之後半的濕度條件下，具有優異之氧吸收性能的氧吸收性多射出成形體。

本發明之又另外之目的係提供抑制氧吸收後之臭氣產生，具有優異氧吸收性能之氧吸收性多層體，作為氧吸收

性 PTP 包裝體之底材使用的氧吸收性 PTP 包裝體。

本發明之另外之目的係提供一種不損及米飯之風味，保持色調的狀態，可長期間保存米飯的方法。

本發明之另外的目的係提供一種不損及酒精飲料之風味，可長期間保存酒精飲料的方法。

本發明之另外之目的係提供不損及果汁及／或蔬菜汁的風味，保持色調的狀態，可長期間保存果汁及／或蔬菜汁的方法。

本發明之另外之目的係提供可防止保存時之藥液之氧化劣化，可抑制雜質混入藥液中，可抑制保存後之藥液藥效降低之藥液的保存方法。

[解決課題的手段]

[0026] 本發明人等精心檢討結果，發現下述氧吸收性多層體，可解決上述課題，遂完成本發明，其中氧吸收性多層體係具有：含有氧吸收性組成物之氧吸收層、含有熱塑性樹脂之熱塑性樹脂層的氧吸收性多層體，

前述氧吸收性組成物，含有至少一種具有特定之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂。

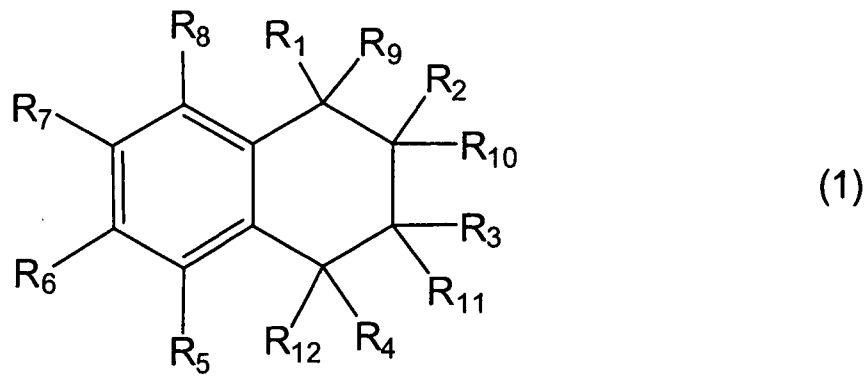
[0027] 換言之，本發明係如下述。

<1>一種氧吸收性多層體，其係具有：含有氧吸收性組成物之氧吸收層、含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層的氧吸收性多層體，

前述氧吸收性組成物含有至少一種具有以下述一般式

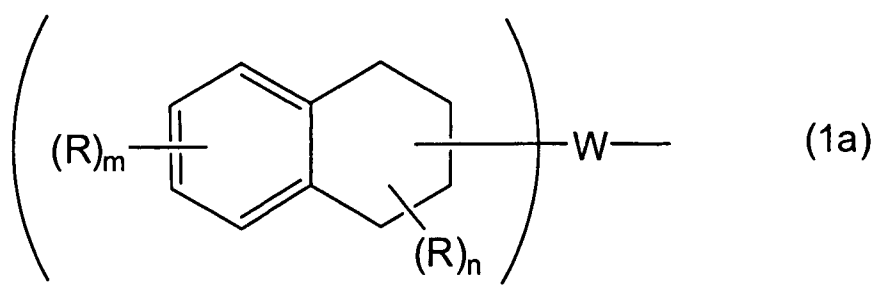
(1) 表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂 (a) ，

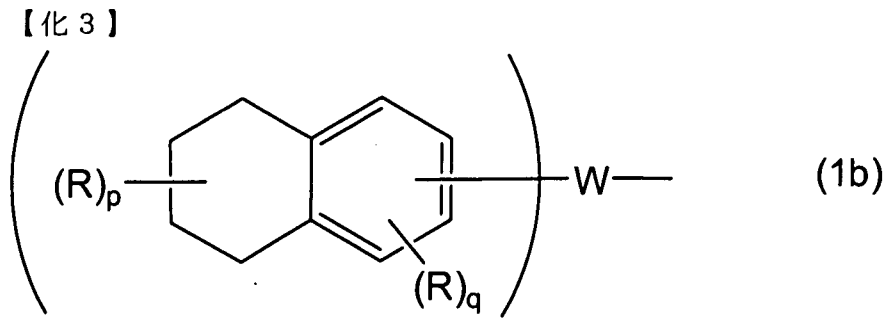
【化 1】



(式中， $R_1 \sim R_{12}$ 係各自獨立表示氫原子或一價取代基，前述一價取代基係選自由鹵素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、醢基、胺基、巰基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、醢亞胺基、以下述一般式 (1a) 表示之取代基及以下述一般式 (1b) 表示之取代基所成群中之至少 1 種，此等可再具有取代基， $R_1 \sim R_{12}$ 中之 2 個取代基鍵結可形成環。四氫萘環之苳基位鍵結有至少 1 個以上的氫原子)。

【化 2】

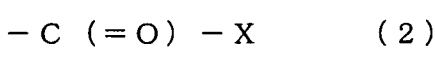




(一般式 (1a) 及一般式 (1b) 中，R 係各自獨立表示一價取代基，前述一價取代基係選自由鹵素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、醢基、胺基、巯基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基及醢亞胺基所成群中之至少 1 種，此等一價取代基可再具有取代基，R 中之 2 個取代基鍵結可形成環。W 係連結鍵或二價有機基，前述二價有機基係選自由芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基及雜環基、
-C(=O)-、-OC(=O)-、-N(H)C(=O)-、及此等之任意組合所成群中之至少 1 種。m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~7 之整數，p 表示 0~8 之整數，q 表示 0~3 之整數)。

<2>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述具有以一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物具有 2 個以上之羰基。

<3>如前述<2>項之氧吸收性多層體，其中前述一般式 (1) 中，R₁~R₁₂ 之中，至少 2 個以上為以下述一般式 (2) 表示之一價取代基，



(式中，X 係選自由氫原子、羥基、烷基、烷氧基、單烷

基胺基、及二烷基胺基所成群中之 1 個，複數之 X 可相同或相異）。

<4>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環的化合物具有 2 個以上之四氫萘環。

<5>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中相對於前述氧吸收性組成物中之前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與前述熱塑性樹脂（a）之總量，前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環之化合物的比例為 1~30 質量％。

<6>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述熱塑性樹脂（a）為選自由聚烯烴、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙烯醇共聚物、及氟系樹脂所成群中之至少 1 種。

<7>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述過渡金屬觸媒含有選自由錳、鐵、鈷、鎳及銅所成群中之至少 1 種的過渡金屬。

<8>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述氧吸收性組成物中，前述過渡金屬觸媒相對於前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與前述熱塑性樹脂（a）之總量 100 質量份，以過渡金屬量計含有 0.001~10 質量份。

<9>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述熱塑性樹脂層為密封劑層（sealant layer），

前述氧吸收性多層體係依此順序含有前述密封劑層、

前述氧吸收層、及含有阻氣性物質之阻氣層之至少 3 層所成的氧吸收性多層體。

<10>一種氧吸收性紙容器，其特徵係在前述<9>之氧吸收性多層體之前述阻氣層側，再層合紙基材層之至少 4 層所成之氧吸收性多層體進行製箱（carton former）而成。

<11>一種氧吸收性容器，其特徵係具有前述<1>項之氧吸收性多層體。

<12>如前述<11>項之氧吸收性容器，其中前述氧吸收性容器為選自由袋（pouch）、杯、淺盤（tray）、及瓶所成群中之 1 種。

<13>如前述<1>項之氧吸收性多層體，其中前述氧吸收性多層體為氧吸收性多層射出成形體。

<14>一種氧吸收性密閉容器，其特徵係具備依序含有：將前述<1>項之氧吸收性多層體進行成形而成的氧吸收性多層容器本體、

含有熱塑性樹脂（c）之內層及

含有阻氣性物質之阻氣（gas barrier）層之至少 2 層所成之阻氣性蓋材，

前述氧吸收性容器本體中之前述熱塑性樹脂層與前述阻氣性蓋材中之前述內層被接合而成。

<15>一種氧吸收性 PTP 包裝體，其特徵係具備依序含有：將前述<1>項之氧吸收性多層體進行成形而成的氧吸收性底材、

含有熱塑性樹脂（d）之內層及
含有阻氣性物質之阻氣層之至少 2 層所成之阻氣性蓋材，

前述氧吸收性底材中之前述熱塑性樹脂層與前述阻氣性蓋材中之前述內層被接合而成。

<16>一種保存方法，其特徵係將選自由米飯、酒精飲料、果汁及／或蔬菜汁、及藥液所成群中之任一種保存於含有前述<1>項之氧吸收性多層體的氧吸收性容器內。

[發明的效果]

[0028] 依據本發明時，可提供氧吸收後不會產生臭氣，具有優良氧吸收性能之氧吸收性多層體及含有此氧吸收性多層體的氧吸收性容器。又，此氧吸收性多層體及含有此氧吸收性多層體的氧吸收性容器，不論被保存物有無水分皆可吸收氧，且氧吸收後不產生臭氣，因此可在例如食品、調理食品、飲料、醫藥品、健康食品等不論對象物，可在廣用途使用。又，依據本發明之較佳態樣時，亦可實現不感應金屬偵測器的氧吸收性多層體及含有此氧吸收性多層體的氧吸收性容器。

依據本發明時，可提供吸收氧後不產生臭氣，具有優異之氧吸收性能之氧吸收性多層射出成形體。又，此氧吸收性多層射出成形體，不論被保存物有無水分皆可吸收氧，且氧吸收後不產生臭氣，因此可在例如食品、調理食品、飲料、醫藥品、健康食品等不論對象物，可在廣用途

使用。又，依據本發明之較佳態樣時，亦可實現不感應金屬偵測器的氧吸收性多層射出成形體。

依據本發明時，可實現在由低濕度至高濕度之廣範圍的濕度條件下，具有優異之氧吸收性能的氧吸收性多層體，作為底材使用的氧吸收性 PTP 包裝體。又，氧吸收性 PTP 包裝體，內部辨識性良好，適合保存被保存物。

依據本發明時，可提供一種不損及米飯之風味，保持色調的狀態，不產生臭氣，可長期間保存米飯的方法。

依據本發明時，可提供一種不損及酒精飲料之風味，不產生臭氣，可長期間保存酒精飲料的方法。

依據本發明時，可提供不損及果汁及／或蔬菜汁的風味，保持色調的狀態，不產生臭氣，可長期間保存果汁及／或蔬菜汁的保存方法。

依據本發明時，可提供可防止保存時之藥液之氧化劣化，可抑制雜質混入藥液中，可抑制保存後之藥液藥效降低的保存方法。

[實施發明之最佳形態]

[0029] 以下，詳細說明實施本發明之形態（以下也稱為「本實施形態」）。又，以下實施形態係說明本發明用的例示，本發明不限於以下內容。本發明在其要旨的範圍內，可適當變形、實施。

[0030]

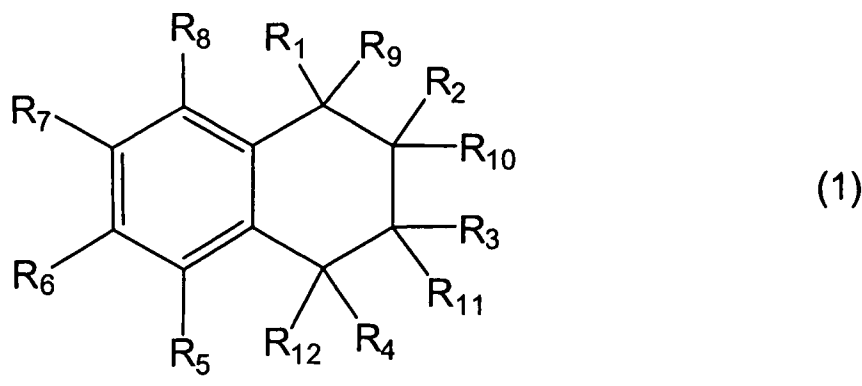
（第 1 實施形態）

[氧吸收性多層體]

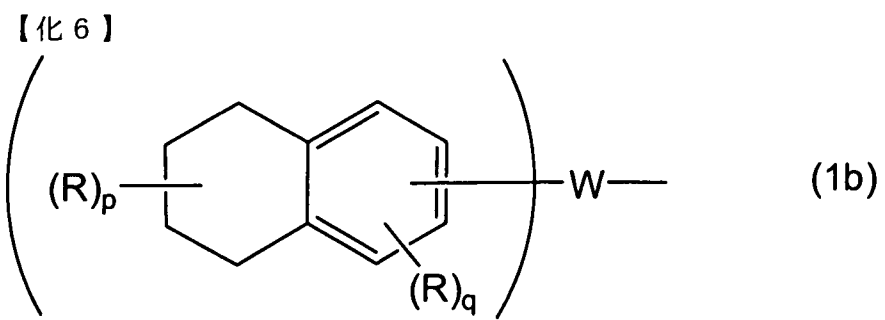
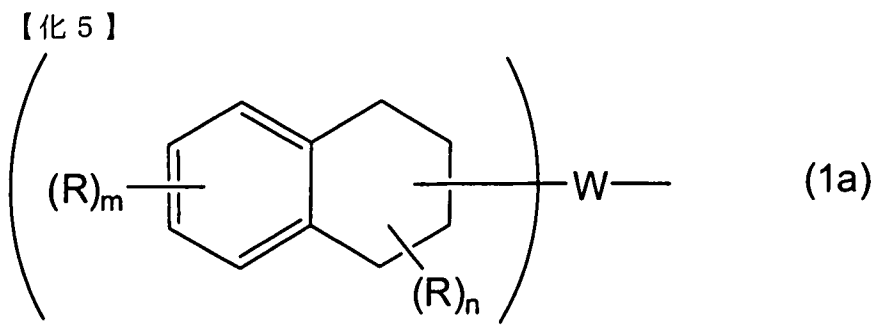
本實施形態之氧吸收性多層體，其係具有：含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）、含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層 B）的氧吸收性多層體，

前述氧吸收性組成物含有至少一種具有以下述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂（a）。

【化 4】



（式中， $R_1 \sim R_{12}$ 係各自獨立表示氫原子或一價取代基，前述一價取代基係選自由鹵素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、醯基、胺基、巯基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、醯亞胺基、以下述一般式（1a）表示之取代基及以下述一般式（1b）表示之取代基所成群中之至少 1 種，此等可再具有取代基， $R_1 \sim R_{12}$ 中之 2 個取代基鍵結可形成環。四氫萘環之苳基位鍵結有至少 1 個以上的氫原子）。



(一般式 (1a) 及一般式 (1b) 中，R 係各自獨立表示一價取代基，前述一價取代基係選自由鹵素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、醯基、胺基、巯基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基及醯亞胺基所成群中之至少 1 種，此等一價取代基可再具有取代基，R 中之 2 個取代基鍵結可形成環。W 係連結鍵或二價有機基，前述二價有機基係選自由芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基及雜環基、-C(=O)-、-OC(=O)-、-N(H)C(=O)-、及此等之任意組合所成群中之至少 1 種。m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~7 之整數，p 表示 0~8 之整數，q 表示 0~3 之整數)。

[0031] 本實施形態之氧吸收性多層體中之層構成，無特別限定，氧吸收層 (層 A) 及熱塑性樹脂層 (層 B) 之數目或種類無特別限定。例如可為 1 層之層 A 及 1 層之

層 B 所成的 A/B 構成、或 1 層之層 A 及 2 層之層 B 所成的 B/A/B 之 3 層構成。又，亦可為 1 層之層 A 及層 B1 及層 B2 之 2 種之 4 層之層 B 所成的 B1/B2/A/B2/B1 的 5 層構成，1 層之層 A 及層 B1 及層 B2 之 2 種 2 層所成之 B1/A/B2 之 3 層構成。此外，本實施形態之氧吸收性多層體，必要時，可含有接著層（也稱為層 AD）等之任意的層，例如 B1/AD/B2/A/B2/AD/B1 之 7 層構成等。

[0032]

[氧吸收層（層 A）]

本實施形態之氧吸收性多層體之氧吸收層（層 A）係含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少一種具有上述一般式（1）所表示之四氫萘環的化合物（以下有時僅稱為「四氫萘環化合物」）、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂（a）。

[0033]

<具有四氫萘環之化合物>

上述一般式（1）中， $R_1 \sim R_{12}$ 表示之一價取代基，例如有鹵原子（例如有氯原子、溴原子、碘原子等）、烷基（較佳為碳數為 1~15、更佳為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基；例如有甲基、乙基、n-丙基、異丙基、t-丁基、n-辛基、2-乙基己基、環丙基、環戊基）、烯基（較佳為碳數 2~10、更佳為碳數 2~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烯基；例如有乙烯基、烯丙基等）、炔基（較佳為碳數 2~10、更佳為碳數 2~6 之炔基；例如有乙炔基、丙

炔基等)、芳基(較佳為碳數 6~16、更佳為碳數 6~10 之芳基;例如有苯基、萘基等)、雜環基(較佳為由碳數 1~12,更佳為由碳數 2~6 之 5 員環或 6 員環之芳香族或非芳香族之雜環化合物中去除 1 個氫原子而得之一價基,例如有 1-吡唑基、1-咪唑基、2-呋喃基等)、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基(較佳為碳數 1~10,更佳為碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷氧基,例如甲氧基、乙氧基等)、芳氧基(較佳為碳數 6~12,更佳為碳數 6~8 之芳氧基,例如苯氧基等)、醯基(包含甲醯基。較佳為碳數 2~10,更佳為碳數 2~6 之烷基羰基,較佳為碳數 7~12,更佳為碳數 7~9 之芳基羰基,例如乙醯基、丙醯基、苯甲醯基等)、胺基(較佳為碳數 1~10,更佳為碳數 1~6 之烷基胺基,較佳為碳數 6~12,更佳為碳數 6~8 之苯胺基,較佳為碳數 1~12,更佳為碳數 2~6 之雜環胺基,例如胺基、甲胺基、苯胺基等)、巯基(thiol group)、烷硫基(較佳為碳數 1~10,更佳為碳數 1~6 之烷硫基,例如甲硫基、乙硫基等)、芳硫基(較佳為碳數 6~12,更佳為碳數 6~8 之芳硫基,例如苯硫基等)、雜環硫基(較佳為碳數 2~10,更佳為碳數 1~6 之雜環硫基,例如 2-苯并噻唑硫基等)、醯亞胺基(較佳為碳數 2~10,更佳為碳數 4~8 之醯亞胺基,例如 N-琥珀醯亞胺基、N-苯二醯亞胺基等)等,但並不特別限於此等。

[0034] 一般式(1)表示之化合物係四氫萘環之苄基位鍵結有至少 1 個以上的氫原子。如後述,藉由鍵結於四

氫萘環之苄基位之氫原子與後述之過渡金屬觸媒產生作用，可展現優異之氧吸收能等。四氫萘環之苄基位鍵結有至少 1 個以上的氫原子的化合物，例如有一般式 (1) 之 R_1 、 R_4 、 R_9 、及 R_{12} 之任一個為氫原子的化合物等。

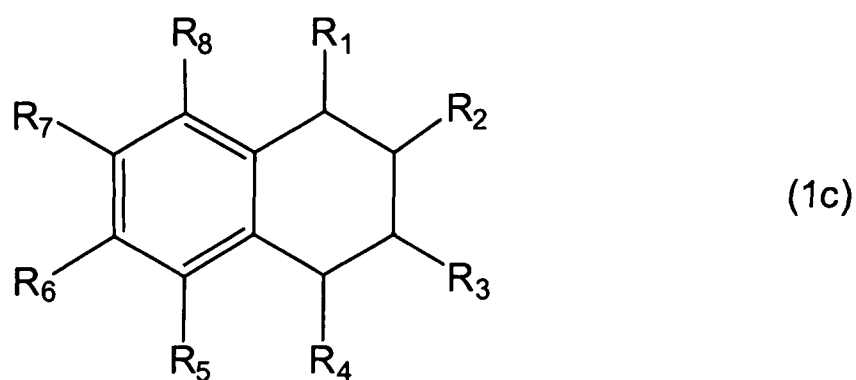
[0035] 上述一價取代基 $R_1 \sim R_{12}$ 具有氫原子時，該氫原子可再經取代基 T (在此，取代基 T 係與上述一價取代基 $R_1 \sim R_{12}$ 所說明者同義) 取代。這種具體例有經羥基取代之烷基 (例如，羥基乙基等)、經烷氧基取代之烷基 (例如甲氧基乙基等)、經芳基取代之烷基 (例如，苄基等)、經一級或二級胺基取代之烷基 (例如胺基乙基等)、經烷基取代之芳基 (例如，對-甲苯基等)、經烷基取代之芳氧基 (例如，2-甲基苯氧基等) 等，但並不特別限於此等。又，上述一價取代基 R 為具有一價取代基 T 時，上述碳數為不包含取代基 T 之碳數者。例如，苄基當作經苯基取代之碳數 1 的烷基，而不當作為經苯基取代之碳數 7 的烷基。又，上述一價取代基 R 具有取代基 T 時，該取代基 T 可為複數。

[0036] 又，一價取代基 $R_1 \sim R_{12}$ 之中，2 個鍵結可形成環。這種具體例，例如有 $R_1 \sim R_{12}$ 之中 2 個進行縮合，形成 5~8 員環的化合物等。此處的環係指可為習知的環結構之任一，無特別限定，較佳為碳數為 4~7 之芳香族環、脂肪族環或雜環 (更佳為環己烷環、環庚烷環、酸酐環 (例如琥珀酸酐環、戊二酸酐環、己二酸酐環等)、苯環、雙環環等))。

[0037] 從抑制使用中之揮發所造成之損或提高化合物每單位質量之氧吸收量等觀點。上述具有一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物， $R_1 \sim R_{12}$ 之中至少 1 個為由取代或無取代之烷基、取代或無取代之芳基、羥基、羧基、取代或無取代之酯基、烷氧基、醯基、取代或無取代之醯胺基及取代或無取代之醯亞胺基所成群（以下僅稱為「取代基群 S」）所選出之 1 種； $R_1 \sim R_{12}$ 之中，2 以上之取代基進行縮合，形成 5~6 員環者較佳。取代基群 S 之中，更佳為取代或無取代之烷氧基、取代或無取代之芳基、羥基、羧基、取代或無取代之酯基、取代或無取代之醯胺基。

[0038] 具有一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物之較佳之第一態樣，例如有具有以下所示結構的化合物。

【化 7】

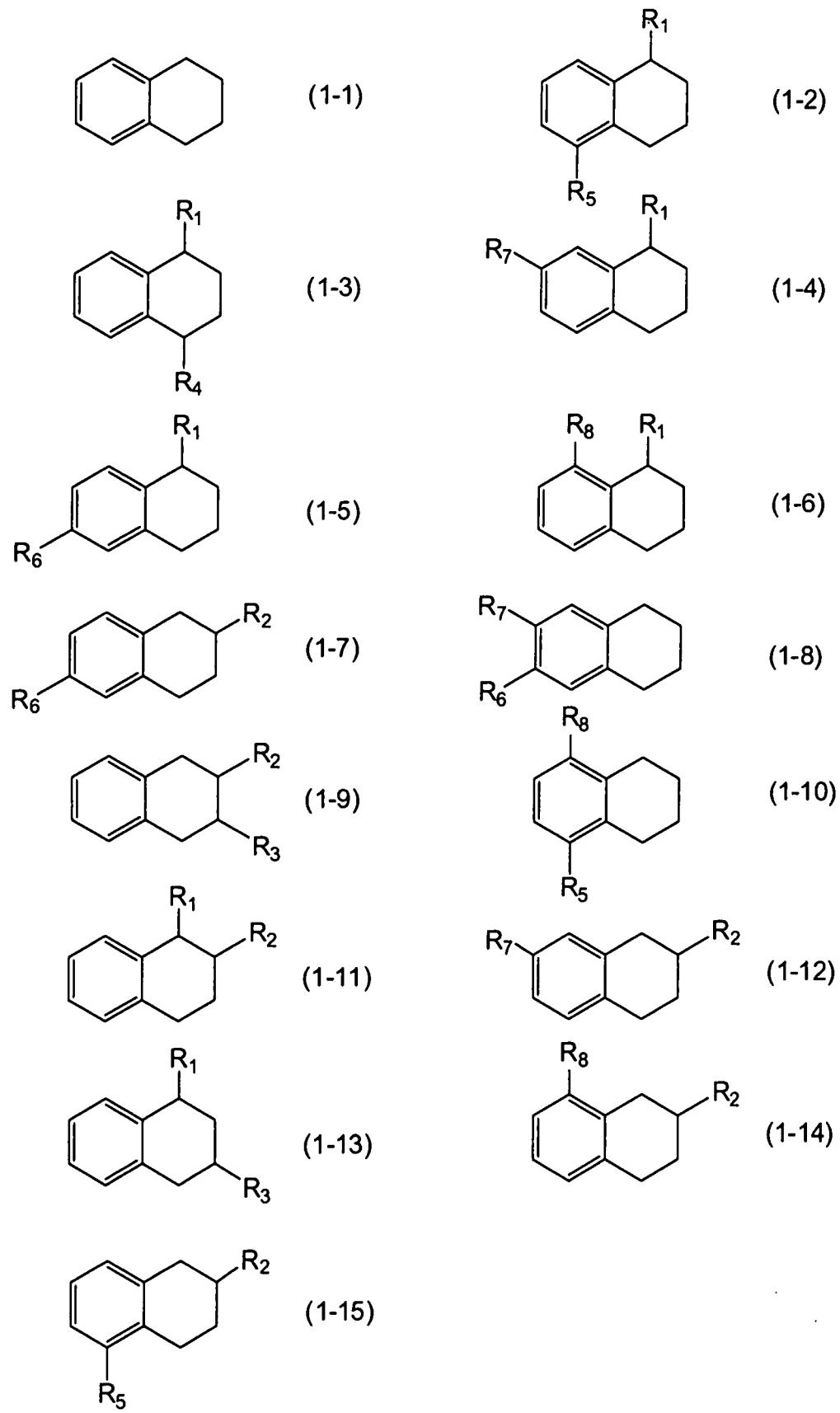


（一般式 (1c) 中， $R_1 \sim R_8$ 各自獨立表示一價取代基，一價取代基係與上述中說明之 $R_1 \sim R_{12}$ 同義，但是 $R_1 \sim R_8$ 中 2 個以上鍵結未形成環）。

[0039] 上述第一態樣係 $R_1 \sim R_8$ 之中 2 個以上為選自上述取代基群 S 之 1 種，且其以外之 $R_1 \sim R_8$ 為氫原子較佳， $R_1 \sim R_8$ 之中 2 個為選自上述取代基群 S 之 1 種，且 $R_1 \sim R_8$ 之中，6 個為氫原子更佳。

[0040] 上述第一態樣，含有各種異構物，例如有下述一般式（1-1）表示之四氫萘中導入 2 個取代基時，結構異構物例如可產生以下述一般式（1-2）～（1-15）等表示之四氫萘衍生物，但是取代基之導入位置（取代位置）無特別限定。

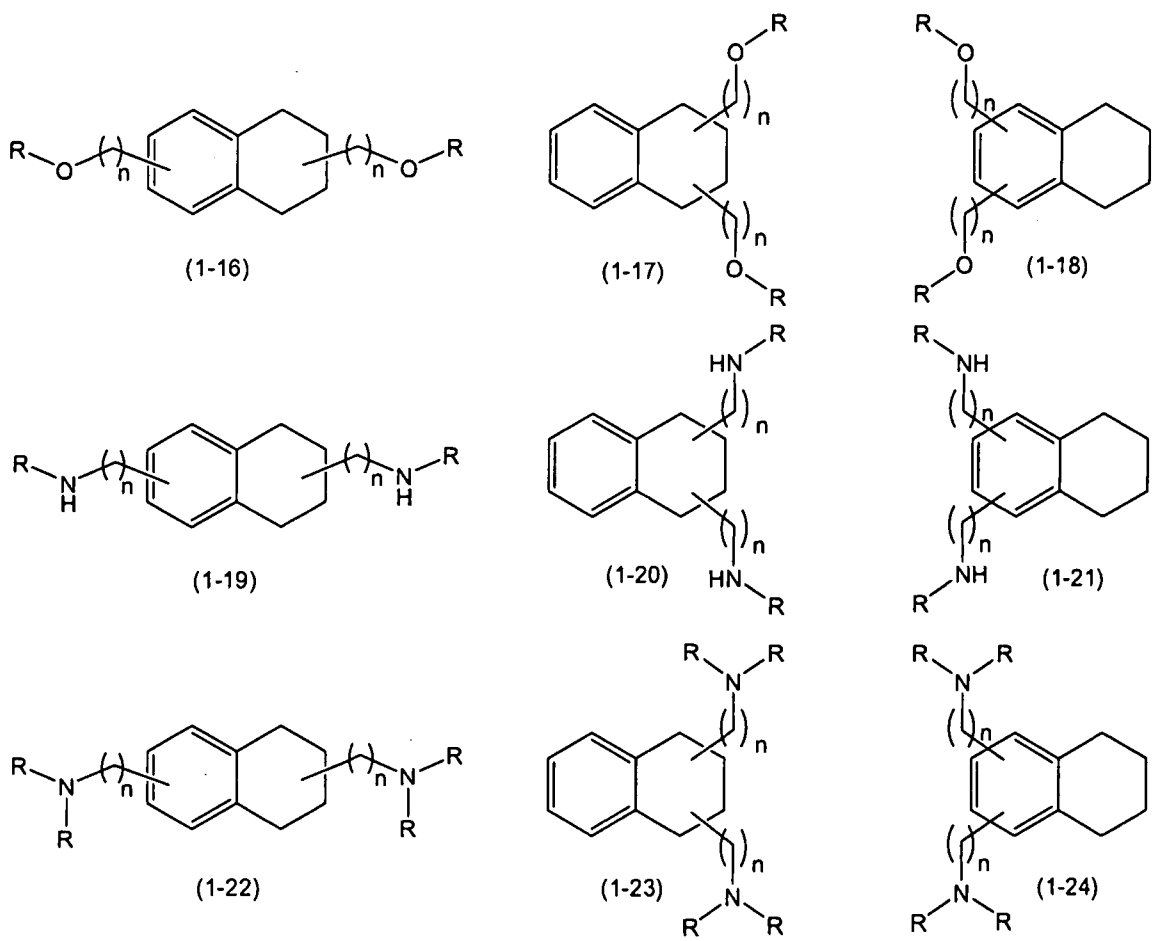
【化 8】



[0041] 以下列舉此第一態樣所含有之具體例，但是

不限定於此等。

【化 9】



(各式中，n 表示 0~3 之整數，R 各自獨立表示氫原子或一價取代基，而一價取代基係由芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基及鹼基所成群所選出之至少 1 種) 。

[0042] 在此，芳香族烴基，例如有苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、菲基、聯苯基、芴基等，但不特別限於此等。脂環式烴基，例如有環己基、環戊基等之環烷基或環烯基等，但不特別限於此等。脂肪族烴基，例如有甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-己基、n-辛基、2-乙基己基、n-癸

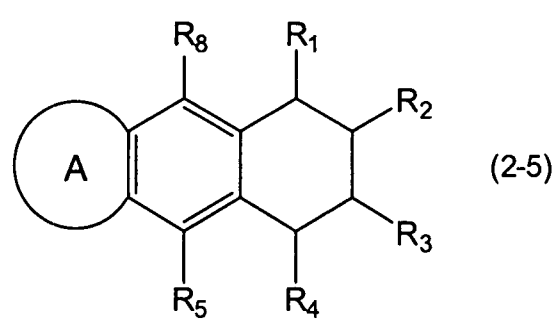
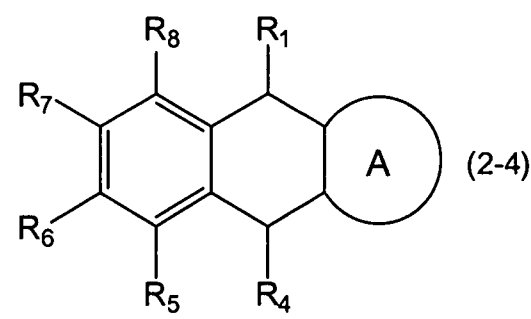
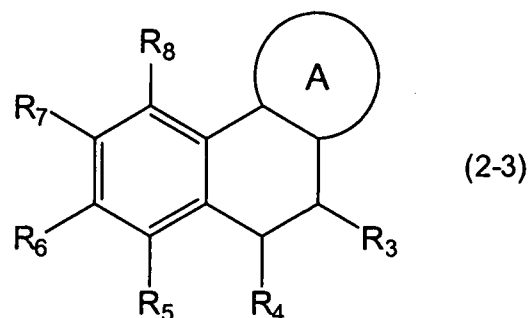
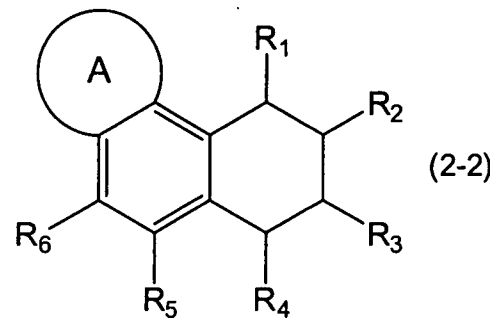
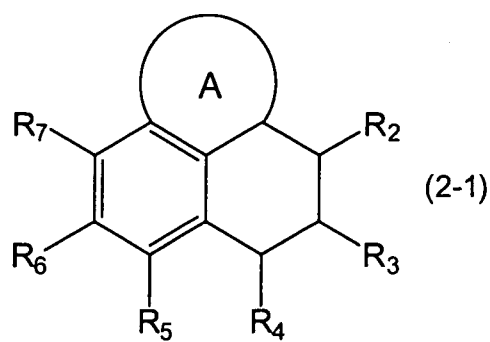
基、月桂基、十八烷基、十六烷基等之直鏈狀或分枝鏈狀烷基或乙烯基、丙烯基、丁烯基、辛烯基、十九烯基、十五烯基等等之烯基等，但不特別限於此等。

醯基例如有乙醯基、丙醯基、苯甲醯基，但不特別限於此等。此等可再具有取代基，其具體例，可舉例如鹵素、烷氧基、羥基、羧基、烷氧羰基、胺基、醯基、硫基（例如烷基硫基、苯基硫基、甲苯基硫基、吡啶硫基等）、胺基（例如非取代胺基、甲基胺基、二甲基胺基、苯基胺基等）、氰基、硝基等。

[0043] 又，具有一般式（1）表示之四氫萘環的化合物之較佳之第二態樣，例如具有以下述一般式（2-1）～（2-5）之任一表示之結構的化合物。

[0044]

【化 1 0】



（各式中， $R_1 \sim R_8$ 各自獨立表示氫原子或一價取代基，而一價取代基 $R_1 \sim R_8$ 係與上述一般式（1）中說明之 $R_1 \sim R_{12}$ 同義，圓弧 A 係取代或無取代之碳數為 4~7 之芳香環、雜環又係酸酐環）。

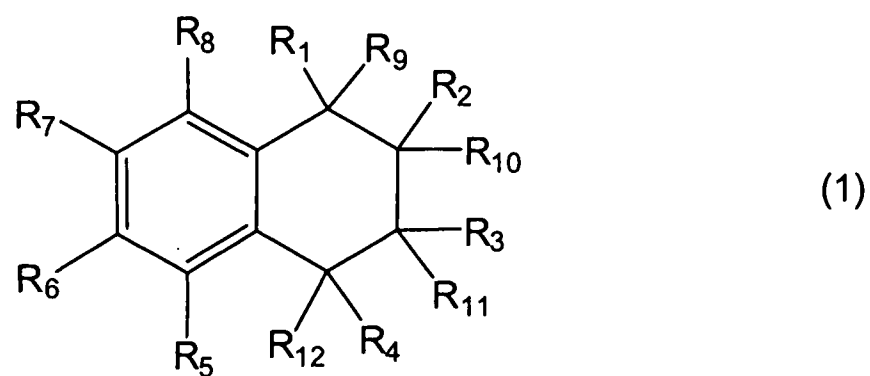
[0045] 上述第二態樣中，圓弧 A 較佳為碳數為 4~7 之芳香環或脂肪族環或雜環。其具體例，例如有苯環、環戊烷環、環己烷環、環庚烷環、酸酐環（琥珀酸酐環、戊二酸酐環、己二酸酐環）等。

[0046] 此外，具有上述一般式（1）表示之四氫萘環

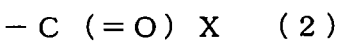
之化合物之較佳的第三態樣，例如有具有 2 個以上之羰基的化合物。

[0047] 上述具有 2 個以上之羰基的第三態樣之例，較佳為一般式 (1) 之 $R_1 \sim R_{12}$ 之中，2 個以上為下述一般式 (2) 表示之一價取代基。

【化 1 1】



(式 (1) 中， $R_1 \sim R_{12}$ 各自獨立表示氫原子或一價取代基，而一價取代基 $R_1 \sim R_8$ 係與上述中說明者同義，但是 $R_1 \sim R_{12}$ 中 2 個以上鍵結未形成環)。



(式 (2) 中，X 為由氫原子、羥基、烷基、烷氧基、單烷基胺基及二烷基胺基所成群選出之 1 個，複數之 X 可相同或相異)。

[0048] 此外，上述第三態樣中，更佳為 $R_1 \sim R_{12}$ 為滿足以下要件 (A) ~ (C) 之任一者。

(A) 四氫萘環之芳香族環上鍵結 1 個以上之一般式 (2) 表示之一價取代基，四氫萘環之脂肪族環上鍵結 1 個以上之一般式 (2) 表示之一價取代基。

(B) 四氫萘環之芳香族環上鍵結 2 個以上之一般式

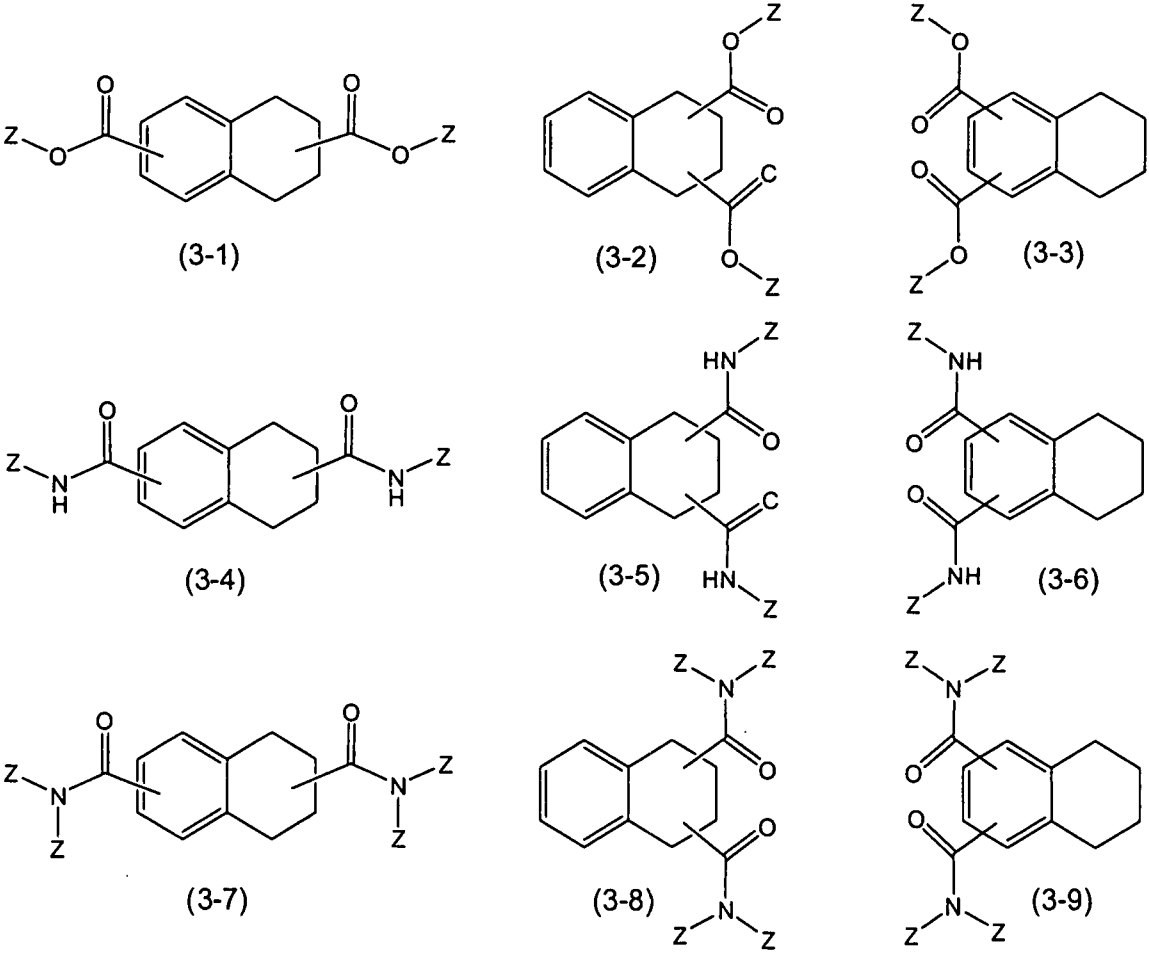
(2) 表示之一價取代基。

(C) 四氫萘環之脂肪族環上鍵結 2 個以上之一般式 (2) 表示之一價取代基。

[0049] 上述一般式 (2) 表示之一價取代基中，X 較佳為以 -O-Z 基表示之烷氧基、或以 NH-Z 基表示之單烷基胺基，更佳為該 -Z 係碳數為 1~10 之芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、或直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基。此等之具體例係與上述取代基 R 所說明者重複，因此在此省略說明。

[0050] 以下列舉滿足上述要件 (A) ~ (C) 之第三態樣的例，但是不特別限於此等。

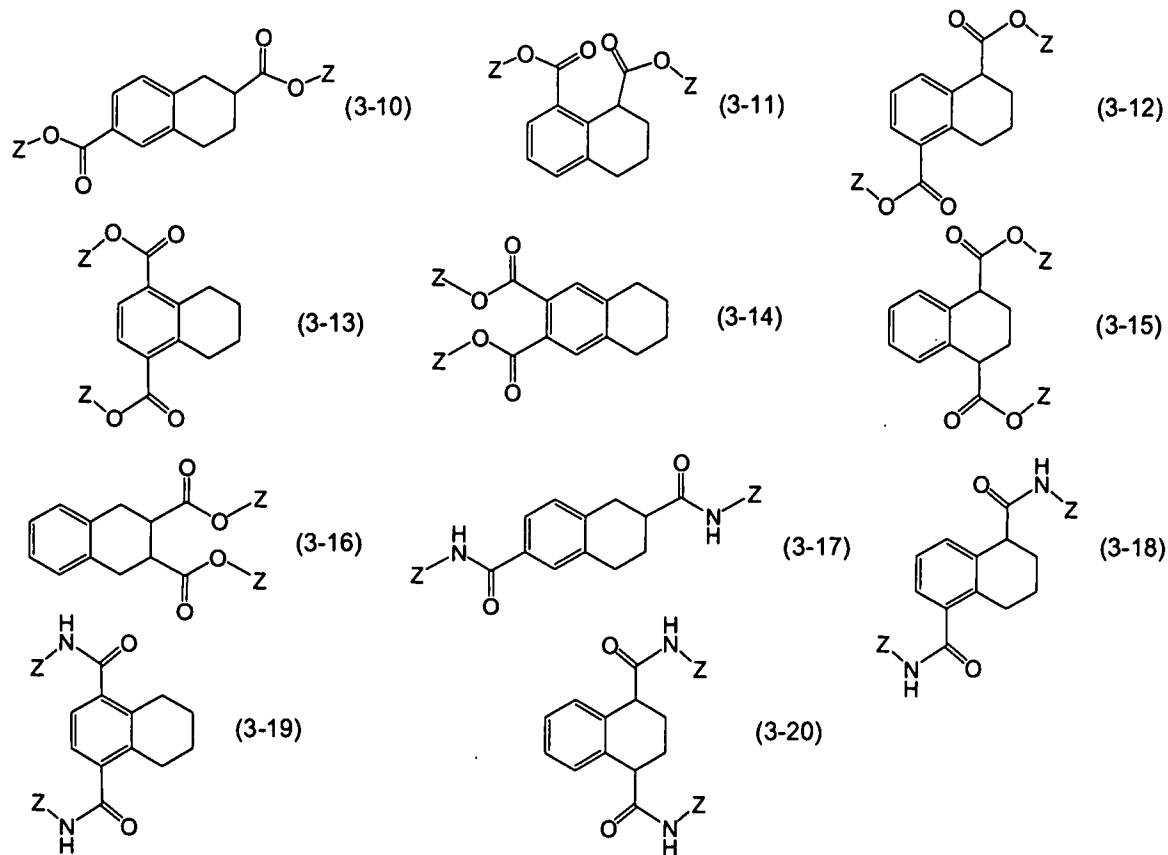
【化 1 2】



(各式中，Z 係與上述一般式 (2) 中說明者同義)。

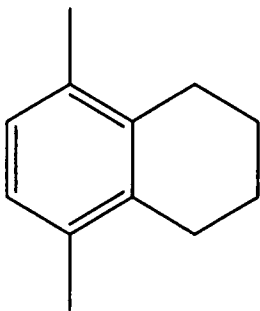
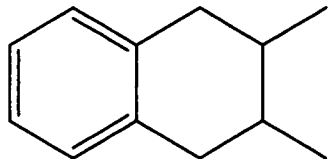
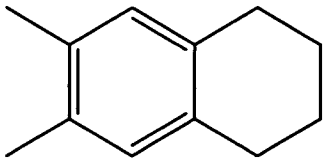
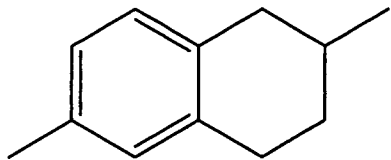
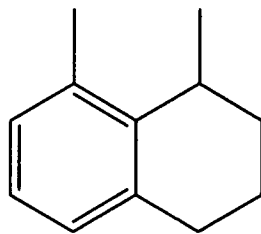
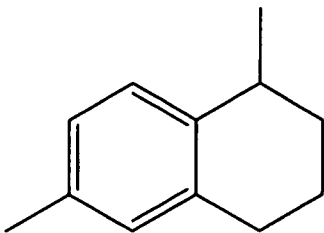
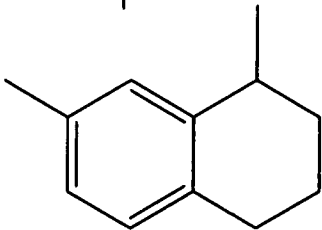
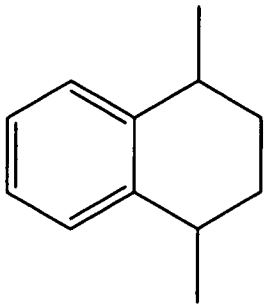
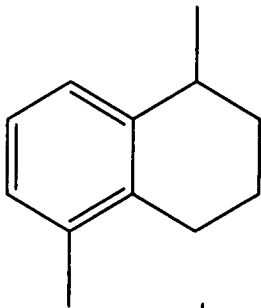
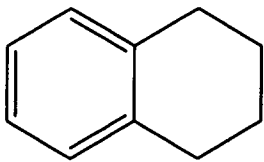
[0051] 上述第三態樣之中，更佳為以下述一般式 (3-10) ~ (3-20) 之任一表示的化合物。

【化 1 3】

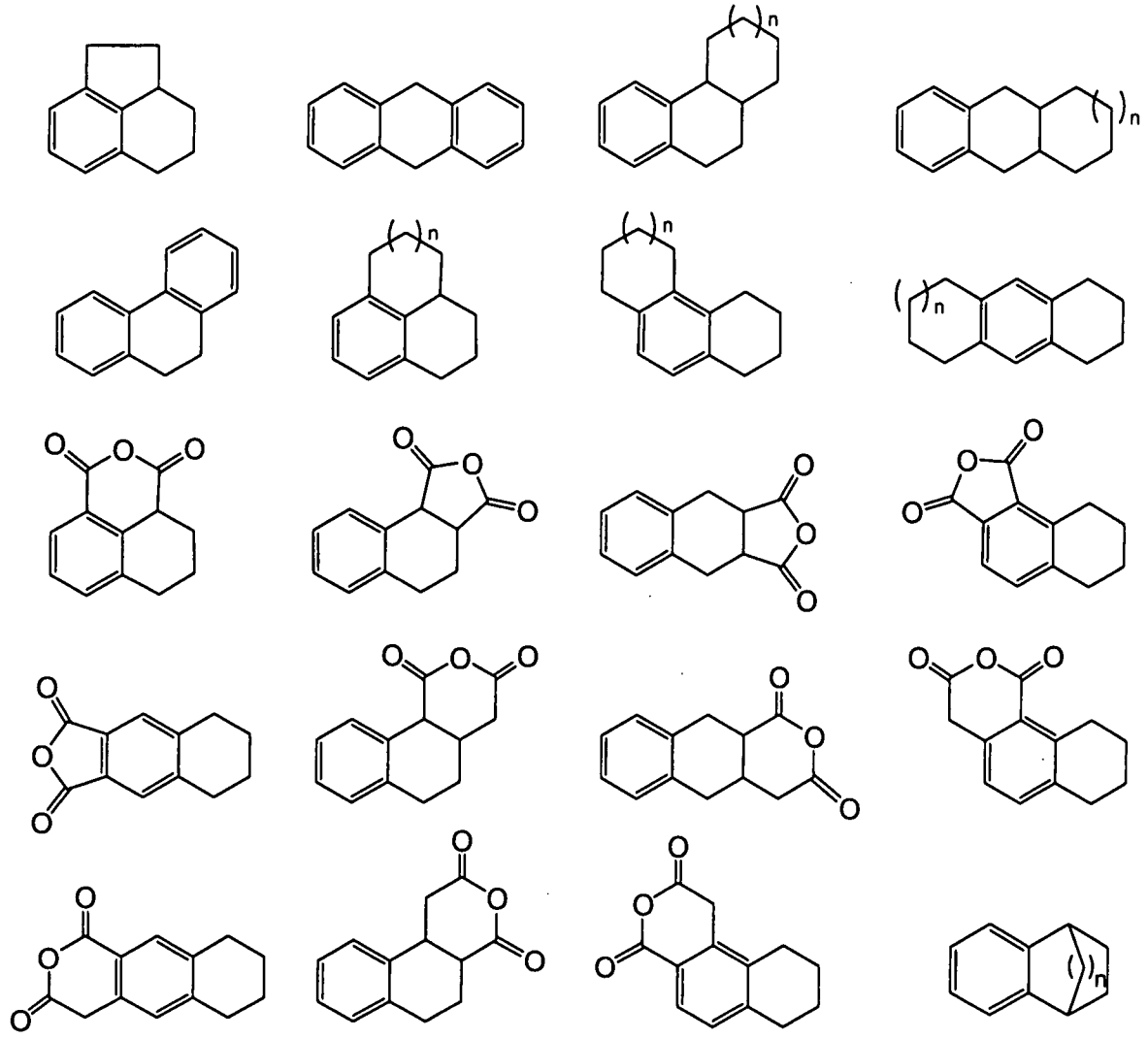


[0052] 以下進一步例示具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物之具體例，但是不特別限於此等。

【化 1 4】

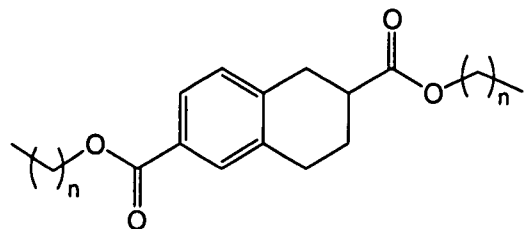


【化 1 5】



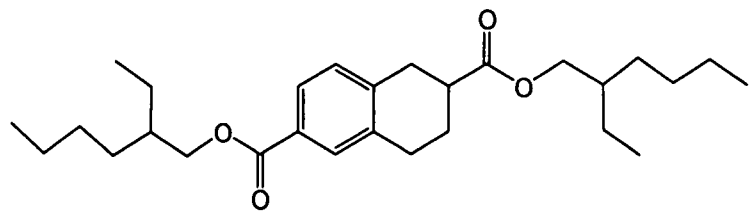
(式中， n 表示 0~3 之整數) 。

【化 1 6】

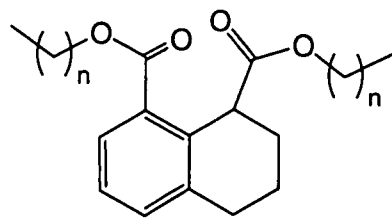


(式中， n 表示 0~7 之整數) 。

【化 1 7】

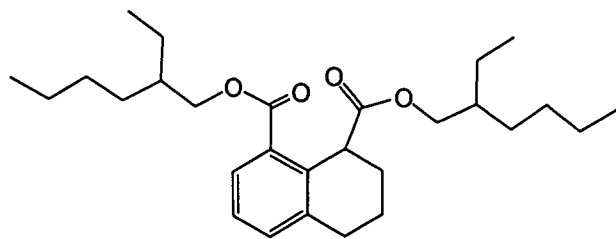


【化 1 8】

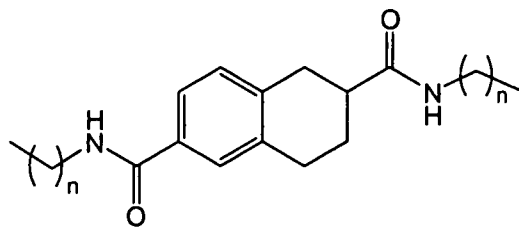


(式中， n 表示 0~7 之整數) 。

【化 1 9】

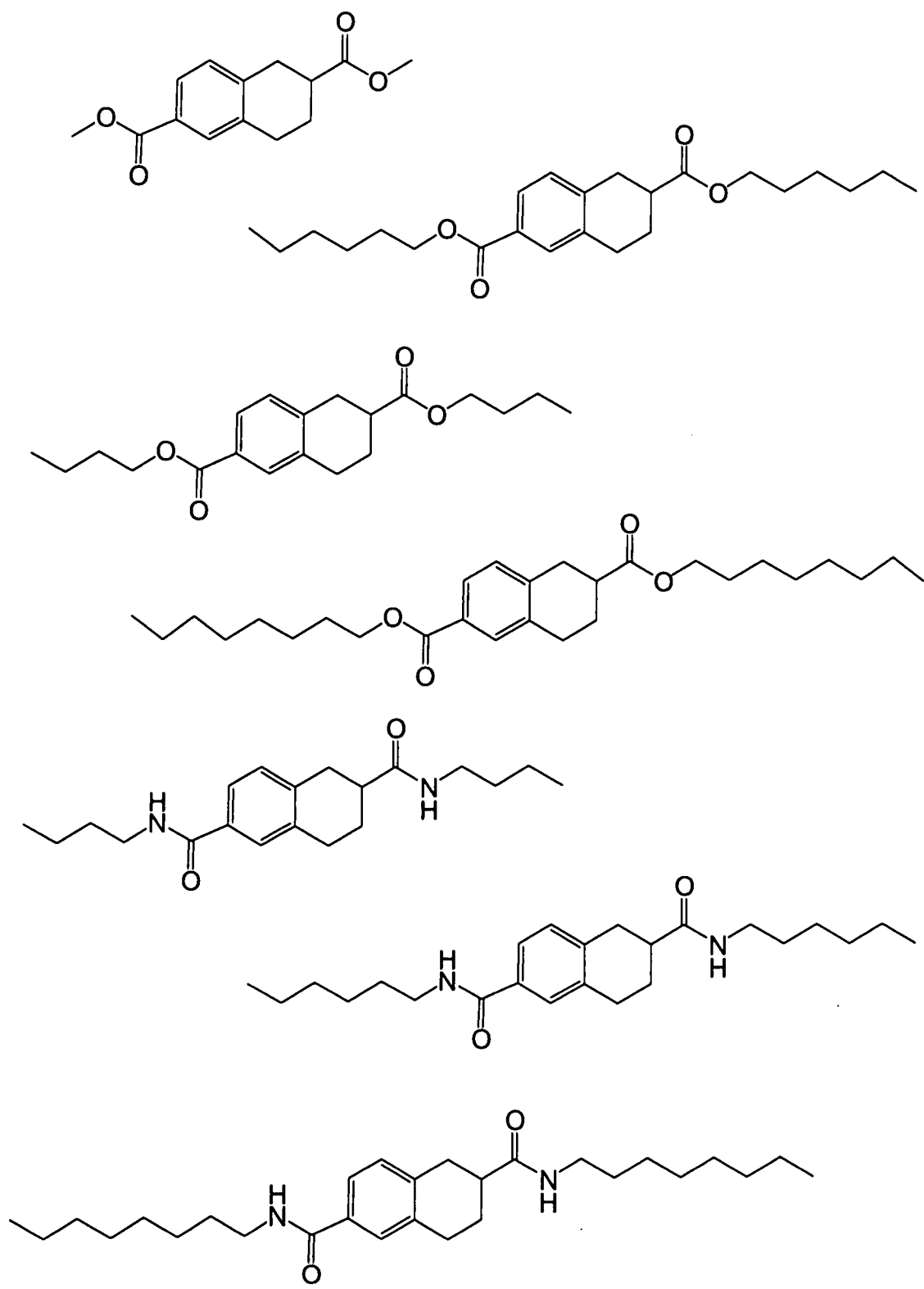


【化 2 0】



(式中， n 表示 0~7 之整數) 。

【化 2 1】

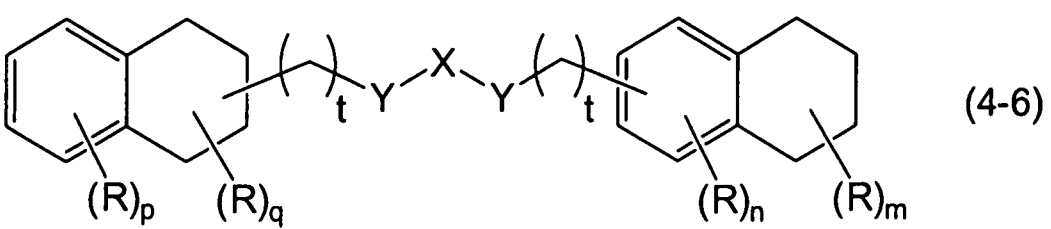
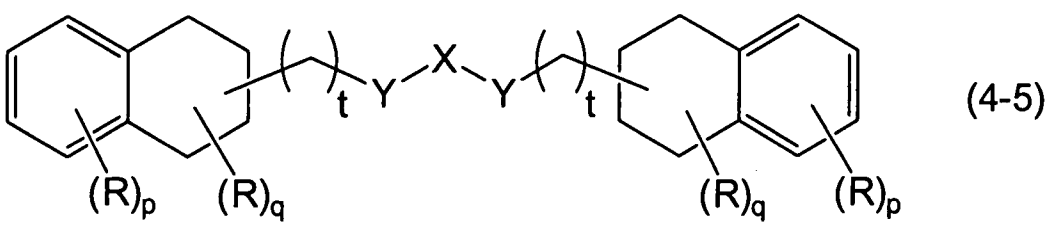
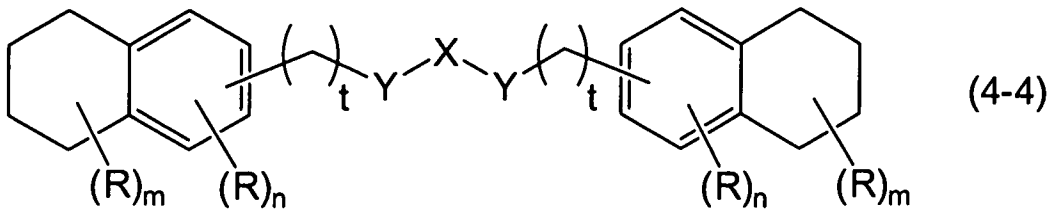
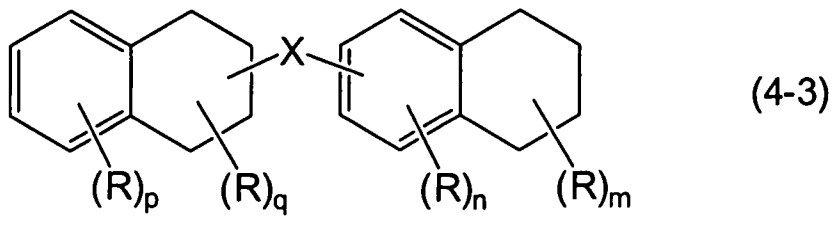
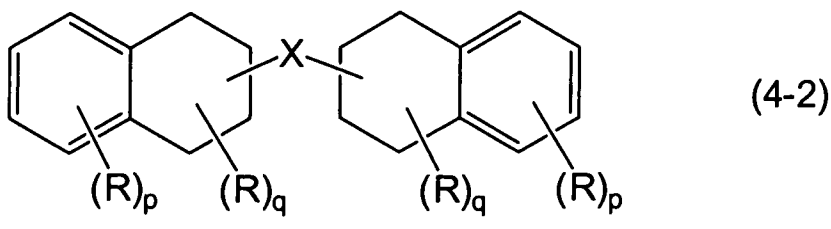
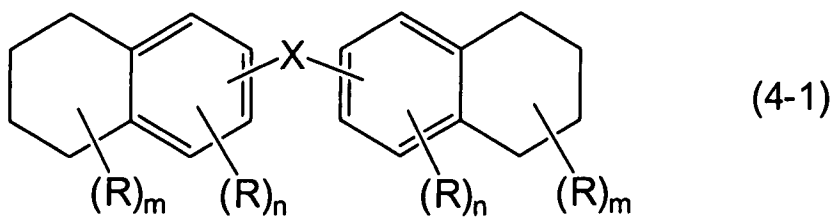


[0053] 此外，具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物之較佳的第四態樣，例如有具有 2 個以上之四氫萘環的化合物。分子中之四氫萘環之數的上限，較佳為

12 以下，從取得容易性等的觀點，更佳為 3 以下。特別是從氧吸收性能與耐熱性之效果及取得容易性之平衡的觀點，更佳為四氫萘環之數為 2。

[0054] 具有 2 個以上之上述四氫萘環的第四態樣之例，較佳為具有以下述一般式（4-1）～（4-6）之任一表示之結構的化合物。

【化 2 2】



(式中，R 各自獨立表示氫原子或一價取代基，而一價取代基係與上述中說明之 R₁~R₁₂ 同義。m 表示 0~7、n 表示

0~3、p 表示 0~4、q 表示 0~6 之整數，四氫萘環之苣基位鍵結有 1 個以上的氫原子。又，X 表示含有由芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基及雜環基所成群選出之至少 1 個基團之 2 價基，Y 表示酯基或醯胺基，t 表示 0~6 之整數）。

[0055] 上述一般式 (4-1) ~ (4-6) 中，以 R 表示之一價取代基之具體例，例如有上述中，以 $R_1 \sim R_{12}$ 所例示者。彼等之中，較佳為氫原子、取代或無取代之烷基、取代或無取代之芳基、羥基、羧基、酯基、烷氧基、醯基、醯胺基、醯亞胺基，更佳為氫原子、取代或無取代之烷基、取代或無取代之芳基、烷氧基、酯基、醯基，又更佳為氫原子、無取代之烷基、烷氧基、酯基。

[0056] 一般式 (4-1) ~ (4-6) 表示之化合物之分子量，較佳為 276~1000，更佳為 300~800，又更佳為 350~600。分子量為 276 以上時，相較於分子量未達 276 的情形，可進一步抑制使用中之揮發所造成之損失，故較佳。又，分子量為 1000 以下時，相較於分子量超過 1000 的情形，化合物中之四氫萘環部分所佔有之比例變高，化合物之每單位質量之氧吸收量進一步提高，故較佳。

[0057] 又，一般式 (4-1) ~ (4-6) 表示之化合物，例如沸點高，使用時之溫度下之蒸氣壓低者，從可抑制使用時之揮發所造成之損失的觀點，較佳。又，將此等之化合物作為後述之氧吸收性組成物時，與熱塑性樹脂之混練

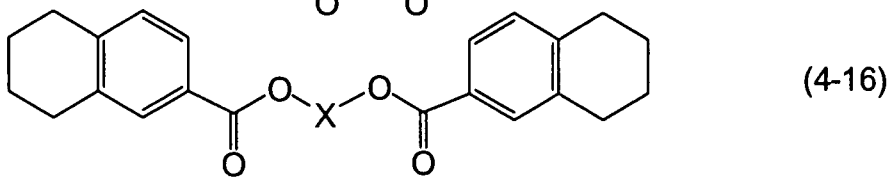
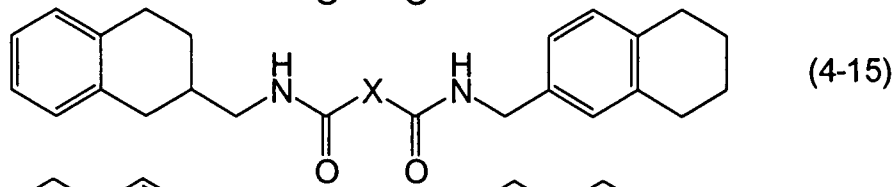
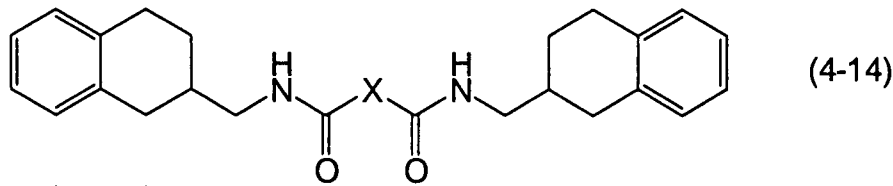
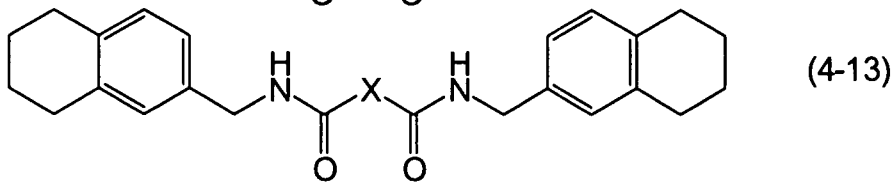
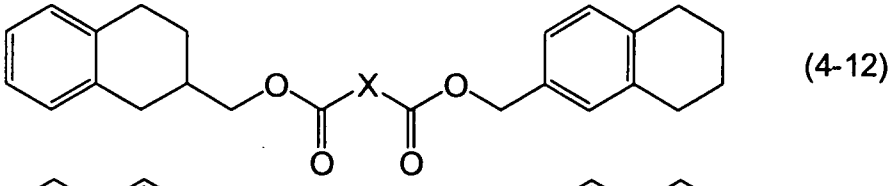
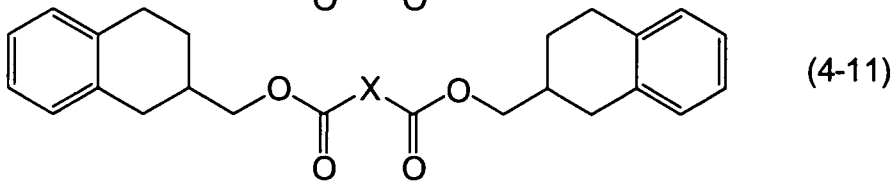
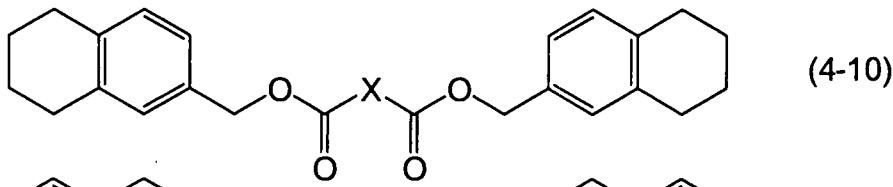
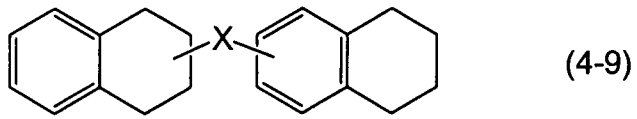
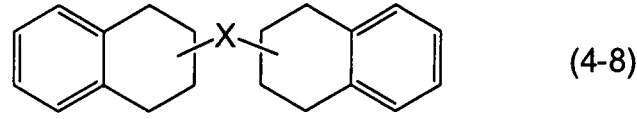
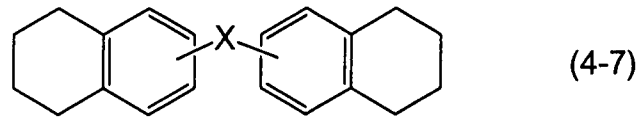
溫度下之蒸氣壓低，且 3% 重量減少溫度越高，氧吸收性組成物之製造時，越能抑制揮發所造成之損失，故較佳。3% 重量減少溫度較佳為 150℃ 以上，更佳為 200℃ 以上，又更佳為 250℃ 以上。

[0058] 上述官能基之中，具有氫原子者，可進一步經上述基團取代，例如有經羥基取代之烷基（例如，羥基乙基等）、經烷氧基取代之烷基（例如甲氧基乙基等）、經芳基取代之烷基（例如，苄基等）、經烷基取代之芳基（例如，對-甲苯基等）、經烷基取代之芳氧基（例如，2-甲基苯氧基等）等，但並不特別限於此等。又官能基再經取代時，上述碳數為不包含取代基之碳數者。例如，苄基當作經苯基取代之碳數 1 的烷基，而不當作為經苯基取代之碳數 7 的烷基。具有取代基之四氫萘之取代基，可具有複數之取代基。又，不一定需要為單一物質，可混合 2 種以上使用。

[0059] 以一般式（4-1）～（4-6）表示之化合物，更佳為以下述一般式（4-7）～（4-16）之任一表示之化合物，又更佳為以下述一般式（4-7）、（4-10）、（4-13）或（4-16）表示之化合物。

[0060]

【化 2 3】

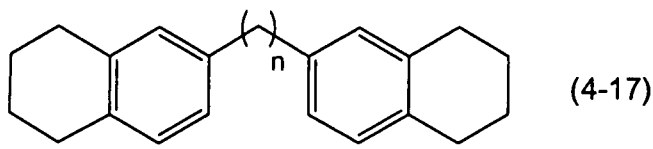


(式中，X 表示芳香族烃基、飽和或不飽和之脂環式烃

基、或直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基）。

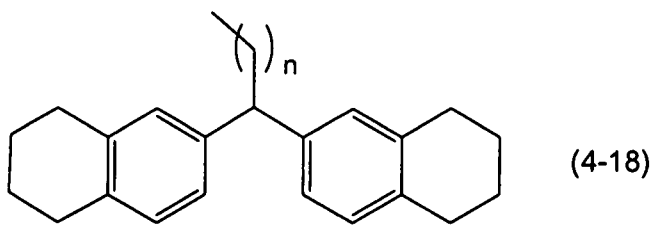
[0061] 上述一般式（4-7）之較佳的具體例如以下所示，但是本實施形態不限定於此等。

【化 2 4】



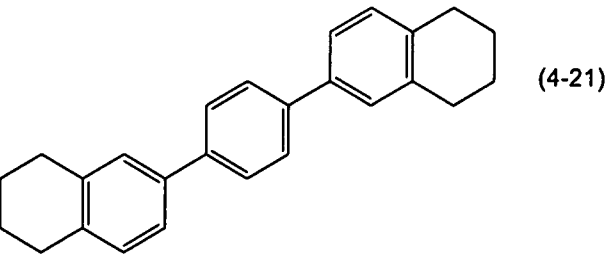
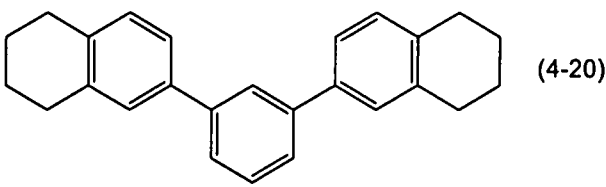
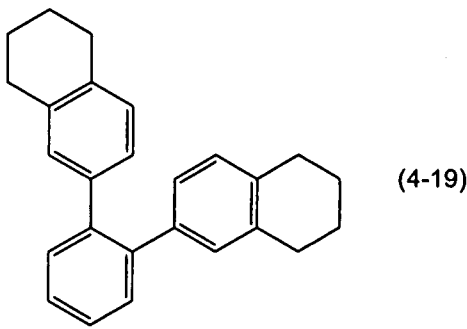
（式中，n 表示 1~10 之整數）。

【化 2 5】



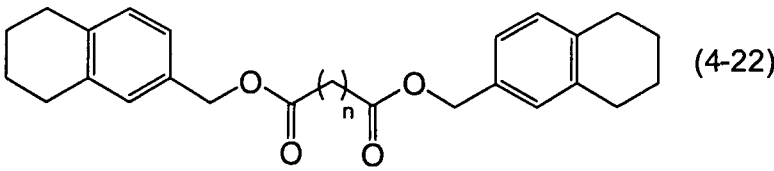
（式中，n 表示 0~8 之整數）。

【化 2 6】



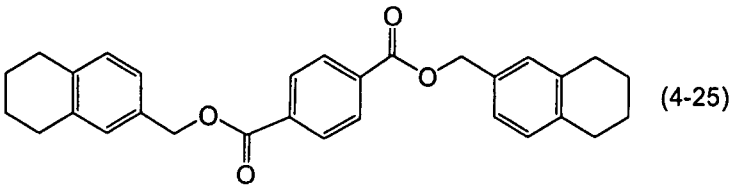
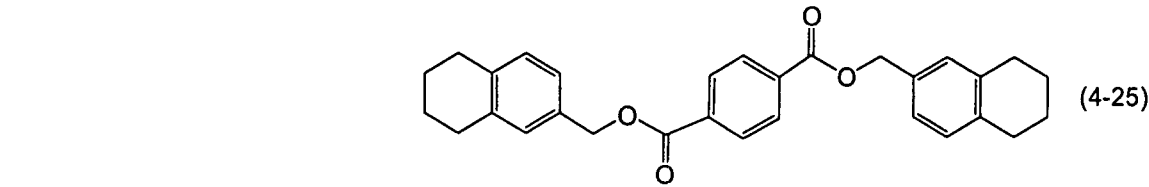
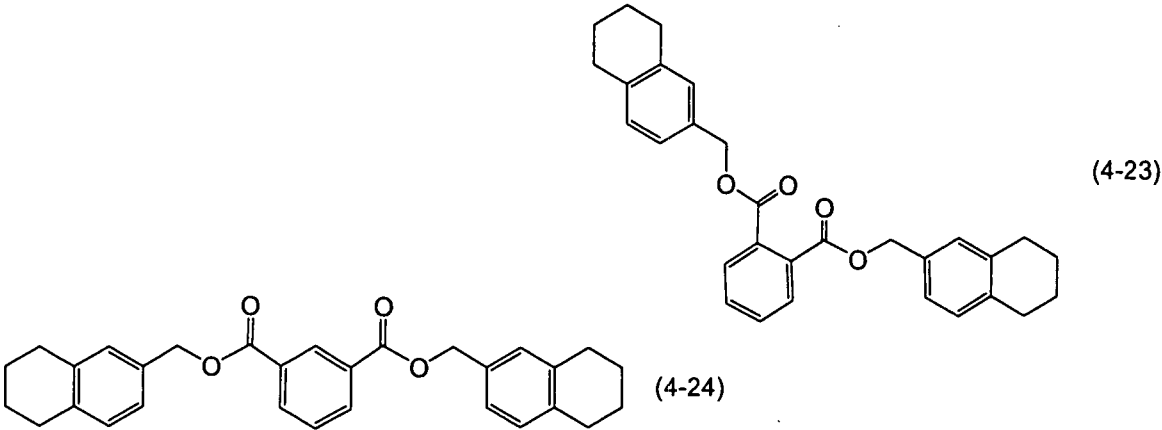
[0062] 上述一般式（4-10）之較佳的具體例如以下所示，但是本實施形態不限定於此等。

【化 2 7】



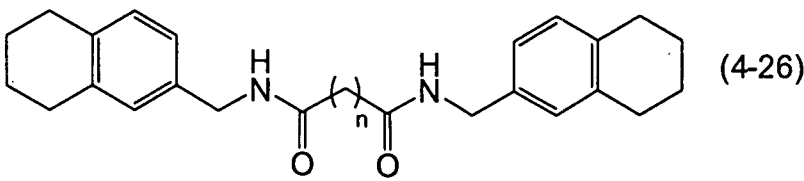
(式中， n 表示 1~8 之整數)。

【化 2 8】



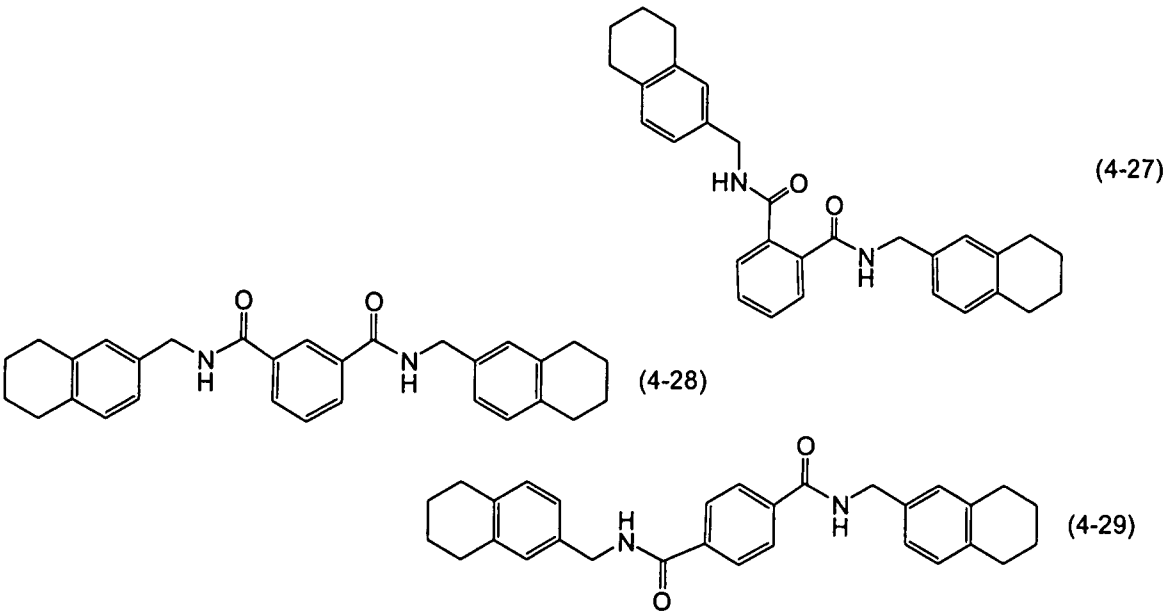
[0063] 上述一般式 (4-13) 之較佳的具體例如以下所示，但是本實施形態不限定於此等。

【化 2 9】



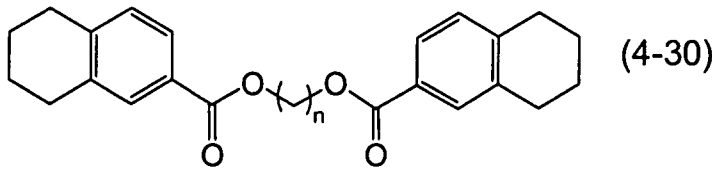
(式中， n 表示 1~8 之整數)。

【化 3 0】



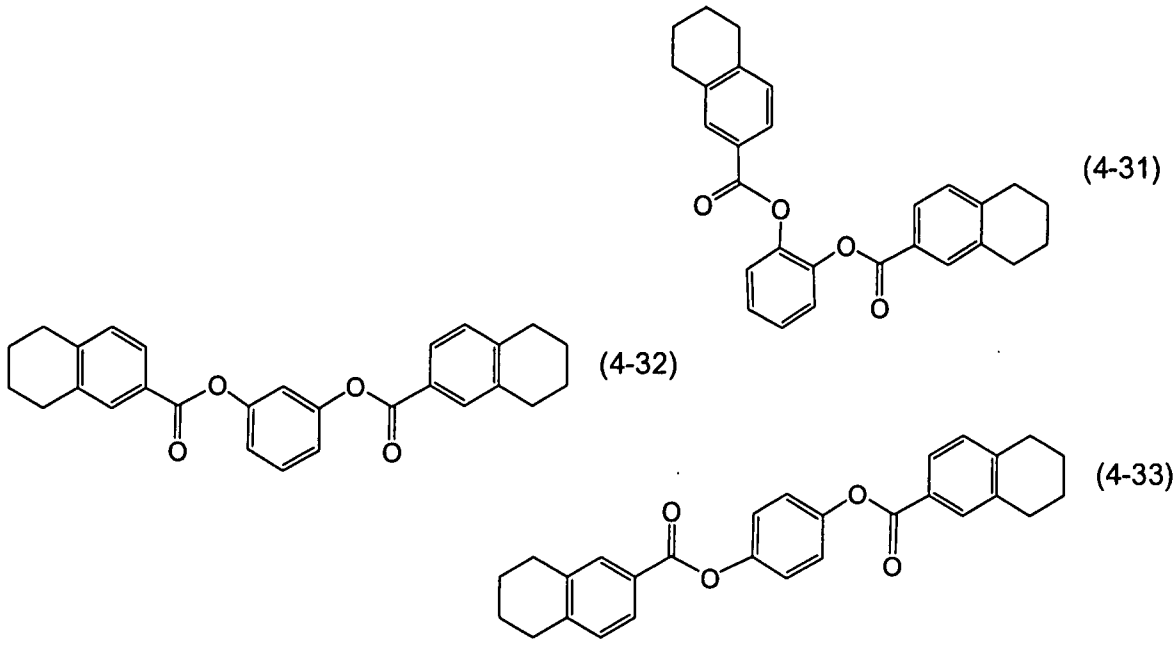
[0064] 上述一般式（4-16）之較佳的具體例如以下所示，但是本實施形態不限定於此等。

【化 3 1】



（式中，n 表示 1~10 之整數）。

【化 3 2】



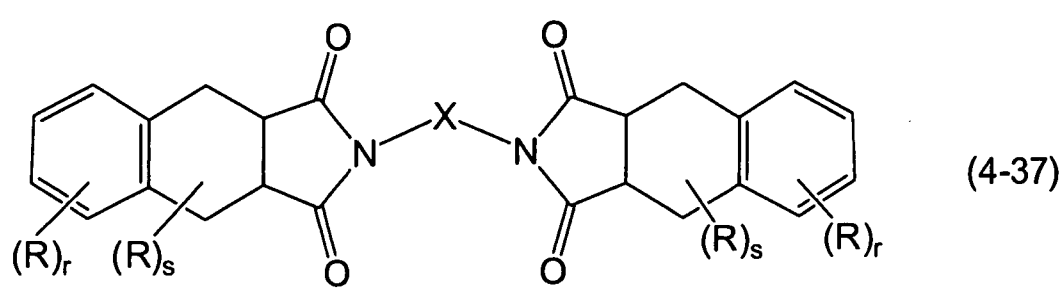
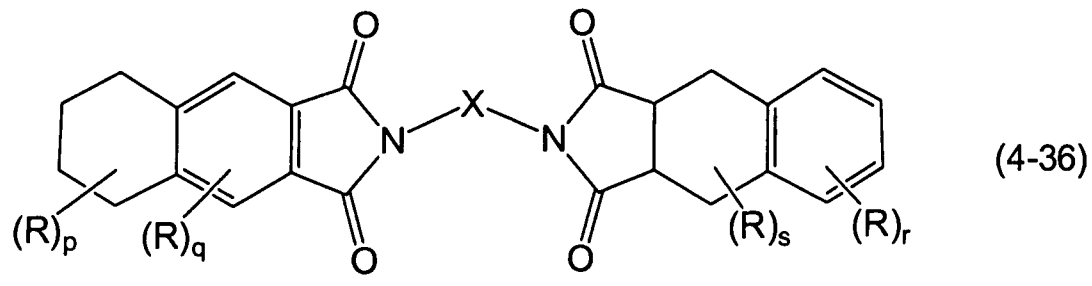
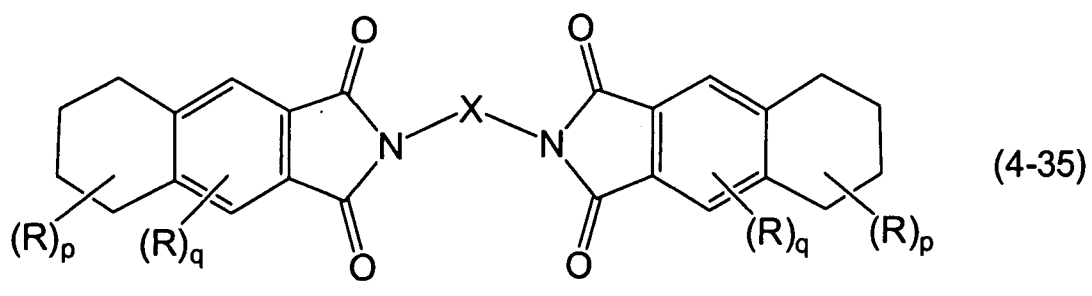
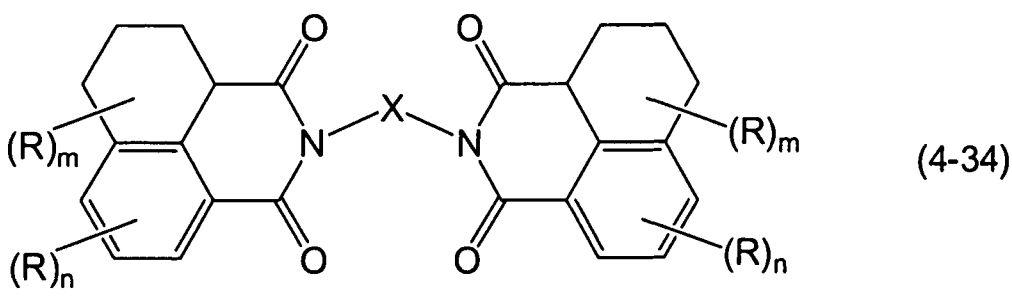
[0065] 一分子中具有 2 個四氫萘環之化合物，例如有上述一般式 (4-1) ~ (4-16) 及式 (4-17) ~ (4-33) 等，但是本實施形態，較佳為使用一分子中具有 3 個以上之四氫萘環之化合物。

[0066] 一般式 (4-1) ~ (4-6) 表示之化合物之製造方法，無特別限定，可使用習知方法製造。例如具有 2 以上之羧基之聚羧酸酸之酯體與具有羥基及四氫萘環之化合物之酯交換反應、具有 2 以上之羥基之多元醇與具有羧基及四氫萘環之化合物之反應、醛與具有四氫萘環之化合物之反應為較佳的例示。

[0067] 又，上述具有 2 以上之四氫萘環的第四態樣中之另外的較佳例，例如有具有 2 個以上之四氫萘環，且四氫萘環之至少 1 個，其苣基位鍵結有氫原子，且具有 2 個以上之醯亞胺鍵結的化合物等。

[0068] 具有 2 個以上之四氫萘環，可含有較多與氧之反應點，藉由具有 2 個以上之醯亞胺鍵結，可更提高耐熱性。這種化合物例如有以下述一般式 (4-34) ~ (4-37) 之任一表示之化合物較佳。

【化 3 3】



(一般式 (4-34) ~ (4-37) 中，R 各自獨立表示一價取代基，而一價取代基 R 係與上述中說明之 $R_1 \sim R_{12}$ 同義。m 表示 0~6 之整數、n 表示 0~3 之整數、p 表示 0~7 之整數、q 表示 0~2 之整數、r 表示 0~4 之整數、s 表示 0~5 之整數，至少一個四氫萘環中，其苣基位鍵結有 1 個以上的氫原子。又，X 表示二價取代基，前述二價取代基係由芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、直鏈狀或分支狀

之飽和或不飽和之脂肪族烴基及雜環基所成群選出之至少一種）。

[0069] 一般式（4-34）~（4-37）表示之化合物之分子量，無特別限定，較佳為 414~1000，更佳為 430~800，又更佳為 450~600。藉由使分子量為 414 以上，可進一步抑制使用中之揮發所造成之損失。藉由使分子量為 1000 以下，可進一步提高氧吸收能。

[0070] 一般式（4-34）~（4-37）表示之化合物，例如沸點高，使用時之溫度下之蒸氣壓低者，從可抑制使用時之揮發所造成之損失的觀點，較佳。又，此等之化合物與熱塑性樹脂之混練溫度下之蒸氣壓低者較佳。此等之化合物之 3% 重量減少溫度越高越佳。3% 重量減少溫度無特別限定，較佳為 150℃ 以上，更佳為 200℃ 以上，又更佳為 250℃ 以上，又更佳為 270℃ 以上。

[0071] 一般式（4-34）~（4-37）表示之化合物之製造方法，無特別限定，例如可藉由習知方法製造。例如可藉由二胺化合物與酸酐化合物進行反應而得到。

[0072] 具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物，皆在四氫萘環之苺基位具有氫者，藉由與後述之過渡金屬觸媒併用，苺基位之氫被拔除，藉此可展現優異的氧吸收能（但是本實施形態之作用不限於此等）。由此觀點，一般式（1）中，由 R_1 、 R_4 、 R_9 及 R_{12} 所構成之群之任 1 個以上為氫原子較佳。

[0073] 又，本實施形態之氧吸收性組成物，抑制氧

吸收後之臭氣強度之增大者。其理由雖不明確，但是推測例如以下之氧化反應機構。換言之，具有上述一般式（1）表示之四氫萘環的化合物中，位於四氫化萘環之苄基位的氫被拔除生成自由基，然後，因自由基與氧之反應，苄基位的碳被氧化，生成羥基或酮基。因此，推測氧吸收性樹脂組成物，無以往技術般因氧化反應造成氧吸收主劑的分子鏈切斷，而維持氧吸收主劑之化合物的構造，在氧吸收性後不易生成造成臭氣原因之低分子量之有機化合物，結果可抑制氧吸收性後之臭氣強度增大。由此等之觀點，具有四氫萘環之化合物係四氫萘環之數越多越佳。藉此，與氧之反應點變多，成為更優異的氧吸收能。此外，位於上述四氫萘環之苄基位的氫，存在於至少 1 個四氫萘環上即可，但是例如取代基為具有一般式（1a）或一般式（1b）時，由上述的觀點，一般式（1a）或一般式（1b）之四氫萘環也存在鍵結於上述苄基位之氫較佳。

[0074] 具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物之分子量，可配合所期望之特性或導入的取代基 $R_1 \sim R_8$ 適當調整，無特別限定。由抑制使用中之揮發所造成之損失及增大化合物每單位質量之氧吸收量的觀點，其分子量較佳為 190~1500 之範圍，更佳為 210~1200，又更佳為 250~1000。又，具有上述一般式（1）表示之四氫萘環的化合物，可單獨使用或組合 2 種以上使用。

[0075] 又，具有一般式（1）表示之四氫萘環的化合物之中，在抑制使用時之揮發所造成之損失的觀點，沸點

高，即使用時之溫度下之蒸氣壓低者較適合使用。例如前述化合物，例如與熱塑性樹脂之混練溫度下之蒸氣壓越低者，越能抑制氧吸收性組成物之製造時之揮發所造成之損失，故較佳。此揮發所造成之損失的指標，例如可採用 3% 重量減少溫度。換言之，前述化合物之 3% 重量減少溫度較佳為 100℃ 以上，更佳為 150℃ 以上，又更佳為 200℃ 以上。又，此 3% 重量減少溫度之上限值無特別限定。

[0076] 氧吸收性組成物中之相對於具有一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物與後述之熱塑性樹脂之總量，具有一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物之比例，較佳為 1~30 質量%，更佳為 1.5~25 質量%，又更佳為 2~20 質量%。具有一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物之比例在上述下限值以上，可更提高氧吸收性能，在上述上限值以下，可更提高成形性。

[0077]

<過渡金屬觸媒>

氧吸收性組成物中所用之過渡金屬觸媒，只要是可發揮作為上述含有四氫萘環之化合物之氧化反應觸媒之功能的觸媒時，可自習知的觸媒適當地選擇使用，並無特別限制。

[0078] 此過渡金屬觸媒之具體例，例如有過渡金屬之有機酸鹽、鹵化物、磷酸鹽、亞磷酸鹽、次亞磷酸鹽、硝酸鹽、硫酸鹽、氧化物、氫氧化物等。此處，過渡金屬觸媒中所含之過渡金屬，例如有鈦、釩、鉻、錳、鐵、

鈷、鎳、銅、鋅、鈉、銻等，但並不限於此等。此等中，較佳為錳、鐵、鈷、鎳、銅。又，有機酸例如有乙酸、丙酸、辛酸、月桂酸、硬脂酸、乙醯基丙酮、二甲基二硫代胺基甲酸、棕櫚酸、2-乙基己酸、新癸酸、亞油酸、妥爾油酸、油酸、己酸、環烷酸等，但並不限於此等。過渡金屬觸媒較佳為組合此等過渡金屬與有機酸者，更佳為過渡金屬為錳、鐵、鈷、鎳或銅，有機酸為乙酸、硬脂酸、2-乙基己酸、油酸或環烷酸之組合。又，過渡金屬觸媒可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0079] 過渡金屬觸媒之調配量，可配合使用之含有四氫萘環之化合物或熱塑性樹脂或過渡金屬觸媒之種類及所期望之性能適當設定，並無特別限制。就氧吸收性組成物之氧吸收量的觀點而言，過渡金屬觸媒之調配量係相對於具有前述一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與前述熱塑性樹脂（a）之總量 100 質量份，以過渡金屬量計較佳為 0.001~10 質量份，更佳為 0.005~2 質量份，又更佳為 0.01~1 質量份。

[0080] 例如將前述化合物及過渡金屬觸媒之混合物適用於習知造粒方法或成形方法等，可加工成粉體狀、顆粒狀、粒狀、或其他小片狀，將此摻合於熱塑性樹脂中，作為層 A。

[0081] 在此，本實施形態所用的氧吸收性組成物，必要時可含有載體物質。此時，含有載體物質的氧吸收性組成物，可以前述化合物、熱塑性樹脂、過渡金屬觸媒及

載體物質之混合物，直接作為氧吸收劑使用。又，必要時，藉由將具有前述一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與過渡金屬觸媒一同載持或含浸於載體物質中，可成為前述化合物載持或含浸於載體物質的載持體（以下亦稱為「氧吸收劑載持體」），又亦可將此載持體作為氧吸收劑使用。如此，藉由使前述化合物載持或含浸於載體物質時，可使與氧之接觸面積增大，並可增加氧吸收速度或氧吸收量，又，可使操作簡便。

[0082] 上述載體物質可自該業界之公知載體物質中適當選擇使用。其具體例，例如有合成矽酸鈣、消石灰、活性碳、沸石、波來鐵、矽藻土、活性白土、矽石、高嶺土、滑石、膨潤土、活性氧化鋁、石膏、矽石氧化鋁、矽酸鈣、氧化鎂、石墨、碳黑、氫氧化鋁、氧化鐵等之粉末，但是未特別限定於此等。此等之中又較佳為使用合成矽酸鈣、矽藻土、矽石、活性碳。此外，載體物質可單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

[0083] 載體物質之摻合量可配合使用之前述化合物或熱塑性樹脂或過渡金屬觸媒之種類及所希望的性能來適當設定，無特別限定，相對於具有一般式（1）表示之四氫萘環的化合物 100 質量份，較佳為 10~1000 質量份，更佳為 20~800 質量份。

[0084] 又，前述化合物對載體物質之載持，可依照常法來進行，未特別限定。例如，調製含有具有前述一般式（1）表示之四氫萘環的化合物的混合液、或含有此化

合物與過渡金屬觸媒的混合液，將此混合液塗佈於載體物質上，或使載體物質浸漬於此混合液中，可得到前述化合物（及必要時之過渡金屬觸媒）被載持（含浸）於載體物質上的氧吸收劑載持體。又，混合液之調製時，可再含有溶劑。若前述化合物或過渡金屬觸媒為固體時，藉由使用溶劑可有效率地將此等載持於載體物質上。在此使用的溶媒，考量前述化合物或過渡金屬觸媒之溶解性等，可自公知溶劑中適當選擇使用，未特別限定，例如較佳為甲醇、2-丙醇、乙二醇、甲苯、二甲苯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、二異丙醚、四氫呋喃、甲基乙基酮、二氯甲烷、氯仿等之有機溶劑，更佳為甲醇、2-丙醇、乙酸乙酯、甲基乙基酮。又，溶劑可單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

[0085]

<熱塑性樹脂（a）>

氧吸收性組成物含有熱塑性樹脂（a）。此時，在氧吸收劑組成物中之含有四氫萘環之化合物與過渡金屬觸媒之含有形態無特別限定。例如，含有四氫萘環之化合物及過渡金屬觸媒可直接包含於熱塑性樹脂中，或含有四氫萘環之化合物及過渡金屬觸媒被載持於上述載體物質之狀態，包含於熱塑性樹脂中。

[0086] 上述氧吸收性組成物之調製方法可依照常法來進行，未特別限定。例如，藉由將含有四氫萘環之化合物與過渡金屬觸媒及必要時摻合之載體物質，於熱塑性樹

脂中混合或混練，可得到氧吸收性組成物。

[0087] 上述熱塑性樹脂 (a) 可適當使用習知者，無特別限定，例如有低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、線狀超低密度聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯或乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等之 α -烯烴彼此的無規或嵌段共聚物等之聚烯烴；無水馬來酸接枝聚乙烯或無水馬來酸接枝聚丙烯等之酸改性聚烯烴；乙烯-乙酸乙烯酯 (vinyl acetate) 共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-氯化乙烯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物或其離子交聯物 (離子性聚合物)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等之乙烯-乙烯基化合物共聚物；聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-苯乙烯共聚物等之苯乙烯系樹脂；聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等之聚乙烯基化合物、尼龍 6、尼龍 66、尼龍 610、尼龍 12、聚間伸二甲苯基己二醯胺 (polymethaxylylene adipamide) (MXD6) 等之聚醯胺；聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚對苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚對苯二甲酸丙二酯 (PTT)、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)、二醇改性聚對苯二甲酸乙二酯 (PETG)、聚乙烯琥珀酸酯 (PES)、聚丁烯琥珀酸酯 (PBS)、聚乳酸、聚二醇酸、聚己內酯、聚羥基鏈烷酸酯等之聚酯；聚碳酸酯；聚環氧乙烷等之聚醚等或此等之混合物等。此等熱塑性樹脂可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0088] 此等之中，熱塑性樹脂 (a) 較佳為由聚烯

烴、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙烯醇共聚物、來自植物之樹脂及氯系樹脂所成群中選出之至少一種。又，更佳為由聚烯烴、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙烯醇共聚物及氯系樹脂所成群中選出之至少一種。

[0089]

<聚烯烴>

氧吸收性組成物所用的聚烯烴，例如有低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、線狀超低密度聚乙烯等之聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基戊烯-1 等之烯烴均聚物；乙烯-丙烯無規共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯-聚丁烯-1 共聚物、乙烯-環狀烯烴共聚物等之乙烯與 α -烯烴之共聚物；乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物等之乙烯- α,β -不飽和羧酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物等之乙烯- α,β -不飽和羧酸酯共聚物、乙烯- α,β -不飽和羧酸共聚物的離子交聯物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等之其他乙烯共聚物；環狀烯烴類開環聚合物及其氫化物；環狀烯烴類-乙烯共聚物；及將此等之聚烯烴以馬來酸酐等之酸酐等進行接枝改性的接枝改性聚烯烴等。

[0090]

<聚酯>

氧吸收性組成物所使用的聚酯，例如有由含二羧酸的多元羧酸及此等之酯形成性衍生物所選出之一種或二種以上與含有二醇之多元醇所選出之一種或二種以上所成者，

或由羥基羧酸及此等之酯形成性衍生物所成者，或由環狀酯所成者等。對苯二甲酸乙二酯系熱可塑性聚酯係以酯重複單位之大部分，一般 70 莫耳 % 以上為對苯二甲酸乙二酯單位所佔有者，且玻璃轉移點（ T_g ）為 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，熔點（ T_m ）為 $200\sim 275^{\circ}\text{C}$ 之範圍者較佳。對苯二甲酸乙二酯系熱可塑性聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二酯在耐壓性、耐熱性、耐熱壓性等方面特別優異，但對苯二甲酸乙二酯單位以外，含有間苯二甲酸或萘二羧酸等之二羧酸與丙二醇等之二醇所成之酯單位少量的共聚合聚酯也可使用。

[0091] 二羧酸之具體例，例如有草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、十四烷二羧酸、十六烷二羧酸、1,3-環丁烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、2,5-降冰片烷二羧酸、二聚酸等所例示之飽和脂肪族二羧酸或此等之酯形成性衍生物；富馬酸、馬來酸、衣康酸等所例示之不飽和脂肪族二羧酸或此等之酯形成性衍生物；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸等之萘二羧酸類、4,4'-聯苯二羧酸（Biphenyldicarboxylic Acid）、4,4'-聯苯基砒二羧酸、4,4'-聯苯基醚二羧酸、1,2-雙（苯氧基）乙烷-*p,p'*-二羧酸、蒽二羧酸等所例示之芳香族二羧酸或此等之酯形成性衍生物；間苯二甲酸酯-5-磺酸鈉（Sodium 5-Sulfoisophthalate）、對苯二甲酸酯-

2-磺酸鈉、間苯二甲酸酯-5-磺酸鋰、對苯二甲酸酯-2-磺酸鋰、間苯二甲酸酯-5-磺酸鉀、對苯二甲酸酯-2-磺酸鉀等所例示之含金屬磺酸酯基之芳香族二羧酸或彼等的低級烷基酯衍生物等。

[0092] 上述二羧酸中，由得到的聚酯之物理特性等的觀點，特別是對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸類較佳。又，必要時亦可將其他之二羧酸進行共聚合。

[0093] 此等二羧酸以外的多元羧酸之具體例，例如有乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、3,4,3',4'-聯苯四羧酸及此等之酯形成性衍生物等。

[0094] 二醇的具體例，例如有乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊基二醇、1,6-己二醇、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二乙醇、1,10-十亞甲基二醇、1,12-十二烷二醇、聚乙二醇、聚三亞甲基二醇、聚四亞甲基二醇等所例示之脂肪族二醇；對苯二酚、4,4'-二羥基雙酚、1,4-雙（ β -羥基乙氧基）苯、1,4-雙（ β -羥基乙氧基苯基）砜、雙（*p*-羥基苯基）醚、雙（*p*-羥基苯基）砜、雙（*p*-羥基苯基）甲烷、1,2-雙（*p*-羥基苯基）乙烷、雙酚 A、雙酚 C、2,5-萘二醇、於此等之二醇與環氧乙烷加成所成的二醇等所例示的芳香族二醇。

[0095] 上述二醇之中，特別是以乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇作為主成分使用較佳。

[0096] 此等二醇以外的多元醇的具體例，例如有三羥甲基甲烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、甘油、己烷三醇等。

[0097] 羥基羧酸之具體例，例如有乳酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、羥基乙酸、3-羥基酪酸、p-羥基苯甲酸、p-(2-羥基乙氧基)苯甲酸、4-羥基環己烷羧酸或此等之酯形成性衍生物等。

[0098] 環狀酯之具體例，例如有 ϵ -己內酯、 β -丙內酯、 β -甲基- β -丙內酯、 δ -戊內酯、乙交酯、丙交酯等。

[0099] 多元羧酸、羥基羧酸的酯形成性衍生物的具體例，例如有此等之烷基酯、酸氯化物、酸酐等。

[0100] 上述中，主要的酸成分為對苯二甲酸或其酯形成性衍生物或萘二羧酸類或其酯形成性衍生物，主要的二醇成分為烷二醇之聚酯為佳。

[0101] 又，主要的酸成分為對苯二甲酸或其酯形成性衍生物的聚酯，相對於全酸成分，以對苯二甲酸或其酯形成性衍生物合計含有 70 莫耳%以上的聚酯為佳，更佳為含有 80 莫耳%以上的聚酯，又更佳為含有 90 莫耳%以上的聚酯。同樣地，主要的酸成分為萘二羧酸類或其酯形成性衍生物的聚酯，以萘二羧酸類或其酯形成性衍生物合計含有 70 莫耳%以上的聚酯為佳，更佳為含有 80 莫耳%

以上的聚酯，又更佳為含有為 90 莫耳％以上的聚酯。

[0102] 上述的萘二羧酸類或其酯形成性衍生物之中，在二羧酸類中例示的 1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸或此等之酯形成性衍生物為佳。

[0103] 又，上述主要的二醇成分為烷二醇的聚酯，相對於全二醇成分，以烷二醇合計含有 70 莫耳％以上的聚酯為佳，更佳為含有 80 莫耳％以上的聚酯，又更佳為含有為 90 莫耳％以上的聚酯。又，在此所謂的烷二醇，可在分子鏈中含有取代基或脂環結構。

[0104] 上述對苯二甲酸/乙二醇以外的共聚合成分，由兼具透明性與成形性的觀點，較佳為由間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、二乙二醇、新戊基二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及 2-甲基-1,3-丙二醇所成群選出之至少 1 種以上，更佳為由間苯二甲酸、二乙二醇、新戊基二醇及 1,4-環己烷二甲醇所成群選出之至少 1 種以上。

[0105] 氧吸收性組成物所用的聚酯之較佳一例為主要的重複單位為由對苯二甲酸乙二酯所構成的聚酯。更佳為對苯二甲酸乙二酯單位含有 70 莫耳％以上的線狀聚酯，又更佳為對苯二甲酸乙二酯單位含有 80 莫耳％以上的線狀聚酯，特佳為對苯二甲酸乙二酯單位含有 90 莫耳％以上的線狀聚酯。

[0106] 氧吸收性組成物所用的聚酯之較佳其他一例

為主要的重複單位為由乙烯-2,6-萘二甲酸酯所構成的聚酯。更佳為乙烯-2,6-萘二甲酸酯單位含有 70 莫耳%以上的線狀聚酯，又更佳為乙烯-2,6-萘二甲酸酯單位含有 80 莫耳%以上的線狀聚酯，特佳為乙烯-2,6-萘二甲酸酯單位含有 90 莫耳%以上的線狀聚酯。

[0107] 又，氧吸收性組成物所用的聚酯之較佳其他例，例如有丙烯對苯二甲酸酯單位含有 70 莫耳%以上的線狀聚酯、丙烯萘二甲酸酯單位含有 70 莫耳%以上的線狀聚酯、1,4-環己烷二亞甲基對苯二甲酸酯單位含有 70 莫耳%以上的線狀聚酯、丁烯萘二甲酸酯單位含有 70 莫耳%以上的線狀聚酯或丁烯對苯二甲酸酯單位含有 70 莫耳%以上的線狀聚酯。

[0108] 由兼具透明性與成形性的觀點，特佳的聚酯，例如作為聚酯全體的組合為對苯二甲酸/間苯二甲酸/乙二醇的組合、對苯二甲酸/乙二醇/1,4-環己烷二甲醇的組合、對苯二甲酸/乙二醇/新戊基二醇的組合。又，當然地，上述聚酯可含有少量（5 莫耳%以下）之藉由酯化（酯交換）反應或聚縮合反應中之乙二醇的二聚化所產生的二乙二醇。

[0109] 氧吸收性組成物所用的聚酯之其他較佳例，例如有二醇酸或二醇酸甲酯的聚縮合或藉由乙交酯的開環聚縮合而得到的聚二醇酸。又，此聚二醇酸可為丙交酯等以外成分共聚合者。

[0110]

<聚醯胺>

氧吸收性組成物所用的聚醯胺，例如有以內醯胺或胺基羧酸所衍生的單位作為主構成單位的聚醯胺或以脂肪族二胺與脂肪族二羧酸所衍生的單位作為主構成單位的脂肪族聚醯胺、以脂肪族二胺與芳香族二羧酸所衍生的單位作為主構成單位之部分芳香族聚醯胺、以芳香族二胺與脂肪族二羧酸所衍生的單位作為主構成單位的部分芳香族聚醯胺等。又，在此所謂的聚醯胺必要時可為主構成單位以外的單體單位共聚合者。

[0111] 內醯胺或胺基羧酸之具體例，例如有 ϵ -己內醯胺或十二內醯胺等之內醯胺類、胺基己酸、胺基十一烷酸等之胺基羧酸類、對-胺基甲基苯甲酸之芳香族胺基羧酸等。

[0112] 脂肪族二胺的具體例，例如有碳數 2~12 之脂肪族二胺或其機能的衍生物、脂環族的二胺等。又，脂肪族二胺可為直鏈狀的脂肪族二胺或具有分支之鏈狀的脂肪族二胺。這種直鏈狀的脂肪族二胺的具體例，例如有乙二胺、1-甲基乙二胺、1,3-丙二胺、丁二胺（Tetramethylenediamine）、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十一撐二胺（Undecamethylenediamine）、十二撐二胺等之脂肪族二胺等。又，脂環族二胺的具體例，例如有環己烷二胺、1,3-雙（胺基甲基）環己烷、1,4-雙（胺基甲基）環己烷等。

[0113] 又，脂肪族二羧酸之具體例，例如有直鏈狀的脂肪族二羧酸或脂環族二羧酸等。其中，較佳為具有碳數 4~12 之伸烷基的直鏈狀脂肪族二羧酸。直鏈狀脂肪族二羧酸，例如有己二酸、癸二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷酸、十一烷二酮酸、十二烷二酮酸、二聚酸及此等之機能性衍生物等。又，脂環族二羧酸，例如有 1,4-環己烷二羧酸、六氫對苯二甲酸、六氫間苯二甲酸等。

[0114] 又，芳香族二胺的具體例，例如有間苯二甲胺、對苯二甲胺、對-雙（2-胺基乙基）苯等。

[0115] 又，芳香族二羧酸之具體例，例如有對苯二甲酸、間苯二甲酸（Isophthalic acid）、苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸及其機能性衍生物等。

[0116] 聚醯胺的具體例，例如有聚醯胺 4、聚醯胺 6、聚醯胺 10、聚醯胺 11、聚醯胺 12、聚醯胺 4,6、聚醯胺 6,6、聚醯胺 6,10、聚醯胺 6T、聚醯胺 9T、聚醯胺 6IT、聚間伸二甲苯基己二醯胺（聚醯胺 MXD6）、間苯二甲酸共聚合聚間伸二甲苯基己二醯胺（聚醯胺 MXD6I）、聚間伸二甲苯基癸二醯胺（聚醯胺 MXD10）、聚間伸二甲苯基十二烷基醯胺（聚醯胺 MXD12）、聚 1,3-雙胺基環己烷己二醯胺（聚醯胺 BAC6）、聚對二甲苯癸二醯胺（聚醯胺 PXD10）等。上述中，較佳的聚醯胺為聚醯胺 6、聚醯胺 MXD6、聚醯胺

MXD6I 等。

[0117] 可與聚醯胺共聚合的共聚成分，可使用具有至少一個末端胺基或末端羧基的數平均分子量為 2000~20000 之聚醚或具有末端胺基的聚醚之有機羧酸鹽或具有上述末端羧基的聚醚之胺基鹽。其具體例，例如有雙（胺基丙基）聚（環氧乙烷）（數平均分子量為 2000~20000 之聚乙二醇）等。

[0118] 部分芳香族聚醯胺可在實質為線狀的範圍內含有偏苯三甲酸、均苯四甲酸等之 3 元以上之多元羧酸所衍生的構成單位。

[0119]

<乙烯-乙烯醇共聚物>

氧吸收性組成物所用的乙烯-乙烯醇共聚物係乙烯含量為 15~60 莫耳%，且乙酸乙烯酯成分之皂化度以 90 莫耳%以上者為宜。乙烯含量較佳為 20~55 莫耳%，更佳為 29~44 莫耳%。又，乙酸乙烯酯成分之皂化度較佳為 95 莫耳%以上。又，乙烯-乙烯醇共聚物可再含有丙烯、異丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯、 α -十八烯等之 α -烯烴、不飽和羧酸或其鹽、部分烷基酯、完全烷基酯、腈、醯胺、無水物、不飽和磺酸或其鹽等之少量的共聚單體（comonomer）。

[0120]

<來自植物的樹脂>

氧吸收性組成物所用之來自植物的樹脂只要是含有作

為原料之來自植物物質的樹脂即可，成為原料的植物無特別限定。來自植物之樹脂的具體例，例如有脂肪族聚酯系可生物分解性樹脂。又，脂肪族聚酯系生物分解性樹脂，例如有聚二醇酸（PGA）、聚乳酸（PLA）等之聚（ α -羧基酸）；聚丁烯琥珀酸酯（PBS）、聚乙烯琥珀酸酯（PES）等之聚伸烷基鏈烷酸酯等。

[0121]

<氯系樹脂>

氧吸收性組成物所用的氯系樹脂，只要是構成單位含有氯的樹脂即可，可使用習知樹脂。氯系樹脂的具體例，例如有聚氯化乙烯、聚偏氯乙烯及此等與乙酸乙烯酯、馬來酸衍生物、高級烷基乙烯醚等的共聚物等。

[0122] 上述例示的熱塑性樹脂之中，食品用包裝材料較佳為使用線狀低密度聚乙烯（LLDPE）、乙烯-乙醇共聚物（EVOH）、尼龍 6（PA6）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚氯乙烯（PVC）。

[0123] 此外，氧吸收性組成物為了促進氧吸收反應，因應必要可再含有自由基產生劑或光起始劑。自由基產生劑之具體例，例如有各種之 N-羧基醯亞胺化合物，例如有 N-羧基琥珀醯亞胺、N-羧基馬來醯亞胺、N,N'-二羧基環己烷四羧酸二醯亞胺、N-羧基鄰苯二甲醯亞胺、N-羧基四氯鄰苯二甲醯亞胺、N-羧基四溴鄰苯二甲醯亞胺、N-羧基六氫鄰苯二甲醯亞胺、3-磺醯基-N-羧基鄰苯二甲醯亞胺、3-甲氧基羰基-N-羧基鄰苯二甲醯亞胺、3-甲基-

N-羥基鄰苯二甲醯亞胺、3-羥基-N-羥基鄰苯二甲醯亞胺、4-硝基-N-羥基鄰苯二甲醯亞胺、4-氯-N-羥基鄰苯二甲醯亞胺、4-甲氧基-N-羥基鄰苯二甲醯亞胺、4-二甲基胺基-N-羥基鄰苯二甲醯亞胺、4-羧基-N-羥基六氫鄰苯二甲醯亞胺、4-甲基-N-羥基六氫鄰苯二甲醯亞胺、N-羥基氯橋酸醯亞胺、N-羥基納迪克酸醯亞胺、N-羥基偏苯三酸醯亞胺、N,N-二羥基均苯四甲酸二醯亞胺等，但不特別限於此等。又，光起始劑之具體例，例如有二苯甲酮與其衍生物、噻嗪染料、金屬卟啉衍生物、蒽醌衍生物等，但不特別限於此等。又，此等之自由基產生劑及光起始劑可 1 種單獨或 2 種以上組合使用。

[0124] 上述氧吸收性組成物，在不損及本實施形態之效果範圍內，可含有在該業界習知的各種添加劑。此任意成分例如有碳酸鈣、黏土、雲母、二氧化矽等之填充劑、乾燥劑、顏料、染料、抗氧化劑、滑劑、防靜電劑、安定劑、可塑劑、除臭劑等，但不特別限於此等。

[0125]

[熱塑性樹脂（層 B）]

本實施形態之氧吸收性多層體之熱塑性樹脂層（層 B）為含有熱塑性樹脂（b）之層。層 B 中之熱塑性樹脂（b）的含有比例可適宜設定，無特別限定，但相對於層 B 之總量，較佳為 70~100 質量%，更佳為 80~100 質量%，又更佳為 90~100 質量%。

[0126] 本實施形態之氧吸收性多層體，可具有複數

的層 B，複數的層 B 之構成彼此可相同或相異。又，本實施形態之氧吸收性多層體中，層 B 的厚度可因應用途或所期望的性能，適當決定，無特別限定，但是從確保多層體所要求之落下耐性等之強度或柔軟性等諸物性的觀點，較佳為 5~1000 μm ，更佳為 10~800 μm ，又更佳為 20~500 μm 。

[0127] 本實施形態之氧吸收性多層體之層 B 之熱塑性樹脂 (b)，可使用任意的熱塑性樹脂，無特別限定。例如有與上述層 A 所使用之熱塑性樹脂 (a) 相同或相異。本實施形態之層 B，較佳為含有由聚烯烴、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙烯醇共聚物、來自植物之樹脂及氯系樹脂所成群中選出之至少一種的熱塑性樹脂。又，本實施形態之層 B 所用之熱塑性樹脂 (b)，相對於層 B 之總量，含有 50~100 質量% 為佳，更佳為 70~100 質量%，又更佳為 90~100 質量%。

[0128] 層 B 可用之熱塑性樹脂 (b) 所列舉之聚烯烴、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙烯醇共聚物、來自植物之樹脂、氯系樹脂，分別可使用層 A 可用之熱塑性樹脂 (a) 所例示者。

[0129] 又，本實施形態之氧吸收性多層體的層 B，除上述熱塑性樹脂外，可含有該業界習知的各種添加劑。此任意成分，例如有乾燥劑、氧化鈦等之著色顏料、染料、抗氧化劑、平滑劑 (slipping agent)、防靜電劑、可塑劑、安定劑、滑劑等之添加劑、碳酸鈣、黏土、雲母、

二氧化矽等之填充劑、除臭劑等，但無特別限定於此等。特別是由使製造中產生的端材再循環再加工的觀點，於層 B 摻合抗氧化劑為佳。

[0130]

[其他的層]

本實施形態之氧吸收性多層體，因應期望性能等，在上述氧吸收層（層 A）及樹脂層（層 B）外，可含任意的層。這種任意的層，例如有接著層、金屬箔、金屬蒸鍍層及有機-無機膜等。

[0131] 例如由提高鄰接之 2 層間之層間接著強度的觀點，於該 2 層間設置接著層（層 AD）為佳。接著層以含具有接著性的熱塑性樹脂為佳。具有接著性的熱塑性樹脂，例如有使聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴系樹脂以丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、無水馬來酸、富馬酸、衣康酸等之不飽和羧酸改性的酸改性聚烯烴樹脂；以聚酯系嵌段共聚物為主成分的聚酯系熱可塑性彈性體等。又，由提高與上述樹脂層（層 B）之接著性的觀點，以使與層 B 所用之熱塑性樹脂（b）同種的樹脂經改性者為佳。又，接著層的厚度無特別限定，由發揮實用的接著強度同時確保成形加工性的觀點，較佳為 $2\sim 100\mu\text{m}$ ，更佳為 $5\sim 90\mu\text{m}$ ，又更佳為 $10\sim 80\mu\text{m}$ 。

[0132] 又，由更提高阻氣性及遮光性的觀點，以在上述層 A 或層 B 之一者之面設置金屬箔、金屬蒸鍍層或有機-無機膜等為佳。在此，金屬箔雖不特別限定，但鋁

箔為佳。又，金屬箔的厚度由阻氣性、遮光性及耐彎曲性等的觀點，較佳為 $3\sim 50\mu\text{m}$ 、更佳為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 、又更佳為 $5\sim 15\mu\text{m}$ 。另一方面，金屬蒸鍍層雖不特別限定，但以蒸鍍有鋁或氧化鋁等之金屬或金屬氧化物的膜之樹脂薄膜等為佳。又，蒸鍍膜的形成方法，可舉例如真空蒸鍍法、濺鍍法、離子披覆法等之物理蒸鍍法或 PECVD 等之化學蒸鍍法等，但不特別限於此等，可使用習知方法。又，蒸鍍膜的厚度由阻氣性、遮光性及耐彎曲性等的觀點，較佳為 $5\sim 500\text{nm}$ 、更佳為 $5\sim 200\text{nm}$ 。此外，有機-無機膜層雖不特別限定，但以塗佈由溶膠凝膠法等所製作的二氧化矽-聚乙烯醇複合膜等的樹脂薄膜等為佳。又，塗佈膜的厚度由阻氣性、遮光性及耐彎曲性等的觀點，較佳為 $100\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ 、更佳為 $1\sim 15\mu\text{m}$ 。

[0133] 此外，本實施形態之氧吸收性多層體作為後述之容器等使用時，為使氧吸收性容器容易開封，可含有易剝離層或易撕裂層。易剝離層，一般已知例如使 2 種類以上不同的聚烯烴混合，控制密封強度與剝離強度的薄膜。又，易撕裂層，一般已知例如尼龍 6 混合尼龍 MXD6 的易撕裂性薄膜。

[0134] 本實施形態之氧吸收性多層體，因應各種材料的性狀、加工目的、加工步驟等，可利用共擠壓法、各種層合法、各種塗佈法等之習知方法來製造，其製造方法不特別限定。例如關於薄膜或薄片的成形，有由附設有 T 模頭、圓模等的押出機將熔融的樹脂組成物擠壓出而製造

的方法、或在另外製膜的氧吸收性薄膜或薄片塗佈接著劑與其他薄膜或薄片貼合而製造的方法。此外，因應必要可對薄膜等施加例如電暈處理、臭氧處理等之前處理，又，也可使用例如錨固塗佈劑（例如異氰酸酯系錨固塗佈劑）（胺基甲酸酯系錨固塗佈劑）、聚乙烯亞胺系錨固塗佈劑、聚丁二烯系錨固塗佈劑、有機鈦系錨固塗佈劑等）、或層合用接著劑（聚胺基甲酸酯系接著劑、聚丙烯酸系接著劑、聚酯系接著劑、環氧系接著劑、聚乙酸乙烯酯系接著劑、纖維素系接著劑、其他等之接著劑等之習知錨固塗佈劑、接著劑等。

[0135]

[氧吸收性容器]

本實施形態之氧吸收性容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧吸收性容器，吸收容器內之氧，即使僅少量從容器外透過容器壁面或侵入的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0136] 本實施形態之氧吸收性容器的形狀不特別限制，可因應收納、保存的物品適宜設定。這種容器可適合作為例如有袋（pouch）杯、淺盤、瓶等使用。

[0137] 例如藉由將上述薄膜狀或薄片狀的氧吸收性多層體進行製袋，可製作三面密封平袋、立式袋、gazette包裝袋、枕套包裝袋、由主室與副室所構成，且主室與副室間設置有易剝離壁的多室袋、收縮薄膜包裝等。又，藉

由施加熱成形，也可形成任意形狀的容器。

[0138] 更具體而言，將上述薄膜狀或薄片狀的氧吸收性多層體，藉由真空成形、壓空成形、模塞助壓成形等之方法成形，可製作淺盤、杯、瓶、管、PTP (press-through pack) 等之特定形狀的氧吸收性容器。又，藉由使用射出機將熔融的樹脂通過多層多重模子，一起射出或逐次射出於射出模具中，可一次成形成為特定形狀的多層容器。

[0139] 又，在製作具有凸緣的熱成形容器時，可實施對該凸緣賦予易剝離機能的特殊加工。又，上述氧吸收性多層體作為容器的蓋材、頂部密封等構件使用，可將氧吸收機賦予此等容器。

[0140] 使用本實施形態之氧吸收性多層體時，照射能量線後可促進氧吸收反應之開始，或提高氧吸收速度。能量線可使用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 線等。照射能量的量可配合使用能量線的種類來適當選擇。

[0141] 本實施形態之氧吸收性多層體係因氧吸收不必須有水分，換言之，不論被保存物有無水分皆可吸收氧，因此不論被保存物的種類，可廣用途使用。特別是氧吸收後不產生臭氣，因此特別適合用於例如食品、調理食品、飲料、健康食品、醫藥品等。亦即，氧吸收性組成物及使用其之層合體等之各種成形品，在低濕度至高濕度的廣範圍的濕度條件下（相對濕度 0%~100%）的氧吸收性

能優異，且內容物的風味保持性優異，因此可適用在各種物品之包裝。

[0142] 被保存物的具體例，例如有牛乳、果汁、咖啡、茶類、酒精飲料等之飲料；調味醬、醬油、沾麵醬油、沾醬等之液體調味料；湯、燉物、咖哩等之調理食品；果醬、美奶滋等之糊狀食品；鮪、魚貝等之水產製品；起士、奶油、蛋等之乳加工品或蛋加工品；肉、義大利臘腸、熱狗、火腿等之畜肉加工品；紅蘿蔔、馬鈴薯、蘆筍、香菇等之蔬菜類；水果類；蛋；麵類；米、精米等之米類；豆等之穀物類；米飯、紅飯、糯米、米粥等之米加工食品或穀物加工食品；羊羹、布丁、蛋糕、饅頭等之點心類；粉末調味料、粉末咖啡、咖啡豆、茶、乳幼兒用奶粉、乳幼兒用調理食品、粉末瘦身食品、看護調理食品、乾燥蔬菜、米果、煎餅等之乾燥食品（水分活性低的食品）；接著劑、黏著劑、農藥、殺蟲劑等之化學品；醫藥品；維生素劑等之健康食品；寵物食品；化妝品、洗髮精、潤絲精、洗劑等之雜貨品；其他各種物品，但不特別限於此等。特別是適用於氧存在下容易劣化的被保存物、例如飲料為啤酒、紅酒、日本酒、燒酎、果汁飲料、水果汁、蔬菜汁、碳酸飲料、茶類等，食品為水果、核果、蔬菜、肉製品、幼兒食品、咖啡、果醬、美奶滋、蕃茄醬、食用油、沾醬、調味醬類、紅燒類、乳製品類等，其他有醫藥品、化妝品等之包裝材。又，水分活性係指表示物品中之自由水含量的尺度，以 0~1 的數字所示者，無水分的

物品為 0，純水為 1。亦即，某物品之水分活性 A_w 係將該物品密封到達平衡狀態後之空間內的水蒸氣壓為 P 、純水之水蒸氣壓為 P_0 、同空間內之相對濕度為 RH （%）時，定義為

$$A_w = P/P_0 = RH/100。$$

[0143] 又，在此等之被保存物之填充（包裝）前後，可以適合被保存物之形式對容器或被保存物施加殺菌處理。殺菌方法，例如 100℃ 以下之濕熱處理、100℃ 以上的加壓濕熱處理、130℃ 以上的超高溫加熱處理等之加熱殺菌、紫外線、微波、伽瑪線等之電磁波殺菌、環氧乙烷等之氣體處理、過氧化氫或次亞氯酸等之藥劑殺菌等。

[0144] <第 2 實施形態>

[0145] [氧吸收性多層體]

本實施形態之氧吸收性多層體係具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）及含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層 B）的氧吸收性多層體，該氧吸收性組成物為含有至少 1 種具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒及乙烯-乙烯醇共聚物的氧吸收性多層體。此等例如在第 1 實施形態中，熱塑性樹脂（a）也可形成乙烯-乙烯醇共聚物的氧吸收性多層體。

[0146] 本實施形態之氧吸收性多層體中之層構成，無特別限定，氧吸收層（層 A）及熱塑性樹脂層（層 B）之數或種類，無特別限定。此外，關於層構成之詳細情形係與上述第 1 實施形態中說明者相同，在此省略重複的說

明。

[0147]

[氧吸收層（層 A）]

本實施形態之氧吸收性多層體之氧吸收層（層 A）係包含下述氧吸收性組成物的層，前述氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒及乙烯-乙烯醇共聚物。

[0148] <四氫萘化合物>

[0149] 無特別聲明時，可適當使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0150] 又，一般式（4-34）～（4-37）表示之化合物，例如沸點高，使用時之溫度下之蒸氣壓低者，從更進一步抑制使用時之揮發所造成之損失，故較佳。又，此等之化合物與乙烯-乙烯醇共聚物之混練溫度下之蒸氣壓低者較佳。此等之化合物之 3% 重量減少溫度越高越佳。3% 重量減少溫度無特別限定，較佳為 150℃ 以上，更佳為 200℃ 以上，又更佳為 250℃ 以上，又更佳為 270℃ 以上。

[0151] 又，具有一般式（1）表示之四氫萘環的化合物之中，在抑制使用時之揮發所造成之損失的觀點，沸點高，即使用時之溫度下之蒸氣壓低者較適合使用。例如前述化合物，例如與乙烯-乙烯醇共聚物之混練溫度下之蒸氣壓越低者，越能抑制氧吸收性組成物之製造時之揮發所造成之損失，故較佳。此揮發所造成之損失的指標，例如可採用 3% 重量減少溫度。換言之，前述化合物之 3% 重

量減少溫度較佳為 100℃ 以上，更佳為 150℃ 以上，又更佳為 200℃ 以上。又，此 3% 重量減少溫度之上限值無特別限定。

[0152] 氧吸收性組成物中之相對於具有一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物與後述之乙烯-乙烯醇共聚物之總量，具有一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物之比例，較佳為 1~30 質量%，更佳為 1.5~25 質量%，又更佳為 2~20 質量%。具有一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物之比例在上述下限值以上，可更提高氧吸收性能，在上述上限值以下，可更提高成形性。

[0153] <過渡金屬觸媒>

[0154] 無特別聲明時，可適當使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0155] 過渡金屬觸媒之調配量，可配合使用之含有四氫萘環之化合物或乙烯-乙烯醇共聚物或過渡金屬觸媒之種類及所期望之性能適當設定，並無特別限制。就氧吸收性組成物之氧吸收量的觀點而言，過渡金屬觸媒之調配量係相對於具有前述一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物與乙烯-乙烯醇共聚物之合計量 100 質量份，以過渡金屬量計較佳為 0.001~10 質量份，更佳為 0.005~2 質量份，又更佳為 0.01~1 質量份。

[0156] 例如將前述化合物及過渡金屬觸媒之混合物適用於習知造粒方法或成形方法等，可加工成粉體狀、顆粒狀、粒狀或其他小片狀，將此摻合於乙烯-乙烯醇共聚

物中，可作為層 A。

[0157] 在此，本實施形態所用的氧吸收性組成物，必要時可含有載體物質。此時，含有載體物質的氧吸收性組成物，可以前述化合物、乙烯-乙烯醇共聚物、過渡金屬觸媒及載體物質之混合物，直接作為氧吸收劑使用。又，必要時，藉由將具有前述一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與過渡金屬觸媒一同載持或含浸於載體物質中，可成為前述化合物載持或含浸於載體物質的載持體（以下亦稱為「氧吸收劑載持體」），又亦可將此載持體作為氧吸收劑使用。如此，藉由使前述化合物載持或含浸於載體物質時，可使與氧之接觸面積增大，並可增加氧吸收速度或氧吸收量，又，可使操作簡便。

[0158] 載體物質之摻含量可配合使用之前述化合物或乙烯-乙烯醇共聚物或過渡金屬觸媒之種類及所希望的性能來適當設定，無特別限定，相對於具有一般式（1）表示之四氫萘環的化合物 100 質量份，較佳為 10~1000 質量份，更佳為 20~800 質量份。

[0159]

<乙烯-乙烯醇共聚物>

氧吸收性組成物含有乙烯-乙烯醇共聚物。此時，氧吸收性組成物中之具有四氫萘環之化合物與過渡金屬觸媒之含有形態，無特別限定。例如具有四氫萘環之化合物及過渡金屬觸媒可直接包含於乙烯-乙烯醇共聚物中，或具有四氫萘環之化合物及過渡金屬觸媒載持於上述載體物質

的狀態，包含於乙烯-乙烯醇共聚物中。

[0160] 氧吸收性組成物所用的乙烯-乙烯醇共聚物係乙烯含量為 15~60 莫耳%，且乙酸乙烯酯成分之皂化度以 90 莫耳%以上者為宜。乙烯含量較佳為 20~55 莫耳%，更佳為 29~44 莫耳%。又，乙酸乙烯酯成分之皂化度較佳為 95 莫耳%以上。又，乙烯-乙烯醇共聚物可再含有丙烯、異丁烯、 α -辛烯等之 α -烯烴、不飽和羧酸或其鹽、部分烷基酯、完全烷基酯、腈、醯胺、無水物、不飽和磺酸或其鹽等之少量的共聚單體。

[0161] 上述氧吸收性組成物之調製方法可依照常法來進行，未特別限定。例如，藉由將含有四氫萘環之化合物與過渡金屬觸媒及必要時摻合之載體物質，於乙烯-乙烯醇共聚物中混合或混練，可得到氧吸收性組成物。

[0162] 氧吸收性組成物可含有乙烯-乙烯醇共聚物以外之熱塑性樹脂。乙烯-乙烯醇共聚物以外之熱塑性樹脂可適當使用習知者，無特別限定，例如有低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯、線狀超低密度聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯或乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等之 α -烯烴彼此的無規或嵌段共聚物等之聚烯烴；無水馬來酸接枝聚乙烯或無水馬來酸接枝聚丙烯等之酸改性聚烯烴；乙烯-乙酸乙烯酯（vinyl acetate）共聚物、乙烯-氯化乙烯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物或其離子交聯物（離子性聚合物）、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等之乙烯-乙烯基化合

物共聚物；聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-苯乙烯共聚物等之苯乙烯系樹脂；聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等之聚乙烯基化合物、尼龍 6、尼龍 66、尼龍 610、尼龍 12、聚間伸二甲苯基己二醯胺（polymethaxylylene adipamide）（MXD6）等之聚醯胺；聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二酯（PBT）、聚對苯二甲酸丙二酯（PTT）、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）、二醇改性聚對苯二甲酸乙二酯（PETG）、聚乙烯琥珀酸酯（PES）、聚丁烯琥珀酸酯（PBS）、聚乳酸、聚二醇酸、聚己內酯、聚羥基鏈烷酸酯等之聚酯；聚碳酸酯；聚環氧乙烷等之聚醚等或此等之混合物等。此等熱塑性樹脂可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[0163] 氧吸收性樹脂組成物，為了促進氧吸收反應，亦可依需要，進一步含有自由基產生劑或光起始劑。自由基產生劑或光起始劑可適當採用上述第 1 實施形態所說明者。

[0164] 上述氧吸收性組成物，在不損及本實施形態之效果範圍內，可含有在該業界習知的各種添加劑。此任意成分例如有碳酸鈣、黏土、雲母、二氧化矽等之填充劑、乾燥劑、顏料、染料、抗氧化劑、滑劑、防靜電劑、安定劑、可塑劑、除臭劑等，但不特別限於此等。

[0165]

[熱塑性樹脂層（層 B）]

本實施形態之氧吸收性多層體之熱塑性樹脂層（層

B) 係含有熱塑性樹脂 (b) 的層。無特別聲明時，可使用上述第 1 實施形態之熱塑性樹脂層 (層 B) 所說明者。

[0166]

[其他的層]

本實施形態之氧吸收性多層體，因應期望性能等，在上述氧吸收層 (層 A) 及樹脂層 (層 B) 外，可含任意的層。這種任意的層，例如有接著層、金屬箔、金屬蒸鍍層及有機-無機膜等。此等無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之其他的層。

[0167] 此外，本實施形態之氧吸收性多層體作為後述之容器等使用時，為使氧吸收性容器容易開封，可含有易剝離層或易撕裂層。易剝離層，一般已知例如使 2 種類以上不同的聚烯烴混合，控制密封強度與剝離強度的薄膜。又，易撕裂層，一般已知例如尼龍 6 混合尼龍 MXD6 的易撕裂性薄膜。

[0168] 本實施形態之氧吸收性多層體，因應各種材料的性狀、加工目的、加工步驟等，可利用共擠壓法、各種層合法、各種塗佈法等之習知方法來製造，其製造方法不特別限定。例如多層體之製造方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0169]

[氧吸收性多層容器]

本實施形態之氧吸收性多層容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧

吸收性多層容器，吸收容器內的氧，即使僅少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0170] 本實施形態之氧吸收性多層容器之形狀或使用方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0171] 可將上述氧吸收性多層體進行熱成型作為包裝容器之本體，將其與具有含有阻氣性物質之阻氣層的頂薄膜（蓋材）接合而製成密封容器。用於頂薄膜（蓋材）之阻氣層的阻氣性物質，可使用習知的阻氣性物質。頂薄膜（蓋材）之氧透過率，對 20 μ m 厚度之薄膜而言，於 23℃、相對濕度 60% 之條件下測定時，較佳為 100mL/（m²·day·atm）以下，更佳為 80mL/（m²·day·atm）以下，又更佳為 50mL/（m²·day·atm）以下。此外，以多層體的形態製作頂薄膜（蓋材），將上述氧吸收性多層體之層 B 所使用的熱塑性樹脂用於內層，可使層 B 與頂薄膜（蓋材）內層產生熱封（熱融黏）而予以密封。

[0172] 使用本實施形態之氧吸收性多層體時，照射能量線後可促進氧吸收反應之開始，或提高氧吸收速度。能量線可使用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 線等。照射能量的量可配合使用能量線的種類來適當選擇。

[0173] 本實施形態之氧吸收性多層體係因氧吸收不

必須有水分，換言之，不論被保存物有無水分皆可發揮氧吸收性能，因此不論被保存物的種類，可廣用途使用。被保存物及殺菌處理之詳細情形係與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0174] <第 3 實施形態>

[0175] [氧吸收性多層體]

本實施形態之氧吸收性多層體，依序具有含有熱塑性樹脂之密封劑層（sealant layer）（層 C）、由氧吸收性組成物所構成之氧吸收層（層 A）、及含有阻氣性物質之阻氣層（層 D）之至少 3 層者。又，本實施形態之氧吸收性多層體，必要時可於任意位置具有此等 3 層以外的層。因此，本實施形態之氧吸收性多層體，在第 1 實施形態中，熱塑性樹脂層為密封劑層，而氧吸收性多層體可為依序含有密封劑層、氧吸收層及含有阻氣性物質之阻氣層之至少 3 層所構成之氧吸收性多層體。這種氧吸收性多層體之一例，例如可為依序層合含有熱塑性樹脂之密封劑層（層 C）、由氧吸收性組成物所構成之氧吸收層（層 A）及含有阻氣性物質之阻氣層（層 D）之至少 3 層者。

[0176] 本實施形態之氧吸收性多層體，藉由以層 C 為內側，使用於密封用包裝容器之一部分或全部，可吸收容器內之氧，即使由容器外透過或侵入容器壁面之氧僅有極少量時，亦可吸收此透過或侵入的氧，防止保存之內容物品（被保存物）因氧所致之變質等。

[0177]

[密封劑層（層 C）]

本實施形態之氧吸收性多層體之密封劑層（層 C）係含有熱塑性樹脂者。此層 C，除了作為密封劑的角色外，亦具有使容器內的氧透過到氧吸收層，同時隔離氧吸收層（層 A）與內容物（被保存物）（阻礙層 A 與被保存物之物理接觸）的角色。此處，層 C 之氧透過度係針對 20 μ m 厚度之薄膜，在 23℃、相對濕度 60% 之條件下測定時，較佳為 300mL/（m²·day·atm）以上、更佳為 400mL/（m²·day·atm）以上、又更佳為 500mL/（m²·day·atm）以上。氧透過度在上述較佳值以上時，相較於並非在上述較佳值以上時，可更提高層 A 之吸收氧的速度。

[0178] 本實施形態之氧吸收性多層體之層 C 所用的熱塑性樹脂，例如有高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、直鏈狀超低密度聚乙烯、藉由二茂金屬觸媒所成之聚乙烯等的各種聚乙烯類；聚苯乙烯；聚甲基戊烯；丙烯均聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物、丙烯-乙烯無規共聚物等之聚丙烯類；具有熱封性之 PET、A-PET、PETG、PBT 等聚酯；非晶形尼龍等。此等可單獨使用 1 種或組合來使用。此等熱塑性樹脂中，必要時可添加乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、熱可塑性彈性體。本實施形態之氧吸收性多層體之層 C 所用的熱塑性樹脂，考慮多層體之成形性與加工性時，較佳為

使用 MFR 於 200℃ 為 1~35g/10 分鐘或 MFR 在 240℃ 為 2~45g/10 分鐘者。

[0179] 又，本實施形態之氧吸收性多層體之層 C，除上述熱塑性樹脂外，也可含有該業界公知之各種添加劑。此任意成分例如有乾燥劑、氧化鈦等之著色顏料、染料、抗氧化劑、滑劑、抗靜電劑、可塑劑、安定劑、滑劑等之添加劑、碳酸鈣、黏土、雲母、二氧化矽等之填充劑、除臭劑等，但不特別限定於此等。特別是由將製造中產生之殘餘材料回收再加工的觀點而言，較佳為於層 C 中摻合抗氧化劑。

[0180] 層 C 中之熱塑性樹脂之含有比例可適當設定，並無特殊限定，但是相對於層 C 總量，較佳為 70~100 質量%、更佳為 80~100 質量%、又更佳為 90~100 質量%。又，本實施形態之層 C 所用的熱塑性樹脂之以外的熱塑性樹脂，相對於其總量，較佳為含有 50~100 質量%、更佳為 70~100 質量%、又更佳為 90~100 質量%。

[0181]

[氧吸收層（層 A）]

本實施形態之氧吸收性多層體之氧吸收層（層 A）係含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少一種具有上述一般式（1）所表示之四氫萘環的化合物等、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂（a）。

[0182]

<四氫萘化合物>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0183]

<過渡金屬觸媒>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0184]

<熱塑性樹脂 (a)>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (a)。

[0185]

[阻氣層 (層 D)]

本實施形態之氧吸收性多層體之阻氣層 (層 D) 係含有阻氣性物質者。層 D 之氧透過率係針對 20 μ m 厚度之薄膜，在 23℃、相對濕度 60% 之條件下測定時，較佳為 100mL/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 以下、更佳為 80mL/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 以下、又更佳為 50mL/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 以下。

[0186] 本實施形態之氧吸收性多層體之層 D 所用的阻氣性物質，可使用阻氣性熱塑性樹脂或阻氣性熱硬化性樹脂、二氧化矽、氧化鋁、鋁等之各種蒸鍍薄膜、鋁箔等之金屬箔等。阻氣性熱塑性樹脂，例如有乙烯-乙烯醇共聚物、MXD6、聚偏二氯乙烯等。又，阻氣性熱硬化性樹脂，例如有阻氣性環氧樹脂等，例如三菱瓦斯化學股份有限公司製「MAXIVE」等之市售品。

[0187] 使用熱塑性樹脂作為阻氣性物質時，阻氣層（層 D）之厚度，較佳為 5~200 μm 、更佳為 10~100 μm 。又，阻氣性物質或阻氣性接著劑層，使用如胺-環氧硬化劑之熱硬化性樹脂時，層 D 之厚度較佳為 0.1~100 μm 、更佳為 0.5~20 μm 。厚度在上述較佳範圍內時，相較於不在上述較佳範圍內時，有更提高阻氣性的傾向，而且可以高次元來維持加工性或經濟性。

[0188]

[其他的層]

本實施形態之氧吸收性多層體，因應期望性能等，上述氧吸收層（層 A）及密封劑層（層 C）及阻氣層（層 D）外，可含有任意的層。該任意的層，例如有接著層等。此等無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之其他的層。

[0189] 例如由更提高鄰接之 2 層間的層間接著強度的觀點，該 2 層間設置接著層（層 AD）為佳。接著層以含具有接著性的熱塑性樹脂為佳。具有接著性的熱塑性樹脂，例如有使聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴系樹脂以丙烯酸、甲基丙稀基酸、馬來酸、無水馬來酸、富馬酸、衣康酸等之不飽和羧酸進行改性的酸改性聚烯烴樹脂；以聚酯系嵌段共聚物為主成分的聚酯系熱可塑性彈性體等。又，由提高與上述密封劑層（層 C）之接著性的觀點，使與層 C 所用之熱塑性樹脂同種的樹脂經改性者為佳。又，接著層的厚度不特別限制，由發揮實用的接著強度且確保成形

加工性的觀點，較佳為 2~100 μ m 為佳、更佳為 5~90 μ m、又更佳為 10~80 μ m。

[0190] 此外，本實施形態之氧吸收性多層體作為後述之容器等使用時，為使氧吸收性容器容易開封，可含有易剝離層或易撕裂層。易剝離層，一般已知例如使 2 種類以上不同的聚烯烴混合，控制密封強度與剝離強度的薄膜。又，易撕裂層，一般已知例如尼龍 6 混合尼龍 MXD6 的易撕裂性薄膜。

[0191] 本實施形態之氧吸收性多層體，因應各種材料的性狀、加工目的、加工步驟等，可利用共擠壓法、各種層合法、各種塗佈法等之習知方法來製造，其製造方法不特別限定。多層體之製造方法與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0192]

[氧吸收性容器]

本實施形態之氧吸收性容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧吸收性容器，吸收容器內之氧，即使僅少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0193] 本實施形態之氧吸收性容器之形狀或使用方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0194]

[氧吸收性紙容器]

本實施形態之氧吸收性紙容器，將在上述氧吸收性多層體之阻氣層側更含有紙基材層之至少 4 層所構成之氧吸收性多層體（以下有時僅稱為「含有紙基材層之氧吸收性多層體」），進行製箱所成的紙容器。更具體而言，構成紙容器之氧吸收性多層體係依序具有含有熱塑性樹脂之密封劑層（層 C）、由上述氧吸收性組成物所構成之氧吸收層（層 A）、含有阻氣性物質之阻氣層（層 D）及紙基材層（層 E）之至少 4 層者。這種氧吸收性多層體之一例，例如可為依序層合含有熱塑性樹脂之密封劑層（層 C）、由氧吸收性組成物所構成之氧吸收層（層 A）、含有阻氣性物質之阻氣層（層 D）及紙基材層（層 E）之至少 4 層者。又，本實施形態之含有紙基材層之氧吸收性多層體，必要時，在任意位置可具有此等 4 層以外的層。

[0195] 本實施形態之氧吸收性紙容器，藉由以層 C 為內側，將上述含有紙基材層之氧吸收性多層體使用於密封用包裝容器之一部分或全部，可吸收容器內之氧，即使由容器外透過或侵入容器壁面之氧僅有極少量時，亦可吸收此透過或侵入的氧，防止保存之內容物品（被保存物）因氧所致之變質等。

[0196] 本實施形態之氧吸收性紙容器係以上述含有紙基材層之氧吸收性多層體，作為其構成材之一部分或全部者。再者，以含有紙基材層之氧吸收性多層體作為全部的紙容器係指僅由含有紙基材層之氧吸收性多層體所構成

的紙容器。又，將含有紙基材層之氧吸收性多層體作為其構成材之一部分的紙容器係指紙容器之一部分由含有紙基材層之氧吸收性多層體所構成，剩餘為其他素材所構成的紙容器。後者的例子，例如為了可由外部確認容納於容器內之物品（被保存物），因此一部分使用透明素材（例如，由上述含有紙基材層之氧吸收性多層體中去除紙基材的樣態）而構成的紙容器。

[0197] 本實施形態之氧吸收性紙容器之使用態樣及其形狀並無特殊限定，可依照容納、保存的物品適當設定。本實施形態之氧吸收性紙容器的形狀，例如有屋頂型（gable top）、磚型、平頂型等各種形狀。

[0198]

[紙基材層（層 E）]

本實施形態之氧吸收性紙容器中，紙基材層（層 E）為構成容器之基本素材，故較佳為賦型性、耐彎曲性、剛性、韌性、強度等優異者。構成層 E 之紙基材，可使用例如強尺寸性之漂白或未漂白的紙基材、純白捲筒紙、牛皮紙、紙板、加工紙、其他各種紙基材。上述層 E 之單位重量可適當設定，並無特殊限定，但較佳為約 $80\sim600\text{g/m}^2$ 之範圍、更佳為 $100\sim450\text{g/m}^2$ 之範圍。又，本實施形態中，紙基材層可以通常之印刷方式任意形成例如文字、圖形、花樣、記號、其他等所期望之印刷花樣。

[0199] 使用本實施形態之氧吸收性多層體時，照射能量線後可促進氧吸收反應之開始，或提高氧吸收速度。

能量線可使用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 線等。照射能量的量可配合使用能量線的種類來適當選擇。

[0200] 本實施形態之氧吸收性多層體係因氧吸收不必須有水分，換言之，不論被保存物有無水分皆可吸收氧，因此不論被保存物的種類，可廣用途使用。被保存物及殺菌處理之詳細情形係與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0201] <第 4 實施形態>

[0202] [氧吸收性多層射出成形體]

本實施形態之氧吸收性多層射出成形體係具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層、含有熱塑性樹脂 (b) 之熱塑性樹脂層的氧吸收性多層射出成形體，氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂 (a) 的氧吸收性多層射出成形體。因此，本實施形態之氧吸收性多層射出成形體在第 1 實施形態中，氧吸收性多層體可為氧吸收性多層射出成形體。

[0203] 本實施形態之氧吸收性多層射出成形體，例如可作為保存內容物品（被保存物）之容器等使用。此時，可吸收容器內的氧，即使僅有少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也可吸收此透過或侵入的氧，防止保存之內容物品（被保存物）因氧而變質等。

[0204] 本實施形態之氧吸收性多層射出成形體中之

層構成，無特別限定，氧吸收層（層 A）及樹脂層（層 B）之數目或種類無特別限定。例如可為 1 層 A 及 1 層 B 所成的 A/B 構成、或 1 層 A 及 2 層 B 所成的 B/A/B 之 3 層構成。又，亦可為 1 層 A 與 2 層 B1 及 2 層 B2 所成的 B1/B2/A/B2/B1 的 5 層構成，也可為 1 層之層 A 及層 B1 及層 B2 之 2 種 2 層所構成之 B1/A/B2 之 3 層構成。此外，本實施形態之氧吸收性多層射出成形體，必要時可含有接著層（層 AD）等之任意的層，可為例如 B1/AD/B2/A/B2/AD/B1 之 7 層構成。

[0205]

[氧吸收層（層 A）]

本實施形態之氧吸收性多層射出成形體之氧吸收層（層 A）係含有下述氧吸收性樹脂組成物的層，前述氧吸收性樹脂組成物含有至少一種具有上述一般式（1）所表示之四氫萘環之化合物等、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂（a）。

[0206]

<具有四氫萘環之化合物>

可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0207]

<過渡金屬觸媒>

可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0208]

<熱塑性樹脂 (a)>

可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (a)。

[0209] [熱塑性樹脂層 (層 B)]

[0210] 可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (b)。

[其他的層]

本實施形態之氧吸收性多層射出成形體，因應期望性能等，除上述氧吸收層 (層 A) 及樹脂層 (層 B) 外，可含任意的層。這種任意的層，例如有接著層等。

[0211] 例如由更提高鄰接之 2 層間的層間接著強度的觀點，該 2 層間設置接著層 (層 AD) 為佳。接著層以含具有接著性的熱塑性樹脂為佳。具有接著性的熱塑性樹脂，例如有使聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴系樹脂以丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、無水馬來酸、富馬酸、衣康酸等之不飽和羧酸進行改性的酸改性聚烯烴樹脂；以聚酯系嵌段共聚物為主成分的聚酯系熱可塑性彈性體等。又，由提高與上述樹脂層 (層 B) 之接著性的觀點，使與層 B 所用之熱塑性樹脂同種的樹脂經改性者為佳。又，接著層的厚度不特別限制，由發揮實用的接著強度且確保成形加工性的觀點，較佳為 $2\sim 100\mu\text{m}$ 為佳、更佳為 $5\sim 90\mu\text{m}$ 、又更佳為 $10\sim 80\mu\text{m}$ 。

[0212]

[製造方法等]

本實施形態之氧吸收性多層射出成形體之製造方法，因應各種材料的性狀或目的形狀等，適用習知方法，不特別限制。可使用各種射出成形法製造多層射出成形體。

[0213] 例如藉由使用具備 2 台以上之射出機之成形機及射出用模具，將構成層 A 的材料及構成層 B 的材料由各自的射出缸通過模具熱流道、射出至模穴內，可製造具有對應射出用模具之模穴形狀的形狀之 2 層構造 A/B 之多層射出成形體。又，藉由首先將構成層 B 的材料由射出缸射出，接著使構成層 A 的材料由別的射出缸與構成層 B 的樹脂同時射出，接著使構成層 B 的樹脂射出必要量填滿模穴，可製造 3 層構造 B/A/B 之多層射出成形體。此外，藉由首先使構成層 B 的材料射出，接著使構成層 A 的材料單獨射出，最後使構成層 B 的材料射出必要量填滿模穴，可製造 5 層構造 B/A/B/A/B 之多層射出成形體。又，藉由首先使構成層 B1 的材料由射出缸射出，接著使構成層 B2 的材料由別的射出缸與構成層 B1 的樹脂同時射出，接著使構成層 A 的樹脂與構成層 B1、層 B2 的樹脂同時射出，接著使構成層 B1 的樹脂射出必要量填滿模穴，可製造 5 層構造 B1/B2/A/B2/B1 的多層射出成形體。

[0214] 本實施形態之氧吸收性射出成形體的形狀，因應使用用途適宜設定即可，不特別限制。如上述，使用模具進行射出成形時，可作成對應模具之模穴形狀的任意形狀。

[0215] 本實施形態之氧吸收性射出成形體的厚度不特別限制，由提高氧吸收性能及確保射出成形體所要求之柔軟性等諸物性的觀點，較佳為 $3\sim 5000\mu\text{m}$ 、更佳為 $5\sim 4500\mu\text{m}$ 、又更佳為 $10\sim 4000\mu\text{m}$ 。

[0216] 由將本實施形態之氧吸收性多層射出成形體作為密封用容器的構成零件的一部份使用，可吸收容器內的氧，即使在僅有少量從容器外透過容器壁面或侵入的氧時，亦會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧而變質等。此時，本實施形態之射出成形體，其本身可形成成為容器形狀。考量本實施形態之氧吸收性射出成形體展現氧吸收性能時，以杯狀容器（射出杯）或瓶狀容器等的保存容器為佳。

[0217] 另一方面，藉由進行二次加工，亦可使本實施形態之氧吸收性多層射出成形體再加工，可形成氧吸收性多層容器。例如，如 PET 瓶進行二次加工時，本實施形態之氧吸收性多層射出成形體，以試驗管狀的瓶坯（型坯）為佳。又使本實施形態之氧吸收性多層射出成形體進行二次加工而得的容器，也可吸收容器內之氧，在僅有少量從容器外透過容器壁面或侵入的氧時，也吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧而變質等。又，二次加工後之容器的形狀，例如有瓶或杯等。

[0218] 使本實施形態之氧吸收性多層射出成形體進行二次加工的較佳方法，例如有吹塑成形等，但不特別限於此等，可適用習知成形方法。吹塑成形例如可為延伸吹

塑成形等。

[0219] 例如在射出吹塑成形，首先將本實施形態之氧吸收性多層射出成形體，即試驗管狀的瓶坯（型坯）進行成形，接著使經加熱的瓶坯口部以夾具固定，使該瓶坯嵌入於最終形狀模具內，然後，由口部吹入空氣，使瓶坯膨脹與模具密著，經冷卻固化可成形成為瓶狀。

[0220] 又，例如射出拉伸吹塑成形係首先成形試驗管狀的瓶坯（型坯）作為本實施形態之氧吸收性多層射出成形體，接著使經加熱的瓶坯口部以夾具固定，使該瓶坯嵌入於最終形狀模具，然後，由口部以延伸桿邊延伸邊吹入空氣，將瓶坯吹塑延伸，與模具密著，經冷卻固化可形成為瓶狀。

[0221] 在此，射出拉伸吹塑成形法，一般大致分為熱型坯方式與冷型坯方式。前者係不使瓶坯完全冷卻，以軟化狀態吹塑成形。另一方面，後者係形成遠比最終形狀的尺寸小，且樹脂為非晶質的過冷卻狀態之有底瓶坯，使此瓶坯預備加熱至其延伸溫度，在最終形狀模具中於軸方向進行拉伸延伸，同時在周邊方向吹塑延伸。因此，後者適用大量生產。任一方法，皆為將瓶坯加熱至玻璃轉移點（ T_g ）以上的延伸溫度後，在加熱至熱處理（熱定形）溫度的最終形狀模具內中，藉由延伸桿在長（縱）方向延伸，同時以吹塑空氣往寬（橫）方向延伸。在此，最終吹塑成形體的延伸倍率不特別限制，以長方向為 1.2~6 倍、寬方向為 1.2~4.5 倍為佳。

[0222] 又，在射出吹塑成形，一般的技法為將上述最終形狀模具加熱至促進樹脂之結晶化的溫度，例如 PET 樹脂係加熱至 120~230℃、較佳為 130~210℃。又，其後的吹塑時，使成形體的器壁之外側以特定時間接觸模具內面後進行熱處理。接著，特定時間的熱處理後，將吹塑用流體切換為內部冷卻用流體後，使內層冷卻。此時之熱處理時間，因吹塑成形體的厚度或溫度而異，一般 PET 樹脂時為 1.5~30 秒，較佳為 2~20 秒。另一方面，冷卻時間也因熱處理溫度或冷卻用流體的種類而異，但一般為 0.1~30 秒、較佳為 0.2~20 秒。藉由此熱處理，成形體各部份結晶化。

[0223] 在此，冷卻用流體可使用常溫的空氣、經冷卻的各種氣體，例如 -40℃ ~+10℃ 之氮、空氣、二氧化碳氣體等外，可使用化學惰性的液化氣體，例如液化氮氣體、液化二氧化碳氣體、液化三氯氟甲烷氣體、液化二氯二氟甲烷氣體、其他液化脂肪族烴氣體等。此冷卻用流體可與水等氣化熱較大的液體噴霧（mist）共存。藉由使用此等之冷卻用流體，可提供明顯較大的冷卻溫度。又，拉伸吹塑成形時，可使用 2 個模具，第 1 模具以特定溫度及時間之範圍內進行熱處理後，使吹塑成形體移至冷卻用的第 2 模具，再度吹塑同時可冷卻吹塑成形體。又，從模具取出的吹塑成形體的外層可藉由放冷或吹冷風而冷卻。

[0224] 其他吹塑成形方法，例如使用一次拉伸吹塑模具，使瓶坯加工成比最終吹塑成形體更大尺寸的一次吹

塑成形體，接著，使此一次吹塑成形體加熱收縮後，使用二次模具進行拉伸吹塑成形，加工成最終吹塑成形體的二段吹塑成形。依據此吹塑成形方法時，可得到吹塑成形體的底部充分延伸薄化、熱間填充時或加熱滅菌時之底部變形少、且耐衝擊性優異的吹塑成形體。

[0225] 又，在本實施形態之氧吸收性多層射出成形體及其進行二次加工而得到的容器，可塗佈無機物或無機氧化物的蒸鍍膜、或非晶質碳膜等。

[0226] 蒸鍍膜的無機物或無機氧化物，例如有鋁、氧化鋁、氧化矽等，但不特別限於此等。藉由塗佈無機物或無機氧化物的蒸鍍膜，可遮蔽來自本實施形態之氧吸收性射出成形體及其進行二次加工而得到的容器之低分子有機化合物的溶出。蒸鍍膜的形成方法，例如有真空蒸鍍法、濺鍍法、離子披覆法等之物理蒸鍍法或 PECVD 等之化學蒸鍍法等，但不特別限於此等，可適用各種習知方法。又，蒸鍍膜的厚度不特別限制，由阻氣性、遮光性及耐彎曲性等之觀點，較佳為 5~500nm，更佳為 5~200nm。

[0227] 非晶質碳膜以鑽石狀碳膜為人所知，又，也稱為碳膜或氫化非晶質碳膜的硬質碳膜。此非晶質碳膜的形成方法，例如藉由以排氣使中空成形體的內部形成真空，於其中供給碳源氣體，並供給電漿產生用能量，使該碳源氣體電漿化的方法，但不特別限制為此方法。藉此，可於容器內面形成非晶質碳膜。藉由塗佈非晶質碳膜，不僅可明顯減少如氧或二氧化碳之低分子無機氣體的透過

度，且可抑制具有臭味之各種低分子有機化合物吸附至氧吸收性多層射出成形體。又，非晶質碳膜的厚度不特別限制，由低分子有機化合物的吸附抑制效果、阻氣性的提升效果、與塑膠之密著性、持久性及透明性等的觀點，較佳為 50~5000nm。

[0228] 使用本實施形態之氧吸收性多層射出成形體時，照射能量線後可促進氧吸收反應之開始，或提高氧吸收速度。能量線可使用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 線等。照射能量的量可配合使用能量線的種類來適當選擇。

[0229] 本實施形態之氧吸收性多層射出成形體係因氧吸收不必須有水分，換言之，不論被保存物有無水分皆可吸收氧，因此不論被保存物的種類，可廣用途使用。被保存物及殺菌處理之詳細情形係與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0230]

<第 5 實施形態>

本實施形態之氧吸收性 PTP 包裝材係具備依序含有使氧吸收性多層體成形而成之氧吸收性底材與含有熱塑性樹脂 (d) 之內層、及含有阻氣性物質之阻氣層之至少 2 層所構成之阻氣性蓋材，其中氧吸收性底材中之熱塑性樹脂層與阻氣性蓋材中之內層經接合所成的氧吸收性 PTP 包裝體。這種氧吸收性 PTP 包裝體之一例，例如可為依序層合使氧吸收性多層體成形而成之氧吸收性底材與含有熱塑性

樹脂（d）之內層、及含有阻氣性物質之阻氣層者。再者，PTP（泡罩包裝）包裝體有時也稱為泡罩包裝（blister package）。

[氧吸收性多層體]

氧吸收性多層體係具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）、含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層 B）的氧吸收性多層體，而前述氧吸收性組成物含有至少 1 種具有一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂（a）的氧吸收性多層體。因此，本實施形態之氧吸收性 PTP 包裝體在第 1 實施形態中，也可為具備依序含有具有熱塑性樹脂（d）之內層、及含有阻氣性物質之阻氣層，且至少 2 層所成之阻氣性蓋材，使氧吸收性底材中之熱塑性樹脂層與阻氣性蓋材中之內層，經接合所成的氧吸收性 PTP 包裝體。這種氧吸收性 PTP 包裝體之一例，例如可為依序層合含有熱塑性樹脂（d）之內層及含有阻氣性物質之阻氣層者。

[0231] 本實施形態之氧吸收性多層體中之層構成無特別限定，氧吸收層（層 A）及熱塑性樹脂層（層 B）之數或種類，無特別限定。又，層構成之詳細情形與上述第 1 實施形態所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0232]

[氧吸收層（層 A）]

本實施形態之氧吸收性多層體之氧吸收層（層 A）係

含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物等、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂 (a)。

[0233]

<四氫萘環化合物>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0234]

<過渡金屬觸媒>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0235]

<熱塑性樹脂 (a)>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (a)。

[0236]

[熱塑性樹脂層 (層 B)]

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (B)。

[0237]

[其他的層]

本實施形態之氧吸收性多層體，因應期望性能等，在上述氧吸收層 (層 A) 及樹脂層 (層 B) 外，可再含任意的層。這種任意的層，例如有阻氣層、接著層等。此等無

特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之其他的層。

[0238]

<阻氣層（層 D）>

本實施形態之氧吸收性多層體，由更提高氧阻隔性的觀點，設置含有阻氣性物質之阻氣層（層 D）較佳。在氧吸收層（層 A）之外側設置阻氣層（層 D），可減少由容器外，透過容器壁面或侵入的氧。又，在氧吸收層（層 A）之內側也配置阻氣層（層 D），可減少由容器外，透過容器壁面或侵入的氧，同時可長期間保持層 A 之氧吸收性能。

[0239] 層 D 之氧透過率係針對 20 μm 厚度之薄膜，在 23 $^{\circ}\text{C}$ 、相對濕度 60% 之條件下測定時，較佳為 100 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、更佳為 80 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、又更佳為 50 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

[0240] 本實施形態之氧吸收性多層體之層 D 所用的阻氣性物質，可使用例如阻氣性熱塑性樹脂或阻氣性熱硬化性樹脂、二氧化矽、氧化鋁、鋁等之各種蒸鍍薄膜、鋁箔等之金屬箔等。阻氣性熱塑性樹脂，例如有乙烯-乙烯醇共聚物、MXD6、聚偏二氯乙烯等。又，阻氣性熱硬化性樹脂，可使用例如阻氣性環氧樹脂等，例如三菱瓦斯化學股份有限公司製「MAXIVE」等之市售品。

[0241] 使用熱塑性樹脂作為阻氣性物質時，阻氣層（層 D）之厚度，較佳為 5~200 μm 、更佳為 10~100 μm 。

又，阻氣性物質或阻氣性接著劑層，使用如胺-環氧硬化劑之熱硬化性樹脂時，層 D 之厚度較佳為 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 、更佳為 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。厚度在上述較佳範圍內時，相較於不在上述較佳範圍內的情形時，有更提高阻氣性的傾向，而且可以高次元來維持加工性或經濟性。

[0242] 例如由更提高鄰接之 2 層間的層間接著強度的觀點，該 2 層間設置接著層（層 AD）為佳。接著層以含具有接著性的熱塑性樹脂為佳。具有接著性的熱塑性樹脂，例如有使聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴系樹脂以丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、無水馬來酸、富馬酸、衣康酸等之不飽和羧酸進行改性的酸改性聚烯烴樹脂；以聚酯系嵌段共聚物為主成分的聚酯系熱可塑性彈性體等。又，由提高與上述樹脂層（層 B）之接著性的觀點，使與層 B 所用之熱塑性樹脂同種的樹脂經改性者為佳。又，接著層的厚度不特別限制，由發揮實用的接著強度且確保成形加工性的觀點，較佳為 $2\sim 100\mu\text{m}$ 為佳、更佳為 $5\sim 90\mu\text{m}$ 、又更佳為 $10\sim 80\mu\text{m}$ 。

[0243] 此外，本實施形態之氧吸收性多層體作為後述之容器等使用時，為使氧吸收性容器容易開封，可含有易剝離層或易撕裂層。易剝離層，一般已知例如使 2 種類以上不同的聚烯烴混合，控制密封強度與剝離強度的薄膜。又，易撕裂層，一般已知例如尼龍 6 混合尼龍 MXD6 的易撕裂性薄膜。

[0244] 本實施形態之氧吸收性多層體，因應各種材

料的性狀、加工目的、加工步驟等，可利用共擠壓法、各種層合法、各種塗佈法等之習知方法來製造，其製造方法不特別限定。多層體之製造方法與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0245]

[氧吸收性底材]

本實施形態之氧吸收性底材係將上述氧吸收性多層體成形而得者。氧吸收性底材的形狀並無特別限定，可配合容納、保存之物品，施予熱成形而成為任意形狀的容器。

[0246] 更具體而言，藉由將上述薄膜狀或薄片狀之氧吸收性多層體，以真空成形、壓力成形（pressure forming）、模塞助壓成形（plug-assist forming）等之方法成形，可製作具有可容納錠劑等被保存物之空間的氧吸收性底材。

[0247] 再者，製作具有凸緣部之氧吸收性底材時，亦可施予將易剝離機能賦予該凸緣部的特殊加工。又，藉由將上述氧吸收性多層體作為容器之蓋材、頂封等構件使用，可氧吸收機能賦予此等容器。

[0248]

[阻氣性蓋材]

阻氣性蓋材係依序具有含有熱塑性樹脂之內層及含有阻氣性物質之阻氣層，至少由 2 層所構成者，在氧吸收性 PTP 包裝體內，可降低由阻氣性蓋材之外透過其蓋材或侵入之氧的量。又，這種氧吸收性 PTP 包裝體之一例，例如

可為依序層合含有熱塑性樹脂之內層及含有阻氣性物質之阻氣層者。本實施形態之阻氣性成形體，必要時，可於任意位置具有此等 2 層以外的層。特別是藉由於此等 2 層之中間，設置上述氧吸收層（層 A），也可將氧吸收機能賦予蓋材。此氧吸收層，例如可適宜使用第 1 實施形態中所敘述者。

[0249] 阻氣性蓋材之內層所用的熱塑性樹脂，並無特殊限定，具體例可列舉上述氧吸收性多層體之熱塑性樹脂層中，較適合使用之熱塑性樹脂所示者。

[0250] 又，阻氣性蓋材之內層，除上述熱塑性樹脂外，亦可含有該業界公知之各種添加劑。具體例有上述氧吸收性多層體之熱塑性樹脂層中，較適合使用之添加劑所示者。

[0251] 內層中之熱塑性樹脂的含有比例可適當設定，並無特別限定，但相對於內層之總量，較佳為 70~100 質量％、更佳為 80~100 質量％、又更佳為 90~100 質量％。內層之厚度可依照用途或所期望之性能適當設定，並無特殊限定，但較佳為 1~50 μm 、更佳為 5~20 μm 。

[0252] 阻氣性蓋材之內層所使用的熱塑性樹脂，由確保氧吸收性 PTP 包裝體之熱融著強度的觀點，較佳為與上述氧吸收性多層體之熱塑性樹脂層所用之熱塑性樹脂同種者。

[0253] 阻氣性蓋材之阻氣層係含有阻氣性物質者。阻氣層之氧透過率係對 20 μm 厚度之薄膜，於 23℃、相對

濕度 60% 之條件下測定時，較佳為 $100\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、更佳為 $80\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下、又更佳為 $50\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。

[0254] 阻氣性蓋材之阻氣層所使用之阻氣性物質的具體例，例如上述氧吸收性多層體之阻氣層（層 D）中，較適合使用之阻氣性物質所示者。特別是氧吸收性 PTP 包裝體，由於係將容納之被保存物擠出而取出，故特佳為使用鋁箔。阻氣性蓋材之阻氣層之厚度，較佳為 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、更佳為 $5\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0255]

[氧吸收性 PTP 包裝體]

本實施形態之氧吸收性 PTP 包裝體係吸收容器內之氧，即使由容器外侵入之氧僅為極少量時，亦可吸收此侵入之氧，防止保存之內容物品（被保存物）因氧所致之變質等。

[0256] 藉由使用本實施形態之氧吸收性多層體及氧吸收性 PTP 包裝體，照射能量線，可促進氧吸收反應之開始、或可提高氧吸收速度。能量線可利用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 射線等。照射能量的量可配合使用之能量線種類適當選擇。

[0257] 又，於被保存物之容納（包裝）前後，可以適合被保存物之形式，對容器或被保存物施加殺菌處理。殺菌方法，例如 100°C 以下之濕熱處理、 100°C 以上的加壓濕熱處理、 130°C 以上的超高溫加熱處理等之加熱殺

菌、紫外線、微波、伽瑪線等之電磁波殺菌、環氧乙烷等之氣體處理、過氧化氫或次亞氯酸等之藥劑殺菌等。

[0258]

[被保存物]

本實施形態之氧吸收性 PTP 包裝體所容納之被保存物，無特別限定，例如容納維生素 C、維生素 E 等之健康食品或內服用錠劑、口腔內崩解錠（OD 錠）等各種醫藥品。

[0259] 接著，本實施形態係提供一種保存方法，其係將選自由米飯、酒精飲料、果汁及／或蔬菜汁、及藥液所成群中之任一種，保存於含有上述氧吸收性多層體的氧吸收性容器內。以下對於此保存方法，舉幾個實施形態為例說明。

[0260]

<第 6 實施形態>

本實施形態係有關一種保存方法，其係將米飯保存於含有上述氧吸收性多層體之氧吸收性容器內。

[0261]

[米飯]

本實施形態之米飯，例如有在無菌環境下，蒸煮後的無菌米飯或將米與水填充密封於氧吸收性容器內，以加壓加熱鍋，加熱蒸煮後的無菌米飯等。為了保持風味，將以 110℃ 以下之加熱溫度蒸煮的米飯填充於本發明之氧吸收性容器內密閉，填充時，也可以氮氣體、二氧化碳氣體等

之惰性氣體，取代容器內，使氧濃度降低。

[0262]

[氧吸收性多層體]

氧吸收性多層體，例如有具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）與含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層 B）的氧吸收性多層體，而前述氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂（a）的氧吸收性多層體。

[0263] 氧吸收性多層體中之層構成無特別限定，氧吸收層（層 A）及熱塑性樹脂層（層 B）之數或種類，無特別限定。又，層構成之詳細情形與上述第 1 實施形態所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0264]

[氧吸收層（層 A）]

氧吸收性多層體之氧吸收層（層 A）係含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物等、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂（a）。

[0265]

<四氫萘環化合物>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0266]

<過渡金屬觸媒>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0267]

<熱塑性樹脂 (a)>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (a)。

[0268]

[熱塑性樹脂層 (層 B)]

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (B)。

[0269]

[其他的層]

本實施形態之氧吸收性多層體，因應期望性能等，除上述氧吸收層 (層 A) 及樹脂層 (層 B) 外，可再含任意的層。這種任意的層，例如有接著層、金屬箔、金屬蒸鍍層及有機-無機膜等。此等無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之其他的層。

[0270]

[氧吸收性容器]

本實施形態之氧吸收性容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧吸收性容器，吸收容器內之氧，即使僅少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止

保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0271] 本實施形態之氧吸收性容器之形狀或使用方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0272] 使用本實施形態之氧吸收性多層體時，照射能量線，可促進氧吸收反應之開始、或可提高氧吸收速度。能量線可利用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 射線等。照射能量的量可配合使用之能量線種類適當選擇。

[0273] 又，於此等之被保存物之填充（包裝）前後，可以適合被保存物之形式，對容器或被保存物施加殺菌處理。殺菌方法，例如 100℃ 以下之濕熱處理、100℃ 以上的加壓濕熱處理、130℃ 以上的超高溫加熱處理等之加熱殺菌、紫外線、微波、伽瑪線等之電磁波殺菌、環氧乙烷等之氣體處理、過氧化氫或次亞氯酸等之藥劑殺菌等。

[0274]

<第 7 實施形態>

本實施形態係有關將酒精飲料保存於含有上述氧吸收性多層體之氧吸收性容器內的保存方法者。

[0275]

[酒精飲料]

本實施形態之酒精飲料，只要是含有乙醇之飲料則無任何限定，酒精濃度亦無任何限定。例如有雞尾酒類等之

低酒精飲料；蒸餾酒（威士忌、蘭姆酒、卡夏莎酒、伏特加、琴酒、龍舌蘭酒、白蘭地、拉克酒、粕酒、茴香烈酒、白酒、燒酎、泡盛酒（awamori））、釀造酒（葡萄酒、啤酒、果實酒、紹興酒、日本酒）、混合酒（利口酒、味醃）及含此等的飲料。

[0276] 以下舉本實施形態之酒精飲料之保存方法所使用之氧吸收性多層體之一例來說明。

[0277]

[氧吸收性多層體]

本實施形態之氧吸收性多層體係具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）與含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層 B）的氧吸收性多層體，而氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂（a）的氧吸收性多層體。

[0278] 本實施形態之氧吸收性多層體中之層構成無特別限定，氧吸收層（層 A）及熱塑性樹脂層（層 B）之數或種類，無特別限定。又，層構成之詳細情形與上述第 1 實施形態所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0279]

[氧吸收層（層 A）]

本實施形態之氧吸收性多層體之氧吸收層（層 A）係含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、

過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂（a）。

[0280]

<四氫萘環化合物>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0281]

<過渡金屬觸媒>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0282]

<熱塑性樹脂（a）>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂（a）。

[0283]

[熱塑性樹脂層（層 B）]

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂（B）。

[0284]

[其他的層]

氧吸收性多層體，因應期望性能等，除上述氧吸收層（層 A）及樹脂層（層 B）外，可再含任意的層。這種任意的層，例如有接著層、金屬箔、金屬蒸鍍層及有機-無機膜等。此等無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之其他的層。

[0285]

[氧吸收性容器]

本實施形態之氧吸收性容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧吸收性容器，吸收容器內之氧，即使僅少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0286] 本實施形態之氧吸收性容器之形狀或使用方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0287] 使用本實施形態之氧吸收性多層體時，照射能量線，可促進氧吸收反應之開始、或可提高氧吸收速度。能量線可利用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 射線等。照射能量的量可配合使用之能量線種類適當選擇。

[0288] 又，於此等之被保存物之填充（包裝）前後，可以適合被保存物之形式，對容器或被保存物施加殺菌處理。殺菌方法，例如 100℃ 以下之濕熱處理、100℃ 以上的加壓濕熱處理、130℃ 以上的超高溫加熱處理等之加熱殺菌、紫外線、微波、伽瑪線等之電磁波殺菌、環氧乙烷等之氣體處理、過氧化氫或次亞氯酸等之藥劑殺菌等。

[0289]

<第 8 實施形態>

本實施形態係有關將蔬菜及／或蔬菜汁保存於含有上述氧吸收性多層體之氧吸收性容器內的保存方法。

[0290]

[果汁及／或蔬菜汁]

本實施形態之果汁及／或蔬菜汁係指將原料之果實及／或蔬菜磨碎或壓搾而得的液體，亦可含有原料中之固體。原料之果實及／或蔬菜並無特別限定。例如有柳橙、柑橘、蘋果、桃子、梨子、葡萄、藍莓、葡萄柚、鳳梨、台灣香檬、芭樂、西印度櫻桃、梅子、木瓜、芒果、哈密瓜、奇異果、楊梅、香蕉、柚子、檸檬、蕃茄、茄子、南瓜、青椒、苦瓜、胡瓜、冬瓜、秋葵、毛豆、豌豆、四季豆、蠶豆、辣椒、玉米、黃瓜等果菜類；紅蘿蔔、牛蒡、洋蔥、竹筍、蓮藕、蕪菁、蘿蔔、馬鈴薯、番薯、芋頭、薑、大蒜、薑等根菜類；長蒴黃麻、蘆筍、芹菜、羽衣甘藍、青梗菜、菠菜、小松菜、高麗菜、萵苣、白菜、青花菜、花椰菜、鴨兒芹、香芹、蔥、茼蒿、韭菜等葉莖類等。又，可將於搾汁前後施以煮、烤、加溫、蒸等加熱處理或充分的水洗、泡水、藥品處理等非加熱處理等而得的果汁及／或蔬菜汁作為原料使用。此外，亦可將果汁及／或蔬菜汁通過特定樹脂等，將果汁及／或蔬菜汁中所含之特定成分去除的果汁及／或蔬菜汁也可作為原料使用。另外，此等果汁及／或蔬菜汁液可分別以單品或摻合 2 種以上使用。

[0291] 又，果汁及／或蔬菜汁之香氣成分，例如柑

橘類果汁中，含有 d-檸檬烯、 γ -萜品烯、月桂烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、香茅醇、沈香醇等之萜烯類與 n-辛醛、n-癸醛等之醛類；蘋果果汁中含有丁酸戊酯、乙酸戊酯等酯類與己醛、反-2-己醛等之醛類；葡萄果汁中含有鄰胺苯甲酸甲酯、巴豆酸乙酯等酯類、沈香醇、香草醇等萜烯類，以蕃茄為原料之蔬菜汁中含有 α -蒎烯、月桂烯、d-檸檬烯等萜烯類；己醛、庚醛等醛類等。此等香氣成分因氧而被氧化分解，因此會損及風味或色調。

[0292] 此外，果汁及／或蔬菜汁中亦可添加砂糖、葡萄糖、果糖、果糖葡萄糖液糖、葡萄糖果糖液糖、高果糖液糖、寡糖、海藻糖、木糖醇、蔗糖素、甜菊萃取物、山梨醇、荳草萃取物或羅漢果萃取物等之砂糖類及甘味料、果膠、明膠、膠原蛋白、寒天、鹿角菜膠、海藻酸鈉、大豆多糖類、阿拉伯膠、瓜爾膠、三仙膠、羅望子膠、結冷膠等增黏安定劑；檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、乳酸、葡萄糖酸等酸味料；L-抗壞血酸、L-抗壞血酸鈉等抗氧化劑；碳酸氫鈉等 pH 調整劑；甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯等乳化劑；食物纖維、鈣鹽、鎂鹽、菸鹼酸、泛酸等強化劑；薑黃等香辛料或香料。

[0293]

[氧吸收性多層體]

氧吸收性多層體，例如有具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）與含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層 B）的氧吸收性多層體，而氧吸收性組成物含有至

少 1 種具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂 (a) 的氧吸收性多層體。

[0294] 氧吸收性多層體中之層構成無特別限定，氧吸收層 (層 A) 及熱塑性樹脂層 (層 B) 之數或種類，無特別限定。又，層構成之詳細情形與上述第 1 實施形態所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0295]

[氧吸收層 (層 A)]

氧吸收性多層體之氧吸收層 (層 A) 係含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物等、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂 (a)。

[0296]

<四氫萘環化合物>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0297]

<過渡金屬觸媒>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0298]

<熱塑性樹脂 (a)>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂 (a)。

[0299]

[熱塑性樹脂層（層 B）]

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂（B）。

[0300]

[其他的層]

氧吸收性多層體，因應期望性能等，除上述氧吸收層（層 A）及樹脂層（層 B）外，可再含任意的層。這種任意的層，例如有接著層、金屬箔、金屬蒸鍍層及有機-無機膜等。此等無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之其他的層。

[0301]

[氧吸收性容器]

本實施形態之氧吸收性容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧吸收性容器，吸收容器內之氧，即使僅少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0302] 氧吸收性容器之形狀或使用方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0303] 使用氧吸收性多層體時，照射能量線，可促進氧吸收反應之開始、或可提高氧吸收速度。能量線可利用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 射線等。照射能量的量可配合使用之能量線種類適當選擇。

[0304] 又，於此等之被保存物之填充（包裝）前後，可以適合被保存物之形式，對容器或被保存物施加殺菌處理。殺菌方法，例如 100℃ 以下之濕熱處理、100℃ 以上的加壓濕熱處理、130℃ 以上的超高溫加熱處理等之加熱殺菌、紫外線、微波、伽瑪線等之電磁波殺菌、環氧乙烷等之氣體處理、過氧化氫或次亞氯酸等之藥劑殺菌等。

[0305]

<第 9 實施形態>

本實施形態係有關將藥液保存於含有上述氧吸收性多層體之氧吸收性容器內的保存方法。

[0306]

[藥液]

本實施形態中之藥液，例如有葡萄糖、胺基酸、各種維生素、丁酚多巴胺、鹽酸嗎啡、胰島素、腎上腺素、依降鈣素（elcatonin）等蛋白質醫藥品；核酸醫藥品等之生物醫藥等的注射劑液或山梨醇加乳酸林格氏液、麥芽糖加乳酸林格氏液等之電解質；維生素類；胺基酸類或含有甘草酸苷二鉀、 ϵ -胺基己酸、鹽酸蔡甲嘧啶、鹽酸四氫蔡嘧啶等各種藥效成分的眼藥。

[0307]

[氧吸收性多層體]

氧吸收性多層體係具有含有氧吸收性組成物之氧吸收層（層 A）與含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層（層

B) 的氧吸收性多層體，而氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂 (a) 的氧吸收性多層體。

[0308]

氧吸收性多層體中之層構成無特別限定，氧吸收層 (層 A) 及熱塑性樹脂層 (層 B) 之數或種類，無特別限定。又，層構成之詳細情形與上述第 1 實施形態所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0309]

[氧吸收層 (層 A)]

氧吸收性多層體之氧吸收層 (層 A) 係含有下述氧吸收性組成物的層，該氧吸收性組成物含有至少 1 種具有上述一般式 (1) 表示之四氫萘環之化合物等、過渡金屬觸媒及熱塑性樹脂 (a)。

[0310]

<四氫萘環化合物>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之具有四氫萘環的化合物。

[0311]

<過渡金屬觸媒>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之過渡金屬觸媒。

[0312]

<熱塑性樹脂 (a)>

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂（a）。

[0313]

[熱塑性樹脂層（層 B）]

無特別聲明時，可適宜使用上述第 1 實施形態所述之熱塑性樹脂（B）。

[0314]

[氧吸收性容器]

氧吸收性容器係使上述氧吸收性多層體包含於包裝容器之全體或一部份者。本實施形態之氧吸收性容器，吸收容器內之氧，即使僅少量從容器外透過或侵入容器壁面的氧時，也會吸收此透過或侵入的氧，可防止保存的內容物品（被保存物）因氧造成的變質等。

[0315] 氧吸收性容器之形狀或使用方法，與上述第 1 實施形態中所說明者相同，於茲省略重複的說明。

[0316] 使用氧吸收性多層體時，照射能量線，可促進氧吸收反應之開始、可提高氧吸收速度。能量線可利用例如可見光線、紫外線、X 射線、電子線、 γ 射線等。照射能量的量可配合使用之能量線種類適當選擇。

[0317] 又，於此等之被保存物之填充（包裝）前後，可以適合被保存物之形式，對容器或被保存物施加殺菌處理。殺菌方法，例如 100℃ 以下之濕熱處理、100℃ 以上的加壓濕熱處理、130℃ 以上的超高溫加熱處理等之加熱殺菌、紫外線、微波、伽瑪線等之電磁波殺菌、環氧

乙烷等之氣體處理、過氧化氫或次亞氯酸等之藥劑殺菌等。

【實施方式】

[實施例]

[0318] 以下藉由實施例與比較例，進一步詳細說明本發明，但本發明不受此等所限定。又，無特別聲明時，核磁共振（NMR）測定係在室溫下進行。

[0319]

<第 1 實驗>

（合成例 1）具有四氫萘環之二酯化合物 A

在具備溫度計、分縮器、全縮器、攪拌裝置之反應器中，投入 1,2,3,4-四氫萘-2,6-二羧酸二甲酯 248g（1.0mol）、n-己醇 409g（4.0mol）、四丁基鈦酸酯 0.34g，氮氣氛下，昇溫至 150℃，將生成之甲醇排除至體系外，同時進行反應。甲醇之生成停止後，冷卻至室溫，藉由減壓除去未反應之 n-己醇，得到二酯化合物 A。使用示差熱·熱重量同時測定裝置（股份公司島津製作所製、商品名「DTG-60」），測得所製得之化合物之 3% 重量減少溫度。所得之化合物之結構式及分子量、3% 重量減少溫度如表 1 所示。又，NMR 之分析結果如下述。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz CDCl_3 ） δ 7.73-7.79（2H m）、7.16（1H d）、4.29（2H t）、4.10（2H t）、3.01-3.08（2H m）、2.82-2.97（2H m）、2.70-2.78（1H m）、2.18-2.24

(1H m) 、 1.84-1.94 (1H m) 、 1.71-1.79 (2H m) 、 1.58-1.68 (2H m) 、 1.25-1.48 (12H m) 、 0.90 (6H t) 。

[0320]

(合成例 2) 具有四氫萘環之二酯化合物 B

除了使用 n-辛醇取代 n-己醇，其調配量設定為 521g (4.0mol)，反應溫度為 190℃ 外，進行與合成例 1 同樣的操作，得到二酯化合物 B。所得之化合物的結構式如表 1 所示。又，NMR 之分析結果如下述。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz CDCl_3) δ 7.68-7.74 (2H m) 、 7.10 (1H d) 、 4.23 (2H t) 、 4.04 (2H t) 、 2.92-3.00 (2H m) 、 2.72-2.89 (2H m) 、 2.63-2.70 (1H m) 、 2.10-2.18 (1H m) 、 1.76-1.85 (1H m) 、 1.63-1.72 (2H m) 、 1.50-1.59 (2H m) 、 1.09-1.40 (20H m) 、 0.90 (6H t) 。

[0321]

(合成例 3) 具有四氫萘環之二酯化合物 C

除了使用 1,2,3,4-四氫萘-1,8-二羧酸二甲酯，取代 1,2,3,4-四氫萘-2,6-二羧酸二甲酯外，進行與合成例 2 同樣的操作，得到二酯化合物 C。所得之化合物的結構式如表 1 所示。又，NMR 之分析結果如下述。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz CDCl_3) δ 7.78 (1H d) 、 7.17-7.29 (2H m) 、 4.50 (1H t) 、 4.22 (2H t) 、 3.98-4.12 (2H m) 、 2.76-2.93 (2H m) 、 2.21-2.30 (1H m) 、 1.89-1.99

(1H m) 、 1.67-1.83 (4H m) 、 1.50-1.63 (3H m) 、 1.18-1.44 (19H m) 、 0.89 (6H t) 。

[0322]

(合成例 4) 具有四氫萘環之二酯化合物 D

在具備溫度計、分縮器、全縮器、攪拌裝置之反應器中，投入己二酸二甲酯 108g (0.62mmol) 、 6-羥基甲基-1,2,3,4-四氫萘 300g (1.85mmol) ，昇溫至 130℃ 。添加鈦酸四丁酯 (Titanium tetrabutoxide) 0.58g 後，昇溫至 200℃ ，將生成之甲醇排除至體系外，同時進行反應。甲醇之生成停止後，冷卻至室溫，減壓除去未反應之 6-羥基甲基-1,2,3,4-四氫萘後，藉由再結晶得到二酯化合物 D 。所得之化合物的結構式如表 1 所示。又，NMR 之分析結果如下述。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz CDCl_3) δ 7.00 (6H m) 、 5.02 (4H s) 、 2.70-2.79 (8H m) 、 2.34 (4H t) 、 1.74-1.83 (8H m) 、 1.64-1.70 (4H m) 。

[0323]

(合成例 5) 具有四氫萘環之二醯胺化合物 E

在具備溫度計、攪拌裝置之 2000mL 高壓滅菌鍋中，投入 1,2,3,4-四氫萘-2,6-二羧酸二甲酯 248g (1.0mol) 、 n-己胺 607g (6.0mol) ，經氮取代後，昇溫至 220℃ ，進行加熱攪拌 5 小時。冷卻至室溫後，經過濾、再結晶，得到二醯胺化合物 E 。所得之化合物的結構式如表 1 所示。又，NMR 之分析結果如下述。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz CDCl_3) δ 7.42 (1H s) 、 7.37 (1H d) 、 7.04 (1H d) 、 5.99 (1H m) 、 5.53 (1H m) 、 3.32-3.41 (2H m) 、 3.15-3.24 (2H m) 、 2.68-3.03 (4H m) 、 2.35-2.43 (1H m) 、 1.97-2.05 (1H m) 、 1.76-1.87 (1H m) 、 1.17-1.58 (12H m) 、 0.83 (6H t) 。

[0324]

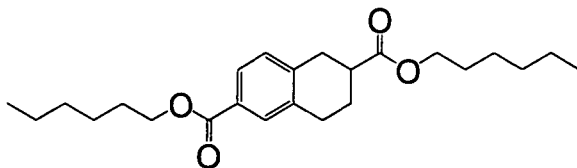
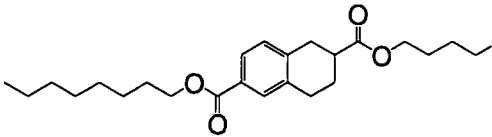
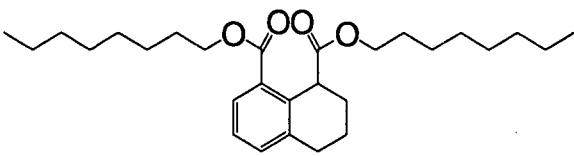
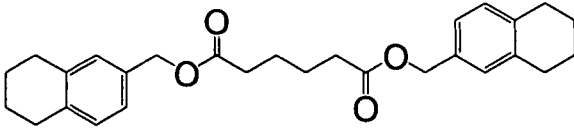
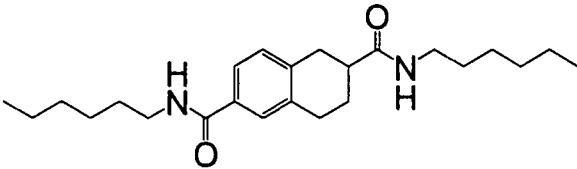
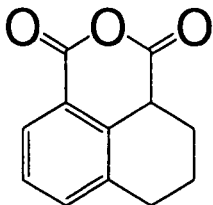
(合成例 6) 具有四氫萘環之酸酐 F

在內容積 18L 高壓滅菌鍋中，投入 1,8-萘二甲酸酐 (Naphthalic anhydride) 1.8kg、將 5 重量%鉑載持於活性碳之觸媒 (乾燥品) 300g、乙酸乙酯 7.5kg。室溫下，使高壓滅菌鍋內以氮 1MPa，取代 2 次，接著以氫 1MPa 取代 2 次。然後減壓至常壓後，昇溫至內溫 80℃，以氫加壓至 5MPa，同溫度、同壓力下，以 500rpm 攪拌 2 小時。反應後，冷卻至室溫，釋放氫後，以氮 1MPa 取代 2 次後，過濾除去觸媒，將觸媒以丙酮 1.0kg 洗淨 3 次。以蒸發器使溶劑醇由所得之母液中減壓除去，得到粗生成物。所得的粗生成物藉由再結晶，得到酸酐 F。又 NMR 之分析結果如下。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz CDCl_3) δ 7.98 (1H d) 、 7.47 (1H d) 、 7.38 (1H dd) 、 3.93 (1H t) 、 2.80-3.00 (2H m) 、 2.55-2.64 (1H m) 、 2.14-2.24 (1H m) 、 1.77-1.94 (2H m) 。

[0325]

[表 1]

	具有四氫萘環之化合物	分子量	3% 重量減少溫度 (°C)
二酯 化合物 A		388. 6	237
二酯 化合物 B		444. 7	262
二酯 化合物 C		444. 7	250
二酯 化合物 D		434. 6	263
二醯胺 化合物 E		386. 6	290
酸酐 F		202. 2	170

[0326]

(實施例 1-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於乙烯-乙烯醇共聚物（製品名；Kuraray 製「EVAL 171B」，以下簡稱為「EVOH」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈦（II）以鈦量為 0.05 質量份，在 220℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0327] 其次，使用具備第 1~第 3 押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥及薄片拉取機之 3 種 5 層多層薄片成形裝置，由第 1 押出機擠出聚丙烯（製品名：日本聚乙烯股份公司製「NovatecPP FY6C」以下簡稱為「PP」）、由第 2 押出機擠出氧吸收性組成物、由第 3 押出機擠出聚丙烯系接著性樹脂（製品名；三菱化學股份公司製「Modic P604V」、以下簡稱為「接著性 PP」），經由進料組合，得到氧吸收性多層薄片。該多層薄片的層構成係由內層起依序為 PP（250 μ m）/接著性 PP（15 μ m）/氧吸收層（100 μ m）/接著性 PP（15 μ m）/PP（250 μ m）。所得之氧吸收性多層薄片之評價，如下述方式進行。

[0328]

(1) 氧吸收性多層薄片之氧吸收量

準備 2 個由鋁箔層合薄膜所成的阻氣袋。接著，將所得之氧吸收性薄膜的試驗片（長度 10cm×寬度 10cm）2 片與空氣 500cc 一同填充於 2 個阻氣袋內，一袋內之相對濕

度調整為 100%、另一袋內之相對濕度調整為 30% 後，各自密封。將如此所得之密封體在 40℃ 之氣氛下保管 30 日，測定其間所吸收之氧的總量。

[0329]

(2) 氧吸收性多層薄片之氧吸收後之臭氣

與氧吸收量測定同樣，將在 40℃、相對濕度 100% 下保管 30 日後的密封體經開封後，確認密封袋內的臭氣。

關於臭氣，分別對於薄片本身有無臭氣及氧吸收前後之臭氣有無變化進行評價。薄片本身無臭氣，且氧吸收前後之臭氣無變化時，判斷為「氧吸收後之臭氣無」。

[0330]

(3) 氧吸收性多層薄片之氧透過率

使用氧透過率測定裝置（MOCON 公司製、商品名：OX-TRAN 2-61），在溫度 23℃、相對濕度 60% 之氣氛下，測定由測定開始至第 30 日之氧透過率。測定值越低，顯示氧阻隔性越佳。氧透過率係依據 ASTM D3985 進行測定。

[0331]

(實施例 1-2)

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-1 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0332]

(實施例 1-3)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-1 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0333]

(實施例 1-4)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-1 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0334]

(實施例 1-5)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-1 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0335]

(實施例 1-6)

除了以酸酐 F 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-1 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0336]

(比較例 1-1)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-1 同樣製作多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0337]

(比較例 1-2)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 1-1 同樣製作多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0338]

(比較例 1-3)

除了未使用硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-1 同樣製作多層薄片，進行與實施例 1-1 同樣的評價。

[0339] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0340]

[表 2]

	氧吸收層組成 (質量份)			氧吸收量 ¹⁾ (cc/200cm ²)		氧吸收後 之臭氣 ²⁾	氧透過率 ³⁾ (cc/m ² ·day·atm)
	熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬	相對濕度 100%	相對濕度 30%		
實施例 1-1	EVOH (95)	二酯化合物A (5)	Co (0.05)	5.6	1.5	無	0.01
實施例 1-2	EVOH (95)	二酯化合物B (5)	Co (0.05)	5.2	1.4	無	0.02
實施例 1-3	EVOH (95)	二酯化合物C (5)	Co (0.05)	5.3	1.5	無	0.01
實施例 1-4	EVOH (95)	二酯化合物D (5)	Co (0.05)	5.8	1.6	無	0.01
實施例 1-5	EVOH (95)	二醯胺化合物E (5)	Co (0.05)	3.4	0.9	無	0.04
實施例 1-6	EVOH (95)	酸酐F (5)	Co (0.05)	4.3	1.0	無	0.03
比較例 1-1	EVOH (100)	—	—	0	0	無	0.1
比較例 1-2	EVOH (100)	—	Co (0.05)	0	0	無	0.1
比較例 1-3	EVOH (95)	二酯化合物A (5)	—	0	0	無	0.1

1) 40℃下，試驗開始30日間所吸收之氧的總量
2) 40℃、相對濕度100%下保存30日後之臭氣
3) 23℃、相對濕度60%下測定

[0341] 由表可知各實施例之氧吸收性多層薄片，因

氧吸收層吸收氧，因此相較於各比較例時，可減低氧透過率。又，確認各實施例之氧吸收性多層薄片不僅無臭氣，且氧吸收後也無臭氣。

[0342]

(實施例 1-7)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於聚對苯二甲酸乙二酯（製品名；Invista 公司製「1101E」、以下簡稱為「PET」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 260℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0343] 其次，使用具備第 1~第 3 押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥及薄片拉取機之 2 種 3 層多層薄片成形裝置，由第 1 押出機及第 3 押出機擠出聚對苯二甲酸乙二酯，由第 2 押出機擠出上述所得之氧吸收性組成物，經由進料組合，得到氧吸收性多層薄片。該多層薄片的層構成係 PET（100 μ m）/氧吸收層（300 μ m）/PET（100 μ m）。

[0344] 接著，在溫度 23℃、相對濕度 60% 及相對濕度 90% 之氣氛下，測定所得到的氧吸收性多層薄片之氧透過率。測定開始 30 日後之氧透過率如表 3 所示。又，氧透過率之測定係使用與實施例 1-1 同樣的氧透過率測定裝置來進行。與實施例 1-1 同樣確認氧透過率測定後之多層薄片之臭氣。

[0345]

(實施例 1-8)

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-7 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評價。

[0346]

(實施例 1-9)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-7 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評價。

[0347]

(實施例 1-10)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-7 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評價。

[0348]

(實施例 1-11)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-7 同樣製作氧吸收性多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評價。

[0349]

(比較例 1-4)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-7 同樣製作多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評

價。

[0350]

(比較例 1-5)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 1-7 同樣製作多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評價。

[0351]

(比較例 6)

除了未使用硬脂酸鈷（II）外，與實施例 1-7 同樣製作多層薄片，進行與實施例 1-7 同樣的評價。

[0352]

[表 3]

	氧吸收層組成 (質量份)			氧透過率 (cc/m ² ·day·atm)		氧透過率測定後之臭氣	
	熱塑性樹脂	具有四氫蔡環 之化合物	過渡金屬	相對濕度 60%	相對濕度 90%	相對濕度 60%	相對濕度 90%
實施例 1-7	PET (95)	二酯化合物A (5)	Co (0.05)	4.2	4.0	無	無
實施例 1-8	PET (95)	二酯化合物B (5)	Co (0.05)	4.8	5.0	無	無
實施例 1-9	PET (95)	二酯化合物C (5)	Co (0.05)	4.2	4.2	無	無
實施例 1-10	PET (95)	二酯化合物D (5)	Co (0.05)	4.0	4.0	無	無
實施例 1-11	PET (95)	二酯胺化合物E (5)	Co (0.05)	5.6	5.8	無	無
比較例 1-4	PET (100)	—	—	7.5	7.6	無	無
比較例 1-5	PET (100)	—	Co (0.05)	7.6	7.4	無	無
比較例 1-6	PET (95)	二酯化合物A (5)	—	7.6	7.5	無	無

1) 以23℃測定

[0353] 由表可知各實施例之氧吸收性多層薄片，因氧吸收層吸收氧，因此相較於各比較例時，可減低氧透過

率。又，確認各實施例之氧吸收性多層薄片不僅無臭氣，且氧吸收後也無臭氣。

[0354]

(實施例 1-12)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於聚醯胺（製品名；宇部興產股份公司製「UBE 尼龍 1024B」、以下簡稱為「PA6」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 250℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0355] 其次，使用具備 2 台押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥及薄片拉取機之 2 種 3 層多層薄片成形裝置，由第 1 押出機擠出 PA6，由第 2 押出機擠出上述所得之氧吸收性組成物，經由進料組合，得到氧吸收性多層薄片。該多層薄片的層構成係 PA6（90 μ m）/氧吸收層（180 μ m）/PA6（90 μ m）。接著，將所得之多層薄膜使用分批式之 2 軸延伸機（東洋精機股份公司製、中心延伸式二軸延伸機），在延伸溫度 80℃ 下，於 MD 延伸 3 倍，於 TD 延伸 3 倍，在 210℃ 下熱固定 30 秒，得到 2 軸延伸薄膜。又，延伸後之各層的厚度為 10/20/10（ μ m）。

[0356] 在溫度 23℃、相對濕度 60% 之氣氛下，測定所得到的氧吸收性多層薄膜之氧透過率。測定開始 30 日後之氧透過率如表 4 所示。又，氧透過率之測定係使用與實施例 1 同樣的氧透過率測定裝置來進行。與實施例 1-1

同樣確認氧透過率測定後之多層薄膜之臭氣。

[0357]

(實施例 1-13)

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-12 同樣製作氧吸收性多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0358]

(實施例 1-14)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-12 同樣製作氧吸收性多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0359]

(實施例 1-15)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-12 同樣製作氧吸收性多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0360]

(實施例 1-16)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-12 同樣製作氧吸收性多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0361]

(實施例 1-17)

除了聚醯胺化合物之量設定為 90 質量份，二醯胺化

合物 E 之量為 10 質量份外，與實施例 1-12 同樣製作氧吸收性多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0362]

(比較例 1-7)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-12 同樣製作多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0363]

(比較例 1-8)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 1-12 同樣製作多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0364]

(比較例 1-9)

除了未使用硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-12 同樣製作多層薄膜，進行與實施例 1-12 同樣的評價。

[0365] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0366]

[表 4]

	氧吸收層組成 (質量份)			氧透過率 ¹⁾ (cc/m ² ·day·atm)	氧透過率測定 後之臭氣
	熱塑性樹脂	具有四氫奈環 之化合物	過渡金屬		
實施例 1-12	聚醯胺 6 (95)	二酯化合物A (5)	Co (0.05)	15	無
實施例 1-13	聚醯胺 6 (95)	二酯化合物B (5)	Co (0.05)	16	無
實施例 1-14	聚醯胺 6 (95)	二酯化合物C (5)	Co (0.05)	15	無
實施例 1-15	聚醯胺 6 (95)	二酯化合物D (5)	Co (0.05)	13	無
實施例 1-16	聚醯胺 6 (95)	二醯胺化合物E (5)	Co (0.05)	17	無
實施例 1-17	聚醯胺 6 (90)	二醯胺化合物E (10)	Co (0.05)	15	無
比較例 1-7	聚醯胺 6 (100)	—	—	21	無
比較例 1-8	聚醯胺 6 (100)	—	Co (0.05)	20	無
比較例 1-9	聚醯胺 6 (95)	二酯化合物A (5)	—	21	無

1) 以23℃、相對濕度60%測定

[0367] 由表可知各實施例之氧吸收性多層薄膜，因氧吸收層吸收氧，因此相較於各比較例時，可減低氧透過率。又，確認各實施例之氧吸收性多層薄膜不僅無臭氣，且氧吸收後也無臭氣。

[0368]

(實施例 1-18)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於直鏈狀低密度聚乙烯（宇部丸善聚乙烯股份公司製「umerit140HK」、以下簡稱為「LLDPE1」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 200℃下，進行熔融混練，由押出機模頭

擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0369] 其次，使用 2 台押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥、電暈放電處理裝置及捲繞機等之 2 種 3 層多層薄膜製造裝置，由第 1 押出機擠出直鏈狀低密度聚乙烯（製品名；Dow Chemical 公司製「ELITE 5220G」、以下簡稱為「LLDPE2」），由第 2 押出機擠出上述所得之氧吸收性組成物，經由進料組合，製作 2 種 3 層薄膜後，以 60m/分鐘將其一之 LLDPE2 層之表面進行電暈放電處理，製作薄膜捲（film roll）。該多層薄膜之層構成為 LLDPE2（20 μ m）/氧吸收層（40 μ m）/LLDPE2（20 μ m）。

[0370] 接著，在電暈處理面側使用胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（製品名；東洋 Morton 股份公司製「TM251/CAT-RT88」），將尼龍 6 薄膜（製品名；東洋紡績股份公司製「N1202」）、及氧化鋁蒸鍍 PET 薄膜（製品名；凸版印刷股份公司製「GL-ARH-F」）以乾式層合進行層合，得到氧化鋁蒸鍍 PET 薄膜（12 μ m）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（3 μ m）/尼龍 6 薄膜（15 μ m）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（3 μ m）/LLDPE2（20 μ m）/氧吸收層（40 μ m）/LLDPE2（20 μ m）之氧吸收性多層體所構成之透明的氧吸收性多層薄膜。所得之氧吸收性多層薄膜之評價係以下述進行。

[0371]

（1）氧吸收性多層薄膜之氧吸收量

準備 2 個由鋁箔層合薄膜所成的阻氣袋。接著，將所得之氧吸收性薄膜的試驗片（長度 10cm×寬度 10cm）2 片與空氣 500cc 一同填充於 2 個阻氣袋內，一袋內之相對濕度調整為 100%、另一袋內之相對濕度調整為 30% 後，各自密封。將如此所得之密封體在 40℃ 之氣氛下保管 30 日，測定其間所吸收之氧的總量。

[0372]

（2）氧吸收性多層薄膜之氧吸收後之臭氣

將氧吸收量測定後之密封袋開封，確認密封袋內的臭氣。

[0373]

（3）密封強度

由所得之氧吸收性多層薄膜，以其 LLDPE2 側為內面，製造 10cm×18cm 之三邊密封袋。然後，在 40℃、相對濕度調整 90% 下，保管 100 日後，測定袋之密封強度。密封強度之測定係依據 JIS Z0238 測定三邊密封袋之短邊部分的密封強度。

[0374]

（實施例 1-19）

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0375]

(實施例 1-20)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0376]

(實施例 1-21)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0377]

(實施例 1-22)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0378]

(實施例 1-23)

除了以酸酐 F 取代二酯化合物 A 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0379]

(比較例 1-10)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0380]

(比較例 1-11)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0381]

(比較例 1-12)

除了未使用硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0382]

(比較例 1-13)

將平均粒徑 $30\mu\text{m}$ 之鐵粉與氯化鈣以質量比 100 : 1 之比例混合，將此混合物與 LLDPE1 以 30 : 70 之質量比混練，得到鐵系氧吸收性組成物。除了欲使用此鐵系氧吸收性組成物取代實施例 1-18 所記載之氧吸收性組成物外，與實施例 1-18 同樣方式製造 2 種 3 層薄膜，但薄膜表面產生來自鐵粉之凹凸，無法得到可接受以下所探討之表面平滑的薄膜。因此，將作為氧吸收層之上述鐵系氧吸

收性組成物以厚度 $40\mu\text{m}$ 擠出層合，再層合於厚度 $50\mu\text{m}$ 之直鏈狀低密度聚乙烯薄膜（製品名；Tohcello 股份公司製「Tohcello T.U.X HC」，以下簡稱為「LLDPE3」），然後，將鐵系氧吸收性組成物之層側表面，以 $60\text{m}/\text{分鐘}$ 進行電暈放電處理，得到層合薄膜。

[0383] 接著，於該層合薄膜之電暈處理面側，與實施例 1-18 同樣地，將下述各層進行乾式層合，然後進行層合製作 PET 薄膜（ $12\mu\text{m}$ ）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（ $3\mu\text{m}$ ）/尼龍 6 薄膜（ $15\mu\text{m}$ ）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（ $3\mu\text{m}$ ）/氧吸收層（ $40\mu\text{m}$ ）/LLDPE3（ $50\mu\text{m}$ ）之鐵系氧吸收性多層薄膜。所得之鐵系氧吸收性多層薄膜，因鐵而不透明。

[0384] 接著，使用所得之鐵系氧吸收性多層薄膜，與實施例 1-18 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0385]

（比較例 1-14）

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於尼龍 MXD6（製品名：三菱氣體化學股份公司製「MX 尼龍 S6011，以下簡稱為「N-MXD6」）100 質量份，硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 260°C 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0386] 其次，使用 3 台押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥、電暈放電處理裝置、捲繞機等之 3 種 5 層多層薄膜製造裝置，由第 1 押出機擠出 LLDPE2，由第 2 押出機擠出上述所得之氧吸收性組成物，由第 3 押出機擠出接著性聚乙烯（製品名；三菱化學股份有限公司製「Modic M545」，以下簡稱為「接著性 PE」，經由進料組合，製作 3 種 5 層薄膜後，以 60m/分鐘將其一之 LLDPE2 層之表面進行電暈放電處理，製作薄膜捲（film roll）。該多層薄膜之層構成為 LLDPE2（10 μ m）/接著性 PE（10 μ m）/氧吸收層（40 μ m）/接著性 PE（10 μ m）/LLDPE2（10 μ m）。

[0387] 接著，於該層合薄膜之電暈處理面側，與實施例 1-18 同樣地，將下述各層進行乾式層合，然後進行層合製作氧化鋁蒸鍍 PET 薄膜（12 μ m）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（3 μ m）/尼龍 6 薄膜（15 μ m）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（3 μ m）/LLDPE2（10 μ m）/接著性 PE（10 μ m）/LLDPE2（10 μ m）之尼龍 MXD6 系氧吸收性多層薄膜。

[0388] 其次，使用所得之尼龍 MXD6 系氧吸收性多層薄膜，與實施例 1-18 同樣，測定氧吸收量、確認氧吸收後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0389] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0390]

[表 5]

	氧吸收層組成 (質量份)			氧吸收量 ¹⁾ (cc/200cm ²)		氧吸收後之周期 ¹⁾		密封強度 ³⁾ (kg/15mm)	
	熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬	相對濕度 100%	相對濕度 30%	相對濕度 100%	相對濕度 30%	初期	保存後
實施例 1-18	LLDPE (95)	二酯化合物A (5)	Co (0.05)	5.8	1.5	無	無	7.3	7.4
實施例 1-19	LLDPE (95)	二酯化合物B (5)	Co (0.05)	5.4	1.4	無	無	7.5	7.4
實施例 1-20	LLDPE (95)	二酯化合物C (5)	Co (0.05)	5.4	1.5	無	無	7.6	7.5
實施例 1-21	LLDPE (95)	二酯化合物D (5)	Co (0.05)	6.0	1.6	無	無	7.4	7.6
實施例 1-22	LLDPE (95)	二醯胺化合物E (5)	Co (0.05)	4.0	0.9	無	無	7.5	7.5
實施例 1-23	LLDPE (95)	酸酐F (5)	Co (0.05)	4.8	1.0	無	無	7.6	7.4
比較例 1-10	LLDPE (100)	-	-	0	0	無	無	7.4	7.5
比較例 1-11	LLDPE (100)	-	Co (0.05)	0	0	無	無	7.3	7.4
比較例 1-12	LLDPE (95)	二酯化合物A (5)	-	0	0	無	無	7.4	7.4
比較例 1-13	鐵系氧吸收劑+LLDPE			31.7	0.5	稍有鐵臭	稍有鐵臭	7.2	7.2
比較例 1-14	N-MXD6 (100)	-	Co (0.05)	6.0	0.4	無	無	7.1	0.8

- 1) 40℃下，試驗開始30日間所吸收之氧的總量
- 2) 將氧吸收測定後之密封袋開封調查
- 3) 40℃、相對濕度100%下保存100日

[0391] 由表可知，各實施例之氧吸收性多層薄膜，在高濕度下及低濕度下，顯示氧吸收性，在氧吸收後也無臭氣產生，且至少確認氧吸收後也維持密封強度。

<第 2 實驗>

[0392] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D、以合成例 5 所製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E 及以合成例 6 製作之具有四氫萘環之酸酐 F。

[0393]

(實施例 2-1)

（氧吸收性組成物之製作）

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於乙烯-乙烯醇共聚物（製品名；股份公司 Kuraray 製「EvalL SP521B」、以下簡稱為「EVOH」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 220℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀（strand），經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0394]

（氧吸收性多層薄膜之製作）

將所得之氧吸收性組成物，使用具有 2 支直徑 96mm 之螺桿的 2 軸押出機，以押出溫度 210℃、螺桿轉速 60rpm、供給螺桿轉速 20rpm、拉引速度 50m/min 之條件下進行製膜，製作寬 800mm、厚 15μm 之薄膜狀之氧吸收性組成物的氧吸收性單層薄膜。

[0395] 將所得之氧吸收性單層薄膜，以 100m/分鐘進行電暈放電處理，製作薄膜捲。觀察所得之薄膜捲時，無瘤狀（gnarl）等之厚度偏差，所得之薄膜的外觀良好。接著，使用胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（製品名；東洋 Morton 股份公司製「AD817/CAT-RT86L-60」），將尼龍薄膜（製品名；東洋紡績股份公司製「N1130」）以乾式層合，層合於電暈處理面側。進一步，將所得之層合體之 EVOH 面，以 100m/分鐘進行電暈放電處理，製作薄膜捲。所得之薄膜捲為無瘤狀（gnarl）等之厚度偏差，所得

之薄膜的外觀良好。使用胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（製品名；東洋 Morton 股份公司製「AD817/CAT-RT86L-60」），將 LLDPE 薄膜（製品名；東洋紡績股份公司製「L6100」）進行乾式層合，層合於電暈處理面側，得到尼龍薄膜（15 μ m）/接著劑（3 μ m）/氧吸收性單層薄膜（15 μ m）/接著劑（3 μ m）/LLDPE 薄膜（50 μ m）所構成之氧吸收性多層薄膜。此外，括弧內之 μ m 單位的數字表示厚度。以下之實施例，無特別聲明時，以同樣表示。

[0396]

（氧吸收性多層薄片之製作）

使用具備第 1~第 3 押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥及薄片拉引機之 3 種 5 層多層薄片成形裝置，由第 1 押出機擠出聚丙烯（製品名；日本聚丙烯股份公司製「Novatec PP FY6C」、以下簡稱為「PP1」），由第 2 押出機擠出氧吸收性組成物，由第 3 押出機擠出接著性聚丙烯（製品名；三菱化學股份公司製「Modic P604V」、以下簡稱為「接著性 PP」），經由進料組合，得到氧吸收性多層薄片。該多層薄片之層構成，由內側起為 PP1（400 μ m）/接著性 PP（15 μ m）/氧吸收層（100 μ m）/接著性 PP（15 μ m）/PP1（400 μ m）。

[0397]

（氧吸收性多層容器之製作）

使用具備有模塞助壓成形之真空壓空成形機，將所得之氧吸收性多層薄片進行熱成形加工，得到、內容積

400cc、表面積 200cm^2 之淺碟狀氧吸收性多層容器。接著，在所得之氧吸收性多層容器中，填充調濕劑 10g，容器內之相對濕度調整為 100%。其次，蓋材使用阻氣薄膜（製品名；股份公司 Kuraray 製「EvalL EFCR-15」），藉由氮取代使初期氧濃度調整為 2vol%，同時藉由熱封之接合予以密封，得到氧吸收性密閉容器。又，熱封（heat seal）係使用 eshinpack 工業股份公司製之包裝密封機，在融合溫度 240°C 、融合時間 2 秒、融合壓力 0.3MPa 下進行。

[0398] 所得之氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片、氧吸收性多層容器，如下述進行評價。

[0399]

（1）氧吸收性多層薄膜之氧吸收量

準備 2 個由鋁箔層合薄膜所成的阻氣袋。然後，將所得之氧吸收性薄膜的試驗片（長度 $10\text{cm}\times$ 寬度 10cm ）2 片與空氣 500cc 一同填充於 2 個阻氣袋內，一袋內之相對濕度調整為 100%、另一袋內之相對濕度調整為 30% 後，各自密封。將如此所得之密封袋在 40°C 之氣氛下保管 30 日，測定其間所吸收之氧的總量。

[0400]

（2）氧吸收性多層薄膜之氧透過率

使用氧透過率測定裝置（MOCON 公司製、商品名：OX-TRAN 2-61），在溫度 23°C 、相對濕度 90% 之氣氛下，測定由測定開始至第 30 日之氧透過率。測定值越

低，顯示氧阻隔性越佳。

[0401]

(3) 氧吸收性多層薄片之氧吸收量

準備 2 個由鋁箔層合薄膜所成的阻氣袋。然後，將所得之氧吸收性薄片的試驗片（長度 10cm×寬度 10cm）2 片與空氣 500cc 一同填充於 2 個阻氣袋內，一袋內之相對濕度調整為 100%、另一袋內之相對濕度調整為 30% 後，各自密封。將如此所得之密封袋在 40℃ 之氣氛下保管 30 日，測定其間所吸收之氧的總量。

[0402]

(4) 氧吸收性多層薄片之氧透過率

與氧吸收性多層薄片之氧吸收量測定同樣，在 40℃、相對濕度 100% 下，保管 30 日後的密封袋經開封後，確認密封袋內的臭氣。

[0403]

(5) 氧吸收性多層容器之氧透過率

使用氧透過率測定裝置（MOCON 公司製、商品名：OX-TRAN 2-61），在溫度 23℃、相對濕度：容器內 100%、容器外 50% 之氣氛下，測定由測定開始至第 30 日之氧透過率。測定值越低，顯示氧阻隔性越佳，測定之偵測下限為氧透過率 $5 \times 10^{-5} \text{cc}/(\text{package} \cdot \text{day} \cdot 0.21 \text{atm})$ 。

[0404]

(實施例 2-2)

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施

例 2-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，進行與實施例 2-1 同樣的評價。

[0405]

(實施例 2-3)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 2-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，進行與實施例 2-1 同樣的評價。

[0406]

(實施例 2-4)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 2-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，進行與實施例 2-1 同樣的評價。

[0407]

(實施例 2-5)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 2-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，進行與實施例 2-1 同樣的評價。

[0408]

除了以酸酐 F 取代二酯化合物 A 外，與實施例 2-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，進行與實施例 2-1 同樣的評價。

[0409]

(比較例 2-1)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 2-1 同樣製作

氧吸收性多層薄膜、氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，進行與實施例 2-1 同樣的評價。

[0410] 下述表係表示各實施例及比較例之條件及結果。

[0411]

[表 6]

	氧吸收層組成 (質量份)			氧吸收性多層薄膜			氧吸收性多層薄片		氧吸收性多層容器	
				氧吸收量 ¹⁾ (cc/200cm ²)		氧透過率 ²⁾ (cc/m ² ·day·atm)	氧吸收量 ¹⁾ (cc/200cm ²)		氧吸收後 之臭氣 ³⁾	氧透過率 ^{4),5)} (cc/package·day·0.2 1atm)
	熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬	相對濕度 100%	相對濕度 30%		相對濕度 100%	相對濕度 30%		
實施例 2-1	95 (EVOH)	5 (二酯化合物A)	0.05 (Co)	7.0	1.8	1.5×10^{-2}	5.4	1.3	無	偵測極限以下
實施例 2-2	95 (EVOH)	5 (二酯化合物B)	0.05 (Co)	6.5	1.5	1.7×10^{-2}	5.0	1.2	無	偵測極限以下
實施例 2-3	95 (EVOH)	5 (二酯化合物C)	0.05 (Co)	4.2	1.2	2.0×10^{-2}	3.8	0.9	無	偵測極限以下
實施例 2-4	95 (EVOH)	5 (二酯化合物D)	0.05 (Co)	10.8	2.7	1.2×10^{-2}	6.0	1.9	無	偵測極限以下
實施例 2-5	95 (EVOH)	5 (二醯胺化合物E)	0.05 (Co)	4.4	1.0	2.3×10^{-2}	3.1	0.6	無	偵測極限以下
實施例 2-6	95 (EVOH)	5 (酸酐F)	0.05 (Co)	4.5	1.2	2.0×10^{-2}	3.6	0.8	無	偵測極限以下
比較例 2-1	100 (EVOH)	-	-	0	0	0.85	0	0	無	6.0×10^{-4}

- 1) 溫度40℃下、相對濕度100%或30%下，保管30日
- 2) 溫度：23℃、相對濕度：90%氣氛下保管30日
- 3) 溫度：40℃、相對濕度：100%氣氛下保管30日
- 4) 溫度：23℃、相對濕度：100%氣氛下保管30日
- 5) 偵測低限為 5×10^{-5} cc/package·day/0.21atm。

[0412] 由表可知，各實施例之氧吸收性多層薄片及氧吸收性多層容器，顯示氧吸收性，相較於比較例 1-1，可減低氧透過率，且確認氧吸收後也無臭氣。

[0413]

<第 3 實驗>

使用以上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D、以合成例 5 所製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E 及以合成例 6 製作之具有四氫萘環之酸酐 F。

[0414]

(實施例 3-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於直鏈狀低密度聚乙烯（宇部九善聚乙烯股份公司製「umerit140HK」、以下簡稱為「LLDPE1」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 200℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物 A。

[0415] 其次，使用 2 台押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥、電暈放電處理裝置、捲繞機等之多層薄膜製造裝置，由第 1 押出機擠出作為密封劑層之材料之直鏈狀低密度聚乙烯（製品名；日本聚乙烯股份公司製「NovatecLLUF641」、以下稱為「LLDPE2」），由第 2 押出機擠出作為氧吸收層之材料之氧吸收性組成物 A，經由進料組合，製作寬 900mm 之 2 種 2 層薄膜（厚度；氧吸收層 30 μ m/密封劑層 30 μ m）。然後，以 60m/分鐘將氧吸收層之表面進行電暈放電處理，製作薄膜捲（roll）。

[0416] 接著，在電暈處理面側使用胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（製品名；東洋 Morton 股份公司製「TM251/CAT-RT88」），將尼龍 6 薄膜（製品名；東洋紡績股份公司製「N1202」）及氧化鋁蒸鍍 PET 薄膜（製品名；凸版印刷股份公司製「GL-ARH-F」）以乾式層合進行層合，得到氧化鋁蒸鍍 PET 薄膜（12 μ m）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（3 μ m）/尼龍 6 薄膜（15 μ m）/胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑（3 μ m）/氧吸收層

(30 μm)/LLDPE2(30 μm)之氧吸收性多層體所構成之氧吸收性多層薄膜。括弧內之 μm 單位的數字表示厚度。

[0417] 其次，使用由所得之氧吸收性多層薄膜，以其 LLDPE2 層側為內面，製造 13cm×18cm 之三邊密封袋。然後，填充調濕劑 10g，將容器內之相對濕度調整為 100% 或 30%。接著，藉由氮取代將初期氧濃度調整為 2vol% 的氣體填充密封 50cc。如此所得之密封袋在 23℃ 下保存。然後，測定保存 1 個月後之袋內氧濃度。又，保存 1 個月後之密封袋開封，確認臭氣。進一步，測定保存前及保存 1 個月後之袋的密封強度。又，密封強度測定係依據 JIS Z0238 測定三邊密封袋之短邊部分的密封強度。

[0418]

(實施例 3-2)

除了使用二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0419]

(實施例 3-3)

除了使用二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0420]

(實施例 3-4)

除了使用二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0421]

(實施例 3-5)

除了使用二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0422]

(實施例 3-6)

除了使用酸酐 F 取代二酯化合物 A 外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0423]

(比較例 3-1)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0424]

(比較例 3-2)

除了未使用硬脂酸鈷外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0425]

(比較例 3-3)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 3-1 同樣得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0426]

(比較例 3-4)

將平均粒徑 $30\mu\text{m}$ 之鐵粉與氯化鈣以質量比 100 : 1 之比例混合，將此混合物與 LLDPE1 以 30 : 70 之質量比混練，得到鐵系氧吸收性組成物。除了欲使用此鐵系氧吸收性組成物取代氧吸收性組成物 (1) 外，與實施例 3-1 同樣方式製造 2 種 2 層薄膜，但薄膜表面產生來自鐵粉之凹凸，無法得到可接受以下所探討之表面平滑的薄膜。

[0427]

(比較例 3-5)

將作為氧吸收層之比較例 3-4 所得之鐵系氧吸收性組成物，以厚度 $30\mu\text{m}$ 擠出層合於厚度 $50\mu\text{m}$ 之直鏈狀低密度聚乙烯薄膜 (製品名；三井化學 Tohcello 股份公司製

「T.U.X HC」，製作氧吸收層（ $30\mu\text{m}$ ）/直鏈狀低密度聚乙烯薄膜（ $50\mu\text{m}$ ）之層合薄膜，然後，將氧吸收層面進行電暈放電處理。除了使用層合薄膜取代 2 種 2 層構造之氧吸收性多層薄膜外，與實施例 3-1 同樣進行乾式層合，得到氧吸收性多層薄膜。然後，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0428]

（比較例 3-6）

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於尼龍 MXD6（製品名：三菱氣體化學股份公司製「MX 尼龍 S6011，以下簡稱為「N-MXD6」）100 質量份，硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 260°C 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0429] 其次，使用 3 台押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥、電暈放電處理裝置、捲繞機等之 3 種 5 層多層薄膜製造裝置，由第 1 押出機擠出 LLDPE2，由第 2 押出機擠出上述所得之氧吸收性組成物，由第 3 押出機擠出接著性聚乙烯（製品名：三菱化學股份有限公司製「Modic M545」，以下簡稱為「接著性 PE」，經由進料組合，製作 3 種 3 層薄膜後，以 60m/分鐘將氧吸收層之表面進行電暈放電處理，製作薄膜捲（film roll）。該多層薄膜之層構成為氧吸收層（ $30\mu\text{m}$ ）/接著性 PE（ $10\mu\text{m}$ ）/LLDPE

(20μm) 。

[0430] 接著，於該層合薄膜之電暈處理面側，與實施例 3-1 同樣地，將下述各層以乾式層合，進行層合製作氧化鋁蒸鍍 PET 薄膜 (12μm) /胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑 (3μm) /尼龍 6 薄膜 (15μm) /胺基甲酸酯系乾式層合用接著劑 (3μm) /氧吸收層 (30μm) /接著性 PE (10μm) /LLDPE (20μm) 之尼龍 MXD6 系氧吸收性多層薄膜。

[0431] 其次，使用所得之尼龍 MXD6 系氧吸收性多層薄膜，與實施例 3-1 同樣，製作密封袋，與實施例 3-1 同樣測定袋內氧濃度、確認袋經開封後之臭氣、測定袋之密封強度。

[0432] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0433]

[表 7]

	氧吸收層組成/質量份			氧濃度 (vol%) ¹⁾		臭氣			密封強度 (kg/15mm)		
	熱塑性樹脂	具有四氫萘環之化合物	過渡金屬	相對濕度 100%	相對濕度 30%	初期	相對濕度 100%	相對濕度 30%	初期	相對濕度 100%	相對濕度 30%
實施例 3-1	LLDPE 95	二酯化合物A 5	Co 0.05	0.1以下	0.1以下	無	無	無	4.8	4.9	4.7
實施例 3-2	LLDPE 95	二酯化合物B 5	Co 0.05	0.2	0.2	無	無	無	4.9	4.8	4.8
實施例 3-3	LLDPE 95	二酯化合物C 5	Co 0.05	0.1以下	0.1以下	無	無	無	4.8	4.7	4.9
實施例 3-4	LLDPE 95	二酯化合物D 5	Co 0.05	0.1以下	0.1以下	無	無	無	5.0	4.8	4.9
實施例 3-5	LLDPE 95	二酯化合物E 5	Co 0.05	0.3	0.4	無	無	無	4.8	4.9	4.8
實施例 3-6	LLDPE 95	酸酐F 5	Co 0.05	0.2	0.1以下	無	無	無	4.9	5.0	4.8
比較例 3-1	LLDPE 100	—	—	2.1	2.0	無	無	無	4.9	4.8	4.9
比較例 3-2	LLDPE 100	—	Co 0.05	2.0	2.0	無	無	無	4.9	4.9	4.7
比較例 3-3	LLDPE 100	二酯化合物A 5	—	2.0	2.0	無	無	無	5.0	4.9	4.9
比較例 3-5	LLDPE+鐵 100	—	—	0.1以下	1.8	稍有鐵臭	稍有鐵臭	稍有鐵臭	5.5	5.4	5.3
比較例 3-6	N-MXD6 100	—	Co 0.05	0.1以下	1.9	無	無	無	5.5	2.2	5.3

1) 初期氧濃度2.0%、氣體量50cc

[0434] 由表可知，各實施例之氧吸收性多層體，在高濕度下及低濕度下，顯示良好的氧吸收性，且至少確認氧吸收後也維持密封強度，在氧吸收後也無臭氣產生。

[0435]

(實施例 3-7)

使用由押出機、T 模頭、冷卻輥、電暈放電處理裝置及捲繞機所構成之押出層合機，對於單位重量 400g/m^2 之紙的單面施加電暈處理後，將低密度聚乙烯（製品名；日本聚乙烯股份有限公司製「Novatec LD LC602A」、以下簡稱為「LDPE」）使成為 $30\mu\text{m}$ 之方式以擠出層合於該電暈面，再對於上述紙之另一面施加電暈處理，製造具有 LDPE 層/紙基材之構成的層合體。

其次，使用由第 1~第 5 押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥及捲繞機所構成之共押出裝置，由第 1 押出機擠出 LDPE、由第 2 押出機擠出以實施例 3-1 所製造的氧吸收性組成物 A、由第 3 押出機擠出接著性聚乙烯（製品名；三菱化學股份有限公司製「Modic L504」，以下簡稱為「接著性 PE」，由第 4 押出機擠出尼龍 MXD6（製品名；三菱瓦斯化學股份公司製「MX 尼龍 S6007」）、由第 5 押出機擠出 LDPE，使層構成為由成為容器之內側的面起，依序為 LDPE（密封劑）層/氧吸收層/接著性 PE 層/N-MXD6 層/接著性 PE 層/LDPE 層，經由進料組合，形成多層熔融狀態，預先將 LDPE 進行押出層合之紙基材之電

暈處理面，層合 LDPE 層的方式進行共押出層合，得到紙基材層合材。所得之層合材之構成，由成為容器之內側的面起，為 LDPE 層（10 μ m）/氧吸收層（30 μ m）/接著性 PE 層（10 μ m）/N-MXD6 層（10 μ m）/接著性 PE 層（10 μ m）/LDPE 層（10 μ m）/紙基材/LDPE 層（30 μ m）。

[0436] 其次，在開封口的部分塗佈抗熱封劑後，將上述層合材使用沖孔模，加入折線及沖孔，得到空白板後，將該空白板進行端面處理，將本體熱封作為護套（sleeve），該護套以成形填充機製作內容量 500mL 之屋頂型紙容器。藉由約 80℃ 之熱填充法，加熱殺菌同時內容物的柳橙汁 500mL 填充於製作的紙容器內，經密封、25℃ 下保存 1 個月。檢查保存後之柳橙汁的風味及色調，發現風味及色調均保持良好。

[0437]

（比較例 3-7）

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷外，與實施例 7 同樣製作紙基材層合材及紙容器，進行柳橙汁之保存試驗。保存 1 個月後之柳橙汁的風味及色調稍微降低。

[0438] 實施例 3-7 之紙容器具有良好的氧吸收性能，因此確認保存後，內容物保持風味及色調。

[0439] <第 4 實驗>

[0440] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D 及以合成例 5 製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E。

[0441]

(實施例 4-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於聚對苯二甲酸乙二酯（製品名：日本 UNIPET 股份公司製「BK-2180」、以下稱為「PET」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 260℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物（1）。

[0442] 接著，依據以下述條件，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）由射出缸射出，接著將構成氧吸收層（層 A）的樹脂組成物由別的射出缸與構成層 B 的熱塑性樹脂（b）同時射出，其次，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）射出必要量填滿模穴，成形成為由層 B/氧吸收層（層 A）/層 B 所成的 3 層構成的射出成形體（型坯）。型坯的總質量為 28g，層 A 的質量為型坯的總質量之 30 質量%。又，作為構成氧吸收層（層 A）之樹脂組成物使用氧吸收性組成物（1），而熱塑性樹脂（b）使用 PET。

[0443]

(型坯的形狀)

全長 95mm、外徑 22mm、厚度 2.7mm。又，型坯之製造係使用射出成形機（名機製作所股份公司製、型式：M200、取 4 個）。

(型坯的成形條件)

層 A 用的射出缸溫度 : 270℃

層 B 用的射出缸溫度 : 270℃

模具內樹脂流路溫度 : 270℃

模具冷卻水溫度 : 15℃

[0444] 使所得之型坯經冷卻後，進行將型坯加熱進行 2 軸延伸吹塑成形的二次加工，製造瓶。

[0445]

(二次加工所得之瓶的形狀)

全長 160mm、外徑 60mm、內容積 350mL、厚度 0.40mm。延伸倍率為長 1.9 倍、寬 2.7 倍。底部形狀為香檳型。本體部具有凹陷 (dimple)。又，二次加工使用吹塑成形機 (股份公司 frontier 製、型式：EFB1000ET)。

(二次加工條件)

型坯的加熱溫度 : 102℃

延伸桿用壓力 : 0.5MPa

一次吹塑壓力 : 0.7MPa

二次吹塑壓力 : 2.5MPa

一次吹塑延遲時間 : 0.30sec

一次吹塑時間 : 0.30sec

二次吹塑時間 : 2.0sec

吹塑排氣時間 : 0.6sec

模具溫度 : 30℃

[0446]

[瓶之性能評價]

對於所得之瓶之氧透過率之測定、內容物之辨識性、臭氣試驗，依據以下的方法及基準，進行測定、評價。

[0447]

(1) 瓶之氧透過率之測定

在 23℃、瓶外部之相對濕度 50%、瓶內部之相對濕度 100% 的氣氛下，測定由測定開始第 30 日經過後之氧透過率。測定係使用氧透過率測定裝置（製品名；MOCON 公司製「OX-TRAN 2-21 ML」）。測定值越低，顯示氧阻隔性越佳，測定之偵測低限為氧透過率 $5 \times 10^{-5} \text{cc/}$ （package·day·0.21atm）。又，氧透過率係依據 ASTM D3985 進行測定。

[0448]

(2) 瓶之內容物辨識性

所得之瓶之內容物辨識性，以目視觀察。

[0449]

(3) 臭氣試驗（臭氣性）

所得之瓶中填充蒸餾水 350mL，以聚乙烯製蓋密封。然後，確認於 40℃、相對濕度 90% 之氣氛下所保存後之蒸餾水的臭氣。

[0450]

（實施例 4-2）

除了使用二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，測定氧透過率，確認

內容物之辨識性及臭氣性。

[0451]

(實施例 4-3)

除了使用二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，測定氧透過率，確認內容物之辨識性及臭氣性。

[0452]

(實施例 4-4)

除了使用二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，測定氧透過率，確認內容物之辨識性及臭氣性。

[0453]

(實施例 4-5)

除了使用二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，測定氧透過率，確認內容物之辨識性及臭氣性。

[0454]

(比較例 4-1)

使用 PET，製作與實施例 4-1 同樣形狀之單層瓶，測定氧透過率，確認內容物之辨識性及臭氣性。

[0455]

(比較例 4-2)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 4-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，測定氧透過率，確認內容物之辨識性及

臭氣性。

[0456]

(比較例 4-3)

除了未使用硬脂酸鈣（II）外，與實施例 4-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，測定氧透過率，確認內容物之辨識性及臭氣性。

[0457] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及評價結果。

[0458]

[表 8]

	層構成	內外層樹脂	氧吸收層組成 /質量份			氧透過率 (cc/package·day·0.21atm)	內容物 辨識性	臭氣
			熱塑性樹脂	具有四氫奈環 之化合物	過渡金屬			
實施例 4-1	3層	PET	PET (95)	二酯化合物A (5)	Co (0.05)	0.010	良好	無
實施例 4-2	3層	PET	PET (95)	二酯化合物B (5)	Co (0.05)	0.015	良好	無
實施例 4-3	3層	PET	PET (95)	二酯化合物C (5)	Co (0.05)	0.009	良好	無
實施例 4-4	3層	PET	PET (95)	二酯化合物D (5)	Co (0.05)	0.008	良好	無
實施例 4-5	3層	PET	PET (95)	二酯化合物E (5)	Co (0.05)	0.018	良好	無
比較例 4-1	單層	PET 單層瓶				0.040	良好	無
比較例 4-2	3層	PET	PET (100)	-	Co (0.05)	0.041	良好	無
比較例 4-3	3層	PET	PET (95)	二酯化合物A (5)	-	0.040	良好	無

[0459]

(實施例 4-6)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於乙烯-乙烯醇共聚物（製品名；Kuraray 製「EVAL 171B」，以下簡稱為「EVOH」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈣（II）以鈣量為 0.05 質量份，在



220℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物（2）。

[0460] 接著，依據以下述條件，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）由射出缸射出，接著將構成氧吸收層（層 A）的樹脂組成物由別的射出缸與構成層 B 的熱塑性樹脂（b）同時射出，其次，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）射出必要量填滿模穴，形成成為由層 B/氧吸收層（層 A）/層 B 所成的 3 層構成的射出成形坯。射出成形坯的總質量為 31g，層 A 的質量為射出成形坯的總質量之 20 質量％。又，作為構成氧吸收層（層 A）之樹脂形成使用氧吸收性組成物（2），而熱塑性樹脂（b）使用聚丙烯（製品名；日本聚丙烯股份公司製「NovatecPP MG03B」、以下簡稱「PP」）。

[0461]

（杯的形狀）

全長 125mm、底徑 52mm、凸緣外徑 70mm、凸緣內徑 62mm、厚度 1.1mm、內容積 320mL。又，杯之製造時，使用射出成形機（名機製作所股份公司製、型式：M200、取 4 個）。

（杯之成形條件）

層 A 用的射出缸溫度：220℃

層 B 用的射出缸溫度：220℃

模具內樹脂流路溫度：220℃

模具冷卻水溫度 ： 15℃

[0462]

[杯之性能評價]

對於所得之杯之氧透過率之測定、密封保存後之密閉容器內氧濃度之測定、臭氣試驗，依據以下的方法及基準，進行測定、評價。

[0463]

(1) 杯之氧透過率

將所得之杯與實施例 4-1 同樣測定氧透過率。

[0464]

(2) 密閉容器內氧濃度之測定

於所得之杯內填充調濕劑 200g，將容器內之相對濕度調整為 100% 或 30%，使用鋁箔層合薄膜作為頂薄膜，藉由氮取代，使初期氧濃度成為 2vol%，然後密封。其後，保存在 23℃、相對濕度 50%，測定 1 個月後之容器內氧濃度。

[0465]

(3) 臭氣試驗

將測定上述密閉容器內氧濃度後之密閉容器之鋁箔層合薄膜開封，確認容器內之臭氣。又，關於臭氣係分別以容器本身之臭氣之有無、氧吸收前後之臭氣變化之有無來進行評價。容器本身無臭氣，且氧吸收前後之臭氣無變化時，判斷為「容器內之臭氣無」。

[0466]

(實施例 4-7)

除了使用二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-6 同樣製作氧吸收性多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0467]

(實施例 4-8)

除了使用二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-6 同樣製作氧吸收性多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0468]

(實施例 4-9)

除了使用二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-6 同樣製作氧吸收性多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0469]

(實施例 4-10)

除了使用二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 4-6 同樣製作氧吸收性多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0470]

(比較例 4-4)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 4-6 同樣製作多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0471]

(比較例 4-5)

除了未使用硬脂酸鈷外，與實施例 4-6 同樣製作多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0472]

(比較例 4-6)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 4-6 同樣製作多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，密閉容器之鋁箔層合薄膜開封時，未發現杯之層間剝離。

[0473]

(比較例 4-7)

使用尼龍 MXD6 (製品名；三菱瓦斯化學股份公司製「MX 尼龍 S6011」、以下簡稱為「N-MXD6」) 取代 EVOH，未使用二酯化合物 A 外，與實施例 4-6 同樣製作氧吸收性多層杯，測定氧透過率及密閉容器內之氧濃度，確認臭氣。又，容器內相對濕度 100% 之密閉容器係因氧

吸收，故氧吸收層（N-MXD6 層）因氧化分解，而強度降低，鋁箔層合薄膜開封時，產生杯之層間剝離。

[0474] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0475]

[表 9]

	層構成	內外層樹脂	氧吸收層組成 /質量份			氧透過率 ¹⁾ (cc/package・day・0.21atm)	容器內氧濃度 (vol%)		容器內之臭氣	
			熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬		容器內相對濕度		容器內相對濕度	
							30%	100%	30%	100%
實施例 4-6	3層	PP	EVOH (95)	二酯化合物A (5)	Co (0.05)	偵測極限以下	0.1以下	0.1以下	無	無
實施例 4-7	3層	PP	EVOH (95)	二酯化合物B (5)	Co (0.05)	偵測極限以下	0.3	0.4	無	無
實施例 4-8	3層	PP	EVOH (95)	二酯化合物C (5)	Co (0.05)	偵測極限以下	0.1以下	0.1以下	無	無
實施例 4-9	3層	PP	EVOH (95)	二酯化合物D (5)	Co (0.05)	偵測極限以下	0.1以下	0.1以下	無	無
實施例 4-10	3層	PP	EVOH (95)	二酯化合物E (5)	Co (0.05)	偵測極限以下	0.5	0.5	無	無
比較例 4-4	3層	PP	EVOH (100)	—	—	0.0005	2.1	2.5	無	無
比較例 4-5	3層	PP	PET (100)	—	Co (0.05)	0.0005	2.2	2.4	無	無
比較例 4-6	3層	PP	PET (95)	二酯化合物A (5)	—	0.0005	2.1	2.5	無	無
比較例 4-7	3層	PP	N-MXD6 (100)	—	Co (0.05)	偵測極限以下	1.8	0.5	無	無

1) 偵測低限為 $5 \times 10^{-5} \text{ cc} / (\text{package} \cdot \text{day} \cdot 0.21 \text{ atm})$ 。

[0476] 各實施例之容器係因氧吸收層吸收氧，故相較於各比較例時，氧透過率減低。又，氧吸收後也維持其強度，抑制臭氣之發生。

<第 5 實驗>

[0477] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D、合成例 5 製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E 及合成例 6 製作之具有四氫萘環之酸酐 F。

[0478]

(實施例 5-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於乙烯-乙烯醇共聚物（製品名；Kuraray 製「EvalL 171B」，以下簡稱為「EVOH」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 220℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物（1）。

[0479] 接著，在由 3 台押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥、捲繞機所構成之多層薄片製造機，由第 1 台押出機擠出作為熱塑性樹脂層材料之環烯烴共聚物（製品名；TOPAS ADVANCED POLYMERS 公司製「TOPAS8007-F」，以下簡稱「COC」），由第 2 台之押出機擠出作為接著劑層材料之馬來酸酐改性聚烯烴（製品名；三井化學股份公司製「Admer QF551」），由第 3 台之押出機擠出作為氧吸收層材料之氧吸收性組成物（1），經由進料組合製造 COC 層（100 μ m）/接著劑層（10 μ m）/氧吸收層（100 μ m）/接著劑層（10 μ m）/COC 層（100 μ m）之 3 種 5 層的氧吸收性多層薄片。又，括弧內之 μ m 單位之數字表示厚度。

[0480] 將所得之氧吸收性薄片使用 CKD 股份公司製 blister pack 製造裝置（商品名「FBP-M2」），進行模塞助壓成形之壓空成形，製作氧吸收性底材。成形時之射出（shot）數固定為 50 射出/分鐘，氧吸收性底材之尺寸為底部 10mm ϕ 、上部（開口部）9mm ϕ 、深度 4mm。

[0481] 另一方面，以押出層合來層合下述各層，製

造鋁箔（20 μ m）/胺基甲酸酯系接著劑（東洋 Morton 股份公司製「AD502/CAT10L」、2 μ m）/CPP 薄膜（製品名；東洋紡股份公司製「pylen 薄膜-CT P1128」、25 μ m）之阻氣性蓋材。

[0482] 於所製造之氧吸收性底材中容納含有維生素乙酸乙酯 20mg 之 7mm ϕ 、厚度 3mm 的錠劑後，將氧吸收性底材之 COC 層及阻氣性蓋材之 CPP 薄膜進行熱封、密封，製造經容納有錠劑之氧吸收性 PTP 包裝體。由氧吸收性底材側可辨識內部的錠劑。將其保存於 40℃、60% RH 之環境，測定保存 6 個月後之維生素乙酸乙酯保持率。維生素乙酸乙酯保持率係依據日本藥局方記載之定量法測定。又，使用 3 種 5 層之氧吸收性多層薄片，以下述所示的方法進行溶出試驗。

[0483]

(溶出試験)

將所得之氧吸收性多層薄片切斷，準備 1cm×1cm 之大小之氧吸收性多層薄片 10 片。將此 10 片之氧吸收性多層薄片在 40℃、90% RH 之環境下保存 1 個月後，浸漬於純水 50mL 中。浸漬於純水之氧吸收性多層薄片，在 40℃、90% RH 下保存 4 個月後，測定純水中之全部碳量（以下簡稱為 TOC）。

(TOC 測定)

裝置；股份公司島津製作所製 TOC-VCPH

燃燒爐溫度 ; 720℃

氣體·流量 ; 高純度空氣、TOC 計部 150mL/min

注入量 ; 150μL

偵測極限 ; 1μg/mL

[0484]

(實施例 5-2)

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0485]

(實施例 5-3)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0486]

(實施例 5-4)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0487]

(實施例 5-5)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0488]

(實施例 5-6)

除了以酸酐 F 取代二酯化合物 A 外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0489]

(比較例 5-1)

除了以 COC 單層 340 微米薄片取代多層薄片外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0490]

(比較例 5-2)

除了未使用二酯化合物 A 及硬脂酸鈷 (II) 外，與實施例 5-1 同樣製作氧吸收性多層薄片與氧吸收性 PTP 包裝體，進行與實施例 5-1 同樣的評價。

[0491] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0492]

[表 10]

	層構成	內外層樹脂	熱塑性樹脂	具有四氫萘環之化合物	維生素E之殘存率(%)	溶出試驗 TOC量 ¹⁾ (μg/mL)
			(質量份)			
實施例5-1	5層	COC	EVOH 95	二酯化合物A 5	96	偵測極限以下
實施例5-2	5層	COC	EVOH 95	二酯化合物B 5	93	偵測極限以下
實施例5-3	5層	COC	EVOH 95	二酯化合物C 5	95	偵測極限以下
實施例5-4	5層	COC	EVOH 95	二酯化合物D 5	97	偵測極限以下
實施例5-5	5層	COC	EVOH 95	二醯胺化合物E 5	87	偵測極限以下
實施例5-6	5層	COC	EVOH 95	酸酐F 5	89	偵測極限以下
比較例5-1	單層	COC	COC 100	-	37	偵測極限以下
比較例5-2	5層	COC	EVOH 100	-	59	偵測極限以下

1) 偵測低限為 0.1 (μg/mL)。

[0493] 由表得知，各實施例之氧吸收性 PTP 包裝體具有良好的氧阻隔性，將醫藥用錠劑長期保存後，也具有好的保存性。此外，氧吸收性多層薄片之溶出試驗中，TOC 為偵測極限以下，因此至少確認氧吸收性 PTP 包裝體之安全性高。

[0494] <第 6 實驗>

[0495] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D 及合成例 5 所製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E。

[0496]

(實施例 6-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相

對於乙烯-乙烯醇共聚物（製品名；Kuraray 製「EvalLSP521B」，以下簡稱為「EVOH」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 220℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物）。

[0497] 接著，使用具備第 1~第 3 押出機、進料組合、T 模頭、冷卻輥及薄片拉引機之 3 種 5 層多層薄片成形裝置，由第 1 押出機擠出聚丙烯（製品名；日本聚丙烯股份公司製「NovatecPP FY6C」，以下簡稱「PP1」）、由第 2 押出機擠出氧吸收性組成物、由第 3 押出機擠出接著性聚丙烯（製品名；三菱化學股份公司製「Modic P604V」，以下簡稱為「接著性 PP」，經由進料組合得到氧吸收性多層薄片。該多層薄片之層構成，由內層起為 PP1（400 μ m）/接著性 PP（15 μ m）/氧吸收層（100 μ m）/接著性 PP（15 μ m）/PP1（400 μ m）。又，括弧內之 μ m 單位之數字表示厚度。以下之實施例，無特別聲明時，為同樣表示。

[0498] 其次，使用具備模塞助壓成形之真空壓空成形機，進行氧吸收性多層薄片之熱成形加工，得到內容積 400cc、表面積 200cm² 之淺碟狀氧吸收性多層容器。

[0499] 於所得之氧吸收性多層容器中，加入經洗過的米 110g 與殺菌水 90g，將容器內的氧以氮氣體取代，使氧濃度為 0.2vol%。接著，蓋材使用阻氣薄膜（製品名；股份公司 Kuraray 製「EvalL EFCR-15」），將容器

熱封進行密封。此容器放入加壓加熱鍋內，以 $105^{\circ}\text{C} \cdot 40$ 分鐘加熱煮飯，測定冷卻後容器內氧濃度，在 $23^{\circ}\text{C} \cdot 50\%$ RH 之條件下保存。由保存開始 3 個月後，再度測定容器內氧濃度，開封確認煮飯之米飯的風味。

[0500]

(實施例 6-2)

除了使用二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 6-1 同樣製作氧吸收性多層容器，實施與實施例 6-1 同樣的保存試驗。

[0501]

(實施例 6-3)

除了使用二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 6-1 同樣製作氧吸收性多層容器，實施與實施例 6-1 同樣的保存試驗。

[0502]

(實施例 6-4)

除了使用二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 6-1 同樣製作氧吸收性多層容器，實施與實施例 6-1 同樣的保存試驗。

[0503]

(實施例 6-5)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 6-1 同樣製作氧吸收性多層容器，實施與實施例 6-1 同樣的保存試驗。

[0504]

(比較例 6-1)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 6-1 同樣製作多層薄片及多層容器，實施與實施例 6-1 同樣的保存試驗。

[0505] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0506]

[表 11]

	氧吸收層組成 (質量份)			加熱煮飯・冷卻後	保管3個月後 ¹⁾	
	熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬	容器內氧濃度 (%)	容器內氧濃度 (%)	米飯之風味 ²⁾
實施例 6-1	95 (EVOH)	5 (二酯化合物A)	0.05 (Co)	3.5	0.2	◎
實施例 6-2	95 (EVOH)	5 (二酯化合物B)	0.05 (Co)	3.6	0.4	◎
實施例 6-3	95 (EVOH)	5 (二酯化合物C)	0.05 (Co)	3.8	0.5	◎
實施例 6-4	95 (EVOH)	5 (二酯化合物D)	0.05 (Co)	3.5	0.2	◎
實施例 6-5	95 (EVOH)	5 (二酯化合物E)	0.05 (Co)	3.8	1.2	○
比較例 6-1	100 (EVOH)	—	—	4.2	6.0	×

1) 溫度：23℃、相對濕度：50%下保管
2) ◎：良好、○：大致良好、×：降低

[0507] 由表可知，各實施例之氧吸收性多層容器之氧吸收性能優異，米飯的風味保持良好，至少確認適合米飯之保存。

[0508] <第 7 實驗>

[0509] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D 及合成例 5 所製作之具有四氫萘環之

二醯胺化合物 E。

[0510]

(實施例 7-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於聚對苯二甲酸乙二酯（製品名：日本 UNIPET 股份公司製「BK-2180」、以下稱為「PET」）95 質量份，二醯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 270℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0511] 接著，依據以下述條件，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）由射出缸射出，接著將構成氧吸收層（層 A）的樹脂組成物由別的射出缸與構成層 B 的熱塑性樹脂（b）同時射出，其次，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）射出必要量填滿模穴，形成成為由層 B/氧吸收層（層 A）/層 B 所成的 3 層構成的射出成形體（型坯）。型坯的總質量為 28g，層 A 的質量為型坯的總質量之 30 質量%。又，作為構成氧吸收層（層 A）之樹脂組成物使用氧吸收性組成物，而熱塑性樹脂（b）使用 PET。

[0512]

(型坯的形狀)

全長 95mm、外徑 22mm、厚度 2.7mm。又，型坯之製造係使用射出成形機（名機製作所股份公司製、型式：M200、取 4 個）。

（型坯的成形條件）

層 A 用的射出缸溫度：270℃

層 B 用的射出缸溫度：270℃

模具內樹脂流路溫度：270℃

模具冷卻水溫度：15℃

[0513] 使所得之型坯經冷卻後，進行將型坯加熱進行 2 軸延伸吹塑成形的二次加工，製造瓶。

[0514]

（二次加工所得之瓶的形狀）

全長 160mm、外徑 60mm、內容積 350mL、厚度 0.40mm。延伸倍率為長 1.9 倍、寬 2.7 倍。底部形狀為香檳型。本體部具有凹陷（dimple）。又，二次加工使用吹塑成形機（股份公司 frontier 製、型式：EFB1000ET）。

（二次加工條件）

型坯的加熱溫度：102℃

延伸桿用壓力：0.5MPa

一次吹塑壓力：0.7MPa

二次吹塑壓力：2.5MPa

一次吹塑延遲時間：0.30sec

一次吹塑時間：0.30sec

二次吹塑時間：2.0sec

吹塑排氣時間：0.6sec

模具溫度：30℃

[0515] 於所得之氧吸收性多層瓶中填充泡盛酒 350mL 予以密封，在 35℃ 下保存。接著，檢查 30 日後、45 日後及 60 日後之泡盛酒的風味。

[0516]

（實施例 7-2）

除了使用二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 7-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 7-1 同樣的保存試驗。

[0517]

（實施例 7-3）

除了使用二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 7-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 7-1 同樣的保存試驗。

[0518]

（實施例 7-4）

除了使用二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 7-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 7-1 同樣的保存試驗。

[0519]

（實施例 7-5）

除了使用二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 7-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 7-1 同樣的保存試驗。

[0520]

(比較例 7-1)

使用 PET，製作與實施例 7-1 同樣形狀之單層瓶，實施與實施例 7-1 同樣的保存試驗。

[0521] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0522]

[表 12]

	層構成	內外層樹脂	氧吸收層組成 /質量份			風味 ¹⁾		
			熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬	30日後	45日後	60日後
實施例 7-1	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物A)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 7-2	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物B)	0.05 (Co)	◎	◎	○
實施例 7-3	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物C)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 7-4	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物D)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 7-5	3層	PET	95 (PET)	5 (二醯胺化合物E)	0.05 (Co)	◎	◎	○
比較例 7-1	單層	PET 單層瓶				○	○	×

1) ◎：良好、○：大致良好、×：降低

[0523] 由表得知，各實施例之氧吸收性多層容器之氧吸收性能優異，泡盛酒之風味保持良好，至少確認適合泡盛酒之保存。

[0524] 相對於此，以 PET 單層瓶進行評價的比較例 7-1，無氧吸收機能，且泡盛酒之風味明顯降低。

[0525] <第 8 實驗>

[0526] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D 及合成例 5 所製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E。

[0527]

(實施例 8-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於聚對苯二甲酸乙二酯（製品名：日本 UNIPET 股份公司製「BK-2180」、以下稱為「PET」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 270℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物。

[0528] 接著，依據以下述條件，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）由射出缸射出，接著將構成氧吸收層（層 A）的樹脂組成物由別的射出缸與構成層 B 的熱塑性樹脂（b）同時射出，其次，使構成層 B 的熱塑性樹脂（b）射出必要量填滿模穴，成形成為由層 B/氧吸收層（層 A）/層 B 所成的 3 層構成的射出成形體（型坯）。型坯的總質量為 28g，層 A 的質量為型坯的總質量之 30 質量%。又，作為構成氧吸收層（層 A）之樹脂組成物使用氧吸收性組成物，而熱塑性樹脂（b）使用 PET。

[0529]

(型坯的形狀)

全長 95mm、外徑 22mm、厚度 2.7mm。又，型坯之製造係使用射出成形機（名機製作所股份公司製、型式：M200、取 4 個）。

(型坯的成形條件)

層 A 用的射出缸溫度：270℃

層 B 用的射出缸溫度：270℃

模具內樹脂流路溫度：270℃

模具冷卻水溫度：15℃

[0530] 使所得之型坯經冷卻後，進行將型坯加熱進行 2 軸延伸吹塑成形的二次加工，製造瓶。

[0531]

（二次加工所得之瓶的形狀）

全長 160mm、外徑 60mm、內容積 350mL、厚度 0.40mm。延伸倍率為長 1.9 倍、寬 2.7 倍。底部形狀為香檳型。本體部具有凹陷（dimple）。又，二次加工使用吹塑成形機（股份公司 frontier 製、型式：EFB1000ET）。

（二次加工條件）

型坯的加熱溫度：102℃

延伸桿用壓力：0.5MPa

一次吹塑壓力：0.7MPa

二次吹塑壓力：2.5MPa

一次吹塑延遲時間：0.30sec

一次吹塑時間：0.30sec

二次吹塑時間：2.0sec

吹塑排氣時間：0.6sec

模具溫度：30℃

[0532] 於所得之氧吸收性多層瓶中填充柳橙汁

350mL 予以密封，在 35℃ 下保存。接著，檢查 30 日後、45 日後及 60 日後之柳橙汁的風味。

[0533]

（實施例 8-2）

除了使用二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 8-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 8-1 同樣的保存試驗。

[0534]

（實施例 8-3）

除了使用二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 8-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 8-1 同樣的保存試驗。

[0535]

（實施例 8-4）

除了使用二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 8-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 8-1 同樣的保存試驗。

[0536]

（實施例 8-5）

除了使用二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 8-1 同樣製作氧吸收性多層瓶，實施與實施例 8-1 同樣的保存試驗。

[0537]

（比較例 8-1）

使用 PET，製作與實施例 8-1 同樣形狀之單層瓶，實施與實施例 8-1 同樣的保存試驗。

[0538] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0539]

[表 13]

	層構成	內外層樹脂	氧吸收層組成 /質量份			風味 ¹⁾		
			熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬	30日後	45日後	60日後
實施例 8-1	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物A)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 8-2	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物B)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 8-3	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物C)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 8-4	3層	PET	95 (PET)	5 (二酯化合物D)	0.05 (Co)	◎	◎	◎
實施例 8-5	3層	PET	95 (PET)	5 (二醯胺化合物E)	0.05 (Co)	◎	◎	○
比較例 8-1	單層	PET 單層瓶				○	○	×

1) ◎：良好、○：大致良好、×：降低

[0540] 由表得知，各實施例之氧吸收性多層容器之氧吸收性能優異，柳橙汁之風味保持良好，至少確認適合果汁及／或蔬菜汁之保存。

[0541] <第 9 實驗>

[0542] 使用上述合成例 1~4 所製作之具有四氫萘環之二酯化合物 A~D 及合成例 5 所製作之具有四氫萘環之二醯胺化合物 E 及合成例 6 所製作之具有四氫萘環之酸酐 F。

[0543]

(實施例 9-1)

使用具有 2 支直徑 37mm 之螺桿的 2 軸押出機，將相對於乙烯-乙烯醇共聚物（製品名；Kuraray 製「EvaLL 171B」，以下簡稱為「EVOH」）95 質量份，二酯化合物 A 為 5 質量份及硬脂酸鈷（II）以鈷量為 0.05 質量份，在 220℃ 下，進行熔融混練，由押出機模頭擠出股狀，經冷卻後，進行造粒得到氧吸收性組成物（1）。

[0544] 接著，使用利用口徑 50mm 之押出機 2 台、口徑 40mm 之押出機 1 台組裝之充氣法（inflation）之 3 種 5 層薄膜製造裝置，由第 1 台之口徑 50mm 之押出機擠出聚丙烯（製品名；日本聚丙烯股份公司製「Novatec PP FG3DC」、以下簡稱「PP」）、由第 2 台之口徑 50mm 之押出機擠出氧吸收性組成物（1），由口徑 40mm 之押出機共擠出作為接著劑層材料之馬來酸酐改性聚烯烴（製品名；三井化學股份公司製「Admer QF551」），製造 PP 層（60 μ m）/接著劑層（5 μ m）/氧吸收樹脂層（30 μ m）/接著劑層（5 μ m）/PP 層（60 μ m）之氧吸收性多層薄膜。又，括弧內之 μ m 單位之數字表示厚度。

[0545] 使用由所得之氧吸收性多層薄片，製作 220mm×30mm 之三邊密封袋，此三邊密封袋內填充含有 50% 之葡萄糖液 1000cc 後予以密封。將如此所得之密封袋進行 121℃、20 分鐘之加熱處理後，在 40℃、60% RH 之環境下保存 1 個月。依據日本藥局方記載之定量法測定保存後之葡萄糖保持率。又，使用氧吸收性多層薄膜，以下述所示方法進行溶出試驗。

[0546]

(溶出試驗)

將所得之氧吸收性多層薄片切斷，準備 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 之大小之氧吸收性多層薄片 10 片。將此 10 片之氧吸收性多層薄片在 40°C 、90% RH 之環境下保存 1 個月後，浸漬於純水 50mL 中。浸漬於純水之氧吸收性多層薄片，在 40°C 、90% RH 下保存 4 個月後，測定純水中之全部碳量（以下簡稱為 TOC）。

(TOC 測定)

裝置	；	股份公司島津製作所製 TOC-VCPH
燃燒爐溫度	；	720°C
氣體・流量	；	高純度空氣、TOC 計部 150mL/min
注入量	；	150 μL
偵測極限	；	1 $\mu\text{g/mL}$

[0547]

(實施例 9-2)

除了以二酯化合物 B 取代二酯化合物 A 外，與實施例 9-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜與密封袋，進行與實施例 9-1 同樣的評價。

[0548]

(實施例 9-3)

除了以二酯化合物 C 取代二酯化合物 A 外，與實施例 9-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜與密封袋，進行與實施

例 9-1 同樣的評價。

[0549]

(實施例 9-4)

除了以二酯化合物 D 取代二酯化合物 A 外，與實施例 9-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜與密封袋，進行與實施例 9-1 同樣的評價。

[0550]

(實施例 9-5)

除了以二醯胺化合物 E 取代二酯化合物 A 外，與實施例 9-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜與密封袋，進行與實施例 9-1 同樣的評價。

[0551]

(實施例 9-6)

除了以酸酐 F 取代二酯化合物 A 外，與實施例 9-1 同樣製作氧吸收性多層薄膜與密封袋，進行與實施例 9-1 同樣的評價。

[0552]

(比較例 9-1)

除了使用 PP 單層薄膜 (厚度 $160\mu\text{m}$) 取代多層薄膜外，與實施例 9-1 同樣製作密封袋，進行與實施例 9-1 同樣的評價。

[0553]

(比較例 9-2)

除了未使用二酯化合物 A 外，與實施例 9-1 同樣製作

氧吸收性多層薄膜與密封袋，進行與實施例 9-1 同樣的評價。

[0554] 下述表係表示各實施例及各比較例之條件及結果。

[0555]

[表 14]

	層構成	內外層樹脂	氧吸收層組成 (質量份)			葡萄糖之殘存率 (%)	溶出試驗 TOC量 ¹⁾ (μg/mL)
			熱塑性樹脂	具有四氫萘環 之化合物	過渡金屬		
實施例 9-1	5層	PP	EVOH 95	二酯化合物A 5	0.05 (Co)	91%	偵測極限以下
實施例 9-2	5層	PP	EVOH 95	二酯化合物B 5	0.05 (Co)	88%	偵測極限以下
實施例 9-3	5層	PP	EVOH 95	二酯化合物C 5	0.05 (Co)	90%	偵測極限以下
實施例 9-4	5層	PP	EVOH 95	二酯化合物D 5	0.05 (Co)	93%	偵測極限以下
實施例 9-5	5層	PP	EVOH 95	二酯化合物E 5	0.05 (Co)	84%	偵測極限以下
實施例 9-6	5層	PP	EVOH 95	酸酐F 5	0.05 (Co)	86%	偵測極限以下
比較例 9-1	單層	PP	PP 100	-	-	27%	偵測極限以下
比較例 9-2	5層	PP	EVOH 100	-	-	49%	偵測極限以下

1) 偵測低限為 0.1 (μg/mL)。

[0556] 由表可知，藉由各實施例之保存方法所保存的藥液，即使長期保存後也可抑制藥液成分之劣化。此外，因由氧吸收性多層薄膜對內容物之溶出量也低，因此至少確認非常適合保存藥液等。

[產業上之可利用性]

[0557] 本發明之氧吸收性多層體、氧吸收性紙容器、氧吸收性容器、氧吸收性密閉容器及氧吸收性 PTP 包

裝體，因具有優異的氧吸收性，因此在要求吸收氧之技術領域，可廣泛且有效地利用。此等或使用此等之保存方法，不論被保存物有無水分皆可吸收氧，此外，可抑制氧吸收後之臭氣強度之增大，因此特別可利用於例如食品、調理食品、飲料、醫藥品、健康食品等。而且，不會感應金屬偵測器，故在以金屬偵測器由外部檢查金屬或金屬片等的用途、例如包裝或容器等，可廣泛且有效地利用。

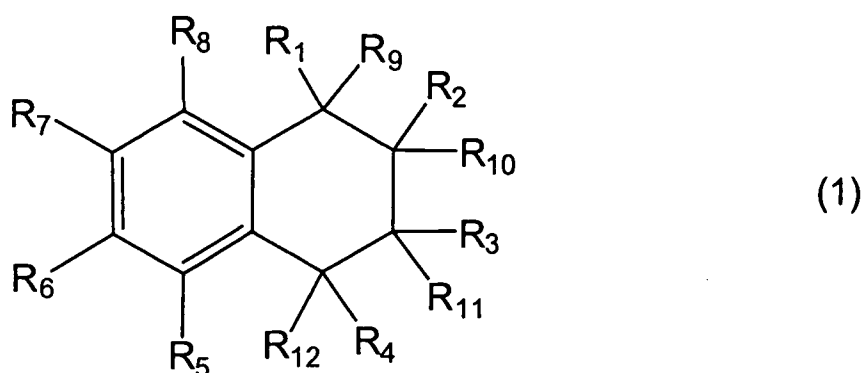
[0558] 本申請案係依據 2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044752）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044233）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044753）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044422）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044423）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044424）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044234）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044425）、2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044425）、及 2013 年 3 月 6 日向日本國專利廳提出申請之日本專利申請案（特願 2013-044235）者，在此參照引用此等內容。

申請專利範圍

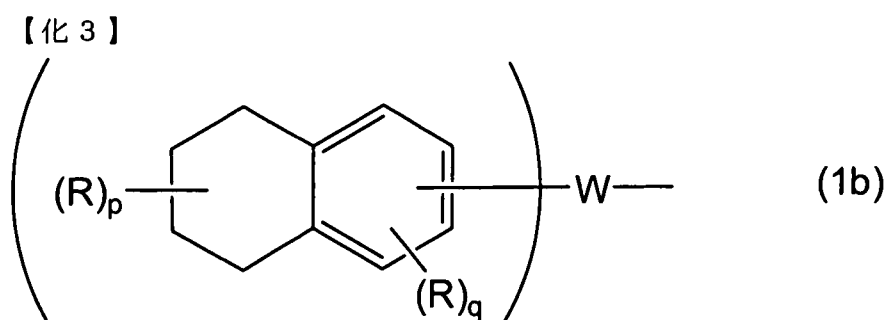
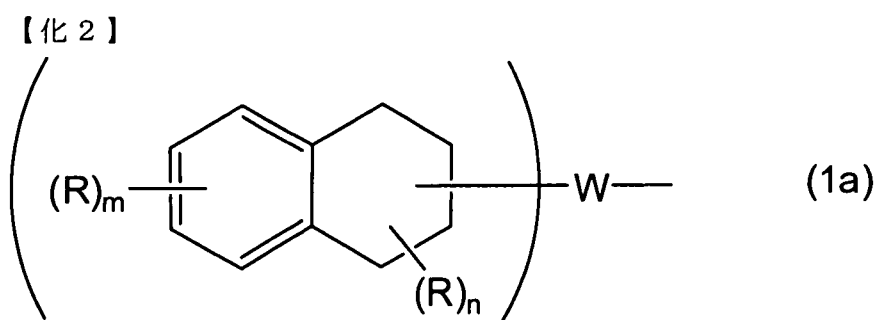
1. 一種氧吸收性多層體，其係具有：含有氧吸收性組成物之氧吸收層、含有熱塑性樹脂（b）之熱塑性樹脂層的氧吸收性多層體，

前述氧吸收性組成物含有至少一種具有以下述一般式（1）表示之四氫萘環之化合物、過渡金屬觸媒、及熱塑性樹脂（a），

【化 1】



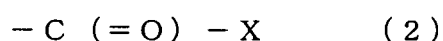
（式中， $R_1 \sim R_{12}$ 係各自獨立表示氫原子或一價取代基，前述一價取代基係選自由鹵素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、醯基、胺基、巰基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、醯亞胺基、以下述一般式（1a）表示之取代基及以下述一般式（1b）表示之取代基所成群中之至少 1 種，此等可再具有取代基， $R_1 \sim R_{12}$ 中之 2 個取代基鍵結可形成環，四氫萘環之苣基位鍵結有至少 1 個以上的氫原子）



(一般式 (1a) 及一般式 (1b) 中，R 係各自獨立表示一價取代基，前述一價取代基係選自由鹵素原子、烷基、烯基、炔基、芳基、雜環基、氰基、羥基、羧基、酯基、醯胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、醢基、胺基、巰基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基及醢亞胺基所成群中之至少 1 種，此等一價取代基可再具有取代基，R 中之 2 個取代基鍵結可形成環，W 係連結鍵或二價有機基，前述二價有機基係選自由芳香族烴基、飽和或不飽和之脂環式烴基、直鏈狀或分支狀之飽和或不飽和之脂肪族烴基及雜環基、
-C(=O)-、-OC(=O)-、-N(H)C(=O)-、及此等之任意組合所成群中之至少 1 種，m 表示 0~4 之整數，n 表示 0~7 之整數，p 表示 0~8 之整數，q 表示 0~3 之整數)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述具有以一般式 (1) 表示之四氫萘環的化合物具有 2 個以上之羰基。

3. 如申請專利範圍第 2 項之氧吸收性多層體，其中前述一般式（1）中， $R_1 \sim R_{12}$ 之中，至少 2 個以上為以下述一般式（2）表示之一價取代基，



（式中，X 係選自由氫原子、羥基、烷基、烷氧基、單烷基胺基、及二烷基胺基所成群中之 1 個，複數之 X 可相同或相異）。

4. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環的化合物具有 2 個以上之四氫萘環。

5. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中相對於前述氧吸收性組成物中之前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與前述熱塑性樹脂（a）之總量，前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環之化合物的比例為 1~30 質量%。

6. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述熱塑性樹脂（a）為選自由聚烯烴、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙烯醇共聚物、及氯系樹脂所成群中之至少 1 種。

7. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述過渡金屬觸媒含有選自由錳、鐵、鈷、鎳及銅所成群中之至少 1 種的過渡金屬。

8. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述氧吸收性組成物中，前述過渡金屬觸媒相對於前述具有以一般式（1）表示之四氫萘環的化合物與前述熱塑性

樹脂 (a) 之總量 100 質量份，以過渡金屬量計含有 0.001~10 質量份。

9. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述熱塑性樹脂層為密封劑層 (sealant layer)，

前述氧吸收性多層體係依此順序含有前述封閉層、前述氧吸收層、及含有阻氣性物質之阻氣層之至少 3 層所成的氧吸收性多層體。

10. 一種氧吸收性紙容器，其特徵係在申請專利範圍第 9 項之氧吸收性多層體之前述阻氣層側，再層合紙基材層之至少 4 層所成之氧吸收性多層體進行製箱 (carton former) 而成。

11. 一種氧吸收性容器，其特徵係具有申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體。

12. 如申請專利範圍第 11 項之氧吸收性容器，其中前述氧吸收性容器為選自由袋 (pouch)、杯、淺盤 (tray)、及瓶所成群中之 1 種。

13. 如申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體，其中前述氧吸收性多層體為氧吸收性多層射出成形體。

14. 一種氧吸收性密閉容器，其特徵係具備依序含有：將申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體進行成形而成的氧吸收性多層容器本體、

含有熱塑性樹脂 (c) 之內層及

含有阻氣性物質之阻氣 (gas barrier) 層之至少 2 層所成之阻氣性蓋材，

前述氧吸收性容器本體中之前述熱塑性樹脂層與前述阻氣性蓋材中之前述內層被接合而成。

15. 一種氧吸收性 PTP 包裝體，其特徵係具備依序含有：將申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體進行成形而成的氧吸收性底材、

含有熱塑性樹脂（d）之內層及

含有阻氣性物質之阻氣層之至少 2 層所成之阻氣性蓋材，

前述氧吸收性底材中之前述熱塑性樹脂層與前述阻氣性蓋材中之前述內層被接合而成。

16. 一種保存方法，其特徵係將選自由米飯、酒精飲料、果汁及／或蔬菜汁、及藥液所成群中之任一種保存於含有申請專利範圍第 1 項之氧吸收性多層體的氧吸收性容器內。