

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2010年11月25日(25.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/134137 A1

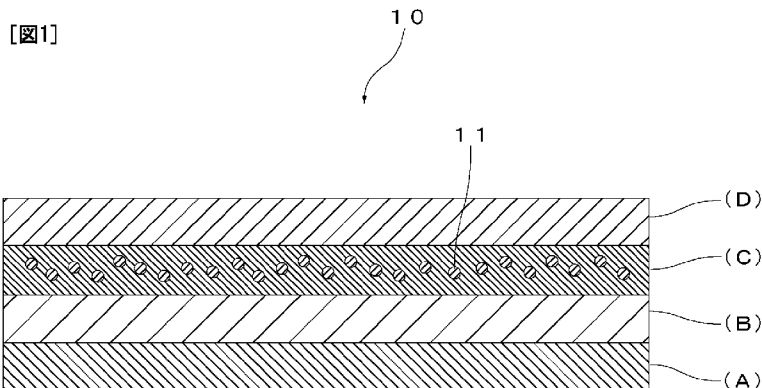
- (51) 国際特許分類:  
B32B 27/18 (2006.01) B65D 81/26 (2006.01)  
B65D 65/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004130
- (22) 国際出願日: 2009年8月26日(26.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-119678 2009年5月18日(18.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中尾公隆 (NAKAO, Kimitaka) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内 Tokyo (JP). 横瀬恵美子 (YOKOSE, Emiko) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿6丁

- 目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木博昭, 外(AOKI, Hiroaki et al.); 〒3300802 埼玉県さいたま市大宮区宮町3-11-3 栗原ビル 3F Saitama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: DEOXYGENATING LAMINATE

(54) 発明の名称: 脱酸素性多層体



(57) Abstract: Disclosed is a deoxygenating laminate which can sufficiently prevent the generation of an odoriferous organic component that is generated upon oxidization, and which can absorb oxygen at a high rate. The deoxygenating laminate comprises at least: (A) an isolation layer which contains a thermoplastic resin; (B) an oxygen-absorbing layer which comprises an oxygen-absorbing resin composition (b) that contains an oxidizable thermoplastic resin and a transition metal catalyst; (C) an odor-absorbing layer which comprises an odor-absorbing resin composition (c) that contains a thermoplastic resin and an odor absorbent; and (D) an oxygen barrier layer which contains an oxygen barrier substance, wherein the layers (A) to (D) are laminated in this order.

(57) 要約: 本発明は、酸化に伴い生成する臭気性有機成分の発生を十分に抑制し、かつ酸素を吸収する速度が速い脱酸素性多層体を提供する。本発明は、少なくとも、熱可塑性樹脂を含有する隔離層(A)、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物(b)からなる酸素吸収層(B)、熱可塑性樹脂及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物(c)からなる臭気吸収層(C)並びに酸素バリア性物質を含有する酸素バリア層(D)をこの順に積層してなる脱酸素性多層体である。



WO 2010/134137 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:  
TD, TG).

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

### 発明の名称： 脱酸素性多層体

#### 技術分野

- [0001] 本発明は脱酸素性の多層体に関する。本発明の脱酸素性多層体は、脱酸素性容器、シート、フィルムの全体もしくは一部に使用することができる。
- [0002] なお、本明細書において「脱酸素」とは密閉された環境中の酸素濃度が0.1vol%以下となることを意味し、「脱酸素剤」とは脱酸素状態を実現させることを目的として使用される薬剤、材料等の物を意味する。また、「脱酸素性」とは「脱酸素剤としての機能を有する」と同義である。さらに、「酸素吸収」とは到達酸素濃度に関わらず、薬剤、材料等が環境中の酸素を取り込むことを意味する。

#### 背景技術

- [0003] 食品、飲料、医薬品、医療品、化粧品、金属製品、電子製品に代表される、酸素の影響を受けて変質あるいは劣化し易い各種物品の酸素酸化を防止し長期に保存する目的で、これらを収納した包装容器や包装袋内の酸素除去を行う脱酸素剤が使用されている。この脱酸素剤として初期に開発され現在も多く使用されている形態は、粉状または粒状の鉄粉やアスコルビン酸などからなる脱酸素剤を通気性の小袋に詰めたものである。
- [0004] 近年は、より取扱いが容易で適用範囲が広く誤食の可能性が極めて小さいフィルム状の脱酸素剤も利用されるようになってきた。フィルム状の脱酸素剤に関して、その酸素吸収性組成物及びフィルム構成について多くの提案がなされている。樹脂に鉄粉やアスコルビン酸などの脱酸素剤を配合してフィルムやシート等に成形し、一方の側に熱融着性を有する隔離層を積層し、他方の側にガスバリア層を積層した基本的な脱酸素性多層体が知られている（特許文献1）。また、酸化可能な有機成分又は樹脂成分と遷移金属触媒からなる層を含む包装用フィルムも知られている（特許文献2、3）。さらに、有機物からなる脱酸素剤が酸化に伴い発生する臭気を抑制するために、ゼオ

ライトなどの吸着剤を酸素吸収性組成物に含有させることや、吸着剤を含む層を積層した脱酸素性多層フィルムとすること、あるいは臭気の原因となる酸性ガスの中和剤としての塩基を含む層を積層した脱酸素性多層フィルムとすることが提案されている（特許文献4～6）。

[0005] また、異臭の原因となるアルデヒド系ガスの除去剤としては、主に煙草臭の消臭、シックハウス症候群対策を目的として、アミン化合物やヒドラジド化合物、ヒドラジン誘導体を無機物に担持させたものが知られている（特許文献7、8）。

### 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭55-90535号公報  
特許文献2：特許第2991437号公報  
特許文献3：特許第3183704号公報  
特許文献4：特開平05-247276号公報  
特許文献5：特開平06-100042号公報  
特許文献6：特許第3306071号公報  
特許文献7：特許第2837057号公報  
特許文献8：特開2007-204892号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、以下の課題を見出した。

即ち上記のように、酸化可能な有機成分又は樹脂成分と金属触媒からなる酸素吸収層を含む脱酸素性多層フィルムは、脱酸素する過程で、有機成分又は樹脂成分の酸化により臭気性の有機成分を発生する問題を有している。特に食品の包装に脱酸素性多層フィルムを用いた場合には、僅かな臭気の発生であっても食品の香りが悪化し、その食品の価値が低下する重大な問題が生じる。

[0008] 従って、本発明の目的は、酸化に伴い生成する臭気性成分の発生を抑制し、かつ実用上、十分な速度で酸素吸収が可能な脱酸素性多層体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、脱酸素性多層体について研究を進めた結果、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層と、酸素吸収層を積層させ、臭気吸収層側に酸素バリア層を、酸素吸収層側に隔離層を積層することにより、酸化に伴い生成する臭気性有機成分の発生を抑制し、かつ実用上、十分な速度で酸素吸収が可能な脱酸素性多層体が見出され、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、少なくとも、熱可塑性樹脂を含有する隔離層（A）、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（b）からなる酸素吸収層（B）、熱可塑性樹脂及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（c）からなる臭気吸収層（C）並びに酸素バリア物質を含有する酸素バリア層（D）をこの順に積層してなる脱酸素性多層体である。

[0011] また、本発明の脱酸素多層体においては、前記臭気吸収性樹脂組成物（c）が、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（c<sub>x</sub>）であることが好ましい。

[0012] さらに、本発明の脱酸素性多層体においては、隔離層（A）が、酸性ガス吸収剤及び熱可塑性樹脂を含有する酸性ガス吸収性樹脂組成物（a）からなる酸性ガス吸収性隔離層（A<sub>a</sub>）であることが好ましい。

[0013] 本発明で用いられる酸性ガス吸収剤としては、塩基性化合物が好ましく、特に酸化マグネシウムが好ましい。

[0014] 本発明で用いられる臭気吸収剤は、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を含有することが好ましく、特にヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を担体に担持してなることが好ましい。

[0015] また、前記ヒドラジン誘導体が、アミノグアニジン誘導体及び／またはヒドラジン複塩であることが好ましい。

[0016] 本発明の脱酸素性多層体は、酸素吸収性樹脂組成物（b）及び／または臭気吸収性樹脂組成物（c x）にさらに光開始剤を含有させることができる。

本発明の脱酸素性多層体においては、酸素吸収性樹脂組成物（b）が、光開始剤、易酸化性熱可塑性樹脂と異なる別種の熱可塑性樹脂及び添加剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分をさらに含有し、酸素吸収性樹脂組成物（b）中の易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び前記成分の合計配合率が100質量%であることが好ましい。

[0017] また本発明は、該脱酸素性多層体を少なくとも一部に有する包装容器であって、隔離層（A）を容器内側に配置してなる脱酸素性包装容器に関する。

### 発明の効果

[0018] 本発明により、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物からなる層を積層した脱酸素性多層体において、酸素吸収する過程において発生する臭気の問題が、該組成物の酸素吸収性能を損なうことなく解決される。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係る脱酸素性多層体の一態様の断面図。

[図2]本発明に係る脱酸素性包装容器の一態様の断面図。

### 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について、必要に応じて図1及び図2を参照しながら説明する。なお、図1及び図2において、同一又は同等の構成の要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

[0021] 易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物は、その酸化過程において臭気性の有機成分が副生する。このため、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物を酸素吸収層に使用した、隔離層、酸素吸収層、酸素バリア層の3層からなる脱酸素性多層体においては、臭気成分の副生が問題となる。この問題を解決するため、本発明者らは以下に示すような様々な検討を行い、その結果、最適な態様である本発明に至った。

- [0022] 該多層体において、臭気吸収剤を含有する熱可塑性樹脂層（臭気吸収層）を酸素吸収層と隔離層の間に積層した場合には、酸素吸収層から発生する臭気性有機成分が隔離層側から拡散するのを抑制することが可能となったが、臭気吸収層が酸素透過の抵抗となるため、酸素を吸収する速度が低下した。
- [0023] 一方、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物に、臭気吸収剤を含有させると、酸素吸収速度と臭気抑制効果の両立が可能であったが、当該樹脂組成物を酸素吸収層に使用して、隔離層、酸素吸収層、酸素バリア層の3層からなる脱酸素性多層体とすると、臭気抑制効果は認められるものの酸素を吸収する速度が著しく低下した。
- [0024] これに対し、本発明の脱酸素性多層体は、少なくとも、隔離層（A）、酸素吸収層（B）、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層（C）、酸素バリア層（D）がこの順に積層して構成されることで、高い酸素吸収性能を示し、かつ臭気を抑制することが出来る。また、臭気吸収層（C）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（c）に含有する熱可塑性樹脂を易酸化性熱可塑性樹脂とする事によって、さらに高い酸素吸収性能が得られる場合もある。また、隔離層（A）に酸性ガス吸収剤を配合して酸性ガス吸収性隔離層（Aa）とする事によって、酸性ガスの発生をも抑制することが出来る。さらに、これらの層間に隣接してフィルムの強度を増加させる補強層、回収した樹脂を再利用するリサイクル層、層間強度を向上させる接着剤層などを、本発明の効果を損なわない範囲で積層することも出来る。
- [0025] 以下、本発明の実施の一形態を図面に即して説明する。図1は、本発明に係る脱酸素性多層体の一態様の断面図である。図1においては、（A）は隔離層であり、熱可塑性樹脂を含有する。（B）は酸素吸収層であり、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（b）からなる。（C）は臭気吸収層であり、熱可塑性樹脂及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（c）からなる。また、（D）は酸素バリア層であり、酸素バリア性物質を含有する。なお、図1において、符号11は臭気吸収剤を示すものである。

[0026] 本発明は、上記隔離層（A）、酸素吸収層（B）、臭気吸収層（C）及び酸素バリア層（D）の少なくとも4層を、この順に積層してなる脱酸素性多層体並びに該脱酸素性多層体を少なくとも一部に有し、隔離層（A）を容器内側に配してなる脱酸素性包装容器に関する。

[0027] 以下、本発明の脱酸素性多層体を構成する隔離層（A）、酸素吸収層（B）、臭気吸収層（C）及び酸素バリア層（D）等について詳細に説明する。

[0028] [隔離層（A）]

本発明の脱酸素性多層体を構成する隔離層（A）は酸素吸収層（B）と収納物とを隔離する役割を果たすと共に、シーラントとしての役割を果たす。また、酸素吸収層（B）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（b）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂による速やかな酸素吸収を妨げないように、効率的な酸素透過を行う役割を果たす。

[0029] 本発明の隔離層（A）は、熱可塑性樹脂を含有する酸素透過度  $1000 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$  以上の層を意味する。隔離層（A）の酸素透過度が  $1000 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$  未満であると、本発明の脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度が遅くなるため好ましくない。酸素透過度は、「OX-TRAN-2/21（MOCON社製）」を用いて、測定温度  $25^\circ\text{C}$ ・セル面積  $50 \text{ cm}^2$  の条件下で測定された値を言う。

[0030] 隔離層（A）に用いられる熱可塑性樹脂の代表例としては、ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、エチレン-環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン樹脂、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸メチル、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体の各種イオン架橋物、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン系共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体等の合成ゴム系樹脂及びその水添樹脂、軟質ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、シリコーン樹脂及びポリシロキサンと他の樹脂との共重合体等が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせ

せて用いることができる。

- [0031] 隔離層（A）の厚さは1～100 $\mu\text{m}$ が好ましく、1～20 $\mu\text{m}$ がより好ましい。この場合、厚さが上記範囲を外れる場合に比べて、脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度をより速めることができる。
- [0032] 本発明の脱酸素性多層体においては、隔離層（A）を、酸性ガス吸収剤及び熱可塑性樹脂を含有する酸性ガス吸収性樹脂組成物（a）からなる酸性ガス吸収性隔離層（Aa）とすることが好ましい。隔離層（A）を酸性ガス吸収性隔離層（Aa）とすることによって、酸素吸収反応により副生する酸性ガスを吸収でき、これに起因する臭気の抑制が可能となる。
- [0033] 本発明で用いられる酸性ガス吸収剤は、主にカルボン酸類由来の臭気成分を化学的及び／または物理的に固定する化合物である。本発明において用いられる酸性ガス吸収剤は塩基性化合物がカルボン酸類由来の臭気成分を中和することにより効果的にその臭気成分を化学的に固定できるという理由から好ましい。
- [0034] 塩基性化合物としては、周期表1族及び2族の金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物等の無機の塩基性化合物が好ましく、塩基性が高いという理由から2族金属の水酸化物、酸化物が特に好ましい。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が経済性に優れるという理由から好ましく、酸化マグネシウムが安全性が高いという理由から特に好ましい。また、塩基性化合物としては、有機の塩基性化合物も使用可能であり、その代表例は窒素上に非共有電子対を持つアミン化合物である。
- [0035] 酸性ガス吸収剤の配合割合は、酸性ガス吸収性樹脂組成物（a）に含有される熱可塑性樹脂100質量部に対して0.01～50質量部が好ましく、0.1～10質量部が特に好ましい。この場合、配合割合が上記範囲を外れる場合に比べて、酸性ガスを吸収する能力をより高めることができることも

に酸性ガス吸収剤により酸性ガス吸収性隔離層（A a）の酸素透過度が低下することを防止できる。

[0036] 酸性ガス吸収性隔離層（A a）を構成する酸性ガス吸収性樹脂組成物（a）は、例えば熱可塑性樹脂と粉末状酸性ガス吸収剤を該樹脂の熔融温度以上で混合することによって製造できる。

[0037] [酸素吸収層（B）及び臭気吸収層（C）]

本発明の脱酸素性多層体を構成する酸素吸収層（B）は、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（b）からなる。本発明の脱酸素性多層体において、酸素吸収層（B）は、十分な酸素吸収速度を得るために必須である。

[0038] 酸素吸収層（B）の厚みは、1～300 μmが好ましく、1～200 μmがより好ましい。この場合、厚みが上記範囲を外れる場合に比べて、脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度をより速めることができるとともに包装材料としての柔軟性が損なわれることを防止することができる。

[0039] 本発明に用いられる易酸化性熱可塑性樹脂とは、アリル基、ベンジル基、アルコール基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、第三級炭素のいずれかを有する熱可塑性樹脂を意味する。なかでも本発明においては、アリル基を有する熱可塑性樹脂を易酸化性熱可塑性樹脂として用いることが好ましい。

[0040] 酸素吸収性樹脂組成物（b）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂には、例えば炭素と炭素が二重結合で結合した部分を有する有機高分子化合物、第3級炭素原子に結合した水素原子を有する有機高分子化合物、ベンジル基を有する有機高分子化合物が挙げられ、これらを単独で、または組み合わせて用いることができる。炭素と炭素が二重結合で結合した部分を有する有機高分子化合物における炭素－炭素二重結合は高分子の主鎖にあっても良いし、側鎖にあっても良い。代表例として1，4－ポリブタジエン、1，2－ポリブタジエン、1，4－ポリイソプレン、3，4－ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体、スチレ

ン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、エチレン/アクリル酸メチル/アクリル酸シクロヘキセニルメチル共重合体等が挙げられる。また、第3級炭素原子に結合した水素原子を有する有機高分子化合物として、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等が挙げられる。ベンジル基を有する有機高分子化合物として水添スチレンブタジエンゴム、水添スチレンイソプレンゴム等が挙げられる。これらのうち好ましくは、炭素と炭素が二重結合で結合した部分を有する有機高分子化合物、より好ましくは、1, 2-ポリブタジエンである。

[0041] 遷移金属触媒は遷移元素金属の塩や酸化物等の金属化合物を有する触媒である。遷移元素金属としてはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅が好適であり、マンガン、鉄、コバルトが優れた触媒作用を示すため特に好適である。遷移元素金属の塩としては、遷移元素金属の鉱酸塩及び脂肪酸塩が含まれ、例えば、遷移元素金属の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩又は高級脂肪酸塩である。代表例としてオクチル酸コバルト、オクチル酸マンガン、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ステアリン酸コバルト等が挙げられる。

[0042] 扱い易さの点から好ましい遷移金属触媒は、遷移元素金属の塩を担体に担持した担持触媒である。担体の種類は、特に限定されないが、ゼオライト、珪藻土、ケイ酸カルシウム類などを用いることができる。特に、触媒調製時及び調製後の大きさが0.1~200 $\mu$ mの凝集体が、取扱い性が良いため好ましい。特に、樹脂組成物中に分散した際に10~100nmである担体が、樹脂組成物中に配合した際に透明な樹脂組成物を与えるため好ましい。このような担体として、合成ケイ酸カルシウムが例示される。酸素吸収性樹脂組成物(b)への遷移金属触媒の配合割合は、酸素吸収性能と物理強度と経済性から、酸素吸収性樹脂組成物(b)中、金属原子質量として0.001~10質量%が好ましく、0.01~1質量%が特に好ましい。

[0043] 本発明の脱酸素性多層体を構成する臭気吸収層(C)は、熱可塑性樹脂及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物(c)からなる。本発明の脱酸素性多層体において、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層(C)は、酸素吸

収反応により副生するアルデヒド類に起因する臭気を吸収するために必須である。

[0044] また、本発明の臭気吸収性樹脂組成物（c）が、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（c x）であると、脱酸素性多層体の酸素吸収能力がより高まる傾向があるため好ましい。臭気吸収性樹脂組成物（c x）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒には、前記した酸素吸収性樹脂組成物（b）に使用できるとして例示したものと同様のものが使用できる。また、遷移金属触媒の配合割合も、酸素吸収性樹脂組成物（b）と同様、臭気吸収性樹脂組成物（c x）中、金属原子質量として0.001～10質量%が好ましく、0.01～1質量%が特に好ましい。

[0045] 酸素吸収性樹脂組成物（b）及び臭気吸収性樹脂組成物（c x）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂は、酸素吸収層（B）及び臭気吸収層（C）の積層接着性を考慮して、それぞれ互いに融着性のある樹脂または同一の樹脂を選択することが好ましい。また、酸素吸収性樹脂組成物（b）に含有される易酸化性熱可塑性樹脂は、酸素吸収層（B）と隔離層（A）及び臭気吸収層（C）との積層接着性を考慮して、互いに融着性のある樹脂を選択することが好ましい。

[0046] 臭気吸収層（C）の厚みは、それぞれ1～300 $\mu$ mが好ましく、1～200 $\mu$ mがより好ましい。この場合、厚みが上記範囲を外れる場合に比べて、脱酸素性多層体が酸素を吸収する速度をより速めることができる。包装材としての柔軟性が損なわれることを防止することができる。

[0047] 本発明で用いられる臭気吸収剤は、主にアルデヒド類由来の臭気性成分を化学的及び／または物理的に固定する物質である。本発明において用いられる臭気吸収剤は、上記性能を有する物質であれば、本発明の効果を妨げない範囲で任意のものが用いられるが、中でも効果的にアルデヒド類由来の臭気性成分、特にアセトアルデヒドを固定できるという理由から、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を臭気吸収剤として用いることが

好ましい。この際、これらの誘導体を単独でまたは組み合わせて用いて臭気吸収剤としてもよいし、その他の物質と組み合わせて用いて臭気吸収剤としてもよい。また、上記の機能を有する市販の消臭剤も臭気吸収剤として用いることができる。

[0048] また、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を担体に担持させて臭気吸収剤としてもよく、この態様で用いることにより、担体へのアルデヒド類の物理吸着も期待できるため、より好ましい。担体の種類は、特に限定されないが、ゼオライト、珪藻土、ケイ酸カルシウム、多孔質シリカ類、活性白土などを用いることができ、中でもケイ酸カルシウム、多孔質シリカ類、活性白土が好ましい。担体に担持させるヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体の量は、 $0.001 \sim 30 \text{ mmol} / (\text{g} - \text{担体})$  が好ましく、 $0.01 \sim 10 \text{ mmol} / (\text{g} - \text{担体})$  が特に好ましい。

[0049] 臭気吸収剤の配合割合は、臭気吸収性樹脂組成物(c)中、 $0.1 \sim 50$  質量%が好ましく、 $0.1 \sim 10$  質量%が特に好ましい。この場合、配合割合が上記範囲を外れる場合に比べて、臭気吸収性や透明性に優れるという利点がある。

[0050] ヒドラジン誘導体とは、ヒドラジン、またはフェニルヒドラジンとそれらの誘導体、セミカルバジド、ヒドラジドとその誘導体、アミノグアニジン誘導体、ヒドラジン複塩などの、 $\text{N}-\text{NH}_2$ 基を有する有機物である。具体的には、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、 $1,1$ -ジメチルヒドラジン、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、カルバジン酸、ホルモヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、*tert*-ブチルヒドラジン塩酸塩、 $1$ -アミノピロリジン、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、ジアミノグアニジン塩酸塩、硝酸トリアミノグアニジン、アセトヒドラジド、ベンゾヒドラジド、ペントノヒドラジド、カルボヒドラジド、シクロヘキサンカルボヒドラジド、ベンゼンスルホノヒドラジド、チオカルボヒドラジド、チオベンゾヒドラジド

、ペンタンイミドヒドラジド、ベンゾヒドラゾノヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、オキサミン酸ヒドラジド、オキサリルジヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、N-アミノポリアクリルアミド、チオセミカルバジド、4-メチルチオセミカルバジド、4,4-ジメチル-3-チオセミカルバジド、塩酸セミカルバジド、4-アミノ-1,2,4-トリアゾールが好ましい例として挙げられ、これらの中でも硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンが特に好ましい。

上記ヒドラジン誘導体の中でも、一層効果的にアルデヒド類由来の臭気性成分を固定できるという理由から、アミノグアニジン誘導体、ヒドラジン複塩又はそれらの混合物が好ましい。

[0051] アミノグアニジン誘導体とはグアニジン構造を有する下記構造式(1)で示されるヒドラジン誘導体またはその塩であり、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンなどが、その例として挙げられる。

[0052] [化1]



なお、式中のR<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>は任意の元素及び/または置換基を意味し、好ましくは水素原子、アルキル基またはアミノ基である。

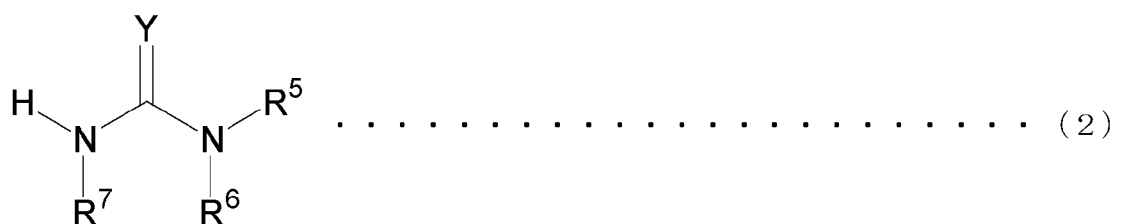
[0053] ヒドラジン複塩とは、酸性の金属塩とヒドラジンが化学結合し、複塩を形成したものである。酸性の金属塩の金属としては、マグネシウム、アルミニウム、クロムが例示でき、塩としては、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩の何れか1種またはそれらの混合物が例示できる。例えば、水中で硫酸アルミニウムとヒドラジンを混合するとヒドラジン複塩が調製されるが、これは硫酸アル

ミニウムヒドラジン複塩と称される。

[0054] 化合物のヒドラジン ( $N_2H_4$ ) は臭気吸収能を有するが、沸点が  $113^\circ C$  と低く、また容易に分解するため、樹脂と混練して本発明の臭気吸収性樹脂組成物 (c) を得ることは容易ではない。しかし、ヒドラジン複塩を調製することで、ヒドラジンが本来有する臭気吸収能を維持しながら、これらの欠点を克服することができるため、ヒドラジン複塩を含有する臭気吸収剤を使用することは、本発明の好ましい態様である。

[0055] 尿素誘導体とは下記構造式 (2) で示される構造を有し、かつ分子内に  $N-H_2$  基を有さない化合物である。具体的には尿素、1-メチル尿素、1,1-ジメチル尿素、1,3-ジメチル尿素、エチル尿素、1,1-ジエチル尿素、1,3-ジエチル尿素、アリル尿素、アセチル尿素、1-アセチル-3-メチル尿素、ヒドロキシ尿素、2-ヒドロキシエチル尿素、1,3-(ヒドロキシメチル)尿素、ニトロ尿素、アセトンセミカルバゾン、アセトアルデヒドセミカルバゾン、アゾジカルボンアミド、エチレン尿素、1-アセチル-2-イミダゾリジノン、ヒダントイン、1-アリルヒダントイン、グリコールウリル、アラントイン、ビュレット、ビ尿素、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、N,N'-ジイソプロピルチオ尿素、1-アリル-2-チオ尿素、1-アセチル-2-チオ尿素、アセトンチオセミカルバゾン、エチレンチオ尿素、4,4-ジメチル-2-イミダゾリジンチオン、グアニルチオ尿素、2,5-ジチオビ尿素などが、その例として挙げられる。

[0056] [化2]



なお、式中の  $R^5$  乃至  $R^7$  は任意の元素及び/またはアミノ基 ( $-NH_2$ ) 以外の任意の置換基を意味し、好ましくは水素原子またはアルキル基である。また、Yは酸素原子または硫黄原子を意味する。

[0057] グアニジン誘導体とは下記構造式(3)で示されるグアニジン構造を有し、かつ分子内にN-NH<sub>2</sub>基を有さない化合物である。具体的にはグアニジン、1-メチルグアニジン塩酸塩、シアノグアニジン、1-エチル-3-グアニジノチオ尿素塩酸塩、クレアチニン、クレアチニン水和物、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,5-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2-クロロ-4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メトキシ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1,3,5-トリアジン、2-アミノ-4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン、アンメリン、アンメリド、メラミン、トリクロメラミン、2-アミノピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、2,4,6-トリアミノピリミジン、2,4,6-トリアミノ-5-ニトロソピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-ニトロピリミジン、2-アミノ-5-クロロピリミジン、2-アミノ-5-ブromoピリミジン、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノプリン、2,6-ジアミノプリン、グアニン、6-チオグアニン、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾールなどが、その例として挙げられる。

[0058] [化3]



なお、式中のR<sup>8</sup>乃至R<sup>11</sup>は任意の元素及び/またはアミノ基(-NH<sub>2</sub>)以外の任意の置換基を意味し、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

[0059] 本発明で用いられる臭気吸収剤は、アルデヒド類の吸収に関して、特に頭

著な効果を有する。

[0060] 酸素吸収層（B）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（b）及び、臭気吸収層（C）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（c x）には、他の配合成分の分散性を向上させるため、あるいは上記各層の酸素透過性を上げ酸素を吸収する速度を速くするために、さらに易酸化性熱可塑性樹脂とは異なる別種の熱可塑性樹脂を配合しても良い。このような別種の熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、メタロセン直鎖状低密度ポリエチレン（以下、「m-LLDPE」と表記する）、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、エチレンビニルアルコール共重合体などが挙げられる。熱可塑性樹脂の配合量としては、易酸化性熱可塑性樹脂100質量部に対して1000質量部以下が好ましく、500質量部以下が特に好ましい。配合量が1000質量部以下であると、易酸化性熱可塑性樹脂の配合量が相対的に増加し、結果として、配合量が1000質量部を超える場合と比較して、酸素吸収性能の低下をより十分に抑制できる。また、配合する熱可塑性樹脂は、易酸化性熱可塑性樹脂との相溶性が高いものやフィルム化した際の酸素透過度が高いものが好ましい。

[0061] 本発明の脱酸素性多層体は、所望により酸素吸収性樹脂組成物（b）及び／または臭気吸収性樹脂組成物（c x）に光開始剤を含有させて酸素吸収反応を活性化させることができる。光開始剤とは、光照射により酸素吸収反応の反応系に効率的に活性種を発生させ、反応速度を向上させる働きを持つ物質である。本発明においては、光照射により励起した光開始剤分子が易酸化性熱可塑性樹脂から水素を引き抜いて活性なラジカルとし、酸化反応を開始させることが好ましい。

[0062] 光開始剤の代表例としてベンゾフェノンとその誘導体、及びチアジン染料、金属ポルフィリン誘導体、アントラキノン誘導体等が挙げられる。好ましくは、ベンゾフェノン骨格構造を含むベンゾフェノン誘導体である。光開始剤の配合割合は、各々の樹脂組成物中、0.001～10質量%が好ましく

、0.01～1質量%が特に好ましい。

- [0063] 本発明の脱酸素性多層体に照射する光は、電磁波の1種であり、光開始剤にエネルギーを与え励起状態にするものである。酸素吸収を活性化する光の波長は180nm～800nmが好ましく、200～380nmの紫外光が特に好ましい。
- [0064] 光開始剤は、酸素吸収性樹脂組成物（b）及び臭気吸収性樹脂組成物（cx）の両方に含まれていてもよいが、光照射により生成する活性種は酸素吸収性樹脂組成物（b）で生成しやすく、臭気吸収性樹脂組成物（cx）へ活性種が移行するため、酸素吸収性樹脂組成物（b）のみに含まれていてもよく、この態様とすることが経済的であり、好ましい。
- [0065] 上記以外の酸素吸収を活性化させる方法として、電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線等の放射線及び熱、高周波、超音波等の外部からのエネルギーの付与により、易酸化性熱可塑性樹脂から水素を引き抜いてラジカルとすることにより、酸化反応を開始させることもできる。
- [0066] 本発明の酸素吸収層（B）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（b）及び／または臭気吸収層（C）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（c）に、乾燥剤、吸着剤、抗菌剤、着色剤から選んだ一種以上の添加剤を含有させることにより、上記組成物を酸素吸収機能と乾燥機能などの他の機能を併せ持つ組成物にすることができる。また、本発明の脱酸素性多層体は、本発明の効果を損なわない範囲で乾燥剤、吸着剤、抗菌剤、着色剤から選んだ一種以上の添加剤を含有する層を含む多層体とすることもできる。
- [0067] 乾燥剤とは、空気中から水分を吸収する剤を意味し、シリカゲル、生石灰、塩化カルシウム、五酸化ニリン、酸化アルミニウムなどが例示できる。
- [0068] 吸着剤とは、その表面に原子、分子、微粒子などを物理的に固定させる剤を意味し、具体的には活性炭、ゼオライト、シリカゲル、酸化アルミニウムなどが例示できる。なかでもシリカゲルや酸化アルミニウムは、乾燥剤としての機能も有しているため好ましい。
- [0069] 抗菌剤とは、細菌の増殖を抑制したり殺傷する能力を有する剤を意味し、

無機系抗菌剤や有機系抗菌剤が具体例として例示できる。また、無機系抗菌剤としては、銀、銅、亜鉛やその化合物が例示でき、有機系抗菌剤としては、第四級アンモニウム塩、チアベンダゾール、有機シリコン四級アンモニウム塩などの化学薬品の他、ヒノキチオールやキトサンが例示でき、これらの天然系抗菌剤は安全面から見てより好ましい。

[0070] 着色剤とは、本発明の脱酸素性多層体の全部または一部を着色するために用いられる剤を意味し、酸化チタンのような無機顔料、フタロシアニンのような有機顔料などが例示できる。

[0071] 本発明で用いられる酸素吸収層（B）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（b）においては、無機塩基及びアミン化合物の合計の配合率が1質量%以下であることが好ましく、0.1質量%未満であることが特に好ましい。この場合、酸素吸収層（B）に無機塩基及び／又はアミン化合物が1質量%を超えて含有される場合に比べて、脱酸素性多層体の酸素吸収性能をより向上させることができる。

[0072] 本発明でいう無機塩基とは、塩基性を示す無機化合物を意味し、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び光開始剤はこれに含まれない。無機塩基は易酸化性熱可塑性樹脂の酸化反応を阻害するので、酸素吸収層（B）に無機塩基が含有されると、脱酸素性多層体の酸素吸収性能が著しく低下する。

[0073] 無機塩基としては、周期表1族及び2族の金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、酸化物等が挙げられ、具体的には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が例示できる。これらの中でも特に水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウムが、顕著に易酸化性熱可塑性樹脂の酸

化を阻害する。

- [0074] 本発明でいうアミン化合物とは、第1級乃至第3級アミンまたは第4級アンモニウムイオンを分子内に含有する化合物を意味し、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び光開始剤はこれに含まれない。アミン化合物は易酸化性熱可塑性樹脂の酸化反応を阻害するので、酸素吸収層(B)にアミン化合物が含有されると、脱酸素性多層体の酸素吸収性能が著しく低下する。
- [0075] アミン化合物としては、脂肪族アミン、芳香族アミン、テトラアルキルアンモニウムの水酸化物、ヒドラジン誘導体、尿素誘導体、グアニジン誘導体等が挙げられる。脂肪族アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エーテルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、キヌクリジン、アマンタジン、アミノ酸等が例示できる。
- [0076] 芳香族アミンとしては、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、アニリン、トルイジン、ベンジジン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、スペルミジン、スペルミン、ジアザビスクロウンデセン、アニリン、カテコールアミン、フェネチルアミン、1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレン等が例示できる。テトラアルキルアンモニウムの水酸化物としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等が例示できる。
- [0077] ヒドラジン誘導体とは、ヒドラジン、またはフェニルヒドラジンとそれらの誘導体、セミカルバジド、ヒドラジドとその誘導体、アミノグアニジン誘導体、ヒドラジン複塩などの、N-NH<sub>2</sub>基を有する有機物である。具体的には、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、モノメチルヒドラジン、1,1-ジメチルヒドラジン、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、カルバジン酸、ホルモヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、tert-

チルヒドラジン塩酸塩、1-アミノピロリジン、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、ジアミノグアニジン塩酸塩、硝酸トリアミノグアニジン、アセトヒドラジド、ベンゾヒドラジド、ペントノヒドラジド、カルボヒドラジド、シクロヘキサンカルボヒドラジド、ベンゼンスルホノヒドラジド、チオカルボヒドラジド、チオベンゾヒドラジド、ペントンイミドヒドラジド、ベンゾヒドラゾノヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、オキサミン酸ヒドラジド、オキサリルジヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、N-アミノポリアクリルアミド、チオセミカルバジド、4-メチルチオセミカルバジド、4,4-ジメチル-3-チオセミカルバジド、塩酸セミカルバジド、4-アミノ-1,2,4-トリアゾールなどがその例として挙げられる。

[0078] アミノグアニジン誘導体とはグアニジン構造を有する下記構造式(1)で示されるヒドラジン誘導体またはその塩であり、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジンなどが、その例として挙げられる。

[0079] [化4]



なお、式中のR<sup>1</sup>乃至R<sup>4</sup>は任意の元素及び/または置換基を意味し、好ましくは水素原子、アルキル基またはアミノ基である。

[0080] ヒドラジン複塩とは、酸性の金属塩とヒドラジンが化学結合し、複塩を形成したものである。酸性の金属塩の金属としては、マグネシウム、アルミニウム、クロムが例示でき、塩としては、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩の何れか1種またはそれらの混合物が例示できる。例えば、水中で硫酸アルミニウムとヒドラジンを混合するとヒドラジン複塩が調製されるが、これは硫酸アル

ミニウムヒドラジン複塩と称される。

[0081] 尿素誘導体とは下記構造式(2)で示される構造を有し、かつ分子内にN-NH<sub>2</sub>基を有さない化合物である。具体的には尿素、1-メチル尿素、1,1-ジメチル尿素、1,3-ジメチル尿素、エチル尿素、1,1-ジエチル尿素、1,3-ジエチル尿素、アリル尿素、アセチル尿素、1-アセチル-3-メチル尿素、ヒドロキシ尿素、2-ヒドロキシエチル尿素、1,3-(ヒドロキシメチル)尿素、ニトロ尿素、アセトンセミカルバゾン、アセトアルデヒドセミカルバゾン、アゾジカルボンアミド、エチレン尿素、1-アセチル-2-イミダゾリジノン、ヒダントイン、1-アリルヒダントイン、グリコールウリル、アラントイン、ビュウレット、ピ尿素、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、1,3-ジメチルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、1,3-ジエチル-2-チオ尿素、N,N'-ジイソプロピルチオ尿素、1-アリル-2-チオ尿素、1-アセチル-2-チオ尿素、アセトンチオセミカルバゾン、エチレンチオ尿素、4,4-ジメチル-2-イミダゾリジンチオン、グアニルチオ尿素、2,5-ジチオピ尿素などが、その例として挙げられる。

[0082] [化5]



なお、式中のR<sup>5</sup>乃至R<sup>7</sup>は任意の元素及び/またはアミノ基(-NH<sub>2</sub>)以外の任意の置換基を意味し、好ましくは水素原子またはアルキル基である。また、Yは酸素原子または硫黄原子を意味する。

[0083] グアニジン誘導体とは下記構造式(3)で示されるグアニジン構造を有し、かつ分子内にN-NH<sub>2</sub>基を有さない化合物である。具体的にはグアニジン、1-メチルグアニジン塩酸塩、シアノグアニジン、1-エチル-3-グアニジノチオ尿素塩酸塩、クレアチニン、クレアチニン水和物、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-1,3,

5-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2-クロロ-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4-メトキシ-6-メチル-1, 3, 5-トリアジン、アンメリン、アンメリド、メラミン、トリクロロメラミン、2-アミノピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン、2, 4, 6-トリアミノ-5-ニトロソピリミジン、2-アミノ-4-メチルピリミジン、2-アミノ-5-ニトロピリミジン、2-アミノ-5-クロロピリミジン、2-アミノ-5-ブromoピリミジン、2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノプリン、2, 6-ジアミノプリン、グアニン、6-チオグアニン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどが、その例として挙げられる。

[0084] [化6]



なお、式中の $\text{R}^8$ 乃至 $\text{R}^{11}$ は任意の元素及び/またはアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) 以外の任意の置換基を意味し、好ましくは水素原子またはアルキル基である。

[0085] これらのアミン化合物の中でも特にエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ジアザビスクロウンデセン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、硫酸アルミニウムヒドラジン複塩、カルバジン酸、ホルモヒドラジド、1, 5

ージフェニルカルボノヒドラジド、イソプロピルヒドラジン硫酸塩、tert-ブチルヒドラジン塩酸塩、硫酸アミノグアニジン、塩酸アミノグアニジン、重炭酸アミノグアニジン、ジアミノグアニジン塩酸塩、硝酸トリアミノグアニジン、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、メラミン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドが、顕著に易酸化性熱可塑性樹脂の酸化を阻害する。

[0086] 酸素吸収層（B）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（b）においては、無機塩基及びアミン化合物の合計の配合率が0質量%であることが最も好ましい。この場合、酸素吸収層（B）に無機塩基及びアミン化合物が含有されないことになり、酸素吸収性樹脂組成物（b）中に無機塩基及び／又はアミン化合物が含有される場合に比べて、脱酸素性多層体の酸素吸収性能をさらに向上させることができる。

[0087] ここで、酸素吸収性樹脂組成物（b）中の無機塩基及びアミン化合物の合計の配合率が0質量%であるとは、酸素吸収性樹脂組成物（b）が、以下の構成を有することを意味する。

即ち酸素吸収性樹脂組成物（b）が、易酸化性熱可塑性樹脂と、遷移金属触媒と、副成分とを含有する場合には、酸素吸収性樹脂組成物（b）中の易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び副成分の合計配合率が100質量%であることを意味する。

ここで、副成分とは、光開始剤、易酸化性熱可塑性樹脂と異なる別種の熱可塑性樹脂及び添加剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分を言う。なお、副成分は、上述した無機塩基及びアミン化合物とは異なるものである。

[0088] 酸素吸収層（B）を構成する酸素吸収性樹脂組成物（b）は、例えば易酸化性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物と遷移金属触媒を含有する樹脂組成物を樹脂の溶融温度以上で混合することによって、製造できる。

[0089] 臭気吸収層（C）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（c）は、例えば熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物と臭気吸収剤を含有する樹脂組成物を、各樹

脂組成物の溶融する温度以上で混合することによって、製造できる。あるいは、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物と粉末状臭気吸収剤を、樹脂組成物の溶融する温度以上で混合すること等によっても製造できる。

[0090] 臭気吸収層（C）を構成する臭気吸収性樹脂組成物（c x）は、例えば易酸化性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、遷移金属触媒を含有する樹脂組成物及び臭気吸収剤を含有する樹脂組成物を、各樹脂組成物の溶融する温度以上で混合することによって、製造できる。あるいは、易酸化性熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、遷移金属触媒を含有する樹脂組成物及び粉末状臭気吸収剤を、各樹脂組成物の溶融する温度以上で混合することによっても製造できる。さらには、易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する樹脂組成物と粉末状臭気吸収剤を、樹脂組成物の溶融する温度以上で混合すること等によっても製造できる。

[0091] [酸素バリア層（D）]

酸素バリア層（D）を構成する酸素バリア性物質とは、酸素透過度  $100 \text{ cc} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$  以下の物質を意味する。酸素バリア層（D）の代表例としてシリカもしくはアルミナを蒸着したポリエステル、ポリアミド、ナイロンMXD6、エチレンービニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等を含有する層のほか、アルミ箔などの金属箔が挙げられる。酸素バリア層（D）の厚さは  $1 \sim 300 \mu\text{m}$  が好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$  がより好ましい。この場合、厚さが上記範囲を外れる場合に比べて、酸素バリア効果をより高めることができるとともに包装材料としての柔軟性が損なわれることを防止することができる。

[0092] 本発明の脱酸素性多層体は、例えば隔離層（A）、酸素吸収層（B）、臭気吸収層（C）、酸素バリア層（D）の順に積層した多層構造を含む多層体を共押出による多層膜製造装置を用いて製造できる。もしくは、隔離層（A）、酸素吸収層（B）、臭気吸収層（C）の順に積層した多層構造を含む多層体を共押出による多層膜製造装置を用いて製造した後、接着剤を用いて酸素バリア層（D）を接着してもよい。また共押出では、各層間で必要があれば

ば接着性樹脂を使用してもよい。さらに上記の各層の他にも、本発明の脱酸素性多層体が有する所期の性能を損なわない範囲内で、任意の層を積層しても良く、これらの層は種々の方法を適宜組み合わせて積層することができる。

[0093] 本発明の脱酸素性多層体は、脱酸素性の包装材料として包装袋などの包装容器の一部または全部に用いることができる。図2は、本発明に係る脱酸素性包装容器の一態様の断面図であり、図1の脱酸素性多層体10を用いた例を示している。図2に示すように、脱酸素性包装容器100は、2つの脱酸素性多層体10を備えている。2つの脱酸素性多層体10は、互いに隔離層(A)を内側にした状態で貼り合わされている。脱酸素性包装容器100は、例えば脱酸素性多層体10の縁部同士をヒートシールすることによって製造することができる。なお、図2は、脱酸素性多層体を、包装容器の全部に用いた例を示すものであるが、例えば容器の蓋材やパウチ袋の片面のみに使用して包装容器の一部に使用してもよい。

[0094] さらに、本発明の脱酸素性多層体は、シート状あるいはフィルム状に加工した脱酸素剤、または、これを通気性小袋に入れた形態の脱酸素剤包装体として用いることができる。またラベル、カード、パッキングなどの形態に成形して、脱酸素体として用いることができる。

[0095] 本発明の酸素吸収層(B)を構成する酸素吸収性樹脂組成物(b)並びに臭気吸収層(C)を構成する臭気吸収性樹脂組成物(c)及び(c<sub>x</sub>)は、透明性の高い樹脂を選択し、触媒、臭気吸収剤などの添加剤を樹脂組成物中に微分散させることによって、透明にすることができる。したがって、隔離層(A)、臭気吸収層(C)、酸素バリア層(D)等多層フィルムを構成する各層に透明な樹脂を使用することにより透明な脱酸素性多層シートまたはフィルムとすることができる。このような透明な脱酸素性多層シートまたはフィルムは、透視性を有する包装材料として好適である。

[0096] 本発明の脱酸素性多層体の用途に制限はなく、食品、飲料、医薬品、医療品、化粧品、金属製品、電子製品などの保存及び品質保持の分野において実

用性の高い脱酸素性能を発揮する。

- [0097] 特に本発明の酸素吸収多層体は、被保存物の水分の有無によらず酸素吸収することができるため、粉末調味料、粉末コーヒー、コーヒー豆、米、茶、豆、おかき、せんべい等の乾燥食品や医薬品、ビタミン剤等の健康食品、電子部品等の工業材料に特に好適に使用することができる。

## 実施例

- [0098] 以下に実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、以下の実施例及び比較例においては、下記に示す評価方法により、脱酸素性多層フィルムの酸素吸収性能及び臭気性有機物放出濃度を評価した。

- [0099] (脱酸素性多層フィルムの評価方法1)

脱酸素性多層フィルムに1 kW高圧水銀灯を光源とする照度6.2 mW/cm<sup>2</sup>の紫外光を90秒間(照射量560 mJ/cm<sup>2</sup>)照射した後、酸素吸収面の面積が250 cm<sup>2</sup>の袋に加工し、酸素5 vol%と窒素95 vol%の混合ガス120 mLを封入した(初期酸素量0.024 mL/cm<sup>2</sup>)。該袋を25℃、60%RHの条件下に放置して、酸素濃度が0.1 vol%に到達するまでの時間を測定した。以下、袋内酸素濃度が0.1 vol%に低下するまでに要する時間を脱酸素時間と称する。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類、カルボン酸類濃度をアセトアルデヒド用気体検知管(アセトアルデヒド92 L(低濃度用)、ガステック(株)製)及び酢酸用気体検知管(酢酸81 L、ガステック(株)製)により測定し、臭気性有機物放出濃度を評価した。

- [0100] (脱酸素性多層フィルムの評価方法2)

脱酸素性多層フィルムに1 kW高圧水銀灯を光源とする照度6.2 mW/cm<sup>2</sup>の紫外光を90秒間(照射量560 mJ/cm<sup>2</sup>)照射した後、酸素吸収面の面積が250 cm<sup>2</sup>の袋に加工し、空気120 mLを封入した(初期酸素量0.10 mL/cm<sup>2</sup>)。該袋を25℃、60%RHの条件下に放置して、脱酸素時間を測定した。また、脱酸素後の袋内のアルデヒド類、カルボン

酸類濃度をアセトアルデヒド用気体検知管（アセトアルデヒド 92 L（低濃度用）、ガステック（株）製）及び酢酸用気体検知管（酢酸 81 L、ガステック（株）製）により測定し、臭気性有機物放出濃度を評価した。

[0101] 以下の実施例及び比較例においては、下記の遷移金属触媒粉末、臭気吸収剤及び各種樹脂組成物を使用して脱酸素性多層フィルムを作製した。

[0102] （酸性ガス吸収性樹脂組成物 1）

m-LLDPE（商品名「カーネル KC570S」、日本ポリエチレン（株）製）と酸化マグネシウムとを、質量比 100 対 1.4 で 2 軸混練押出機を用いて 160°C で溶融混練することにより、酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を作製した。

[0103] （遷移金属触媒粉末 1）

オクチル酸コバルト（商品名「ニッカオクチックスコバルト」、日本化学産業（株）製、コバルト含有量 8 質量%）を合成ケイ酸カルシウム（商品名「マイクロセル E」、セライト社製）に含浸し、減圧乾燥して遷移金属触媒含有粉末 1 を得た。

[0104] （酸素吸収性樹脂組成物 1）

遷移金属触媒含有粉末 1 と、光開始剤の 4-フェニルベンゾフェノン（以下、「PBP」と表記する）を混合し、これらを易酸化性熱可塑性樹脂であるシンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン（商品名「RB820」、JSR（株）製、以下「RB」と表記する）と 2 軸混練押出機を用いて 140°C で溶融混練することにより、酸素吸収性樹脂組成物 1（RB 100 質量部に対してコバルト原子を 0.12 質量部、合成ケイ酸カルシウム（平均粒子径 2 μm）を 0.75 質量部、PBP を 0.21 質量部含有）を作製した。

[0105] （臭気吸収剤 1）

エチレン尿素水溶液を活性白土（商品名「ガレオンアース」、水澤化学工業（株）製、以下「GE」と表記する）に含浸させ、乾燥することにより臭気吸収剤 1（エチレン尿素添着量 1.5 mmol / (g-担体)）を得た。

。

## [0106] (臭気吸収剤 2)

硫酸アミノグアニジン水溶液をGEに含浸させ、乾燥することにより臭気吸収剤 2 (硫酸アミノグアニジン添着量 0.8 mmol / (g-担体)) を得た。

## [0107] (臭気吸収性樹脂組成物 1)

m-LLDPEとアルデヒド消臭剤 (商品名「ケスモンNS-241」、東亜合成 (株) 製、以下「NS-241」と表記する) を、質量比 100 対 6 で混合し、2軸混練押出機を用いて 140°C で溶融混練して臭気吸収性樹脂組成物 1 を作製した。

## [0108] (臭気吸収性樹脂組成物 2)

臭気吸収剤 1 と m-LLDPE とを、質量比 6 対 100 (エチレン尿素 0.08 mmol / g) で混合し、2軸混練押出機を用いて 140°C で溶融混練して臭気吸収性樹脂組成物 2 (m-LLDPE 100 質量部に対する臭気吸収剤 1 を 6 質量部を含有) を作製した。

## [0109] (臭気吸収性樹脂組成物 3)

臭気吸収剤 2 と m-LLDPE とを、質量比 6 対 100 (硫酸アミノグアニジン 0.04 mmol / g) で混合し、2軸混練押出機を用いて 140°C で溶融混練して臭気吸収性樹脂組成物 3 (m-LLDPE 100 質量部に対する臭気吸収剤 2 を 6 質量部を含有) を作製した。

## [0110] (臭気吸収性樹脂組成物 4)

遷移金属触媒含有粉末 1 と、NS-241 を混合し、これらを RB と 2 軸混練押出機を用いて 140°C で溶融混練することにより、臭気吸収性樹脂組成物 4 (RB 100 質量部に対してコバルト原子を 0.13 質量部、NS-241 を 6 質量部含有) を作製した。

## [0111] (臭気吸収性樹脂組成物 5)

遷移金属触媒含有粉末 1、PBP 及び臭気吸収剤 2 を混合し、これらを RB と 2 軸混練押出機を用いて 140°C で溶融混練することにより、臭気吸収性樹脂組成物 5 (RB 100 質量部に対してコバルト原子を 0.13 質量部

、合成ケイ酸カルシウム（平均粒子径  $2 \mu\text{m}$ ）を 0.75 質量部、PBP を 0.21 質量部、臭気吸収剤 2 を 6 質量部含有）を作製した。

[0112] （臭気吸収性樹脂組成物 6）

遷移金属触媒含有粉末 1 と、臭気吸収剤 2 を混合し、これらを RB と 2 軸混練押出機を用いて  $140^\circ\text{C}$  で溶融混練することにより、臭気吸収性樹脂組成物 6（RB 100 質量部に対してコバルト原子を 0.13 質量部、臭気吸収剤 2 を 6 質量部含有）を作製した。

[0113] （臭気吸収性樹脂組成物 7）

遷移金属触媒含有粉末 1、PBP 及び NS-241 を混合し、これらを RB と 2 軸混練押出機を用いて  $140^\circ\text{C}$  で溶融混練することにより、臭気吸収性樹脂組成物 7（RB 100 質量部に対してコバルト原子を 0.13 質量部、合成ケイ酸カルシウム（平均粒子径  $2 \mu\text{m}$ ）を 0.75 質量部、PBP を 0.21 質量部、NS-241 を 6 質量部含有）を作製した。

[0114] （実施例 1）

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層（Aa）、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層（B1）、臭気吸収性樹脂組成物 1 を臭気吸収層（C1）とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した（共押出温度は  $160^\circ\text{C}$  とした）。層構成は、順に厚みが約  $10 \mu\text{m}$  の隔離層（A）、厚みが約  $20 \mu\text{m}$  の酸素吸収層（B1）、厚みが約  $20 \mu\text{m}$  の臭気吸収層（C1）とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層（C1）側にシリカ蒸着ポリエチレンテレフタレート（商品名「テックバリア P2」、三菱樹脂（株）製、以下「SiPET」と表記する）からなる厚み  $12 \mu\text{m}$  の酸素バリア層（D）を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 1 とした。

[0115] 脱酸素性多層フィルム 1 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 15 時間、アルデヒド類の濃度は 1 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の 0.25 ppm 未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表 1 に示した

。

[0116] (実施例 2)

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層 (A a)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B 1)、臭気吸収性樹脂組成物 2 を臭気吸収層 (C 2) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B 1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C 2) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C 2) 側に S i P E T からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 2 とした。

[0117] 脱酸素性多層フィルム 2 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 16 時間、アルデヒド類の濃度は 4 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の 0.25 ppm 未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表 1 に示した。

。

[0118] (実施例 3)

m-LLDPE を隔離層 (A)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B 1)、臭気吸収性樹脂組成物 3 を臭気吸収層 (C 3) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B 1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C 3) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C 3) 側に S i P E T からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 3 とした。

[0119] 脱酸素性多層フィルム 3 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 15 時間、アルデヒド類の濃度は 1 ppm、カルボン酸類の濃度は 0.7 ppm であり、袋内に異臭は認め

られなかった。これらの結果を表 1 に示した。

[0120] (実施例 4)

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層 (A a)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B 1)、臭気吸収性樹脂組成物 4 を臭気吸収層 (C x 4) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B 1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C x 4) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C x 4) 側に S i P E T からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 4 とした。

[0121] 脱酸素性多層フィルム 4 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 14 時間、アルデヒド類の濃度は 2 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の 0.25 ppm 未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表 1 に示した。

[0122] (実施例 5)

m-LLDPE を隔離層 (A)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B 1)、臭気吸収性樹脂組成物 5 を臭気吸収層 (C x 5) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B 1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C x 5) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C x 5) 側に S i P E T からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 5 とした。

[0123] 脱酸素性多層フィルム 5 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 16 時間、アルデヒド類の濃度は 2 ppm、カルボン酸類の濃度は 0.5 ppm であり、袋内に異臭は認め

られなかった。これらの結果を表 1 に示した。

[0124] (実施例 6)

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層 (A a)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B 1)、臭気吸収性樹脂組成物 5 を臭気吸収層 (C x 5) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B 1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C x 5) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C x 5) 側に S i P E T からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 6 とした。

[0125] 脱酸素性多層フィルム 6 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 14 時間、アルデヒド類の濃度は 1 p p m、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の 0. 25 p p m 未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表 1 に示した。

[0126] (実施例 7)

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層 (A a)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B 1)、臭気吸収性樹脂組成物 6 を臭気吸収層 (C x 6) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B 1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C x 6) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C x 6) 側に S i P E T からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 7 とした。

[0127] 脱酸素性多層フィルム 7 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 1」により評価した結果、脱酸素時間は 14 時間、アルデヒド類の濃度

は2 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の0.25 ppm未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表1に示した。

[0128] (比較例1)

酸素吸収層(B1)と臭気吸収層(C3)の積層順序を入れ替えた以外は実施例3と同様にして脱酸素性多層フィルムを作製し、脱酸素性多層フィルム8とした。

[0129] 脱酸素性多層フィルム8の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法1」により評価した結果、脱酸素時間は38時間、アルデヒド類の濃度は1 ppm、カルボン酸類の濃度は0.3 ppmであり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表1に示した。

[0130] (比較例2)

臭気吸収性樹脂組成物5からなる臭気吸収層(Cx5)の代わりに酸素吸収性樹脂組成物1からなる酸素吸収層(B1)を積層させた他は、実施例5と同様にして隔離層(A)、酸素吸収層(B1)及び酸素吸収層(B1)からなる多層フィルムを作製した。該多層フィルムの酸素吸収層(B1)側にSiPETからなる厚み12 μmの酸素バリア層(D)を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し脱酸素性多層フィルム9とした。

[0131] 脱酸素性多層フィルム9の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法1」により評価した結果、脱酸素時間は14時間、アルデヒド類の濃度は47 ppm、カルボン酸類の濃度は0.8 ppmであり、強い異臭が認められた。これらの結果を表1に示した。なお、アルデヒド類濃度の測定に際しては、アセトアルデヒド用気体検知管(アセトアルデヒド92M(中濃度用)、ガステック(株)製)を使用した。

[0132] (比較例3)

酸性ガス吸収性樹脂組成物1を酸性ガス吸収性隔離層(Aa)、臭気吸収性樹脂組成物7を臭気吸収層(Cx7)、臭気吸収性樹脂組成物7を臭気吸

収層（C x 7）とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した（共押出温度は160℃とした）。層構成は、順に厚みが約10μmの隔離層（A）、厚みが約20μmの臭気吸収層（C x 7）、厚みが約20μmの臭気吸収層（C x 7）とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層（C x 7）側にS i P E Tからなる厚み12μmの酸素バリア層（D）を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム10とした。

[0133] 脱酸素性多層フィルム10の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法1」により評価した結果、脱酸素時間は62時間、アルデヒド類の濃度は1ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の0.25ppm未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表1に示した。

[0134] [表1]

「脱酸素性多層フィルムの評価方法1」による評価結果

	層構成	脱酸素時間* (h)	アルデヒド類濃度 (ppm)	カルボン酸類濃度 (ppm)
実施例1	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(C1)／バリア層(D)	15	1	<0.25
実施例2	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(C2)／バリア層(D)	16	4	<0.25
実施例3	隔離層(A)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(C3)／バリア層(D)	15	1	0.7
実施例4	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx4)／バリア層(D)	14	2	<0.25
実施例5	隔離層(A)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx5)／バリア層(D)	16	2	0.5
実施例6	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx5)／バリア層(D)	14	1	<0.25
実施例7	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx6)／バリア層(D)	14	2	<0.25
比較例1	隔離層(A)／臭気吸収層(C3) ／酸素吸収層(B1)／バリア層(D)	38	1	0.3
比較例2	隔離層(A)／酸素吸収層(B1) ／酸素吸収層(B1)／バリア層(D)	14	47	0.8
比較例3	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／臭気吸収層(Cx7) ／臭気吸収層(Cx7)／バリア層(D)	62	1	<0.25

\* )初期酸素量:0.024mL/cm<sup>2</sup>

[0135] 表1からも明らかなように、実施例3と比較して酸素吸収層と臭気吸収層を積層する順序のみを入れ替え、臭気吸収能のみを有する臭気吸収層（C3

）を隔離層（A）に隣接させて積層した比較例1においては、発生する臭気を抑制することが出来たものの、臭気吸収層をバリア層（D）に隣接して積層した実施例3と比べて酸素吸収速度が著しく劣る結果となった。即ち比較例1においては、発生する臭気の抑制し、且つ実用上十分な酸素吸収速度を確保するという課題を解決することが出来なかった。また、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層（C1）を積層しない脱酸素性多層体を使用した比較例2においては、試験開始から14時間で脱酸素状態へと達したものの、袋内のアルデヒド類濃度が47ppmにまで達してしまい、強い異臭が発生した。一方、易酸化性熱可塑性樹脂を含有する臭気吸収層（Cx7）のみを積層し、酸素吸収層（B1）を積層しなかった比較例3においては、酸素吸収能が顕著に低下し、試験開始から62時間後にようやく脱酸素状態に達した。

[0136] これに対し、酸素吸収層（B1）と臭気吸収層（C1、C2またはC3）を積層した実施例1乃至3や、酸素吸収層（B1）と易酸化性熱可塑性樹脂を含有する臭気吸収層（Cx4、Cx5またはCx6）を積層した実施例4乃至7においては、酸素吸収性能の維持とアルデヒド類濃度の抑制が可能となった。また、隔離層（A）の代わりに酸性ガス吸収性隔離層（Aa）を積層した実施例1、2、4、6及び7においては、酸素吸収性能の維持とカルボン酸類濃度、アルデヒド類濃度の抑制の両立が可能となった。

[0137] （実施例8）

酸性ガス吸収性樹脂組成物1を酸性ガス吸収性隔離層（Aa）、酸素吸収性樹脂組成物1を酸素吸収層（B1）、臭気吸収性樹脂組成物1を臭気吸収層（C1）とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した（共押出温度は160℃とした）。層構成は、順に厚みが約10μmの隔離層（A）、厚みが約20μmの酸素吸収層（B1）、厚みが約20μmの臭気吸収層（C1）とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層（C1）側にS i P E Tからなる厚み12μmの酸素バリア層（D）を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム11とした。

[0138] 脱酸素性多層フィルム 11 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 2」により評価した結果、脱酸素時間は 51 時間、アルデヒド類の濃度は 8 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の 0.25 ppm 未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表 2 に示した。

[0139] (実施例 9)

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層 (Aa)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B1)、臭気吸収性樹脂組成物 2 を臭気吸収層 (C2) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (C2) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (C2) 側に SiPET からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム 12 とした。

[0140] 脱酸素性多層フィルム 12 の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法 2」により評価した結果、脱酸素時間は 55 時間、アルデヒド類の濃度は 10 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の 0.25 ppm 未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表 2 に示した。

[0141] (実施例 10)

酸性ガス吸収性樹脂組成物 1 を酸性ガス吸収性隔離層 (Aa)、酸素吸収性樹脂組成物 1 を酸素吸収層 (B1)、臭気吸収性樹脂組成物 4 を臭気吸収層 (Cx4) とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した (共押出温度は 160°C とした)。層構成は、順に厚みが約 10 μm の隔離層 (A)、厚みが約 20 μm の酸素吸収層 (B1)、厚みが約 20 μm の臭気吸収層 (Cx4) とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層 (Cx4) 側に SiPET からなる厚み 12 μm の酸素バリア層 (D) を、シ

リカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム13とした。

[0142] 脱酸素性多層フィルム13の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法2」により評価した結果、脱酸素時間は34時間、アルデヒド類の濃度は10ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の0.25ppm未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表2に示した。

[0143] (実施例11)

酸性ガス吸収性樹脂組成物1を酸性ガス吸収性隔離層(Aa)、酸素吸収性樹脂組成物1を酸素吸収層(B1)、臭気吸収性樹脂組成物5を臭気吸収層(Cx5)とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した(共押出温度は160℃とした)。層構成は、順に厚みが約10μmの隔離層(A)、厚みが約20μmの酸素吸収層(B1)、厚みが約20μmの臭気吸収層(Cx5)とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層(Cx5)側にSIPETからなる厚み12μmの酸素バリア層(D)を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム14とした。

[0144] 脱酸素性多層フィルム14の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法2」により評価した結果、脱酸素時間は40時間、アルデヒド類の濃度は10ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の0.25ppm未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表2に示した。

[0145] (実施例12)

酸性ガス吸収性樹脂組成物1を酸性ガス吸収性隔離層(Aa)、酸素吸収性樹脂組成物1を酸素吸収層(B1)、臭気吸収性樹脂組成物6を臭気吸収層(Cx6)とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した(共押出温度は160℃とした)。層構成は、順に厚みが約10μmの隔離層(A)、厚みが約20μmの酸素吸収層(B1)、厚みが約20μmの

臭気吸収層（C x 6）とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層（C x 6）側にS i P E Tからなる厚み12  $\mu$ mの酸素バリア層（D）を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム15とした。

[0146] 脱酸素性多層フィルム15の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法2」により評価した結果、脱酸素時間は40時間、アルデヒド類の濃度は15 ppm、カルボン酸類の濃度は気体検知管の検出下限の0.25 ppm未満であり、袋内に異臭は認められなかった。これらの結果を表2に示した。

[0147] （比較例4）

m-LLDPEを隔離層（A）、酸素吸収性樹脂組成物1を酸素吸収層（B1）、酸素吸収性樹脂組成物1を酸素吸収層（B1）とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製した（共押出温度は160℃とした）。層構成は、順に厚みが約10  $\mu$ mの隔離層（A）、厚みが約20  $\mu$ mの酸素吸収層（B1）、厚みが約20  $\mu$ mの酸素吸収層（B1）とした。次に、作製した多層フィルムの酸素吸収層（B1）側にS i P E Tからなる厚み12  $\mu$ mの酸素バリア層（D）を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム16とした。

[0148] 脱酸素性多層フィルム16の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法2」により評価した結果、脱酸素時間は30時間、アルデヒド類の濃度は52 ppm、カルボン酸類の濃度は8.5 ppmであり、強い異臭が認められた。これらの結果を表2に示した。なお、アルデヒド類濃度の測定に際しては、アセトアルデヒド用気体検知管（アセトアルデヒド92M（中濃度用）、ガステック（株）製）を使用した。

[0149] （比較例5）

酸性ガス吸収性樹脂組成物1を酸性ガス吸収性隔離層（Aa）、臭気吸収性樹脂組成物7を臭気吸収層（Cx7）、臭気吸収性樹脂組成物7を臭気吸収層（Cx7）とした多層フィルムを、この順に積層して共押出により作製

した（共押出温度は160℃とした）。層構成は、順に厚みが約10μmの隔離層（A）、厚みが約20μmの臭気吸収層（Cx7）、厚みが約20μmの臭気吸収層（Cx7）とした。次に、作製した多層フィルムの臭気吸収層（Cx7）側にS i P E Tからなる厚み12μmの酸素バリア層（D）を、シリカ蒸着面を接着面としてドライラミネーションにより接着し、脱酸素性多層フィルム17とした。

[0150] 脱酸素性多層フィルム17の酸素吸収性能を「脱酸素性多層フィルムの評価方法2」により評価したところ、測定開始から150時間経っても脱酸素状態に達しなかった。これらの結果を表2に示した。

[0151] [表2]

「脱酸素性多層フィルムの評価方法2」による評価結果

	層構成	脱酸素時間 <sup>*)</sup> (h)	アルデヒド類濃度 (ppm)	カルボン酸類濃度 (ppm)
実施例8	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(C1)／バリア層(D)	51	8	<0.25
実施例9	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(C2)／バリア層(D)	55	10	<0.25
実施例10	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx4)／バリア層(D)	34	10	<0.25
実施例11	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx5)／バリア層(D)	40	10	<0.25
実施例12	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／酸素吸収層(B1) ／臭気吸収層(Cx6)／バリア層(D)	40	15	<0.25
比較例4	隔離層(A)／酸素吸収層(B1) ／酸素吸収層(B1)／バリア層(D)	30	52	8.5
比較例5	酸性ガス吸収性隔離層(Aa)／臭気吸収層(Cx7) ／臭気吸収層(Cx7)／バリア層(D)	>150	—	—

\*)初期酸素量:0.10mL/cm<sup>2</sup>

[0152] 表2からも明らかのように、初期酸素量0.10mL/cm<sup>2</sup>からの脱酸素（脱酸素性多層フィルムの評価方法2）においては、臭気吸収剤を含有する臭気吸収層（C1）を積層しない脱酸素性多層体を使用した比較例4では臭気成分のアルデヒド類濃度、カルボン酸類濃度が高く、強い異臭が発生した。一方、易酸化性熱可塑性樹脂を含有する臭気吸収層（Cx7）のみを積層し、酸素吸収層（B1）を積層しなかった比較例5においては、酸素吸収能が顕著に低下し、試験開始から150時間経っても脱酸素状態に達しなかった。

[0153] これに対し、酸性ガス吸収性隔離層（A a）、酸素吸収層（B 1）及び臭気吸収層（C 1またはC 2）を積層した実施例 8 及び 9 や、酸性ガス吸収性隔離層（A a）、酸素吸収層（B 1）及び易酸化性熱可塑性樹脂を含有する臭気吸収層（C x 4、C x 5またはC x 6）を積層した実施例 10 乃至 12 においては、酸素吸収性能が維持され、またアルデヒド類濃度、カルボン酸類濃度が共に抑制され臭気も認められなかった。また、臭気吸収層（C 1）を積層した実施例 8 及び 9 と比較して、易酸化性熱可塑性樹脂を含有する臭気吸収層（C x 4、C x 5またはC x 6）を積層した実施例 10 乃至 12 の方が脱酸素時間は短くなり、この結果から臭気吸収層を構成する臭気吸収性樹脂組成物に含有する熱可塑性樹脂を易酸化性熱可塑性樹脂とする事によって、酸素吸収性能がさらに高くなることが示された。

#### 符号の説明

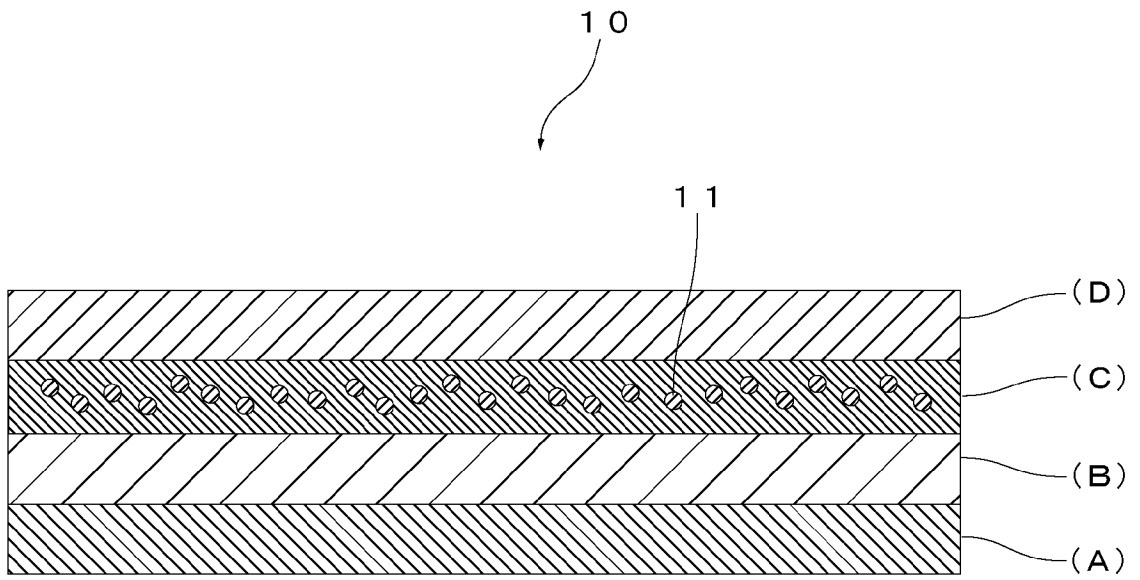
- [0154] (A) : 隔離層  
(B) : 酸素吸収性樹脂組成物 (b) からなる酸素吸収層  
(C) : 臭気吸収性樹脂組成物 (c) からなる臭気吸収層  
(D) : 酸素バリア層

## 請求の範囲

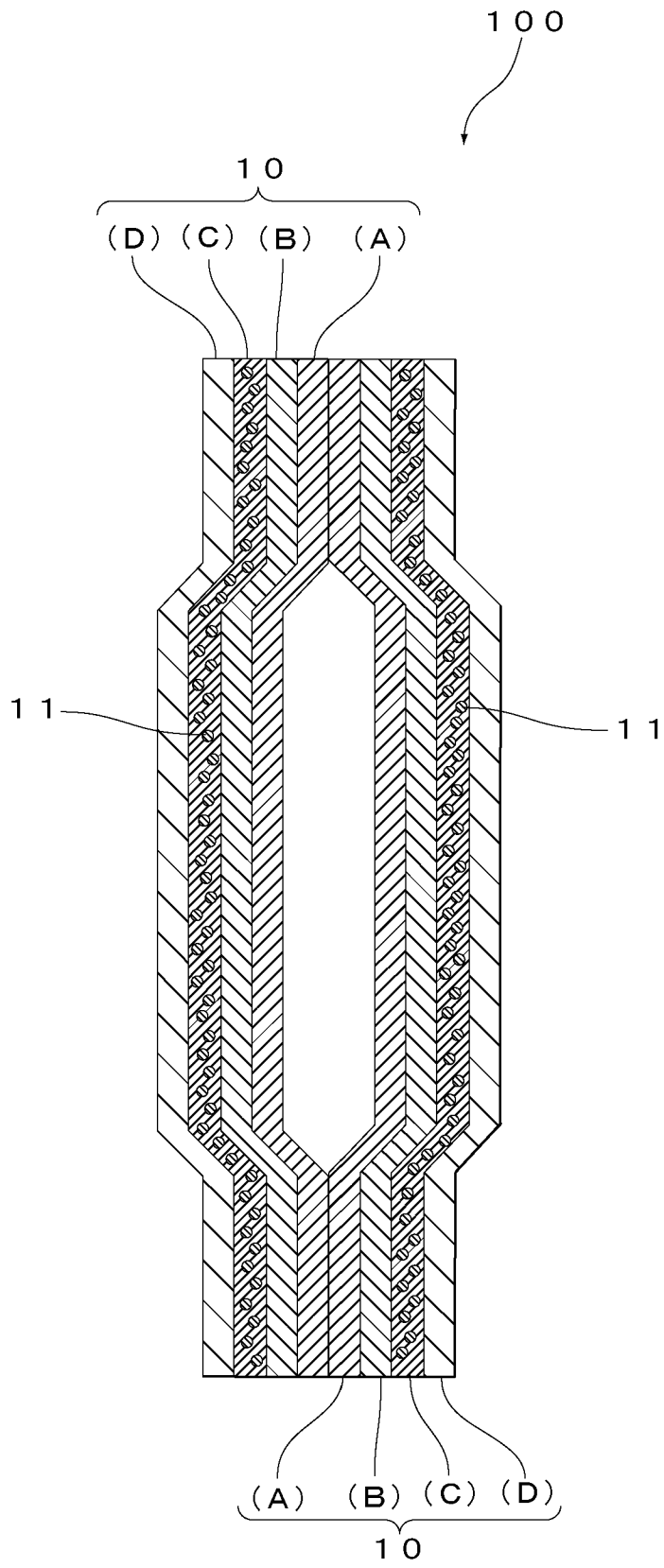
- [請求項1] 少なくとも、熱可塑性樹脂を含有する隔離層（A）、  
易酸化性熱可塑性樹脂及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物（b）からなる酸素吸収層（B）、  
熱可塑性樹脂及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（c）からなる臭気吸収層（C）並びに、  
酸素バリア性物質を含有する酸素バリア層（D）  
をこの順に積層してなる脱酸素性多層体。
- [請求項2] 前記臭気吸収性樹脂組成物（c）が、易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び臭気吸収剤を含有する臭気吸収性樹脂組成物（cx）である、請求項1記載の脱酸素性多層体。
- [請求項3] 隔離層（A）が、酸性ガス吸収剤及び熱可塑性樹脂を含有する酸性ガス吸収性樹脂組成物（a）からなる酸性ガス吸収性隔離層（Aa）である請求項1または2記載の脱酸素性多層体。
- [請求項4] 前記酸性ガス吸収剤が塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項3に記載の脱酸素性多層体。
- [請求項5] 前記塩基性化合物が酸化マグネシウムである請求項4記載の脱酸素性多層体。
- [請求項6] 前記臭気吸収剤がヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の脱酸素性多層体。
- [請求項7] 前記臭気吸収剤がヒドラジン誘導体、尿素誘導体またはグアニジン誘導体を担体に担持してなることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の脱酸素性多層体。
- [請求項8] 前記ヒドラジン誘導体がアミノグアニジン誘導体及び／またはヒドラジン複塩である請求項6または7記載の脱酸素性多層体。
- [請求項9] 前記酸素吸収性樹脂組成物（b）がさらに光開始剤を含有する請求項1～8のいずれか1項に記載の脱酸素性多層体。

- [請求項10] 前記臭気吸収性樹脂組成物（c x）がさらに光開始剤を含有する請求項2～9のいずれか1項に記載の脱酸素性多層体。
- [請求項11] 前記酸素吸収性樹脂組成物（b）が、光開始剤、易酸化性熱可塑性樹脂と異なる別種の熱可塑性樹脂及び添加剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の成分をさらに含有し、  
前記酸素吸収性樹脂組成物（b）中の易酸化性熱可塑性樹脂、遷移金属触媒及び前記成分の合計配合率が100質量%である請求項1～8のいずれか一項に記載の脱酸素性多層体。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の脱酸素性多層体を少なくとも一部に有する包装容器であって、隔離層（A）を容器内側に配置してなる脱酸素性包装容器。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B32B27/18(2006.01) i, B65D65/40(2006.01) i, B65D81/26(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, B65D81/18-81/30		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 07-067594 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims 1, 2; paragraphs [0008], [0018] (Family: none)	1-12
Y	JP 05-115776 A (W.R. Grace & Co.-Conn.), 14 May 1993 (14.05.1993), claim 1; paragraph [0050] & EP 0507207 A2 & US 5346644 A	1-12
Y	JP 2000-506087 A (Chevron Chemical Co. L.L.C.), 23 May 2000 (23.05.2000), claims 1, 11, 13; page 13, lines 9 to 22; page 15, lines 1 to 5 & EP 088978 A1 & US 6057013 A & WO 1997/032722 A1	3-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 November, 2009 (20.11.09)		Date of mailing of the international search report 08 December, 2009 (08.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004130

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 08-324649 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 December 1996 (10.12.1996), paragraphs [0016], [0019] (Family: none)	5-12
Y	JP 2005-137601 A (Polyplastics Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), paragraphs [0070], [0102] (Family: none)	6-12
Y	JP 05-247276 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 24 September 1993 (24.09.1993), paragraphs [0005], [0017], [0029] (Family: none)	9-12
Y	WO 2008/081593 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraph [0089] (Family: none)	9-12
A	JP 10-114371 A (Akira KISHIMOTO), 06 May 1998 (06.05.1998), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 10-120913 A (Akira KISHIMOTO), 12 May 1998 (12.05.1998), entire text & US 2005/079306 A1 & EP 0836935 A2	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B27/18(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D81/26(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B1/00-43/00, B65D65/00-65/46, B65D81/18-81/30		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 07-067594 A (東洋製罐株式会社) 1995.03.14 請求項 1, 2, 段落【0008】、【0018】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 05-115776 A (ダブリュ・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネテイクツト) 1993.05.14 請求項 1, 段落【0050】 & EP 0507207 A2 & US 5346644 A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.11.2009	国際調査報告の発送日 08.12.2009	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岸 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S   3549

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-506087 A (シェブロン ケミカル カンパニー エルエル シー) 2000.05.23 特許請求の範囲第1, 11, 13項, 第13頁第9-22行, 第15頁第1-5 行 & EP 088978 A1 & US 6057013 A & WO 1997/032722 A1	3-12
Y	JP 08-324649 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1996.12.10 段落【0016】, 【0019】 (ファミリーなし)	5-12
Y	JP 2005-137601 A (ポリプラスチック株式会社) 2005.06.02 段落【0070】, 【0102】 (ファミリーなし)	6-12
Y	JP 05-247276 A (凸版印刷株式会社) 1993.09.24 段落【0005】, 【0017】, 【0029】 (ファミリーなし)	9-12
Y	WO 2008/081593 A1 (日本ゼオン株式会社) 2008.07.10 段落【0089】 (ファミリーなし)	9-12
A	JP 10-114371 A (岸本 昭) 1998.05.06 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-120913 A (岸本 昭) 1998.05.12 全文 & US 2005/079306 A1 & EP 0836935 A2	1-12