

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70765

(P2010-70765A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 8 L 101/02 (2006.01)	CO 8 L 101/02	3 E 0 6 7
B 6 5 D 81/26 (2006.01)	B 6 5 D 81/26 L	4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 92 頁)

(21) 出願番号 特願2009-260629 (P2009-260629) (22) 出願日 平成21年11月16日 (2009.11.16) (62) 分割の表示 特願2000-537934 (P2000-537934) の分割 原出願日 平成11年3月24日 (1999.3.24) (31) 優先権主張番号 330077 (32) 優先日 平成10年3月25日 (1998.3.25) (33) 優先権主張国 ニュージーランド (NZ) (31) 優先権主張番号 09/127, 316 (32) 優先日 平成10年7月31日 (1998.7.31) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 508090941 クライオバック、インコーポレイテッド アメリカ合衆国 2 9 3 3 4 サウスカロ ライナ、ダンカン、ロジャーズ ブリッジ ロード 1 0 0 (71) 出願人 500445686 シールド エアー (ニュージーランド) ニュージーランド国、ハミルトン、コーナ ー アバロ ドライブ アンド フォアマ ン ロード、プライベイ バッグ 3 0 8 5 (74) 代理人 100066692 弁理士 浅村 皓 (74) 代理人 100072040 弁理士 浅村 肇
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチックフィルムそして飲料および食品の容器で使用するための酸化生成物が減少する酸素スカベンジャー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】プラスチック物質、そして特にプラスチックフィルム中で使用するための、酸素に敏感な製品、特に食品および飲料製品がおさめられている環境から酸素を捕集するのに有用である酸素捕集組成物を提供する。

【解決手段】ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、ポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基を含むポリマーまたはオリゴマーおよび遷移金属触媒を含む酸素捕集組成物であって、前記ポリマー主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基が反復単位を含み、各々の反復単位が特定の構造を有する、酸素捕集組成物。

【選択図】なし

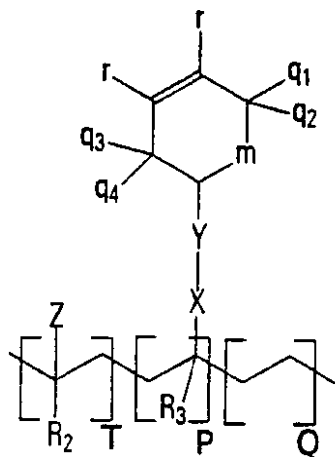
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、ポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基を含むポリマーまたはオリゴマーおよび遷移金属触媒を含む酸素捕集組成物であって、前記ポリマー主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基が反復単位を含み、各々の反復単位が以下の構造 (III) (I I I)

【化 1】

(III)



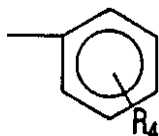
10

20

(式中、 $P + T + Q$ は全組成物について100モル%であり、 P は全組成物について0モル%より大きく； Z は、アリール基、 $-(C=O)OR_1$ 、 $-O(C=O)R_1$ そして、構造が (IV))

【化 2】

(IV)



30

であって、 R_4 が $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-H$ からなる群から選択されるアルキルアリール基からなる群から選択され； R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ および $-C_4H_9$ からなる群から選択され； R_2 および R_3 は $-H$ および $-CH_3$ からなる群から選択され； X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-(C=O)S-$ 、 $-O(C=O)-$ および $-(CHR)_1-$ からなる群から選択され； l は1～6の範囲の整数であり； Y は $-(CHR)_n-$ であって、 n は0～12の範囲の整数であり、 R は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択され； q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され；また m は $-(CH_2)_n-$ であって、 n は0～4の範囲の整数でありそして r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つは $-H$ である)を有する、酸素捕集組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

50

本発明はプラスチック物質、そして特にプラスチックフィルム中で使用するための酸素スカベンジャーに関する。パッケージのヘッドスペースを汚染するであろう酸化副生物を生成する水準が低いまたは無視できるスカベンジャーが重視される。本発明は酸素に敏感な製品、特に食品および飲料製品がおさめられている環境から酸素を捕集するのに有用である組成物にも関する。一層特定の、酸素を捕集する組成物には、環状部分内に含まれるエチレン性不飽和を有するポリマー、遷移金属化合物そして、場合によっては光開始剤が含まれる。本発明は食品の包装のような分野で使用するための、そして包装される内容物の匂いおよび味にたいする影響が最小である組成物にも関する。本発明では、酸素を捕集する包装材料中で使用するように選択された環状アリル懸垂基で変性されているエチレンアクリレートコポリマーの使用が好ましい。本発明はポリエステルテレフタレート、またはポリエステルナフタレートのようなポリエステルと酸素捕集ポリマーとを含む堅いポリマーの食品容器または飲料容器にも関する。

10

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

製造されるプラスチックフィルムの大部分はいくつかの形の包装で使われる。本発明は、別な用途もあるであろうが、パッケージ内の酸素が低水準であることを要求する応用に使用されるフィルムに主として関連する。

【0003】

酸素に敏感な製品が酸素に曝露することを制限すると、多くの製品の品質および保存寿命が維持されまた増強される。例えば、酸素に敏感な食品が包装システム内で酸素に曝露されるのを制限することによって食品の品質が維持されることができまた損傷が遅くなる。さらにこのような包装では、製品在庫が一層長く保たれることにより、無駄を生みまた再度在庫せねばならないことから生じる費用が低減する。

20

【0004】

食品包装業では、酸素への曝露を制限するいくつかの技術が開発されている。普通の技術には、包装される品物または包装材料以外による方法によって包装環境内の酸素が消費される(例えば、酸素捕集サシェイ(sachet)の使用による)技術、パッケージ内に酸素の低減した環境が形成される(例えば、変性雰囲気包装(MAP)および真空包装)技術、そして酸素が包装環境内に進入することが防止される(例えば、バリアーフィルム)技術がある。

30

【0005】

製品のバリアー包装、およびその低酸素包装または変改された包装に関する技術は比較的良く開発されている。これには包装を行った後に残留する酸素を大部分取り出すことができる酸素捕集化合物を含むフィルムおよび挿入物の使用が含まれる。

【0006】

プラスチックフィルム中で使用するための酸素捕集化合物が比較的良好に知られている。典型的に、この化合物には遷移金属触媒と組み合わせて不飽和化合物が含まれる。いくつかの形の反応開始 - 通常は光または放射線への曝露 - に応じて、スカベンジャーがパッケージ内で利用できる酸素と反応する。

40

例を挙げると、

【0007】

Michael Rooney、「Oxygen scavenger: a novel use of rubber photo-oxidation」、Chemistry and Industry, 1982年3月20日、197~198ページには、エチレン不飽和化合物を露光に対して酸素スカベンジャーとして使用することが述べられている。しかしながら、遷移金属触媒を使用することが示されている系は記載されていない。

【0008】

MitubishiのUS 4,908,151には、基礎になる物質中の遷移金属と組

50

み合わされた不飽和脂肪酸（つまりエチレン不飽和炭化水素）を含むサシェイが記載されている。しかしながら、フィルムの形のこれらの物質についての、また開始機構として露光を使用することについての記載はない。

【0009】

K u w aの日本特許J P 5 0 3 2 2 7 7には、基を含む樹脂層をパッケージ中に使用することが記載されている。この発明には、酸素捕集能が光で作動開始される酸化可能なポリマーが関わる。

【0010】

W R G r a c eのニュージーランド特許N Z 2 4 1 8 0 2そしてまたW R G r a c eのニュージーランド特許N Z 2 4 3 0 7 7は、エチレン不飽和炭化水素を遷移金属触媒とともに含む酸素捕集組成物を特許請求している。これらの明細書の本文では、広い範囲のエチレン不飽和化合物が論じられているが、本発明が対象とする問題に関する言及はなく、本発明に包含される化合物および製品についての言及もない。

10

【0011】

酸素捕集組成物を含むサシェイは、酸化第二鉄状態に酸化される酸化第一鉄組成物、吸収剤上にある不飽和脂肪酸塩、および／または金属-ポリアミド錯体を含んでよい。例えば、米国特許第4,908,151号および第5,194,478号を参照されたい。サシェイの不利な点には、追加的な包装工程（パッケージにサシェイを添加する）が必要なこと、包装された品物がサシェイが破れた場合に汚染する可能性そして消費者によって飲み込まれる危険がある。

20

【0012】

酸素捕集物質は包装構造物中に直接含められてもいる。この技術（以下「活性酸素バリアー」と称する）は、パッケージ全体にわたって均一な捕集効果を与えることができた酸素がパッケージの壁を通過する際に酸素を阻止しそして捕集することによりパッケージを通じて酸素水準を最低に維持する方法を提供することができる。活性酸素バリアーはパッケージの一部として無機の粉末および／または塩を含ませることにより形成されてきた。例えば、米国特許第5,153,038、5,116,660、5,143,769および5,089,323号を参照されたい。しかしながら、このような粉末および／または塩を含ませることは包装物質の透明性および機械的特性（例えば、引き裂き強度）を悪化させるおそれがありまた特に、薄いフィルムが望ましい場合、処理を複雑化するおそれがある。またこれらの化合物そしてまたそれらの酸化生成物が容器内の食品によって吸収されるおそれがあり、食品が、人による摂取に関する政府の基準に合格しそこなう結果が起こり得る。

30

【0013】

E P 0 5 1 9 6 1 6には、エポキシド不飽和カルボン酸無水物および／または不飽和カルボン酸でグラフトされた第1のポリマー成分、OH, SHまたは、 R^2 がH、 $C_1 \sim C_3$ アルキルもしくは置換された $C_1 \sim C_3$ アルキルの部分であるとした NHR^2 を含む第2のポリマー成分、そして酸素と第2の成分との間の反応を接触することができる金属塩のブレンドを含む酸素捕集組成物が開示されている。第1のポリマー成分はブレンドが相分離しないことを確実にするのに十分な量で存在する。酸素捕集を達するためにポリマーのブレンドが利用され、また第2のポリマー成分はM X D 6のような（コ）ポリアミドであるのが好ましい。

40

【0014】

別な種類の活性酸素バリアーは、E P - A - 0 3 0 1 7 1 9、E P - A - 0 3 8 0 3 1 9、国際公開W O 9 0 / 0 0 5 7 8および国際公開W O 9 0 / 0 0 5 0 4に示されている。米国特許第5,021,515、5,194,478および5,159,005号も参照されたい。開示されている酸素スカベンジャーには、ポリアミド-遷移金属触媒組成物がある。ポリアミドによる接触捕集を通じて、パッケージの内側に到達する酸素の量はパッケージ壁により調整される。しかしながら、有用な酸素捕集（つまり、周囲条件において、約 $5 \cdot 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間}$ ）の始まりが起きるには30日もか

50

かる。従って、この技術は多くの応用で受け入れられない。さらにポリアミドは可撓性のパッケージ材料（例えば、エチレン／ビニルアセートコポリマー、低密度ポリエチレン）を製造するのに使用される多くの熱可塑性ポリマーとなじまず、あるいはそれ自体で使用されるとき、処理が困難でありまた不適当にこわばった構造となる。

【0015】

遷移金属触媒と、二重結合の含有率がポリマー100グラムあたり0.01～10当量であるエチレン不飽和炭化水素ポリマーとを含む酸素捕集組成物が米国特許第5,399,289号に開示されている。慣用の様々ホモポリマー、コポリマーおよびポリマーのブレンドが開示されている。これらのポリマーは無定形であるのでブレンドしそして、可撓性包装材料を製造するのに慣用的に使用されるフィルム形成性の半結晶性ポリマーとともに処理するのが困難である。

10

【0016】

エチレン不飽和化合物の効果的な捕集活性の開始を容易にするために、遷移金属および光開始剤を使用することは、米国特許第5,211,875号に開示されており、これはあたかも全体が示されているように、参照によって本記載に加入されている。

【0017】

国際公開WO95/02615およびWO96/40799には、遷移金属塩と、エーテル、アミノ、カルボン酸、エステル、またはアミド官能基を懸垂して有するコポリマー（エチレンおよびビニルモノマーの）とを含む捕集組成物が開示されている。これらの組成物は酸素捕集活性を与えるが、環状部分の内に含まれるエチレン性不飽和を有する特別な利点は開示されていない。本発明の組成物は先行技術に記載されているものより著しく清浄であるので、好ましくない副生物を吸収するために添加物を高水準で使用する必要がない。このような吸収添加剤は技術上既知であり、例えば、米国特許第5,834,079号、08/857,276号を参照されたい。このような添加剤（ゼオライトおよびシリカ）が包装構造物の曇りおよび透明性に悪影響を与えることもまた周知である。

20

【0018】

Chevronによる国際公開出願WO96/40799には、ベンジル、アリルまたはエーテルを含む側鎖を有する各種のエチレン性物質の使用が記載されている。これらの物質のいくつかは、ポリマー融解物のエステル化またはトランスエステル化によって製造されることができる。アリル不飽和を含む環状の懸垂基の使用が一般には言及されているが、このような例はただ1つしかなく、この場合、2環のアルコールであるNopolがトランスエステル化反応に使用されそして生成物から酸素吸収性のフィルムが処方される。この発明に述べられているかぎり、環状アリル化合物の有利な点、つまり肩をならべる線状のアリル物質系と比べて、この化合物が酸化副生物を極めて低い水準で生成することには言及がない。Nopolはそれが2環性であるため、こういった利点を生むことが期待されない。

30

【0019】

先行技術での化合物は酸素を有効に捕集するであろうが、包装に別な問題をもちこむ。例えば、先行技術では、要約するなら、エチレン不飽和であるが、酸素捕集過程の反応の結果しばしば分裂する化合物がフィルム構造に含められる。例えば、スクアレンまたは植物油のような不飽和化合物を含むフィルムは酸化に際して多量の揮発性アルデヒドおよびケトンを生成する。残念ながら、これらの揮発性化合物の多くは、フィルム構造中に含まれず、パッケージヘッドスペースに移動する。この場合、これらは、置換した酸素より大きな問題となり得、また食用に適する製品を汚染する可能性がある。

40

【0020】

この問題は、公開された先行技術によってこれまで軽視または無視されてきた重要な問題である。その結果、この問題の解決を求めて先行技術を探索している者は答えを見つけていない。つまり、先行技術は、関連する別な問題を認識しあるいは取り扱わずに、むしろ捕集フィルムの捕集効率または物理的特性の改善という狭い道筋にそって進んでいるようにみえる。

50

【 0 0 2 1 】

従って本発明は、酸素スカベンジャーの切断生成物にまつわる問題に対処せんとし、また切断生成物の量を減少する点で先行技術より有利な１群の化合物および物質（そしてまた、これらを含むフィルムおよびプラスチック材料）を提供しようとする。

【 0 0 2 2 】

理想的には、酸素スカベンジャー組成物中で使用するためのポリマー物質は、良好な処理特性を示し、有用な包装材料へと成形されることができあるいは包装材料を製造するのに普通に使用されるポリマーとのなじみがよく、また包装された製品の色、味または匂いを損なう副生物を生じないことが必要である。環状基内にエチレン不飽和があるとき、類似の非環状の物質と比べて著しく少数のそしてまた少量の副生物が酸化に際して生成することが分かっている。このような組成物からつくられる包装材料が、かなりの酸素捕集の後に、その物理的特性を保持できるなら最適である。

10

【 0 0 2 3 】

一層特定のでまた洗練された最終的用途に応えるために、特定のな応用に対して特に適合する特性を有する新規なポリマー組成物が必要である。この組成物をモノマーから重合によって直接にまたは溶液エステル化またはトランスエステル化を経て製造するのは困難であるが、これを、押し出し機のような融解混合装置内で製造することは、特定のな販路での要求に応えるようにますます複雑なポリマーを供給するために効率的で、経済的そして実行可能な方法を与える。

【 0 0 2 4 】

酸素に敏感な製品を酸素に曝露するのを規制すると製品の品質と保存寿命が維持されまた増強されることはよく知られている。例えば、酸素に敏感な食品の包装システム中の酸素への曝露を制限することにより食品の品質または鮮度が維持され、損傷が減りそして食品の保存寿命が延びる。食品包装業では酸素の曝露を規制するためのいくつかの方法が開発されている。この方法には、変性雰囲気包装（MAP）および酸素バリアーフィルム包装が含まれる。

20

【 0 0 2 5 】

現在用いられる１つの方法は、「活性包装」であり、これによって、食品の酸素への曝露を規制するように、食品の入ったパッケージがなんらかの仕方で変改されている。１つの形の活性パッケージでは、酸化反応をつうじて酸素を捕集する組成物を含有する酸素捕集サシェイが使用される。１つの種類のサシェイは第２鉄状態へと酸化する鉄をベースとする組成物を含む。別な種類のサシェイは粒状の吸着剤上の不飽和脂肪酸塩を含む。さらに別なサシェイは金属／ポリアミド錯体を含む。しかしながら、サシェイの１つの不利な点はそれぞれのパッケージにサシェイを入れるための追加的な包装操作が必要なことである。鉄をベースとするサシェイに由来する別に不利な点は、捕集が十分な速度で起きるためには、パッケージ内のある種の雰囲気条件（例えば、高い湿度、低いCO₂水準）がときには必要なことである。さらに、間違って飲み込むとするならば、サシェイは消費者に問題を投げかけるであろう。

30

【 0 0 2 6 】

包装された製品の酸素への曝露を規制するための別な方法には、酸素スカベンジャーを包装構造物そのものに含ませることが関与する。パッケージを通じての一層均一な捕集効果は、別個なスカベンジャー構造物（例えば、サシェイ）をパッケージに加える代わりに捕集物質をパッケージ内に入れることにより達せられる。このことは、パッケージ内の空気流に制限がある場合、特に重要であろう。加えて、パッケージ構造物中に酸素スカベンジャーを入れることによって、酸素がパッケージの壁（以下、「活性酸素バリアー」と称する）を透過する際に酸素を阻止しそして捕集することによりパッケージ中の酸素水準をできるかぎり最低に維持する方法が提供される。

40

【 0 0 2 7 】

酸素捕集壁をつくるための１つの試みには、無機の粉末および／または塩を含ませることが関与する。しかしながら、この無機の粉末および／または塩を含ませることによって

50

、壁の透明性、酸化後の変色、および引き裂き強度のような機械的特性の低下を惹起する。さらに、これらの化合物は、特に、薄いフィルムを製造する時の処理の困難を生む。酸化生成物は、安全とはみなされずあるいは受け入れできない味または匂いを食品に与える可能性のある水準で、食品中に移行するであろう。

【 0 0 2 8 】

ポリオレフィンからなる第 1 の成分のブレンドを含む酸素捕集組成物が知られており、この第 1 のポリマー成分は不飽和カルボン酸無水物もしくは不飽和カルボン酸またはこれらの組み合わせによって、あるいはエポキシドによってグラフトされており；第 2 のポリマー成分は - O H、- S Hまたは R^2 が H、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、置換 $C_1 \sim C_3$ アルキルであるとした - N H R^2 を有し；そして酸素と第 2 のポリマー成分との反応を接触すること
10
ができる接触量の金属塩、ポリオレフィンブレンドが相分離されないように十分な量で存在する。酸素捕集を達するためにポリマーのブレンドが利用され、第 2 のポリマー成分はポリアミドまたはコポリアミド、例えば m - キシリレン - ジアミンとアジピン酸とのコポリマー (M X D 6) であるのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

いくつかの酸素捕集系は酸素捕集壁を生成する。これは、金属触媒 - ポリアミド酸素捕集系をパッケージ壁に含ませることにより行われる。ポリアミドの接触酸化を通じて、パッケージ (活性酸素バリアー) の内部空間に到達する酸素の量が規制され、またこの壁は周囲条件下で 1 日あたり、1 平方メートルにつき約 5 立方センチ (c c) までの酸素捕集速度という能力を有すると報告されている。しかしながら、この系は重大な欠点を有する
20

【 0 0 3 0 】

ポリアミド / 触媒物質の特に制約的な欠点は酸素捕集速度が低いことであろう。空気を含む高バリアーパッケージにこの物質を添加すると、ヘッドスペースでの酸素捕集に適用するのに典型的に要求されるように、保存温度において 7 日以内に 0 . 1 % より低い内部酸素水準を得るには一般に好適でないパッケージができるおそれがある。

【 0 0 3 1 】

この種類のポリアミドポリマー中の主鎖またはネットワーク構造内に酸素捕集基を有することには不利な点もある。基本的なポリマー構造は、酸素との反応に際して劣化した弱体化する可能性がある。これによって、ポリマーの引張強度または衝撃強度のような物理的特性に悪影響があたえられる可能性がある。ポリマーの主鎖またはネットワークの劣化は、酸素のような排除しようとする物質の透過性を増加する可能性がある。
30

【 0 0 3 2 】

さらに、M X D 6 のような、酸素捕集物質中で従来使用されているポリアミドは、エチレン - ビニルアセテートコポリマーおよび低密度ポリエチレンのようにほとんどの可撓性包装壁中に使用される熱可塑性ポリマーと一般になじまない。さらにそのうえ、可撓性パッケージ壁をつくるためにこのようなポリアミドのみが使用される場合、不適当なまでにこわばった構造が生じるであろう。これは、処理の困難も生じた、可撓性の包装をつくるために典型的に使用される熱可塑性ポリマーと比べるときより大きな費用ももたらす。さらに、これは熱シールが困難である。従って、これらはすべて、パッケージ、特に多層可撓性パッケージのための材料を選定する場合に、また包装された製品の酸素への曝露を減少するためシステムを選ぶ時に考慮すべき要因である。
40

【 0 0 3 3 】

酸素を捕集する別な方法は、エチレン不飽和炭化水素と遷移金属触媒とを含む酸素捕集組成物による。スクアレン、脱水されたヒマシ油および 1 , 2 - ポリブタジエンのようなエチレン不飽和化合物は有用な酸素捕集組成物であり、またポリエチレンおよびエチレンコポリマーのようなエチレン性飽和化合物が希釈剤として使用される。スクアレン、ヒマシ油または他のこのような不飽和炭化水素を利用する組成物は、化合物が材料の表面に向かって移行するので、油っぽい肌触りを一般に有する。さらに、主鎖中でエチレン不飽和であるポリマー鎖は、酸素捕集に際して劣化が予想され、ポリマー主鎖の破断のためポリ
50

マーが弱体化し、また種々の匂い／味の外れた副生物が発生する。

【 0 0 3 4 】

技術上認められた酸化可能な他のポリマーには、ポリ（エチレン - メチルアクリレート - ベンジルアクリレート）、E M B Z、およびポリ（エチレン - メチルアクリレート - テトラヒドロフルフリルアクリレート）、E M T F、そしてまたポリ（エチレン - メチルアクリレート - ノポールアクリレート）、E M N Pのような「高活性の」酸化可能なポリマーがある。これらのポリマーは酸素スカベンジャーとして有効であるが、酸素捕集の後に多量の揮発性副生物および／または強い匂いを発生するという欠点を有する。

【 0 0 3 5 】

遷移金属塩と、エチレン性の主鎖を有した、アリル懸垂基または、隣接する基によって共鳴安定化される遊離基を生成し得る炭素原子を含む末端部分を有する化合物とを含む酸素捕集組成物もまた知られている。このようなポリマーは、それが空気のような酸素含有流体に曝露される時に、それによる酸素捕集を促進するのに十分な量および種類を含有する必要がある。エチレン性主鎖上のアリル懸垂基は、酸化の際に酸素スカベンジャーとして有効であるが、本発明者は、この基がかなり量の有機断片を生成する傾向のあることを見いだしている。本発明者は、食品包装でアリル懸垂基を酸素スカベンジャーとして使用するのをこの断片が妨げる可能性があると考えている。

10

【 0 0 3 6 】

酸素捕集組成物を利用する多層の堅い容器構造物が知られている。容器壁中にはポリエチレンテレフタレートのような基体をなすポリマーが酸素スカベンジャーとともに使用されてきた。得られる多層パッケージ壁には、酸素スカベンジャー中核層そしてまた高い酸素バリアー特性を有する内側層および外側が少なくとも含まれる。酸素スカベンジャー中核層は少なくとも1つの酸素捕集ポリマーをポストコンシューマー（post consumer） - ポリエチレンテレフタレート（P C - P E T）と組み合わせたものである。内側および外側の層には、酸素バリアー性のP E Tが少なくとも含まれる。

20

【 0 0 3 7 】

さらにまた、規定の保存条件下で瓶の空所内の酸素の存在が実質的にゼロにまたはゼロ近くに保つのに十分な酸素捕集能力を有する多層プラスチック瓶もまた開示されている。多層瓶の壁には少なくとも3つの層がある。内側および外側の層はP E Tまたは別な瓶詰用ポリエステルであり、これらの層はそれぞれ瓶の空所および瓶の外部表面を画する。内側および外側の層の間には酸素捕集コポリエステル層がある。

30

【 0 0 3 8 】

P E Tまたはポリエチレンナフタレート（P E N）のようなポリエステルで瓶をつくるために使用される縮合コポリマーもまた開示されている。縮合コポリマーは、ポリエステル部と、酸素を捕集する量のポリオレフィンオリゴマー部とを主として含む。コポリマーは反応押し出しに際してトランスエステル化によって生成されるのが好ましく、また典型的には約0.5 ~ 約12重量%のポリオレフィンオリゴマー部を含む。好ましい態様では、少なくとも3つの層をもつ多層壁を有する瓶が提供される。外側および内側の層は変性されていないP E Tからなり、また外側層と内側層との間の酸素捕集層は、酸素を捕集する量にてポリオレフィンオリゴマーを含む上記の縮合コポリマーからできている。

40

【 0 0 3 9 】

酸素に敏感な製品を包装するための透明な酸素捕集物品もまた知られており、これは少なくとも3つの層、つまりP E TまたはP E Nのような2軸配向の芳香族ポリエステルの内側および外側の層とポリエステルポリマーとなじむ酸素捕集性芳香族エステルポリマーを含む多層壁を有する。酸素捕集性芳香族エステルポリマーは、ポリエステルとなじむように、酸素捕集官能基と芳香族基およびエステル基とを与えるようにケトンカルボニル基を含まねばならない。

【 0 0 4 0 】

高い酸素バリアー特性が高く、活性化金属が含まれている延伸されたプラスチック物質の容器壁を有するP E T容器が開示されている。このプラスチック物質はポリアミドと

50

混合した P E T であり、また金属は混合物に添加されるかポリマーの一方または両方に含まれる。

【 0 0 4 1 】

プラスチック物質と少なくとも 1 つの金属のイオンとを含有する少なくとも 1 つの層を含む容器もまた開示されている。層中のプラスチック物質は、酸素と反応する感受性が金属の存在で高められており、従って酸素バリアー特性が改善されている層を与える、少なくとも部分的に分裂または劣化したポリアミドからなる。

【 0 0 4 2 】

成形されたポリマー組成物からなり、酸素バリアー特性が高い壁を有する容器が開示されており、この組成物は、(1) 容器壁に必須な強さを与える第 1 のポリマーおよび、(2) 酸素捕集ができる金属化合物を含みそして錯体化特性を有する金属イオンと、酸素を捕集するために上記の壁の成形されたポリマー組成物中で、金属錯体としてこの金属が結合されるポリマーとから実質的になる活性成分の粒状混合物からなる。容器へと成形されることができるポリマー組成物を製造する方法も開示されており、この方法は酸素捕集能力を有する活性成分を得るために、還流状態に際して揮発性溶媒中に溶解またはスラリー化された金属化合物でポリマーを処理することからなる。

10

【 0 0 4 3 】

組成物の顆粒を融解しそして融解された組成物を成形して物品を製造することによりつくられる成形されたポリマー組成物から少なくとも部分的になる、酸素バリアー特性を有する物品が開示されている。この組成物は (1) 物品に強度を与える第 1 のポリマー組成物と (2) これとなじむ第 2 のポリマー組成物との顆粒状混合物からなる。第 2 のポリマー組成物は、ポリアミドまたはコポリアミドを還流条件下で揮発性溶媒中の遷移金属化合物の溶液と反応することにより得ることができる。第 1 のポリマー組成物のポリマーは任意のポリマーであってよくまたポリアミドまたはコポリアミドと反応される金属化合物の金属は任意の遷移金属であってよい。第 2 のポリマー組成物中の金属の量は少なくとも 5 0 0 p p m である。

20

【 0 0 4 4 】

酸素との反応の感受性が増大されているポリマー物質もまた開示されており、これは、親核性反応剤と反応されているポリアミドと、おそらくは活性化剤とを含む。親核性反応剤は、ヒドロキシル基を少なくとも 1 つ含む化合物、アルコキシドを少なくとも 1 つ含む化合物、燐酸塩化合物、ピロ燐酸塩化合物、ポリ燐酸塩化合物、有機酸の塩、そしてビニルアルコールとエチレンとのコポリマーからなる群から選択される。活性化剤は水素供与体の形をとる。酸素との反応の感受性が増大されているポリマー物質を製造する方法も開示されている。この方法では、ポリマー物質が得られる条件下でポリアミドが親核性反応剤と反応される。

30

【 0 0 4 5 】

P E T、P E N および / またはポリアミドの上記したようなポリマー容器では、そこに包装される酸素に敏感な物質と接触する酸素と反応してその量を減少する酸化可能な成分が利用される。この酸化可能な物質はすべて、その酸化に際して放出される副生物のために、包装された物質にいやな匂いおよび / または味を与える欠点を有する。別な問題は、ポリマー主鎖からの酸化による断片化が制御されず、これは鎖の離脱を誘発し、従って、容器の多層構造の物理的一体性を弱くすることである。

40

【 0 0 4 6 】

本発明は、匂いまたは味に悪影響を与える酸化副生物の移行をほとんどまたは全く生まない環状アリル (オレフィン) 懸垂基を含み、従って食品の包装での感覚器官の刺激の問題を最小にするポリマーを含有する酸素捕集包装物質に特によって、先行技術の多くの問題を解決する。これは、環状アリル構造は、酸素捕集包装物質で使用される慣用の開放鎖環状アリル (オレフィン) 基に比べると、酸化後に断片化あるいは分裂する傾向が低いことによる。

【 0 0 4 7 】

50

PET、PENおよび/またはポリアミドの上記したようなポリマー容器では、そこに包装される酸素に敏感な物質と接触する酸素と反応してその量を減少する酸化可能な成分が利用される。この酸化可能な物質はすべて、その酸化に際して放出される副生物のために、包装された物質にいやな匂いおよび/または味を与える欠点を有する。別な問題は、ポリマー主鎖からの酸化による断片化が制御されず、これは鎖の離脱を誘発し、従って、容器の多層構造の物理的一体性を弱くすることである。

【0048】

対照的に本発明は、酸素捕集機能の結果として匂いおよび味を放出しない環状オレフィンの酸素捕集成分が入った、PETおよび/またはPENを含む飲料および/または食品の堅い容器を実現する。酸化は分子量の変化を惹起することもない。これは、環状オレフィン酸素捕集成分は酸化に際して断片化しないことによるのであり、従って構造的な一体性を維持しつつ、包装された物質に酸化副生物をあたえるという問題が回避される。

10

【0049】

以上に述べた問題に対処しあるいは少なくとも、役立つ選択を一般大衆に提供することが本発明の目的である。

本発明の別な局面および有利な点は、単なる例示として以下に行う記載から明らかになるであろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0050】

20

(発明の概要)

本発明の1つの局面に従うなら、シクロヘキセン基またはシクロヘキセン官能基を少なくとも1つ有するポリマーまたはオリゴマーからなるあるいはこれを含む、プラスチック物質中でまたはこれとともに使用するための酸素スカベンジャーが提供される。

【0051】

本発明の別な1局面に従うなら、酸素捕集の結果として揮発性または抽出可能な(酸素スカベンジャーが含まれるプラスチック物質から)生成物を低水準でしか生成しない、実質的に上記した酸素スカベンジャーが提供される。

【0052】

本発明の別な1局面に従うなら、外部的な事象によって触発されるまでほとんど安定である実質的に上記した酸素スカベンジャーが提供される。

30

【0053】

本発明の別な1局面に従うなら、外部的な事象が電磁放射線による照射である実質的に上記した酸素スカベンジャーが提供される。

【0054】

本発明の別な1局面に従うなら、外部的な事象による触発をスカベンジャーが受けやすくなるようにする、触発剤を強化する成分を1つ以上含有する、実質的に上記した酸素スカベンジャー組成物が提供される。

【0055】

本発明の別な1局面に従うなら、触発剤を強化する成分がベンゾフェノンまたはその置換誘導体であってよい実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

40

【0056】

本発明の別な1局面に従うなら、捕集過程のために1つ以上の触媒が存在することを包含される実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【0057】

本発明の別な1局面に従うなら、触媒が遷移金属の塩、化合物または錯体であってよい実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【0058】

本発明の別な1局面に従うなら、プラスチックフィルム of 形をとる実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

50

【 0 0 5 9 】

本発明の別な局面に従うなら、プラスチック樹脂がプラスチックフィルムの製造に好適な樹脂である、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 0 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、プラスチック樹脂がポリエステル樹脂である、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 1 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、プラスチックのフィルムまたはその層中に存在する、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

10

【 0 0 6 2 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、プラスチックのフィルムまたはその層の、そして / あるいはその被覆物のポリマー物質として使用され、あるいはプラスチック物質中に使用される、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 3 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、プラスチックのフィルムまたはその層にわたって、そして / あるいはその上の被覆物にわたって分散され、あるいはプラスチック物質中に分散される、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 4 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、無水物が、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物またはブタジエンから誘導されることができるとラヒドロフタル酸無水物モノマーからなる、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

20

【 0 0 6 5 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、官能基がカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル、無水物、およびイソシアネートの 1 つ以上である化合物の 1 つ以上に、テトラヒドロベンジルアルコールを反応させてつくられる、酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 6 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、アルコールがテトラヒドロベンジルアルコールからなる、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

30

【 0 0 6 7 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、アルコールと反応される化合物がスチレンマレイン酸無水物コポリマーおよび / または多官能性イソシアネートを含んでよい化合物中にある、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 8 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、シクロヘキセンジメタノールからつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 6 9 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、反応押し出し法によってつくられるシクロヘキセン懸垂基を少なくとも 1 つ含む酸素スカベンジャーポリマーが提供される。

40

【 0 0 7 0 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、反応押し出し法にエステル化またはトランスエステル化が含まれる、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集ポリマーが提供される。好適な触媒には、酸、塩基および有機金属化合物例えばチタンアルコキシドがある。

【 0 0 7 1 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、シクロヘキセン無水物を包含する経路によってつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集ポリマーが提供される。

【 0 0 7 2 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、ジエンモノマー、またはヒドロキシ含有モノマーと環状の無水物との反応を包含する経路によってつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕

50

集ポリマーが提供される。

【0073】

本発明の別な1局面に従うなら、環状の無水物がマレイン酸無水物である、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集ポリマーが提供される。

【0074】

本発明の別な1局面に従うなら、Diels Alder付加反応を含めての方法によってつくられる環状アルケン懸垂基を含む酸素スカベンジャーが提供される。

【0075】

本発明の別な1局面に従うなら、Diels Alder反応での使用が好ましいジエンが、置換されたそして/あるいは置換されていない1,3ブタジエンである、実質的に上記した酸素スカベンジャーが提供される。

10

【0076】

本発明の別な1局面に従うなら、Diels Alder反応で使用するものが好ましい親ジエン化合物に不飽和酸、無水物、およびエステルが含まれる、実質的に上記した酸素スカベンジャーが提供される。

【0077】

本発明の別な1局面に従うなら、環状アルケンがシクロヘキセンである実質的に上記した酸素スカベンジャーが提供される。

【0078】

別な局面において本発明は、上記の組成物を含むブレンドからつくられる層を少なくとも1つ含む物品を、そしてまた、上記の組成物を含むブレンドからつくられる層の少なくとも1つが、組成物を活性化するために化学放射線または電子ビーム放射線に曝露される酸素を捕集する方法を提供する。

20

【0079】

本発明の別な1局面に従うなら、テトラヒドロフタル酸無水物およびアミン基を少なくとも1つ含むポリマーまたは低分子量化合物からつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【0080】

本発明の別な1局面に従うなら、ジグリシジルテトラフタレートからつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

30

【0081】

本発明の別な1局面に従うなら、テトラヒドロベンジルアルコール、官能基がカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル、無水物、エポキシドおよびイソシアネートの1つ以上である化合物の1つ以上に、テトラヒドロベンジルアルコール、メチルまたはジメチルで置換されたテトラヒドロベンジルアルコールを反応させてつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【0082】

本発明の別な1局面に従うなら、テトラヒドロベンジルアルコールまたは置換されたテトラヒドロベンジルアルコールが、以下の物質：

40

エチレン(メタ)アクリル酸および別な酸含有ポリマーおよび酸含有低分子量物質；

スチレンマレイン酸無水物；オクタデセンマレイン酸無水物；エチレンおよびエチレンアルファマレイン酸無水物ターポリマー；

エチレンアルキル(メタ)アクリレートマレイン酸無水物ターポリマーそして他の類似の無水物含有ポリマーまたは無水物含有低分子量物質；

酸ハロゲン化物官能基を含むポリマー物質または低分子量物質例えばポリアクリロイルクロライド；

エチレンアルキル(メタ)アクリレートコポリマーおよびターポリマーおよび、低級アルキルエステル官能基を含む代替的なポリマーまたは低分子量物質；

エポキシ樹脂；

M D I、T D Iなどのような普通なジイソシアネートから誘導されるプレポリマーおよ

50

びオリゴマーのようなイソシアネート官能性物質

と反応される、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 0 8 3 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、ジヒドロキシシクロヘキセン化合物からつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。例えば、ポリウレタンおよびポリエステル樹脂をつくるために、3 シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールまたはその置換された誘導体を使用されてよい。

【 0 0 8 4 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、シクロヘキセンカルボン酸からつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素吸収組成物が提供される。このような物質はアクリル酸と、置換されているおよび置換されていないブタジエンとからつくられてよい。典型的な例はアクリル酸とブタジエンとから誘導されるテトラヒドロ安息香酸であろう。これは以下の物質：

ヒドロキシル官能性物質例えばポリ（ビニルアルコール）およびポリエチレンビニルアルコール、ヒドロキシル官能性オリゴマー例えばポリ（エチレングリコール）、ポリエステルポリオールおよび他の低分子量ヒドロキシル官能性物質；

アミン官能性ポリマーおよび低分子量化合物；

多価金属イオン

と反応されてよい。

【 0 0 8 5 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、シクロヘキセン官能性酸塩化物からつくられる酸素スカベンジャーが提供される。例 9 では、3 - シクロヘキセン - 1 - カルボニルクロライドが利用される。

【 0 0 8 6 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、テトラヒドロベンズアルデヒドおよびその置換誘導体からつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。これらはブタジエンまたはメチル置換ブタジエンのアクロレインとの反応からつくられることができる。

【 0 0 8 7 】

テトラヒドロベンズアルデヒドは、ポリビニルアセタールを生成するようにポリ（ビニルアルコール）およびポリエチレン - ビニルアルコールのようなヒドロキシ官能性ポリマーと反応されてよい。

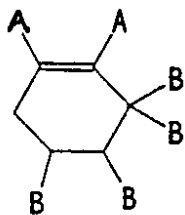
【 0 0 8 8 】

本発明は以下の発明を包含する。

1 . (a) 構造 (I)

【 化 1 】

(I)



（式中、A は水素またはメチルであってよく、また B 基の 1 つまたは 2 つが、シクロヘキセン環を低分子量物質に結合する、複素原子を含む結合であり、残りの B 基が水素またはメチルである）

の置換されたシクロヘキセン官能基を含むポリマーまたは前記低分子量物質

（ b ）遷移金属

の混合物からなる酸素を捕集するのに好適な組成物。

2. 物質が担持樹脂とブレンドされる項目 1 に記載の組成物。

3. 混合物が少なくとも 1 つの光開始剤を含有する項目 2 に記載の組成物。

4. 複素原子を含む結合が、エステル、エーテル、アミド、イミド、ウレタン、またはアセタール基を含む項目 1 に記載の組成物。

5. 少なくとも 1 つのシクロヘキセン基を有するポリマーまたはオリゴマーと、遷移金属の塩、化合物または錯体とを含む酸素スカベンジャー組成物。

6. スカベンジャーが外部的な事象により触発されやすくする触発剤強化成分をさらに含む項目 5 に記載の組成物。

7. 触発強化成分がベンゾフェノンまたは置換ベンゾフェノンからなる群から選択される項目 6 に記載の組成物。 10

8. 外部的な事象が電磁放射線による照射である項目 6 に記載の組成物。

9. 外部的な事象が紫外線による照射である項目 6 に記載の組成物。

10. 物質が担持樹脂と配合される項目 5 に記載の組成物。

11. 酸素スカベンジャー組成物がプラスチック樹脂である項目 5 に記載の組成物。

12. プラスチック樹脂がポリエステル樹脂からなる項目 11 に記載の組成物。

13. プラスチック樹脂が、プラスチックフィルムの製造に好適な樹脂からなる項目 11 に記載の組成物。

14. 組成物が、テトラヒドロフタル酸無水物を

i) ジオール、 20

ii) ヒドロキシ化合物、または

iii) ポリヒドロキシ化合物

の少なくとも 1 つと反応させてつくられる項目 5 に記載の組成物。

15. 組成物が、テトラヒドロフタル酸無水物を

i) ジオール、

ii) ヒドロキシ化合物、または

iii) ポリヒドロキシ化合物

の少なくとも 1 つと溶媒中で加熱することによりつくられる項目 14 に記載の組成物。

16. 無水物が、1, 2, 3, 6 テトラヒドロフタル酸無水物またはブタジエンから誘導可能なテトラヒドロフタル酸無水物モノマーである項目 14 に記載の酸素スカベンジャー組成物。 30

17. 組成物が反応押し出し法によってつくられる項目 14 に記載の酸素スカベンジャー組成物。

18. テトラヒドロベンジルアルコールを、以下の官能基

i) カルボン酸、

ii) 酸ハロゲン化物、

iii) エステル、

iv) 無水物、および

v) イソシアネート

を 1 つまたはそれ以上有する 1 つまたはそれ以上の化合物と反応させることでつくられる項目 5 に記載の組成物。 40

19. 組成物が反応押し出し法によってつくられる項目 18 に記載の酸素スカベンジャー組成物。

20. 組成物が、テトラヒドロベンジルアルコールをトランスエステル化法によってエステルと反応させることでつくられる項目 18 に記載の酸素スカベンジャー組成物。

21. 無水物官能基を有する化合物がスチレンマレイン酸無水物コポリマーである項目 18 に記載の酸素スカベンジャー組成物。

22. イソシアネート官能基を有する化合物が多官能性イソシアネートである項目 18 に記載の酸素スカベンジャー組成物。

23. ポリエステルを含み、シクロヘキセンジメタノールからつくられる項目 5 に記載 50

の組成物。

24. 組成物が、テトラヒドロ安息香酸とヒドロキシル官能性物質とからつくられる項目5に記載の組成物。

25. 組成物が、テトラヒドロ安息香酸とヒドロキシル官能性物質とからつくられる項目5に記載の組成物。

26. 組成物が、テトラヒドロベンズアルデヒドとヒドロキシル官能性物質とからつくられる項目5に記載の組成物。

27. 少なくとも1つのシクロヘキセン基を有するポリマーまたはオリゴマーを含み、シクロヘキセン基のいくつかの炭素がポリマーまたはオリゴマー内で別な環構造の一部をなす項目5に記載の酸素スカベンジャー組成物。

10

28. 環状アルケン懸垂基を含み、シクロヘキセン基のいくつかの炭素がポリマーまたはオリゴマーの骨格の一部をなす項目5に記載の酸素スカベンジャー組成物。

29. 環状アルケン懸垂基を含み、Diels Alder付加反応を含む方法によってつくられる項目5に記載の酸素スカベンジャー組成物。

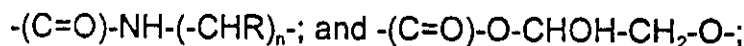
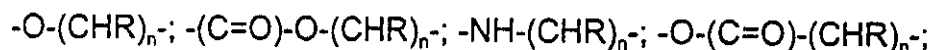
30. 組成物がサシェイ(sachet)内にいれられている項目5に記載の酸素スカベンジャー組成物。

31. ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、そしてポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基を含む組成物。

32. ポリマー主鎖がエチレン性であり、また結合基が

20

【化2】



(式中、Rは水素または、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基からなる群から選択されるアルキル基であり、またnが1～12の範囲内の整数である)

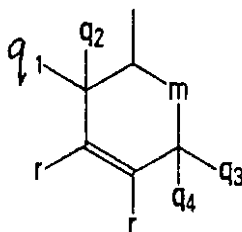
からなる群から選択される項目31に記載の組成物。

33. 環状オレフィン懸垂基が構造(II)

30

【化3】

(II)



(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され、また m は $-(CH_2)_n-$ であり、 n は0～4の範囲の整数であり、また r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つが $-H$ である)

40

を有する項目31に記載の組成物。

34. ポリマー主鎖が、エチレンとスチレンとからなる群から選択されるモノマーからなる項目31に記載の組成物。

35. 環状オレフィン懸垂基が、エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応によってポリマー主鎖の結合基にグラフトされている項目31に記載の組成物。

36. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が溶液反応または反応押し出しである項目35に記載の組成物。

50

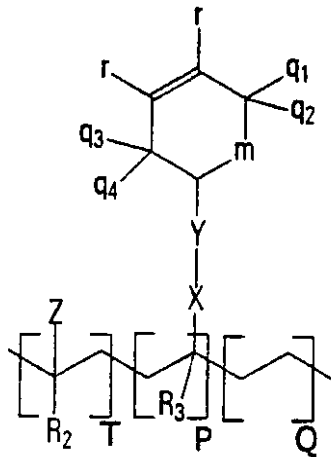
37. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が、非酸化性の強酸、第3アミン、I族のアルコキシド、IVB族のアルコキシド、およびIVA族の有機金属化合物からなる群から選択される触媒によって接触される項目35に記載の組成物。

38. 触媒が、トルエンスルホン酸、ナトリウムメトキシド、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラエチルチタネート、2-ヒドロキシ-ピリジンおよびジブチル錫ジラウレートからなる群から選択される項目37に記載の組成物。

39. ポリマー主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基が反復単位を含み、各々の反復単位が以下の構造(III)を有する。

【化4】

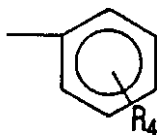
(III)



(式中、 $P + T + Q$ は全組成物について100モル%であり、 P は全組成物について0モル%より大きく； Z は、アリール基、 $-(C=O)OR_1$ 、 $-O(C=O)R_1$ そして、構造が(IV)の基である。)

【化5】

(IV)



であって、 R_4 が $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-H$ からなる群から選択されるアルキルアリール基からなる群から選択され； R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ および $-C_4H_9$ からなる群から選択され； R_2 および R_3 は $-H$ および $-CH_3$ からなる群から選択され； X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-(C=O)S-$ 、 $-O(C=O)-$ および $-(CHR)_1-$ からなる群から選択され； l は1~6の範囲の整数であり； Y は $-(CHR)_n-$ であって、 n は0~12の範囲の整数であり、 R は $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され； q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択され；また m は $-(CH_2)_n-$ であって、 n は0~4の範囲の整数でありそして r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つは $-H$ である)

を有する項目31に記載の組成物。

40. 環状オレフィン懸垂基が、シクロヘキセン-4-メチレン基、1-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、5-メチル

シクロヘキセン - 4 - メチレン基、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メチレン基、
 1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メチレン基、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン -
 4 - メチレン基、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - メチレン基、シクロヘキ
 セン - 4 - エチレン基、1 - メチル - シクロヘキセン - 4 - エチレン基、2 - メチル - シ
 クロヘキセン - 4 - エチレン基、5 - メチル - シクロヘキセン - 4 - エチレン基、1, 2
 - ジメチル - シクロヘキセン - 4 - エチレン基、1, 5 - ジメチル - シクロヘキセン - 4
 - エチレン基、2, 5 - ジメチル - シクロヘキセン - 4 - エチレン基、1, 2, 5 - トリ
 メチル - シクロヘキセン - 4 - エチレン基、シクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1 - メ
 チルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基
 、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4
 - プロピレン基、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、2, 5 - ジメチ
 ルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - プ
 ロピレン基、シクロペンテン - 4 - メチレン基、1 - メチル - シクロペンテン - 4 - メチ
 レン基、3 - メチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 2 - ジメチル - シクロペン
 テン - 4 - メチレン基、3, 5 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 3 -
 ジメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、2, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 -
 メチレン基、1, 2, 3 - トリメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 2, 3,
 5 - テトラメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、シクロペンテン - 4 - エチレン基
 、1 - メチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、3 - メチル - シクロペンテン - 4 - エ
 チレン基、1, 2 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、3, 5 - ジメチル - シ
 クロペンテン - 4 - エチレン基、1, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、
 2, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、1, 2, 3 - トリメチル - シクロ
 ペンテン - 4 - エチレン基、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - シクロペンテン - 4 - エチ
 レン基、シクロペンテン - 4 - プロピレン基、1 - メチルシクロペンテン - 4 - プロピレ
 ン基、3 - メチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、1, 2 - ジメチルシクロペンテン
 - 4 - プロピレン基、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、1, 3 - ジ
 メチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロ
 ピレン基、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、および 1, 2,
 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基からなる群から選択される項目
 39 に記載の組成物。

10

20

30

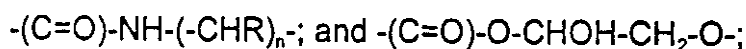
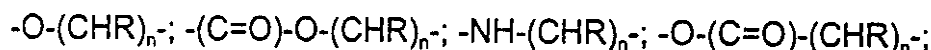
41. 組成物がエチレン / メチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレート
 ターポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレート / エチレンコポリマー、シクロヘキ
 セニルメチルメタクリレート / スチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレ
 ートホモポリマーまたはメチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレートコポリ
 マーである項目 39 に記載の組成物。

42. ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、ポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合
 する結合基そして遷移金属触媒を含む酸素捕集組成物。

43. ポリマー主鎖がエチレン性であり、また結合基が

【化 6】

40



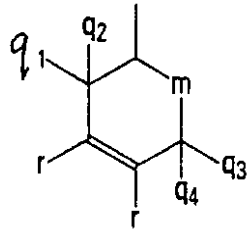
(式中、R は水素または、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基からなる群から選択
 されるアルキル基であり、また n が 1 ~ 12 の範囲内の整数である)

からなる群から選択される項目 42 に記載の組成物。

44. 環状オレフィン懸垂基が構造 (I I)

【化 7】

(II)



(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され、また m は $-(CH_2)_n-$ であり、 n は $0 \sim 4$ の範囲の整数であり、また r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つが $-H$ である)

を有する項目31に記載の組成物。

45. ポリマー主鎖が、エチレンとスチレンとからなる群から選択されるモノマーからなる項目42に記載の組成物。

46. 環状オレフィン懸垂基が、エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応によってポリマー主鎖の結合基にグラフトされている項目42に記載の組成物。

47. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が溶液反応または反応押し出しである項目46に記載の組成物。

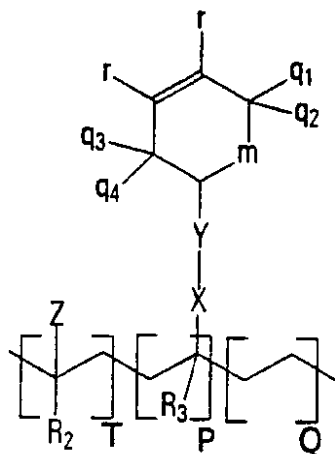
48. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が、非酸化性の強酸、第3アミン、I族のアルコキシド、IVB族のアルコキシド、およびIVA族の有機金属化合物からなる群から選択される触媒によって接触される項目46に記載の組成物。

49. 触媒が、トルエンスルホン酸、ナトリウムメトキシド、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ- n -プロピル-チタネート、テトラエチルチタネート、2-ヒドロキシ-ピリジンおよびジブチル錫ジラウレートからなる群から選択される項目48に記載の組成物。

50. ポリマー主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基が反復単位を含み、各々の反復単位が以下の構造(III)

【化 8】

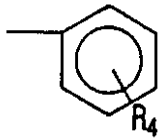
(III)



(式中、 $P + T + Q$ は全組成物について100モル%であり、 P は全組成物について0モル%より大きく； Z は、アリール基、 $-(C=O)OR_1$ 、 $-O(C=O)R_1$ そして、構造が(IV)

【化 9】

(IV)



であって、 R_4 が $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-H$ からなる群から選択されるアルキルアリール基からなる群から選択され； R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ および $-C_4H_9$ からなる群から選択され； R_2 および R_3 は $-H$ および $-CH_3$ からなる群から選択され； X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-(C=O)S-$ 、 $-O(C=O)-$ および $-(CHR)_1-$ からなる群から選択され； l は $1 \sim 6$ の範囲の整数であり； Y は $-(CHR)_n-$ であって、 n は $0 \sim 12$ の範囲の整数であり、 R は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択され； q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され；また m は $-(CH_2)_n-$ であって、 n は $0 \sim 4$ の範囲の整数でありそして r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つは $-H$ である）

を有する項目42に記載の組成物。

51. 環状オレフィン懸垂基が、シクロヘキセン-4-メチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-メチレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、シクロヘキセン-4-エチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、5-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2,5-トリメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、シクロヘキセン-4-プロピレン基、1-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、シクロペンテン-4-メチレン基、1-メチル-シクロペンテン-4-メチレン基、3-メチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、3,5-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,3-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、2,3-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2,3-トリメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2,3,5-テトラメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、シクロペンテン-4-エチレン基、1-メチル-シクロペンテン-4-エチレン基、3-メチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、3,5-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,3-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、2,3-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2,3-トリメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2,3,5-テトラメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、シクロペンテン-4-プロピレン基、1-メチルシクロペンテン-4-プロピレン基、3-メチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、および1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-プロピレン基からなる群から選択される項目

50 に記載の組成物。

52. 組成物がエチレン/メチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレートターポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレート/エチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルメタクリレート/スチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレートホモポリマーまたはメチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレートコポリマーである項目50に記載の組成物。

53. 組成物からなる物質で包装された製品の匂いおよび味の特性が、組成物の酸化の結果として劣悪化しない項目42に記載の組成物。

54. 組成物の酸化の結果としてのオレフィン懸垂基および結合基のポリマー主鎖からの断片化が顕著でない項目42に記載の組成物。

55. 遷移金属触媒が金属塩である項目42に記載の組成物。

56. 金属塩中の金属がコバルトである項目55に記載の組成物。

57. 金属塩がコバルトネオデカノエート、コバルト2-エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される項目55に記載の組成物。

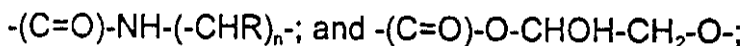
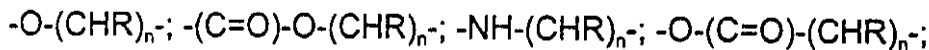
58. 酸素捕集の開始を強化するための少なくとも1つの触発物質をさらに含有する項目42に記載の組成物。

59. 触発物質が光開始剤である項目58に記載の組成物。

60. 容器から酸素を除去することによりまた容器外から酸素が容器内に進入するのを阻止することにより容器の内容物の酸化を防止する容器として好適な製造物品であって、この物品が、ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基そして遷移金属触媒を含む酸素捕集組成物からなる製造物品。

61. ポリマー主鎖がエチレン性であり、また結合基が

【化10】



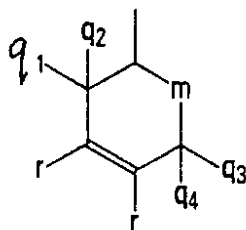
(式中、Rは水素または、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基からなる群から選択されるアルキル基であり、またnが1~12の範囲内の整数である)

からなる群から選択される項目60に記載の製造物品。

62. 環状オレフィン懸垂基が構造(II)

【化11】

(II)



(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され、また m は $-(CH_2)_n-$ であり、 n は0~4の範囲の整数であり、また r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つもまた $-H$ である)

を有する項目60に記載の製造物品。

63. ポリマー主鎖が、エチレンとスチレンとからなる群から選択されるモノマーからなる項目60に記載の製造物品。

64. 環状オレフィン懸垂基が、エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応によってポリマー主鎖の結合基にグラフトされている項目60に記載の製造物品。

65. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が溶液反応または反応押し出しである項目64に記載の製造物品。

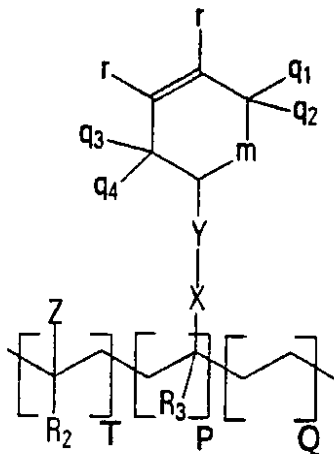
66. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が、非酸化性の強酸、第3アミン、I族のアルコキシド、IVB族のアルコキシド、およびIVA族の有機金属化合物からなる群から選択される触媒によって接触される項目64に記載の製造物品。

67. 触媒が、トルエンスルホン酸、ナトリウムメトキシド、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラエチルチタネート、2-ヒドロキシ-ピリジンおよびジブチル錫ジラウレートからなる群から選択される項目66に記載の製造物品。

68. 主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基が反復単位を含み、各々の反復単位が以下の構造(III)

【化12】

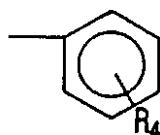
(III)



(式中、 $P + T + Q$ は全組成物について100モル%であり、 P は全組成物について0モル%より大きく； Z は、アリール基、 $-(C=O)OR_1$ 、 $-O(C=O)R_1$ そして、構造が(IV)

【化13】

(IV)



であって、 R_4 が $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-H$ からなる群から選択されるアルキルアリール基からなる群から選択され； R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ および $-C_4H_9$ からなる群から選択され； R_2 および R_3 は $-H$ および $-CH_3$ からなる群から選択され； X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-(C=O)S-$ 、 $-O(C=O)-$ および $-(CHR)_1-$ からなる群から選択され； l は1、2、3、4、5および6からなる群から選択される整数であり； Y は $-(CHR)_n-$ であって、 n は0~12の範囲の整数であり、 R は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択され； q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択

され；また m は $-(CH_2)_n-$ であって、 n は 0 ~ 4 の範囲の整数でありそして r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも 1 つは $-H$ である)

を有する項目 60 に記載の製造物品。

69. 環状オレフィン懸垂基が、シクロヘキセン-4-メチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-メチレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、シクロヘキセン-4-エチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、5-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2,5-トリメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、シクロヘキセン-4-プロピレン基、1-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、シクロペンテン-4-メチレン基、1-メチル-シクロペンテン-4-メチレン基、3-メチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、3,5-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,3-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、2,3-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2,3-トリメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2,3,5-テトラメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、シクロペンテン-4-エチレン基、1-メチル-シクロペンテン-4-エチレン基、3-メチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、3,5-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,3-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、2,3-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2,3-トリメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2,3,5-テトラメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、シクロペンテン-4-プロピレン基、1-メチルシクロペンテン-4-プロピレン基、3-メチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、および 1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-プロピレン基からなる群から選択される項目 60 に記載の製造物品。

70. 組成物がエチレン/メチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレートターポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレート/エチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルメタクリレート/スチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレートホモポリマーまたはメチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレートコポリマーである項目 60 に記載の製造物品。

71. 遷移金属触媒が金属塩である項目 60 に記載の製造物品。

72. 金属塩中の金属がコバルトである項目 71 に記載の製造物品。

73. 金属塩がコバルトネオデカノエート、コバルト 2-エチルヘキサノエート、コバルトオレートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される項目 71 に記載の製造物品。

74. 酸素捕集の開始を強化するための少なくとも 1 つの触発物質をさらに含有する項目 60 に記載の製造物品。

75. 触発物質が光開始剤である項目 74 に記載の組成物。

76. 組成物からなる物質で包装された製品の匂いおよび味の特性が、組成物の酸化の結果として劣悪化しない項目 60 に記載の製造物品。

10

20

30

40

50

77. 組成物の酸化の結果としてのオレフィン懸垂基および結合基のポリマー主鎖からの断片化が顕著でない項目60に記載の製造物品。
78. 物品がパッケージである項目60に記載の製造物品。
79. パッケージが、厚さがたかだか10ミルである可撓性フィルムまたは厚さが少なくとも10ミルである可撓性シートからなる項目78に記載の製造物品。
80. パッケージの酸素捕集系が、酸素バリアー層、ポリマー選択層および熱シール層のうちから選択される少なくとも1つの追加の層を含む項目78に記載の製造物品。
81. 物品が、パッケージ内にある食料品を有するパッケージである項目78に記載の製造物品。
82. 物品が、化粧品、化学品、電子デバイス、農薬または医薬品組成物を包装するためのパッケージである項目78に記載の製造物品。 10
83. 項目60に記載の製造物品と、追加的な少なくとも1つの機能層とを含む多層フィルム。
84. 追加的な少なくとも1つの層が、酸素バリアー層、ポリマー選択バリアー層、構造層および熱シール層から選択される項目83に記載の多層フィルム。
85. 追加的な少なくとも1つの層が酸素バリアー層である項目83に記載の多層フィルム。
86. 少なくとも1つのポリマー選択バリアー層をさらに含む項目85に記載の多層フィルム。
87. 少なくとも1つの熱シール層をさらに含む項目85に記載の多層フィルム。 20
88. 少なくとも1つの構造層をさらに含む項目85に記載の多層フィルム。
89. 物品が、堅い容器、シール用ガスケット、パッチ、容器閉鎖具、瓶の蓋、瓶蓋への挿入物あるいは成形または熱成形された成形品である項目60に記載の物品。
90. 成形または熱成形された成形品が瓶またはトレイである項目89に記載の物品。
91. i) ポリマー主鎖、
ii) 環状オレフィン懸垂基、
iii) 主鎖を懸垂基に結合する結合基、および
iv) 遷移金属触媒
を含む、酸素を捕集するのに好適な層。
92. 層からなる物質で包装された製品の匂いおよび味の特性が、層の酸化の結果として劣悪化しない項目91に記載の層。 30
93. 層の酸化の結果としてのオレフィン懸垂基および結合基のポリマー主鎖からの断片化が顕著でない項目91に記載の層。
94. 遷移金属触媒が金属塩である項目91に記載の層。
95. 金属塩中の金属がコバルトである項目94に記載の層。
96. 金属塩がコバルトネオデカノエート、コバルト2-エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される項目94に記載の層。
97. 層がポリマー希釈剤を追加的に含む項目91に記載の層。
98. 希釈剤が熱可塑性ポリマーである項目97に記載の層。 40
99. 層が、追加的な1つ以上の層に隣り合う項目91に記載の層。
100. 追加的な少なくとも1つの層が酸素バリアーである項目99に記載の層。
101. 酸素バリアーが、ポリ(エチレン-ビニルアルコール)、ポリアクリロニトリル、ポリ(塩化ビニル)、ポリアミド、ポリ(二塩化ビニリデン)、ポリ(エチレンテレフタレート)、シリカ、金属箔および金属化ポリマーフィルムからなる群に属する1つからなる項目100に記載の層。
102. 層とともに、追加的な1つ以上の層が押し出される項目99に記載の層。
103. 層に、追加的な1つ以上の層が積層される項目99に記載の層。
104. 層に、追加的な1つ以上の層が被覆される項目99に記載の層。
105. 層が可撓性である項目99に記載の層。 50

106. 層が透明である項目99に記載の層。

107. 物品が、項目91に記載の層を含む、包装用の物品。

108. ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、主鎖をオレフィン懸垂基に結合する結合基を含むポリマー物質を、エステル化、トランスエステル化、アミド化、トランスアミド化および直接重合からなる群から選択されるプロセスによって製造する方法。

109. ポリマー物質の製造に、

a) 混合物をつくるために、スチレン/マレイン酸無水物、エチレン/マレイン酸無水物、エチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびスチレン/メチルメタクリレートからなる群からポリマーを選択し、そしてポリマーを、シクロヘキセン-4-メタノール、1-メチルシクロヘキセン-4-メタノール、2-メチルシクロヘキセン-4-メタノール、5-メチルシクロヘキセン-4-メタノール、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-メタノール、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メタノール、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メタノール、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-メタノール、シクロヘキセン-4-エタノール、1-メチルシクロヘキセン-4-エタノール、2-メチルシクロヘキセン-4-エタノール、5-メチルシクロヘキセン-4-エタノール、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-エタノール、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-エタノール、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-エタノール、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-エタノール、シクロペンテン-4-メタノール、1-メチルシクロペンテン-4-メタノール、3-メチルシクロペンテン-4-メタノール、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-メタノール、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-メタノール、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-メタノール、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-メタノール、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-メタノール、1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-メタノール、シクロペンテン-4-エタノール、1-メチルシクロペンテン-4-エタノール、3-メチルシクロペンテン-4-エタノール、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-エタノール、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-エタノール、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-エタノール、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-エタノール、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-エタノール、1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-エタノール、シクロペンテン-4-プロパノール、1-メチルシクロペンテン-4-プロパノール、3-メチルシクロペンテン-4-プロパノール、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-プロパノール、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-プロパノール、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロパノール、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロパノール、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-プロパノール、および1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-プロパノールからなる群から選択されるエステル化/トランスエステル化化合物と一緒にし、

b) ポリマーと(a)で選択したエステル化/トランスエステル化化合物とを加熱してポリマーの融解物をつくり、

c) ポリマー融解物が、環状オレフィン懸垂基でのポリマー無水物のエステル化、環状オレフィン懸垂基でのポリマー酸のエステル化またはポリマーエステルのアルキル基の環状オレフィン懸垂基との交換を行うように、エステル化/トランスエステル化触媒および押し出しに際して融解物を酸化から保護する酸化防止剤とともにエステル化/トランスエステル化条件下で融解物を押し出し機内で処理し、そして

d) 融解物から揮発性の有機生成物および副生物を除去する

10

20

30

40

50

工程が含まれる項目 108 に記載の方法。

110. ポリマー物質の製造に、

a) 混合物をつくるために、スチレン/マレイン酸無水物、エチレン/マレイン酸無水物、エチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびスチレン/メチルメタクリレートからなる群からポリマーを選択し、そしてポリマーを、シクロヘキセン-4-メチルアミン、1-メチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、2-メチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、5-メチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-メチルアミン、シクロヘキセン-4-エチルアミン、1-メチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、2-メチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、5-メチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-エチルアミン、シクロヘキセン-4-プロピルアミン、1-メチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、2-メチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、5-メチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-プロピルアミン、シクロペンテン-4-メチルアミン、1-メチルシクロペンテン-4-メチルアミン、3-メチルシクロペンテン-4-メチルアミン、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-メチルアミン、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-メチルアミン、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-メチルアミン、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-メチルアミン、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-メチルアミン、1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-メチルアミン、シクロペンテン-4-エチルアミン、1-メチルシクロペンテン-4-エチルアミン、3-メチルシクロペンテン-4-エチルアミン、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-エチルアミン、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-エチルアミン、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-エチルアミン、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-エチルアミン、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-エチルアミン、1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-エチルアミン、シクロペンテン-4-プロピルアミン、1-メチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、3-メチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-プロピルアミン、および1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-プロピルアミンからなる群から選択されるアミド化/トランスアミド化化合物と一緒にし、

b) ポリマーと(a)で選択したアミド化/トランスアミド化化合物とを加熱してポリマーの融解物をつくり、

c) ポリマー融解物が、環状オレフィン懸垂基でのポリマー無水物のアミド化、環状オレフィン懸垂基でのポリマー酸のアミド化またはポリマーエステルのアルキル基の環状オレフィン懸垂基との交換を行うように、アミド化/トランスアミド化触媒および押し出しに際して融解物を酸化から保護する酸化防止剤とともにアミド化/トランスアミド化条件下で融解物を押し出し機内で処理し、そして

d) 融解物から揮発性の有機生成物および副生物を除去する

工程が含まれる項目 108 に記載の方法。

111. ポリマー物質の製造に、

(a) エチレンと、懸垂するシクロヘキセンを含むビニルモノマーとをオートクレーブ

に入れ、

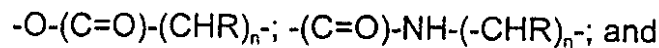
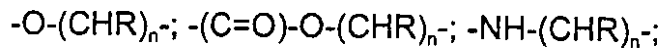
- (b) エチレンとビニルモノマーとをオートクレープ内で攪拌して混合物をつくり、
- (c) 攪拌工程の前、最中または後に重合開始剤を添加し、そして
- (d) 混合物を重合してポリマーを得、そして
- (e) ポリマーを単離しそして精製する

工程が含まれる項目 108 に記載の方法。

112. 工程 (a) において、エチレンおよびビニルモノマーとともにアルファ - オレフィンをオートクレープに入れ、そして工程 (b) においてアルファオレフィンをエチレンおよびビニルモノマーとともに攪拌して混合物を得る項目 111 に記載の方法。

113. ポリマー主鎖がエチレン性であり、また結合基が

【化 14】

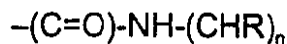


(式中、R は水素または、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基からなる群から選択されるアルキル基であり、また n が 1 ~ 12 の範囲内の整数である)

からなる群から選択される項目 109 に記載の方法。

114. ポリマー主鎖がエチレン性主鎖であり、また結合基が

【化 15】



(式中、R は水素または、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基からなる群から選択されるアルキル基であり、また n が 1 ~ 12 の範囲内の整数である)

である項目 110 に記載の方法。

115. 物質が、遷移金属触媒をさらに含む酸素捕集組成物である項目 108 に記載の方法。

116. 遷移金属触媒が金属塩である項目 115 に記載の方法。

117. 金属塩中の金属がコバルトである項目 116 に記載の方法。

118. 金属塩がコバルトネオデカノエート、コバルト 2 - エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される項目 116 に記載の方法。

119. 酸素捕集組成物が、酸素捕集の開始を強化するための少なくとも 1 つの触発物質をさらに含有する項目 115 に記載の方法。

120. 触発物質が光開始剤である項目 119 に記載の方法。

121. 環状オレフィン懸垂基が構造 (II)

10

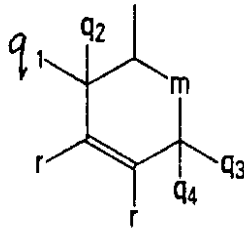
20

30

40

【化 1 6】

(II)



10

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され、また m は $-(CH_2)_n-$ であり、 n は $0 \sim 4$ の範囲の整数であり、また r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つが $-H$ である)

を有する項目108に記載の方法。

122. 環状オレフィン懸垂基が結合している官能基が、エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応によって結合主鎖にグラフトされている項目31に記載の組成物。

123. 反応が溶液反応または反応押し出しである項目108に記載の方法。

124. エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応が、非酸化性の強酸、第3アミン、I族のアルコキシド、IVB族のアルコキシド、IVA族の有機金属化合物からなる群から選択される触媒によって接触される項目108に記載の方法。

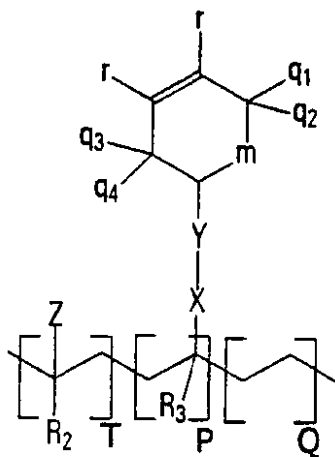
20

125. 触媒が、トルエンスルホン酸、ナトリウムメトキシド、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ- n -プロピル-チタネート、テトラエチルチタネート、2-ヒドロキシ-ピリジンおよびジブチル錫ジラウレートからなる群から選択される項目124に記載の方法。

126. 主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基が反復単位を含み、各々の反復単位が以下の構造(III)

【化 1 7】

(III)

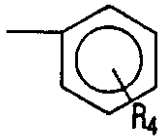


40

(式中、 $P + T + Q$ は全組成物について100モル%であり、 P は0モル%より大きく； Z は、アリール基、 $-(C=O)OR_1$ 、 $-O(C=O)R_1$ そして、構造が(IV)

【化 18】

(IV)



であって、 R_4 が $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択されるアルキルアリール基からなる群から選択され； R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ および $-C_4H_9$ からなる群から選択され； R_2 および R_3 は $-H$ および $-CH_3$ からなる群から選択され； X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-(C=O)S-$ 、 $-O(C=O)-$ および $-(CHR)_1-$ からなる群から選択され； l は 1、2、3、4、5 および 6 からなる群から選択される整数であり； Y は $-(CHR)_n-$ であって、 n は 0 ~ 12 の範囲の整数であり、 R は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択され； q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され；また m は $-(CH_2)_n-$ であって、 n は 0 ~ 4 の範囲の整数でありそして r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも 1 つは $-H$ である）

を有する項目 108 に記載の方法。

127. 環状オレフィン懸垂基が、シクロヘキセン-4-メチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-メチレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、シクロヘキセン-4-エチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、5-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2,5-トリメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、シクロヘキセン-4-プロピレン基、1-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-プロピレン基、シクロペンテン-4-メチレン基、1-メチル-シクロペンテン-4-メチレン基、3-メチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、3,5-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,3-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、2,3-ジメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2,3-トリメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、1,2,3,5-テトラメチル-シクロペンテン-4-メチレン基、シクロペンテン-4-エチレン基、1-メチル-シクロペンテン-4-エチレン基、3-メチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、3,5-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,3-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、2,3-ジメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2,3-トリメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、1,2,3,5-テトラメチル-シクロペンテン-4-エチレン基、シクロペンテン-4-プロピレン基、1-メチルシクロペンテン-4-プロピレン基、3-メチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,2-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、3,5-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、2,3-ジメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、1,2,3-トリメチルシクロペンテン-4-プロピレン基、および 1,2,3,5-テトラメチルシクロペンテン-4-プロピレン基からなる群から選択される項

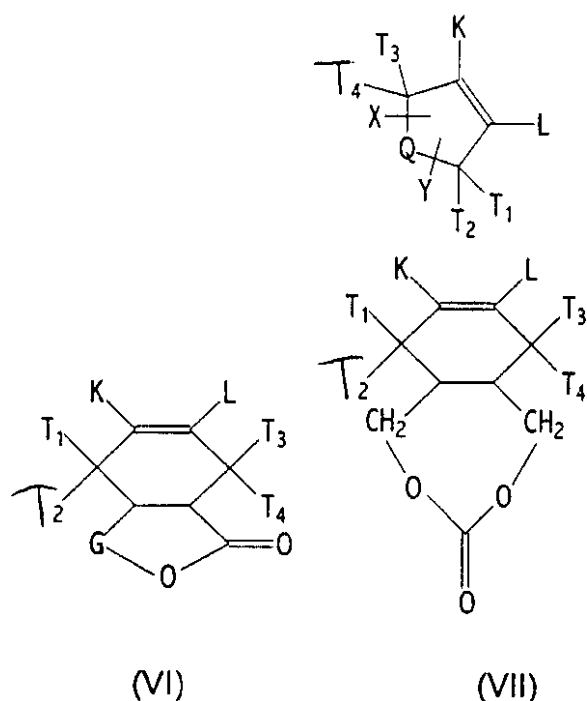
目 1 0 8 に記載の方法。

1 2 8 . 組成物がエチレン / メチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレートターポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレート / エチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルメタクリレート / スチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレートホモポリマーまたはメチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレートコポリマーである項目 1 0 8 に記載の方法。

1 2 9 . (1) 環状アリル水素または環状ベンジル水素を少なくとも 1 つ有する環状炭化水素部分から誘導されるモノマーおよび (2) 遷移金属酸化触媒を含む無臭の酸素捕集ポリマー組成物。

1 3 0 . 組成物が、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ尿素およびポリエーテルからなる群から選択される縮合ポリマーからなる項目 1 2 9 に記載の組成物。

1 3 1 . 環状アリルモノマーが、構造 (V)、構造 (V I) および構造 (V I I)
【化 1 9 】



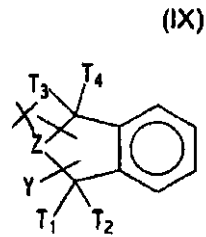
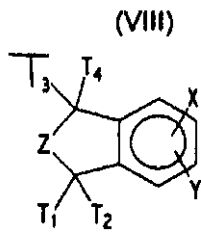
(式中、K、L、T₁、T₂、T₃およびT₄は、q が 0 ~ 1 2 の範囲の整数であるとして - C_qH_{2q+1} からなる群から選択され、そしてKまたはLのいずれかが - Hである場合、T₁、T₂、T₃およびT₄の少なくとも 1 つが - Hであり；

またXおよびYは、- (CH₂)_n - OH、- (CH₂)_n - NH₂、- (CH₂)_nNC=O および - (CH₂)_m - (C=O) - A からなる群から選択され、n は 1 ~ 1 2 の範囲の整数でありそしてmは 0 ~ 1 2 の範囲の整数であり、そしてAは - OH、- OCH₃、- OC₂H₅、- OC₃H₇およびハライドからなる群から選択され；またQはt が 1 ~ 4 の整数であるとして、- (C_tH_{2t-2}) - からなる群から選択され；
またGはn が 0 ~ 1 2 であるとして、- (C=O) - および - (C_nH_{2n+1}) - から選択される)

からなる群から選択される項目 1 2 9 に記載の組成物。

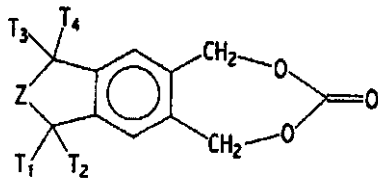
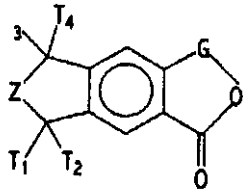
1 3 2 . 環状ベンジルモノマーが、構造 (V I I I)、構造 (I X)、構造 (X)、構造 (X I)、構造 (X I I) および構造 (X I I I)

【化 2 0】



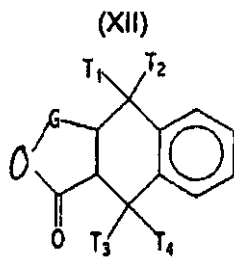
(X)

10

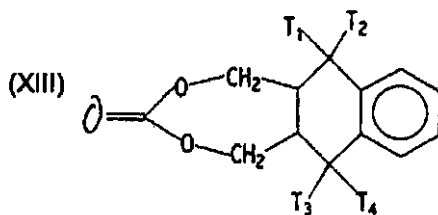


(XI)

20



30



40

(式中 X および Y は、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、および $-(CH_2)_m-(C=O)-R_1$ からなる群から選択され、 n は 1 ~ 12 の範囲の整数でありそして m は 0 ~ 12 の範囲の整数であり、また R_1 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；

T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 は、 q が 0 ~ 12 の範囲の整数であるとして、 $-C_qH_{2q+1}$ から

50

なる群から選択され、そして T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 の少なくとも 1 つは -H であり；
 また X および Y は、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、 $-(CH_2)_nNC=O$
 および $-(CH_2)_m-(C=O)-A$ からなる群から選択され、 n は 1 ~ 12 の範囲の
 整数でありそして m は 0 ~ 12 の範囲の整数であり、また A は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-O$
 C_2H_5 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；また Z は、 t が 1 ~ 4 の整
 数であるとして、 $-(C_tH_{2t-2})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-S-$ からなる群から選択さ
 れ、そして R_2 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群
 から選択され；
 また G は n が 0 ~ 12 であるとして、 $-(C=O)-$ および $-(C_nH_{2n+1})-$ から選択
 される)

10

からなる群から選択される項目 129 に記載の組成物。

133. 組成物が熱可塑性である項目 130 に記載の組成物。

134. 組成物が熱硬化性である項目 130 に記載の組成物。

135. 組成物が多層構造であり、他の層が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチ
 レンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ
 エチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレ
 ンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリ
 マーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステル
 である項目 130 に記載の組成物。

136. 組成物が多層構造であり、他の層が、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 6
 10 およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドであ
 る項目 130 に記載の組成物。

20

137. 組成物が多層構造であり、他の層が、ビスフェノール A カーボネートである項目
 130 に記載の組成物。

138. 組成物が多層構造であり、他の層が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー
 、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー
 、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコ
 ポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗
 素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマー
 またはコポリマーである項目 130 に記載の組成物。

30

139. 組成物が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプ
 ロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、
 ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシク
 ロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからな
 る群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルとブレンドされる項目 1
 30 に記載の組成物。

140. 組成物が、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610 およびこれらの混合物
 からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドとブレンドされる項目 130 に
 記載の組成物。

141. 組成物がビスフェノール A ポリカーボネートとブレンドされる項目 130 に記載
 の組成物。

40

142. 組成物が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プ
 ロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、
 アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポ
 リマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよ
 びこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーとブレ
 ンドされる項目 130 に記載の組成物。

143. 組成物が、紙、箔、高温フィルム、金属化フィルム、ポリアミドフィルム、エ
 チレンビニルアルコールフィルム、シリカコートフィルム、ナイロン/EVOH/ナイロ
 ン、配向ポリプロピレン、ポリエステルフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

50

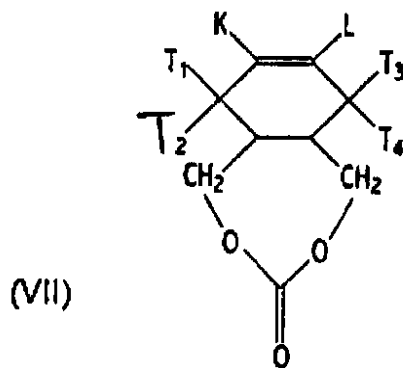
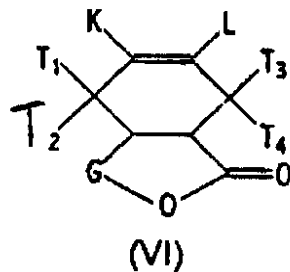
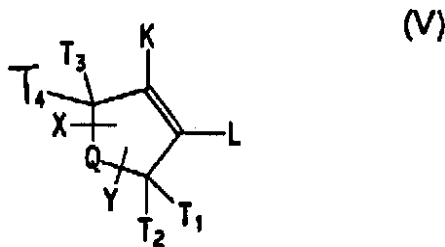
エステル、配向ポリエチレンテレフタレートおよびセロファンからなる群から選択される基材上に積層または接着される項目 1 3 0 に記載の組成物。

1 4 4 . 組成物が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニルポリマーを含む項目 1 2 9 に記載の組成物。

1 4 5 . (1) 環状アリル水素または環状ベンジル水素を少なくとも 1 つ有する環状炭化水素部分から誘導されるモノマーおよび (2) 遷移金属酸化触媒を含む無臭の酸素捕集ポリマー組成物を含む樹脂から成形される、食品または飲料のための堅い容器。

1 4 6 . 組成物が、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリスルホンおよびポリエーテルからなる群から選択される縮合ポリマーを含む項目 1 4 5 に記載の堅い容器。

1 4 7 . 環状アリルモノマーが、構造 (V)、構造 (V I) および構造 (V I I)
【化 2 1 】



(式中、K、L、T₁、T₂、T₃およびT₄は、q が 0 ~ 1 2 の範囲の整数であるとして - C_qH_{2q+1} からなる群から選択され、そしてKまたはLのいずれかが - Hである場合、T₁、T₂、T₃およびT₄の少なくとも 1 つが - Hであり；

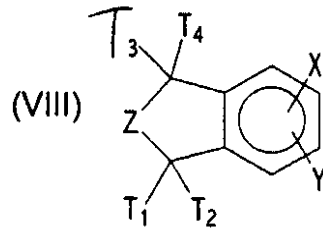
またXおよびYは、- (CH₂)_n - OH、- (CH₂)_n - NH₂、- (CH₂)_nNC=O および - (CH₂)_m - (C=O) - A からなる群から選択され、n は 1 ~ 1 2 の範囲の整数でありそしてmは 0 ~ 1 2 の範囲の整数であり、そしてAは - OH、- OCH₃、- OC₂H₅、- OC₃H₇およびハライドからなる群から選択され；またQはt が 1 ~ 4 の整数であるとして、- (C_tH_{2t-2}) - からなる群から選択され；

また G は n が 0 ~ 12 であるとして、 $-(C=O)-$ および $-(C_nH_{2n+1})-$ から選択される)

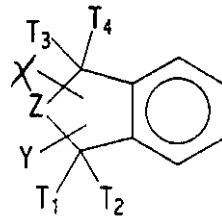
からなる群から選択される項目 145 に記載の堅い容器。

148. 環状ベンジルモノマーが、構造(VIII)、構造(IX)、構造(X)、構造(XI)、構造(XII)および構造(XIII)

【化22】

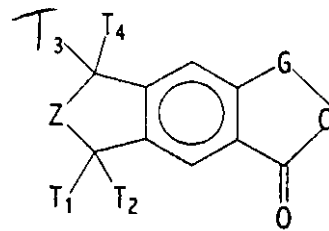


【化 2 3】



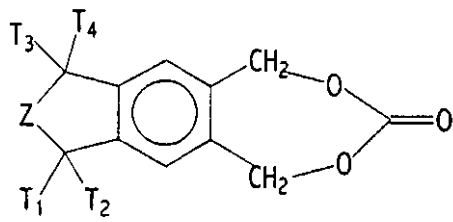
(IX)

10



(X)

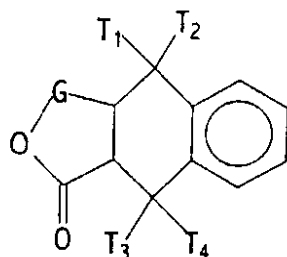
20



(XI)

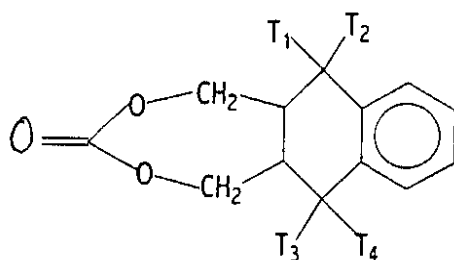
30

【化 2 4】



(XII)

10



(XIII)

20

(式中、XおよびYは、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、および $-(CH_2)_m-(C=O)-R_1$ からなる群から選択され、nは1～12の範囲の整数でありそしてmは0～12の範囲の整数であり、また R_1 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；

30

T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 は、qが0～12の範囲の整数であるとして、 $-C_qH_{2q+1}$ からなる群から選択され、そして T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 の少なくとも1つは $-H$ であり；
またXおよびYは、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、 $-(CH_2)_nNHC=O$ および $-(CH_2)_m-(C=O)-A$ からなる群から選択され、nは1～12の範囲の整数でありそしてmは0～12の範囲の整数であり、またAは $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；またZは、tが1～4の整数であるとして、 $-(C_tH_{2t-2})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-S-$ からなる群から選択され、そして R_2 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；

またGはnが0～12であるとして、 $-(C=O)-$ および $-(C_nH_{2n+1})-$ から選択される)

40

からなる群から選択される項目145に記載の堅い容器。

149. 組成物が熱可塑性である項目146に記載の堅い容器。

150. 組成物が熱硬化性である項目146に記載の堅い容器。

151. ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルとともに、共押し出し、ブロー成形または積層によって組成物がつくられる項目146に記載の堅い容器。

152. ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドとともに、共押し出し、ブロー成形または

50

積層によって組成物がつくられる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 3 . ビスフェノール A ポリカーボネートとともに、共押し出し、ブロー成形または積層によって組成物がつくられる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 4 . エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーとともに、共押し出し、ブロー成形または積層によって組成物がつくられる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 5 . 組成物が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルとブレンドされる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 6 . 組成物が、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0 およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドとブレンドされる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 7 . 組成物がビスフェノール A カーボネートとブレンドされる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 8 . 組成物が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーとブレンドされる項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 5 9 . 組成物が、紙、箔、高温フィルム、金属化フィルム、ポリアミドフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シリカコートフィルム、ナイロン / E V O H / ナイロン、配向ポリプロピレン、ポリエステルフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、配向ポリエチレンテレフタレートおよびセロファンからなる群から選択される基材上に積層または接着される項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 6 0 . 組成物が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニルポリマーを含む項目 1 4 6 に記載の堅い容器。

1 6 1 . 組成物が単一層である項目 1 4 5 に記載の堅い容器。

1 6 2 . 組成物が多層である項目 1 4 5 に記載の堅い容器。

1 6 3 . 組成物が外側の空気接触層と内側の酸素捕集層とを含む項目 1 6 2 に記載の堅い容器。

1 6 4 . 外側の空気接触層がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとの混合物からなる群から選択される酸素バリアー樹脂を含む項目 1 6 3 に記載の堅い容器。

1 6 5 . 組成物が、内側の食品接触層、連結層および着色した紫外線保護層の少なくとも 1 つをさらに含む項目 1 6 3 に記載の堅い容器。

1 6 6 . 内側の食品接触層がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとの混合物からなる群から選択される酸素バリアー樹脂を含む項目 1 6 5 に記載の堅い容器。

1 6 7 . 無臭の酸素捕集ポリマー組成物による酸素捕集が、水分または化学放射線によって開始される項目 1 4 5 に記載の堅い容器。

1 6 8 . 遷移金属触媒が金属塩である項目 1 4 5 に記載の堅い容器。

1 6 9 . 金属塩中の金属がコバルトである項目 1 6 8 に記載の堅い容器。

10

20

30

40

50

１７０． 金属塩がコバルトネオデカノエート、コバルト２－エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される項目１６９に記載の堅い容器。

１７１． 無臭の酸素捕集組成物が、酸素捕集の開始を強化するための少なくとも１つの触発物質をさらに含有する項目１４５に記載の堅い容器。

１７２． 触発物質が光開始剤である項目１７１に記載の堅い容器。

１７３． 光開始剤３２０nmをこえる紫外線吸収ウインドウを有する項目１７２に記載の堅い容器。

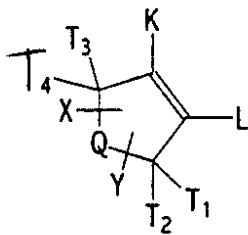
１７４． 容器が、無臭の酸素捕集組成物を含む層と堅い容器の内側との間に位置する着色した紫外線保護層をさらに含む項目１７２に記載の堅い容器。

１７５． 着色した層が食品接触層である項目１７４に記載の堅い容器。

１７６． 樹脂が、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ尿素およびポリエーテルからなる群から選択される縮合ポリマーからなる項目１７４に記載の堅い容器。

１７７． 環状アリルモノマーが、構造（Ⅴ）、構造（Ⅵ）および構造（Ⅶ）

【化２５】

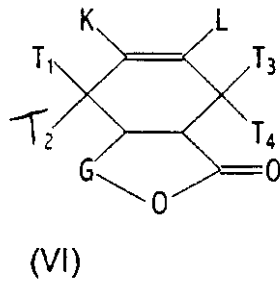


(V)

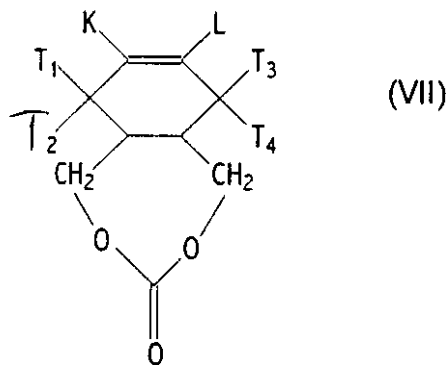
10

20

【化 2 6】



10



20

30

(式中、 K 、 L 、 T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 は、 q が $0 \sim 12$ の範囲の整数であるとして、 C_qH_{2q+1} からなる群から選択され、そして K または L のいずれかが $-H$ である場合、 T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 の少なくとも1つが $-H$ であり；

また X および Y は、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、 $-(CH_2)_nNC=O$ および $-(CH_2)_m-(C=O)-A$ からなる群から選択され、 n は $1 \sim 12$ の範囲の整数でありそして m は $0 \sim 12$ の範囲の整数であり、そして A は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；また Q は t が $1 \sim 4$ の整数であるとして、 $-(C_tH_{2t-2})-$ からなる群から選択され；

また G は n が $0 \sim 12$ であるとして、 $-(C=O)-$ および $-(C_nH_{2n+1})-$ から選択される)

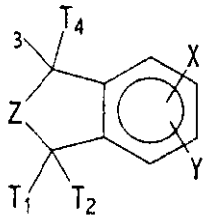
からなる群から選択される項目145に記載の堅い容器。

178. 環状ベンジルモノマーが、構造(VIII)、構造(IX)、構造(X)、構造(XI)、構造(XII)および構造(XIII)

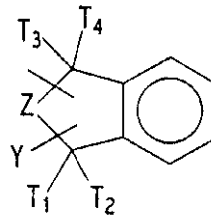
40

【化 2 7】

(VIII)



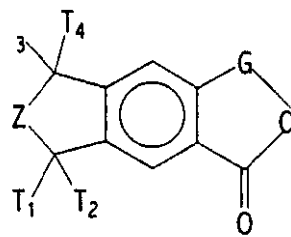
(IX)



10

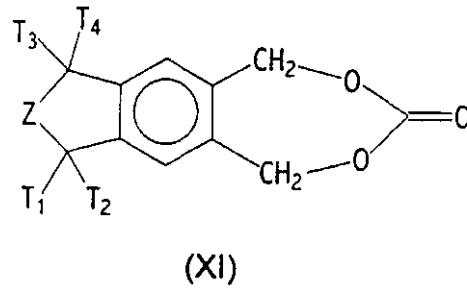
20

(X)

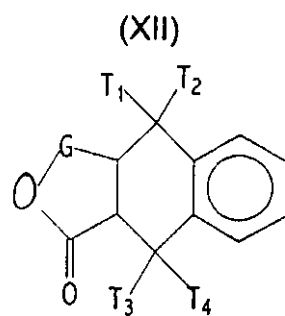


30

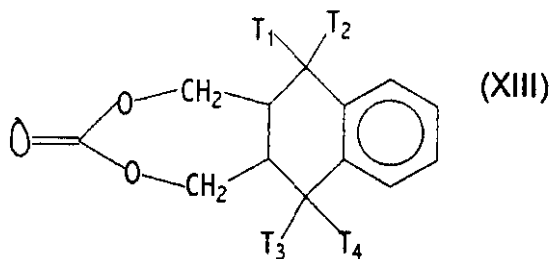
【化 2 8】



10



20



30

(式中、XおよびYは、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、および $-(CH_2)_m-(C=O)-R_1$ からなる群から選択され、 n は1～12の範囲の整数でありそして m は0～12の範囲の整数であり、また R_1 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；

40

T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 は、 q が0～12の範囲の整数であるとして、 $-C_qH_{2q+1}$ からなる群から選択され、そして T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 の少なくとも1つは $-H$ であり；
またXおよびYは、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、 $-(CH_2)_nNC=O$ および $-(CH_2)_m-(C=O)-A$ からなる群から選択され、 n は1～12の範囲の整数でありそして m は0～12の範囲の整数であり、また A は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；またZは、 t が1～4の整数であるとして、 $-(C_tH_{2t-2})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-S-$ からなる群から選択され、そして R_2 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；

またGは n が0～12であるとして、 $-(C=O)-$ および $-(C_nH_{2n+1})-$ から選択

50

される)

からなる群から選択される項目 174 に記載の堅い容器。

179. 組成物が熱可塑性である項目 176 に記載の堅い容器。

180. 組成物が熱硬化性である項目 176 に記載の堅い容器。

181. 組成物が他の層との多層構造の形をとり、他の層の少なくとも 1 つが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルを含む項目 176 に記載の堅い容器。

10

182. 組成物が他の層との多層構造の形をとり、他の層の少なくとも 1 つが、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610 およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドを含む項目 176 に記載の堅い容器。

183. 組成物が他の層との多層構造の形をとり、他の層の少なくとも 1 つが、ビスフェノール A カーボネートを含む項目 176 に記載の堅い容器。

184. 組成物が他の層との多層構造の形をとり、他の層の少なくとも 1 つが、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーを含む項目 176 に記載の堅い容器。

20

185. 組成物が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルとブレンドされる項目 176 に記載の堅い容器。

186. 組成物が、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 610 およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドとブレンドされる項目 176 に記載の堅い容器。

30

187. 組成物が、ビスフェノール A カーボネートとブレンドされる項目 176 に記載の堅い容器。

188. 組成物が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーとブレンドされる項目 176 に記載の堅い容器。

189. 組成物が、紙、箔、高温フィルム、金属化フィルム、ポリアミドフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シリカコートフィルム、ナイロン/EVOH/ナイロン、配向ポリプロピレン、ポリエステルフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、配向ポリエチレンテレフタレートおよびセロファンからなる群から選択される基材上に積層または接着される項目 176 に記載の堅い容器。

40

190. 組成物が、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニルポリマーを含む項目 176 に記載の堅い容器。

191. 組成物が外側の空気接触層と内側の酸素捕集層とを含む項目 176 に記載の堅い容器。

192. 外側の空気接触層がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとの混合物からなる群か

50

ら選択される酸素バリアー樹脂を含む項目 191 に記載の堅い容器。

193. 組成物が、内側の食品接触層、連結層および着色した紫外線保護層の少なくとも 1 つをさらに含む項目 176 に記載の堅い容器。

194. 内側の食品接触層がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとの混合物からなる群から選択される酸素バリアー樹脂を含む項目 193 に記載の堅い容器。

195. 遷移金属触媒が金属塩である項目 176 に記載の堅い容器。

196. 金属塩中の金属がコバルトである項目 195 に記載の堅い容器。

197. 金属塩がコバルトネオデカノエート、コバルト 2 - エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される項目 196 に記載の堅い容器。

10

198. 触発物質が光開始剤である項目 197 に記載の堅い容器。

199. 光開始剤 320 nm をこえる紫外線吸収ウインドウを有する項目 198 に記載の堅い容器。

200. 酸素に敏感な飲料を、新鮮さと保存寿命を長持ちするように包装するのに好適な項目 145 に記載の堅い容器。

201. 酸素に敏感な飲料がビールである項目 200 に記載の堅い容器。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図 1】図 1 は、懸垂する環状のオレフィンを有する変性されたエチレンメチルアクリレートコポリマー (EMAC) を生成するように EMAC をトランスエステル化するにいたる全体的な方法を示す略解図である。

20

【図 2】図 2 は、Dowlex (登録商標) 3010 / EMC M / Dowlex (登録商標) 3010 フィルム (EMCM はポリ (エチレン / メチルアクリレート / シクロヘキセン - メチルアクリレート) とも称されるエチレン / メチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレートターポリマーに対する頭字語である) をベースとする、2 つの 3 層フィルムの押し出し物について、4 でのヘッドスペース中の酸素百分率 (最初、酸素 1 %) を日単位の時間にたいして比較するようにプロットしたグラフである。両方のフィルムとも、EMCM の内側層を含み、これらの 1 つは EMCM 層中に非揮発性の酸化防止剤、Irganox (登録商標) 1010 を 50 ppm 含有し、また他の 1 つは EMCM 層中に Irganox 1010 を 100 ppm 含有する。

30

【図 3】図 3 は、1 つの EMCM フィルムおよび、EBAC とブレンドされた 2 つの EMCM フィルムについて、4 でのヘッドスペース中の酸素百分率 (最初、酸素 1 %) を日単位の時間にたいして比較するようにプロットしたグラフである。これらの 1 つは EBAC : EMCM が 3 : 1 でありまたこれらの 1 つは EBAC : EMCM が 1 : 1 である。

【図 4】図 4 は酸素捕集速度および酸素捕集能力を比較するようにプロットしたグラフである。この場合、ヘッドスペースの最初の酸素は、EMCM フィルム、そして EBAC : EMCM が 2 : 1 であるフィルムについて 21 % (空気) であった。

【図 5】図 5 は、2 つの酸素捕集パッケージ (EMCM および SBS) および対照用のパッケージ (酸素スカベンジャーなし) 中に保存された食品の間での味の比較試験における味の評点を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0090】

相反する意味が明示されないかぎり、本記載を通じて以下の定義が適用される。「ポリマー」とは、1 つ以上のモノマーの重合生成物を意味し、またホモポリマーそしてまたコポリマーを含み；

「コポリマー」とは、2 種類以上のモノマーの重合生成物を意味し；

【0091】

「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し；

【0092】

50

「光開始剤」とは、化学放射線によって活性化される時に、別な化合物中で、1つ以上の特性（例えば、酸素捕集）の開始を強化しそして／あるいは容易にし、従って、より短い誘導期間そして／あるいは全体的な系の酸素取り込み速度の増大が得られる、物質を意味し；

【0093】

「誘導期間」とは、組成物の活性成分の開始に始まりそして1つ以上の有用な特性（例えば、酸素捕集）の始まりに終わる時間の長さを意味し、そして

【0094】

「酸化防止剤」とは、例えば、ポリマーの有用な寿命を延長し、処理（例えば、押し出し、被覆、積層など）に際してポリマー含有組成物を安定化しそして／あるいは組成物の保存期間（組成物を化学放射線または電子放射線に曝露する前の）を延長するためにポリマーの酸化的劣化および／または架橋を防止することができる物質を意味する。

【0095】

本発明は酸素スカベンジャーに関する。本発明は、酸素捕集物質そしてまたこれを含む組成物を包含する。酸素スカベンジャーの形は変化してよくまた小さい分子から大きな巨大分子そしてまた大きさがこれらの間にある分子であってよい。酸素スカベンジャーは、その近くにある酸素と反応し、閉鎖系から酸素を除去することができることによって特徴づけられるであろう。

【0096】

酸素スカベンジャーの実際の形は変化するであろうが、その各々に共通する特徴は、それらが、酸素と反応して所望の酸素捕集特性を与えることができる環状アルケンの基または官能基を含むという特徴である。本発明の好ましい態様では、これは、シクロヘキセン基つまり隣り合う2つの炭素原子の間に二重結合を有する6員環を含むであろう。シクロヘキセン基のいくつかの炭素は、分子内で別な環構造の一部をなしそして／あるいは分子の骨格の一部をなしてもよいことを認めることができる。C₆環の全体は、それが結合している分子の残りの部分に懸垂基がないことは必要でない。しかしながら、考慮すべきことは、基が、酸素との反応のために二重結合が利用できるように位置しておりまた構造内に入っていないなければならない。

【0097】

本発明の種々のスカベンジャーが異なる形をとってよいことを上述した。このことはスカベンジャーがどのように使用されそしてまた製造されるかにある程度関係する。本発明の最も単純な態様はおそらく、使用するのに好適な媒体中に分散されていてよい、反応性のシクロヘキセン基を含む短い分子である。これには、プラスチック樹脂またはプラスチック物質内に分布されることができる短い分子（後述も参照されたい）の使用が包含される。最終的な結果は、酸素スカベンジャーを含むプラスチックのフィルムまたは物質であろう。もちろん、捕集される酸素のスカベンジャーの接近可能性に対して考慮する必要があるが、ただしこれはスカベンジャーが含まれるフィルム（またはフィルム層／フィルム物質）の多孔性に依存するであろうし、あるいは別に、反応性表面による被覆のされかたによって示されるであろう。

【0098】

プラスチック物質中にわたって分散されている大きさが様々の酸素スカベンジャー（ただし、典型的にはサイズより小さいもの）の使用が企図されるが、本発明の酸素スカベンジャーは別な仕方でもよい。

【0099】

例えば、酸素スカベンジャーは非プラスチック物質中に分布されてよい。これには不活性物質および無機物質が含まれるであろう。これには他の液体が含まれるであろう。本発明のこのような態様は、閉鎖されたパッケージ中に挿入されるサシェのような応用において用いることができるであろうと考えられる。サシェ中およびパッケージへの挿入物中での酸素スカベンジャーの使用は当該技術において記載があり、ここでは同じ原理が適用できる。

10

20

30

40

50

【0100】

本発明が適用されることが出来る別な方法は、所望の捕集性官能基が含まれているプラスチック樹脂を使用することによる。ポリエステル樹脂が例えば含まれてよいこの樹脂は、通常樹脂が使用される様々な方法で使用されてよい。これには、フィルム製造、樹脂被覆、そしてまた成形または押し出し技術が含まれる。

【0101】

本発明が実施できる別な方法は捕集性の所望の官能基および基を含むようにポリマーを形成しあるいは変性することである。このような場合、フィルムまたはプラスチック物質そのものは酸素捕集特性をもつであろう。このような物質は多層フィルム中の層として存在できると考えられる。このようなポリマーは、フィルムおよびプラスチックを製造する

10

【0102】

本発明の態様がいかに用いられるかに関する上記の例は単なる例示にすぎない。酸素捕集物質の使用は技術上既知なこと、そして本明細書中に示される例解的な例をさらに敷衍するために技術に頼れることが認められている。

【0103】

シクロヘキセン基を基礎におく本発明の態様は先行技術より著しく優る利点を与えるように思われる。この利点は捕集が一旦完了したときの酸化生成物の数および性質にある。先行技術では、例えば脂肪酸のような直鎖アルケンに著しく依存している。しかしながら、問題は、スクアレンまたは植物油のような不飽和化合物を含むフィルムは多量の揮発性アルデヒドおよびケトンに酸化に際して生成することである。これらはプラスチック物質から時間とともに放出あるいは浸出し包装された物質のヘッドスペース中に通常出て行く。これらの異質な物質は重要な問題であり得、捕集性のシクロヘキセン基はこの問題に少なくとも部分的に対処する。

20

【0104】

比較の上で、シクロヘキセン基の関与する酸化反応からの切断生成物は著しく少ない - シクロヘキセン基の酸化には環の破壊は関与しない。シクロヘキセン基が結合している、分子の残部が、シクロヘキセン基が含まれまたは付けられている物質のポリマー構造に結合されあるいは連結されるなら、あるいは、シクロヘキセン基が分布されまたはふくめられている物質に別な仕方で結合されまたは保持されるならば、フィルムまたは物質の構造物から出て行くことができる遊離の切断生成物がなんらか存在する可能性はほとんどない。

30

【0105】

本発明の別な局面は先行技術とある程度近似する。例えば、酸素捕集物質は、必要になるまで比較的安定である（捕集について）のが好ましい。多くの場合、任意の反応を接触しそして/あるいは触発することが必要である。ベンゾフェノンのような光開始剤もふくめられてよい。電磁放射線（しばしば可視光から紫外線までの領域内にある）による開始または触発は、便利な形の触発であり、またいくつかの種類のフィルム製造において既に用いられている。これは、先行技術の酸素スカベンジャーを触発するためにやはり用いられており、従って、本発明とともに先行技術のこういった特質および技法を採用することが企図される。

40

【0106】

アルケンに依存する別な酸素スカベンジャーのほとんどについては、酸素捕集反応を有効に進行させるためにある形の触媒がやはり必要である。典型的には、遷移金属の触媒がその塩、錯体および他の化合物を含めて使用される。これらは先行技術の文献に十分な記載がありまた適切なら本発明とともに使用されてもよい。

【0107】

本発明の別な1局面に従うなら、実質的に上記した酸素捕集ポリマーが提供され、この場合、反応押し出し法にはトランスエステル化過程が含まれる。

【0108】

50

本発明の別な１局面に従うなら、上記したように少なくとも１つのシクロヘキセン官能基からなるまたはこれを含む、プラスチック物質中でまたはこれとともに使用するための酸素捕集組成物が提供される。

【０１０９】

本発明の別な１局面に従うなら、酸素捕集の結果揮発性または抽出可能な（酸素捕集組成物が含まれているプラスチック物質から）生成物を低水準でしか生成しない、上記した酸素捕集組成物が提供される。

【０１１０】

本発明の別な１局面に従うなら、外部的事象によって触発されるまで酸素との反応に関して実質的に安定である、実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

10

【０１１１】

本発明の別な１局面に従うなら、外部的事象が化学放射線または電子ビーム放射線による照射である、実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【０１１２】

本発明の別な１局面に従うなら、スカベンジャーを外部的事象から触発されやすくする触発剤を強化する成分を１つ以上含む、実質的に上記した、酸素スカベンジャーを含む酸素捕集組成物が提供される。

【０１１３】

本発明の別な１局面に従うなら、触発剤成分がベンゾフェノンまたはこの置換誘導体のような光開始剤である、実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

20

【０１１４】

本発明の別な１局面に従うなら、捕集過程のために１つ以上の触媒が存在する実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【０１１５】

本発明の別な１局面に従うなら、触媒が遷移金属の塩、化合物および錯体である、実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【０１１６】

本発明の別な１局面に従うなら、プラスチック樹脂の形である実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【０１１７】

本発明の別な１局面に従うなら、プラスチック樹脂がプラスチックフィルムの製造に好適である実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

30

【０１１８】

本発明の別な１局面に従うなら、プラスチック樹脂がポリエステルである実質的に上記した酸素捕集組成物が提供される。

【０１１９】

本発明の別な１局面に従うなら、捕集成分がプラスチックフィルムまたはこの層である、上記した酸素捕集組成物を含む酸素捕集性の物品が提供される。

【０１２０】

本発明の別な１局面に従うなら、プラスチックのフィルムまたはその層の、そして／あるいはその被覆物のポリマー物質として使用され、あるいはプラスチック物質中に使用される、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

40

【０１２１】

本発明の別な１局面に従うなら、プラスチックのフィルムまたはその層にわたって、そして／あるいはその上の被覆物にわたって分散され、あるいはプラスチック物質中に分散される、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【０１２２】

本発明の別な１局面に従うなら、テトラヒドロフタル酸無水物またはテトラヒドロフタル酸をエステル化触媒の存在または不在のもとで少なくとも１つのジオール、ヒドロキシ化合物またはポリヒドロキシ化合物と反応させることからつくられる酸素スカベンジャー

50

または酸素捕集組成物が提供される。

【 0 1 2 3 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、テトラヒドロフタル酸無水物またはテトラヒドロフタル酸をエステル化触媒の存在または不在のもとで少なくとも 1 つのジオール、ヒドロキシ化合物またはポリヒドロキシ化合物と反応させることからつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 1 2 4 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、トランスエステル化またはエステル化の触媒の存在または不在のもとで、テトラヒドロフタル酸無水物のエステルまたはジエステルからつくられる酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

10

【 0 1 2 5 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、無水物が、1, 2, 3, 6 テトラヒドロフタル酸無水物またはブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエンまたはイソプレンから誘導されるテトラヒドロフタル酸無水物モノマーからなる、実質的に上記した酸素スカベンジャーまたは酸素捕集組成物が提供される。

【 0 1 2 6 】

本発明の別な 1 局面に従うなら、反応押し出し法によってつくられ、少なくとも 1 つのシクロヘキセン基を有する酸素捕集ポリマーが提供される。

【 0 1 2 7 】

本発明に従うと、ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、そしてポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基を含む組成物が提供される。

20

やはり本発明に従うと、ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、ポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基、そして遷移金属触媒を含む組成物が提供される。

【 0 1 2 8 】

本発明に従うと、容器から酸素を除去することにより、また容器内に外部から酸素が進入するのを防止することにより、容器の内容物の酸化を防止する容器として好適である製造物品が提供され、この物品は、ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、ポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基、そして遷移金属触媒を含む組成物を含む。

【 0 1 2 9 】

本発明に従うと (a) ポリマー主鎖、(b) 環状オレフィン懸垂基、(c) 主鎖を懸垂基に結合する結合基、および (d) 遷移金属触媒を含む、酸素捕集に好適な層が提供される。

30

【 0 1 3 0 】

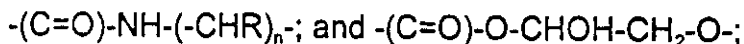
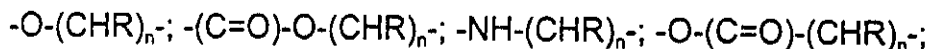
本発明に従うと、エステル化、トランスエステル化、アミド化、トランスアミド化および直接重合からなる群から選択されるポリマー物質の製造方法が提供され、この方法では、酸素捕集性の包装物質に、ポリマー主鎖、環状オレフィン懸垂基、ポリマー主鎖にオレフィン懸垂基を結合する結合基が含まれる。

【 0 1 3 1 】

本発明の好ましい態様において、上記の組成物、物品、層および方法でのポリマー主鎖はエチレン性であり、また結合基は

40

【 化 2 9 】



(式中、R は水素または、メチル、エチル、プロピルおよびブチル基からなる群から選択されるアルキル基であり、また n が 1 ~ 12 の範囲内の整数である)

50

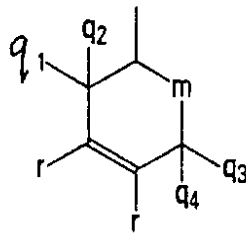
からなる群から選択される。

【 0 1 3 2 】

本発明の好ましい態様において、環状オレフィン懸垂基は構造 (I I)

【 化 3 0 】

(II)



10

(式中、 q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は、 $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され、また m は $-(CH_2)_n-$ であり、 n は $0 \sim 4$ の範囲の整数であり、また r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つが $-H$ である)を有する。

【 0 1 3 3 】

本発明の好ましい態様において、上記の組成物、物品、層および方法でのポリマー主鎖は、エチレンとスチレンからなる群から選択されるモノマーからなる。

20

本発明の好ましい別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法での環状オレフィン懸垂基は、エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応によってポリマー主鎖の結合基にグラフトされている。

【 0 1 3 4 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法でのエステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応は溶液反応または反応押し出しである。

【 0 1 3 5 】

本発明の好ましい別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法でのエステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化反応は、非酸化性の強酸、第3アミン、I族のアルコキシド、IVB族のアルコキシド、およびIVA族の有機金属化合物からなる群から選択される触媒によって接触される。

30

【 0 1 3 6 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法での触媒は、トルエンスルホン酸、ナトリウムメトキシド、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ- n -プロピル-チタネート、テトラエチルチタネート、2-ヒドロキシ-ピリジンおよびジブチル錫ジラウレートからなる群から選択される。

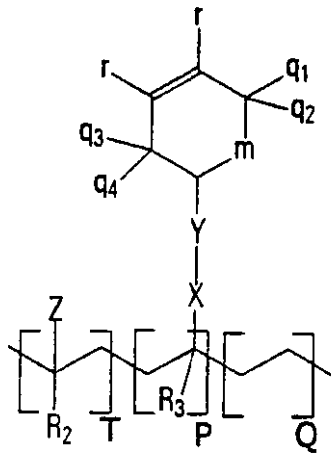
【 0 1 3 7 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法でのポリマー主鎖、結合基および環状オレフィン懸垂基は反復単位を含み、各々の反復単位は以下の構造 (I I I)

40

【化 3 1】

(III)



10

(式中、 $P + T + Q$ は全組成物について100モル%であり、 P は全組成物について0モル%より大きく； Z は、アリール基、 $-(C=O)OR_1$ 、 $-O(C=O)R_1$ そして、構造が(IV)

20

【化 3 2】

(IV)



であって、 R_4 が $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ および $-H$ からなる群から選択されるアルキルアリール基からなる群から選択され； R_1 は $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-C_3H_7$ および $-C_4H_9$ からなる群から選択され； R_2 および R_3 は $-H$ および $-CH_3$ からなる群から選択され； X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-(C=O)S-$ 、 $-O(C=O)-$ および $-(CHR)_1-$ からなる群から選択され； l は1～6の範囲の整数であり； Y は $-(CHR)_n-$ であって、 n は0～12の範囲の整数であり、 R は $-H$ 、 $-CH_3$ および $-C_2H_5$ からなる群から選択され； q_1 、 q_2 、 q_3 、 q_4 および r は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択され；また m は $-(CH_2)_n-$ であって、 n は0～4の範囲の整数でありそして r が $-H$ である場合、 q_1 、 q_2 、 q_3 および q_4 の少なくとも1つは $-H$ である）を有する。

30

40

【0138】

本発明の好ましい別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法での環状オレフィン懸垂基は、シクロヘキセン-4-メチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-メチレン基、2-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、5-メチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、2,5-ジメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、1,2,5-トリメチルシクロヘキセン-4-メチレン基、シクロヘキセン-4-エチレン基、1-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、5-メチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、2,5-ジメチル-シクロヘキセン-4-エチレン基、1,2,5-トリメチル-シクロヘ

50

キセン - 4 - エチレン基、シクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - プロピレン基、シクロペンテン - 4 - メチレン基、1 - メチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、3 - メチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 2 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、3, 5 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、2, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 2, 3 - トリメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - シクロペンテン - 4 - メチレン基、シクロペンテン - 4 - エチレン基、1 - メチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、3 - メチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、1, 2 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、3, 5 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、1, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、2, 3 - ジメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、1, 2, 3 - トリメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、1, 2, 3, 5 - テトラメチル - シクロペンテン - 4 - エチレン基、シクロペンテン - 4 - プロピレン基、1 - メチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、3 - メチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基、および 1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - プロピレン基からなる群から選択される。

【0139】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法での組成物は、エチレン/メチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレートターポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレート/エチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルメタクリレート/スチレンコポリマー、シクロヘキセニルメチルアクリレートホモポリマーまたはメチルアクリレート/シクロヘキセニルメチルアクリレートコポリマーである。

【0140】

本発明の好ましい別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法における物質で包装された製品の匂いおよび味の特性は、層の酸化の結果として劣悪化しない。

【0141】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の組成物、物品、層および方法における酸化の結果としてのオレフィン懸垂基および結合基のポリマー主鎖からの断片化は顕著でない。

【0142】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の酸素捕集組成物、製造物品、層および方法の遷移金属触媒は金属塩である。

【0143】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の酸素捕集組成物、製造物品、層および方法の金属塩中の金属はコバルトである。

【0144】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の酸素捕集組成物、製造物品、層および方法の金属塩は、コバルトネオデカノエート、コバルト2 - エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される。

【0145】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の酸素捕集組成物、製造物品、層および方法の組成物は、酸素捕集の開始を強化するための少なくとも1つの触発物質をさらに含有する。

【 0 1 4 6 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の酸素捕集組成物、製造物品、層および方法の触発物質は光開始剤である。

【 0 1 4 7 】

本発明の好ましい態様において、上記の製造物品はパッケージである。

【 0 1 4 8 】

本発明の好ましい別な態様において、上記の製造物品のパッケージ物品は、厚さがただか 10 ミルである可撓性フィルムまたは厚さが少なくとも 10 ミルである可撓性シートからなる。

【 0 1 4 9 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品のパッケージ物品の酸素捕集系は、酸素バリアー層、ポリマー選択層および熱シール層のうちから選択される少なくとも 1 つの追加の層を含む。

10

【 0 1 5 0 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品は内部に食料品を有するパッケージである。本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品は、化粧品、化学品、電子デバイス、農薬または医薬品組成物を包装するためのパッケージである。

【 0 1 5 1 】

本発明の好ましいさらに別な態様においては、多層フィルムが、上記の製造物品の物品をなし、この多層フィルムが追加的な機能層を少なくとも 1 つ有する。

20

【 0 1 5 2 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品の多層フィルムは、酸素バリアー層、ポリマー選択バリアー層、構造層および熱シール層から選択される少なくとも追加的な層を有する。

【 0 1 5 3 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品の多層フィルムは、酸素バリアー層である少なくとも 1 つの追加的な層を有する。

【 0 1 5 4 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品の多層フィルムは、ポリマー選択バリアー層を少なくとも 1 つさらに含む。

30

【 0 1 5 5 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品の多層フィルムは、熱シール層を少なくとも 1 つさらに含む。

【 0 1 5 6 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品の多層フィルムは、構造層を少なくとも 1 つさらに含む。

【 0 1 5 7 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品は、堅い容器、シール用ガasket、パッチ、容器閉鎖具、瓶の蓋、瓶蓋への挿入物あるいは成形または熱成形された成形品である。

40

【 0 1 5 8 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の製造物品の成形または熱成形された成形品は瓶またはトレイである。

【 0 1 5 9 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の層はポリマー希釈剤をさらに含む。

【 0 1 6 0 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の層のポリマー希釈剤は熱可塑性ポリマーである。

【 0 1 6 1 】

本発明の好ましいさらに別な態様において、上記の層に隣り合う追加的な層の少なくと

50

【 0 1 6 2 】

【 0 1 6 3 】

【 0 1 6 4 】

【 0 1 6 5 】

【 0 1 6 6 】

【 0 1 6 7 】

【 0 1 6 8 】

【 0 1 6 9 】

a) 混合物をつくるために、スチレン/マレイン酸無水物、エチレン/マレイン酸無水物、エチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびスチレン/メチルメタクリレートからなる群からポリマーを選択し、そしてポリマーを、シクロヘキセン - 4 - メタノール、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - メタノール、シクロヘキセン - 4 - エタノール、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - エタノール、シクロヘキセン - 4 - プロパノール、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - プロパノール、シクロペンテン - 4 - メタノール、1 - メチルシクロペンテン - 4 - メタノール、3 - メチルシクロペンテン - 4 - メタノール、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メタノール、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メタノール、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メタノール、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メタノール、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - メタノール、1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - メタノール、シクロペンテン - 4 - エタノール、1 - メチルシクロペンテン - 4 - エタノール、3 - メチルシクロペンテン - 4 - エタノール、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エタノール、3, 5 - ジメチル

- 4 - エタノール、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エタノール、3, 5 - ジメチル 50

ルシクロペンテン - 4 - エタノール、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エタノール、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エタノール、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - エタノール、1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - エタノール、シクロペンテン - 4 - プロパノール、1 - メチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、3 - メチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - プロパノール、および 1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - プロパノールからなる群から選択されるエステル化/トランスエステル化化合物と一緒にし、

10

b) ポリマーと (a) で選択したエステル化/トランスエステル化化合物とを加熱してポリマーの融解物をつくり、

c) ポリマー融解物が、環状オレフィン懸垂基でのポリマー無水物のエステル化、環状オレフィン懸垂基でのポリマー酸のエステル化またはポリマーエステルのアルキル基の環状オレフィン懸垂基との交換を行うように、エステル化/トランスエステル化触媒および押し出しに際して融解物を酸化から保護する酸化防止剤とともにエステル化/トランスエステル化条件下で融解物を押し出し機内で処理し、そして

d) 融解物から揮発性の有機生成物および副生物を除去する工程が含まれる。

20

【0170】

本発明の好ましいさらに別な態様において、酸素捕集包装物質を製造する上記の方法には、

a) 混合物をつくるために、スチレン/マレイン酸無水物、エチレン/マレイン酸無水物、エチレン/アクリル酸、エチレン/メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン/メタクリル酸、エチレン/メチルアクリレート、エチレン/エチルアクリレート、エチレン/ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、メチルアクリレートおよびスチレン/メチルメタクリレートからなる群からポリマーを選択し、そしてポリマーを、シクロヘキセン - 4 - メチルアミン、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - メチルアミン、シクロヘキセン - 4 - エチルアミン、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - エチルアミン、シクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、1 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、2 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、5 - メチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、1, 2 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、1, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、2, 5 - ジメチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、1, 2, 5 - トリメチルシクロヘキセン - 4 - プロピルアミン、シクロペンテン - 4 - メチルアミン、1 - メチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、3 - メチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - メチルアミン、シクロペンテン - 4 - エチルアミン、1 - メチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、3 - メチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、

30

40

50

2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - エチルアミン、シクロペンテン - 4 - プロピルアミン、1 - メチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、3 - メチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、1, 2 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、3, 5 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、1, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、2, 3 - ジメチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、1, 2, 3 - トリメチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミン、および 1, 2, 3, 5 - テトラメチルシクロペンテン - 4 - プロピルアミンからなる群から選択されるアミド化 / トランスアミド化化合物と一緒にし、

b) ポリマーと (a) で選択したアミド化 / トランスアミド化化合物とを加熱してポリマーの融解物をつくり、

c) ポリマー融解物が、環状オレフィン懸垂基でのポリマー無水物のアミド化、環状オレフィン懸垂基でのポリマー酸のアミド化またはポリマーエステルのアルキル基の環状オレフィン懸垂基との交換を行うように、アミド化 / トランスアミド化触媒および押し出しに際して融解物を酸化から保護する酸化防止剤とともにアミド化 / トランスアミド化条件下で融解物を押し出し機内で処理し、そして

d) 融解物から揮発性の有機生成物および副生物を除去する

工程が含まれる。

【0171】

本発明の好ましいさらに別な態様において、酸素捕集包装物質を製造する上記の方法には、

(a) エチレンと、懸垂するシクロヘキセンを含むビニルモノマーとをオートクレーブに入れ、

(b) エチレンとビニルモノマーとをオートクレーブ内で攪拌して混合物をつくり、

(c) 攪拌工程の前、最中または後に重合開始剤を添加し、そして

(d) 混合物を重合してポリマーを得、そして

(e) ポリマーを単離しそして精製する

工程が含まれる。

【0172】

本発明のさらに別な態様においては、工程 (a) において、エチレンおよびビニルモノマーとともにアルファ - オレフィンをオートクレーブに入れ、そして工程 (b) においてアルファオレフィンをエチレンおよびビニルモノマーとともに攪拌して混合物が得られる。

【0173】

本発明は、(1) 環状アリル水素または環状ベンジル水素を少なくとも 1 つ有する環状炭化水素部分から誘導されるモノマーおよび (2) 遷移金属酸化触媒を含む無臭の酸素捕集ポリマー組成物に関する。本発明は上記の無臭の酸素捕集ポリマー組成物から成形される、食品または飲料のための堅い容器にも関する。本発明は、無臭の酸素捕集組成物を含む層と堅い容器の内側との間に位置する、食品に接触していてもあるいは接触していなくてもよい着色されている紫外線保護剤をさらに含む上記の堅い容器にも関する。

【0174】

上記の無臭の酸素捕集組成物の好ましい態様において、組成物は、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニルポリマーを含む。

【0175】

上記の無臭の酸素捕集組成物の好ましい態様において、組成物は、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ尿素、およびポリエーテルからなる群から選択される縮合ポリマーを含む。

【0176】

10

20

30

40

50

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は熱可塑性である。

【0177】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は熱硬化性である。

【0178】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は多層構造であり、他の層は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルである。

10

【0179】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は多層構造であり、他の層は、組成物が多層構造であり、他の層が、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドである。

【0180】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は多層構造であり、他の層は、ビスフェノールAカーボネートである。

20

【0181】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は多層構造であり、他の層は、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーである。

【0182】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールナフタレート、そしてこれらのコポリマーおよびブレンドからなる群から選択される芳香族のポリエステルまたはコポリエステルとブレンドされる。

30

【0183】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610およびこれらの混合物からなる群から選択されるポリアミドまたはコポリアミドとブレンドされる。

【0184】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物ハビスフェノールAポリカルボネートとブレンドされる。

40

【0185】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は、エチレンポリマー、エチレンコポリマー、プロピレンポリマー、プロピレンコポリマー、スチレンポリマー、スチレンコポリマー、アクリレートポリマー、アクリレートコポリマー、塩化ビニルポリマー、塩化ビニルコポリマー、塩化ジビニルポリマー、塩化ジビニルコポリマー、弗素化ビニルポリマー、弗素化ビニルコポリマーおよびこれらの混合物からなる群から選択されるビニル性ポリマーまたはコポリマーからなるブレンドである。

【0186】

縮合ポリマーを含む上記の組成物の一層好ましい態様において、組成物は、紙、箔、高

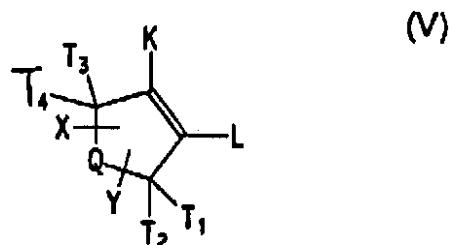
50

温フィルム、金属化フィルム、ポリアミドフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シリカコートフィルム、ナイロン／EVOH／ナイロン、配向ポリプロピレン、ポリエステルフィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、配向ポリエチレンテレフタレートおよびセロファンからなる群から選択される基材上に積層または接着される。

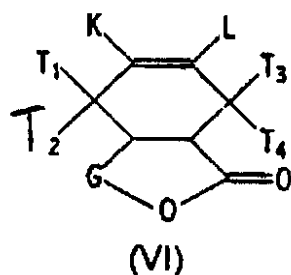
【0187】

上記の無臭の酸素捕集ポリマー組成物の好ましい別な態様において、環状アリルモノマーは、構造(V)、構造(VI)および構造(VII)

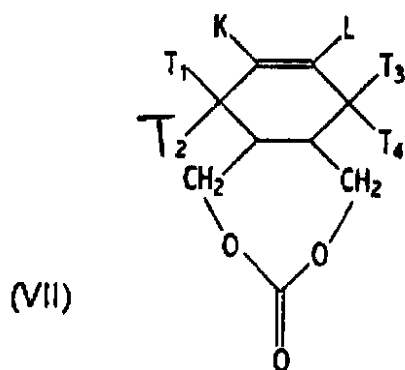
【化33】



10



20



30

(式中、K、L、T₁、T₂、T₃およびT₄は、qが0～12の範囲の整数であるとして、C_qH_{2q+1}からなる群から選択され、そしてKまたはLのいずれかが-Hである場合、T₁、T₂、T₃およびT₄の少なくとも1つが-Hであり；

40

またXおよびYは、-(CH₂)_n-OH、-(CH₂)_n-NH₂、-(CH₂)_nNC=Oおよび-(CH₂)_m-(C=O)-Aからなる群から選択され、nは1～12の範囲の整数でありそしてmは0～12の範囲の整数であり、そしてAは-OH、-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇およびハライドからなる群から選択され；またQはtが1～4の整数であるとして、-(C_tH_{2t-2})-からなる群から選択され；

またGはnが0～12であるとして、-(C=O)-および-(C_nH_{2n+1})-から選択される)

からなる群から選択される。

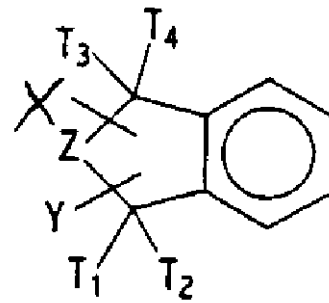
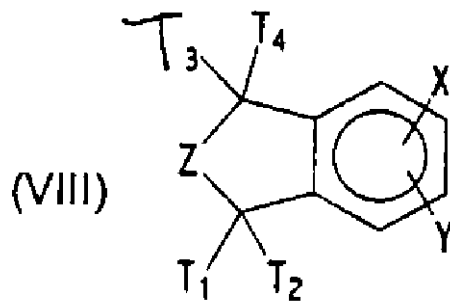
【0188】

上記の無臭の酸素捕集ポリマー組成物の一層好ましい別な態様において、環状ベンジル

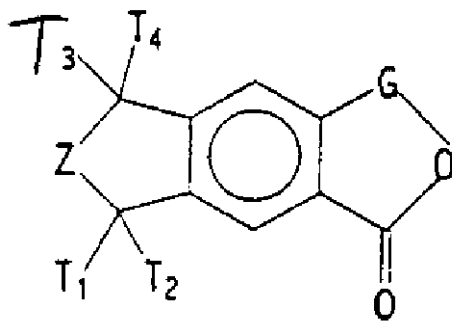
50

モノマーは、構造(VIII)、構造(IX)、構造(X)、構造(XI)、構造(XII)および構造(XIII)

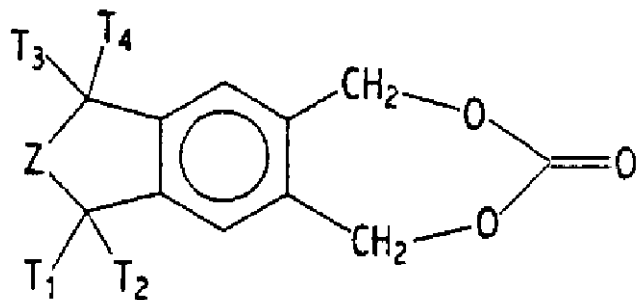
【化34】



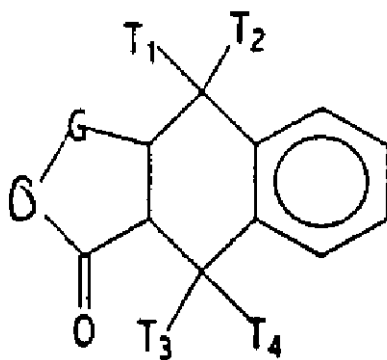
(IX)



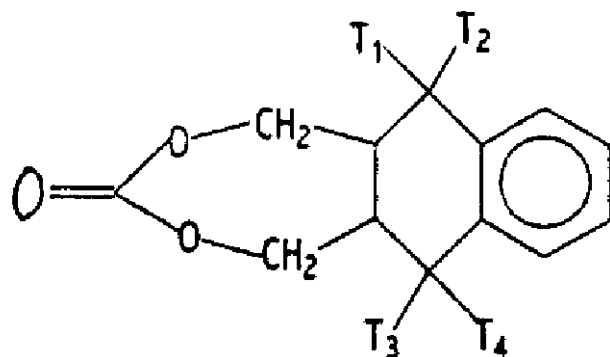
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

(式中、XおよびYは、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、および $-(CH_2)_m-(C=O)-R_1$ からなる群から選択され、nは1~12の範囲の整数でありそしてmは0~12の範囲の整数であり、また R_1 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$

およびハライドからなる群から選択され；

T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 は、 q が0～12の範囲の整数であるとして、 $-C_qH_{2q+1}$ からなる群から選択され、そして T_1 、 T_2 、 T_3 および T_4 の少なくとも1つは $-H$ であり；また X および Y は、 $-(CH_2)_n-OH$ 、 $-(CH_2)_n-NH_2$ 、 $-(CH_2)_nNC=O$ および $-(CH_2)_m-(C=O)-A$ からなる群から選択され、 n は1～12の範囲の整数でありそして m は0～12の範囲の整数であり、また A は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；また Z は、 t が1～4の整数であるとして、 $-(C_tH_{2t-2})-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_2-$ 、 $-S-$ からなる群から選択され、そして R_2 は $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_7$ およびハライドからなる群から選択され；

また G は n が0～12であるとして、 $-(C=O)-$ および $-(C_nH_{2n+1})-$ から選択される)

からなる群から選択される。

【0189】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物は単一層である。

【0190】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物は多層である。

【0191】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物は、外側の空気接触層と内側の酸素捕集層とを含む。

【0192】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物の外側の空気接触層は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとの混合物からなる群から選択される酸素バリアー樹脂を含む。

【0193】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物は、内側の食品接触層、連結層および着色した紫外線保護層の少なくとも1つをさらに含む。

【0194】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物の内側の食品接触層は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートとの混合物からなる群から選択される酸素バリアー樹脂を含む。

【0195】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物の酸素捕集は、水分または化学放射線によって開始される。

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物の遷移金属触媒は金属塩である。

【0196】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物の遷移金属触媒の金属塩中の金属はコバルトである。

【0197】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物の遷移金属触媒の金属塩は、コバルトネオデカノエート、コバルト2-エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルトステアレートからなる群から選択される。

【0198】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の樹脂の組成物は、酸素捕集の開始を強化するための少なくとも1つの触発物質をさらに含有する。

【0199】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の組成物の樹脂の触発物質は光開始剤

10

20

30

40

50

である。

【0200】

一層好ましい別な態様において、上記の堅い容器の組成物の樹脂の光開始剤は320nmをこえる紫外線吸収ウインドウを有する。

【0201】

一層好ましい別な態様において上記の堅い容器は、酸素に敏感な飲料を、鮮度を長持ちさせそして保存寿命を延長するように包装するのに好適である。

【0202】

一層好ましい別な態様において上記の堅い容器は、ビールを包装するのに好適である。

【0203】

(発明の詳細な説明)

本発明者は、ある種のシクロヘキセニル官能基を含む物質は、遷移金属塩とそして場合によっては光開始剤とともにコンパウンド化されるとき優れた酸素吸収剤であり、またこの物質が酸化すると極めて低水準の酸化副生物が生成することを見いだしている。このことは、線状の不飽和化合物の遷移金属塩とのコンパウンドを使用すると優れた酸素吸収剤を得ることができるものの酸化副生物の水準が過度に高い既知の技術と著しい対照をなす。この改善が得られるのは、シクロヘキセンの穏和な酸化によって環構造上の結合が壊れないが、リノール酸または植物油のような線状の不飽和物質は似た条件の下で酸化すると鎖の切断によってより小さい分子が生成することによると考えられる。シクロヘキセンを含有する系は線状の不飽和物質より揮発性の低い副生物が生成することが見いだされている。

【0204】

本発明の組成物は、先行技術において記載されているものより一層清浄であり、好ましくない副生物を吸収するために高水準の添加剤を使用することは必要でない。このような吸収添加剤は技術上知られており、例えば、U.S. 5,834,079 U.S. 08/857,276を参照されたい。このような吸収添加剤(ゼオライトおよびシリカ)が包装構造物の曇りおよび透明性に悪影響を与えることもまた周知である。

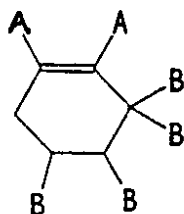
【0205】

この酸素捕集組成物は

(a) 構造(I)

【化35】

(I)



(式中、Aは水素またはメチルであってよく、またB基の1つまたは2つが、シクロヘキセン環を物質に結合する、複素原子を含む結合であり、残りのB基が水素またはメチルである)

の置換されたシクロヘキセン官能基を含むポリマーまたは低分子量物質

(b) 遷移金属

(c) 遷移金属触媒

からなる。

【0206】

この組成物は本性からみてポリマーであってよく、あるいは低分子量物質であってよい

。いずれの場合も組成物は別なポリマーまたは他の添加剤とブレンドされてよい。低分子量物質の場合、それは最もおそらく使用前に担持樹脂とともにコンパウンド化される。以下の例は、本発明者によって現在もくろまれているほかの様々な態様に関するいくつかの応用を示す。これらの例は限定的であるとか網羅的であるとかみなされることはなく、先行技術にまつわる問題に対処するようにいかに本発明が用いられあるいは適用されるかを単に例解するものである。

【0207】

本発明の組成物は、広範な包装材料中で使用されることができ、また可撓性包装フィルムそしてこのようなフィルムから製造されるポーチのような物品に限定されることはない。この組成物は堅いまたは半ば堅い包装材料の製造にも使用されてもよい。堅いまたは半ば堅い典型的な物品には、プラスチック、紙またはボール紙のカートン、ジュースの瓶、熱成形されたトレイまたは、壁の厚さが100～2000ミクロンのカップのようなものがある。このような物品の壁は単一層または多層の物質からなる。組成物は、1つ以上のフィルム層（つまり、フィルムは、ガスバリアー層、密封層などを有する多層フィルムであってよい）がつくられる単独なポリマーとして使用されることができ、他のポリマー酸素捕集剤（ポリブタジエンのような）とブレンドされることができ、あるいは、包装フィルム物質を生成するのに有用なことが知られまた得られるフィルムの可撓性および/または処理可能性を一層よくすることができる1つ以上の希釈剤ポリマーとブレンドされることができる。好適な希釈剤ポリマーには、例えば低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンおよび線状の低密度ポリエチレンのようなポリエチレン；例え

10

20

【0208】

本発明の組成物は被覆、瓶の蓋の内張り、接着性および非接着性のシート挿入物、クーポン、ガasket、密封剤または繊維様の挿入物のような一体物ではない包装用部品中で使用されることもできる。

【0209】

一般に、上記の希釈剤ポリマーは半結晶性物質である。本発明の組成物のポリマー成分は周囲条件で結晶性または半結晶性であってよく、従って、このような希釈剤ポリマーと特によくなじむことができるのが有利である。1つ以上の特定の希釈剤ポリマーの選定は製造すべき物品およびその最終用途に主として関係する。例えば、得られる物品に透明性、清浄性、バリアー特性、機械的特性、および/または肌触りを与えるいくつかのポリマーは普通に熟達した技術者によって知られている。

30

【0210】

本発明の酸素捕集組成物は、酸素スカベンジャー触媒としての遷移金属化合物をポリマー成分と組み合わせて含む。遷移金属触媒は周期律表の第1、第2または第3遷移系列から選択される金属を含む塩であってよい。この金属はRh、Ru、またはScからZnへの系列（つまり、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuおよびZn）内の元素のひとつであるのが望ましく、Mn、Fe、Co、NiおよびCuの少なくとも1つが一層望ましくそしてCoが最も望ましい。このような塩のために好適な陰イオンには、塩化物、アセテート、オレエート、ステアレート、パルミテート、2-エチルヘキサノエート、ネオデカネート、およびナフタネートがあるがこれらに限られることはない。代表的な塩にはコバルト（II）エチルヘキサノエート、コバルトオレエートおよびコバルト（II）ネオデカノエートがある。（金属塩はイオノマーであってもよく、この場合、ポリマー対向イオンが使用される。）

40

【0211】

包装物品をつくるのに使用される場合、本発明の酸素捕集組成物は上記のポリマーと遷

50

移金属触媒だけを含むようによい。しかしながら、酸素捕集特性の開始をさらに容易にした調整のために光開始剤を添加することができる。酸素捕集組成物に光開始剤またはそのブレンドを添加するのが好ましいことがあり得、処理および保存に際して組成物の過早の酸化を防止するために酸化防止剤が添加されている場合、特にそうである。

【0212】

好適な光開始剤は当業者にとって既知である。例えば、国際公開WO97/07161、WO97/44364、WO98/51758およびWO98/51759を参照されたい。これらの教示は参照によって本記載に全部加入されている。好適な光開始剤の特定の例には、ジベンゾフェノンおよびその誘導体、例えば、メトキシベンゾフェノン、ジメトキシベンゾフェノン、ジメチルベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノン、アリルオキシベンゾフェノン、ジアリルオキシベンゾフェノン、ドデシルオキシベンゾフェノン、ジベンゾスベロン、4,4'-ビス(4-イソプロピルフェノキシ)ベンゾフェノン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、トリベンゾイルトリフェニルベンゼン、トリトルオイルトリフェニルベンゼン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、アセトフェノンおよびその誘導体、例えばo-メトキシアセトフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、パレロフェノン、ヘキサノフェノン、 α -フェニル-ブチロフェノン、p-モルホリノプロピオフェノン、ベンゾインおよびその誘導体、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾイントラヒドロピラニルエーテル、4-o-モルホリノデオキシベンゾイン、置換および非置換のアントラキノン、 α -テトラロン、アセナフテンキノン、9-アセチルフェナンスレン、2-アセチルフェナンスレン、10-チオキサンテン、3-アセチルフェナンスレン、3-アセチルインドール、9-フルオレノン、1-インダノン、1,3,5-トリアセチルベンゼン、チオキサンテン-9-オン、イソプロピルチオキサンテン-9-オン、キサンテン-9-オン、7-H-ベンズ[デ]アントラセン-7-オン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、アセトナフトン、ベンズ[デ]アントラセン-7-オン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、ベンズ[ア]アントラセン-7,12-ジオン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノン、 α , α -ジブトキシアセトフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル(ジフェニルサルファイド)などがあるが、これらに限られることはない。Rose Bengal、メチレンブルーそしてテトラフェニルポルフィンのような単一の酸素生成増感剤、そしてまたポリ(エチレンカーボンモノオキサイド)およびオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]のようなポリマー開始剤もまた使用できる。しかしながら、光開始剤は、一層速く一層効率的な開始を一般に行うので、好ましい。化学放射線を使用する場合、より短い波長に比べて発生費用がより安くまた有害な副作用がより少ない、より長い波長で開始を行うことができる。

【0213】

光開始剤が存在する場合、それは、放射線への曝露時に本発明の組成物によって、酸素捕集の開始を強化しそして/あるいは容易にすることができる。光開始剤の量は、ポリマー中に存在する環状不飽和の多さおよび種類、使用する放射線の波長および強度、使用する酸化防止剤の性質および量そして使用する光開始剤の種類に依存するであろう。光開始剤の量は捕集組成物がいかに使用されるかに依存するであろう。例えば、光開始剤を含む組成物がフィルム中にあり、このフィルムが別な層の下方にあって、使用する放射線に対していくらか不透明である場合、より多くの開始剤が必要であろう。しかしながら、ほとんどの応用のために使用される光開始剤の量は全組成物について約0.01~約10重量%の範囲内である。酸素捕集は本発明の組成物を下記するように化学放射線または電子ビーム放射線に曝露することにより開始されることができる。

【0214】

コンパウンド化およびフィルム生成に際しての成分の劣化を遅延するために、1つ以上の酸化防止剤を本発明の捕集組成物中にふくませることができる。このような添加剤は、照射がない場合に、酸素捕集活性が生起することについての誘導期間を延長するが、層ま

たは物品（そして含められる任意の光開始剤）は、酸素捕集特性が必要な時に放射線に曝露されることができる。好適な酸化防止剤には、2，6 - ジ（t - ブチル） - 4 - メチルフェノール（BHT）、2，2' - メチレン - ビス（6 - t - ブチル - p - クレゾール、トリフェニルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジラウリルチオジプロピオネート、ビタミンE（ α - トコフェノール）、オクタデシル3，5， - ジ第3 - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシシナメート、テトラキス[メチレン（3，5 - ジ - 第3 - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシシナメート）]メタンなどがある。

【0215】

酸化防止剤が本発明の組成物の一部として含められる場合、それは、酸素捕集組成物の成分の、そしてまた、生成および処理に際して、得られるブレンド中に存在する他の物質の酸化を防止する量で存在するのが好ましい。しかしながら、この量は、得られる層、フィルム、または物品の、開始が起きた後に酸素捕集活性を妨げる量より少ない。所与の組成物中で必要な量はそこに存在する成分の量、使用する特定の酸化防止剤、成形物品をつくるのに用いられる熱処理の程度および量そして酸素捕集を開始するために適用される放射線の照射量および波長に依存するであろう。このような1つ以上の酸化防止剤は、典型的には約0.01～約1重量%の量で使用される。

10

【0216】

本発明の酸素捕集組成物にやはり含められることができる他の添加剤には、充填剤、顔料、染料、処理助剤、可塑化剤、くもり防止剤、ブロッキング防止剤などがあるが、これらに限られることはない。

20

【0217】

本発明の酸素捕集組成物中で使用される成分の量はこの組成物の用途および有効性に影響を与える可能性がある。従って、ポリマー、遷移金属触媒そして任意の光開始剤、酸化防止剤、ポリマー希釈剤、添加剤などの量は、所望の物品そしてその最終用途に応じて変化するであろう。例えば、上記のポリマーの主要な機能の1つは、捕集過程に際して酸素と不可逆的に反応することであるが、一方、遷移金属触媒の主な機能はこの過程を容易にすることである。従って、存在するポリマーの量は、組成物の酸素捕集の能力、つまり組成物が消費できる酸素の量に大いに影響し、一方遷移金属触媒の量は、酸素が消費される速度および誘導期間に影響する。

【0218】

本発明の組成物は所望の速度および能力で酸素捕集特性を与える一方、慣用の非環状のエチレン不飽和ポリマーを含む組成物に関する良好な処理特性およびなじむ特性を有する。従って本組成物は、容易に製造されそして処理されることができる包装物質およびフィルムを与えるように、単独であるいはポリオレフィンなどのような希釈剤フィルム形成ポリマーとのブレンドとして、使用することができる。さらに、本酸素捕集組成物は、パッケージ内に入っている製品の色、味、および/または匂いを損なうことなくパッケージ内の空所にある酸素を消尽するであろう。

30

【0219】

本組成物の中に含まれるポリマー捕集成分の量は、組成物またはそれからつくられる層の約1からほとんど約100%、望ましくは約5～約97.5%、一層望ましくは約10～95%、さらに望ましくは約15～約92.5%、さらに一層望ましくは約20～約90%（以上の百分率はすべて重量基準である）の範囲であってよい。典型的に、遷移金属触媒は含有されている金属だけを基準として（つまり配位子、対向イオンなどは除いて）0.001～1重量%の範囲であってよい。別な酸素捕集および/または希釈剤ポリマーが組成物の一部として1つ以上使用される場合、このような別な物質は捕集組成物の99重量%、望ましくは約75重量%までもを占めてよい。使用される別な添加剤はいずれも通常捕集組成物の10重量%を占めず、望むなら約5重量%以下である。

40

【0220】

上記に示したように、本発明の組成物は、捕集単一層、多層フィルムの捕集層または種々の包装に応用するための別な物品をつくるのに使用することができる。単一層の物品は

50

押し出し処理によって容易に製造されることができる。多層フィルムは典型的に、共押し出し、被覆、積層または加工処理を用いて製造される。多層フィルムは、米国特許第5,350,622号および第5,529,833号に教示されているように典型的には、共押し出し、被覆、積層、押し出し/積層を用いて製造され、この教示はあたかも全体的な記載のようにして、参照によって本記載に加入されている。多層物品の追加的な層の少なくとも1つは、大体25で酸素への透過度が約 $5.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{Pa}$ （つまり、約 $500 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{気圧}$ ）以下である物質を含んでよい。このような酸素バリアー層中で普通に用いられるポリマーには、ポリ（エチレン/ビニルアルコール）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、PVC、PVC、PET、シリカおよび、ナイロン6、MXD6、ナイロン66そしてまた種々のアミドコポリマーがある。（金属箔もまた酸素バリアー特性を付与できる。）他の追加的な層には酸素への透過性がある1つ以上の層が含まれてよい。好ましい包装構造物、特に食品用の可撓性パッケージで、層には（パッケージの外側に始まりパッケージの最も内側の層にいたる順序で）、（a）酸素バリアー層、（b）捕集層つまり上記の捕集組成物を含有する捕集層、そして場合によっては（c）酸素透過層が含まれてよい。層（a）の酸素バリアー特性を調整することにより、捕集層（b）への酸素の進入速度を制限し、従って、捕集能の消費速度を制限することにより、パッケージの捕集寿命を調整する方法が与えられる。層（c）の酸素透過性を調整することにより、捕集層（b）の組成物とは無関係な全体的構造に関する酸素捕集速度に対して上限を設定する方法が与えられる。このことは、パッケージの密封に先立って、空気の下でフィルムの取り扱いの寿命を延長するために役立てることができる。さらに層（c）は、捕集層の個々の成分または副生物のパッケージ内部への移行に対するバリアーとなりうる。「内部に曝露される」という表現は本捕集組成物を有する包装物品の一部が、酸素に敏感な製品のある内部の空所に（ O_2 透過性の層を経て）直接または間接的に曝露されることをさす。さらに、層（c）は加熱密封性、透明性、および/または多層フィルムのブロッキングに対する抵抗力を改善することもできる。さらに、層、開けるのが容易な層、そして密封層のような追加的な層もまた用いられてよい。このような連結層中で典型的に使用されるポリマーには例えば無水物官能性ポリオレフィンが含まれる。

【0221】

本発明の方法には、酸素に敏感な製品が内部にあるパッケージの空所に上記した組成物を曝露することを含む。好ましい態様では、本組成物の一部として光開始剤を含めそしてこのような組成物を含有するフィルム、層、または物品を酸素捕集を所望の速度で開始するために放射線に曝露される。パッケージフィルム中で典型的に使用されるポリマーを加熱しそして処理するのに用いられる熱放射線（例えば100～250）は酸素捕集反応を触発しないのが有利である。

【0222】

開始を行う放射線は化学放射線、例えば約200～750nm、望ましくは約200～600nmそして最も望ましくは約200～400nmの波長を有する紫外線または可視光線である。このような光線は連続的にまたはパルス状に投射されることができる。酸素捕集組成物を含有する層、フィルムなどは、組成物が少なくとも約1J/gの放射線を受容するまで、一層望ましくは、約10～約2000J/gの範囲の線量を受容するまで、このような放射線に曝露されるのが好ましい。放射線は少なくとも約2キロGray（kG）、望ましくは約10～100kGの線量の電子ビーム放射線であってよい。可能な他の放射線源にはガンマ線、X線およびコロナ放電がある。曝露時間は、存在する光開始剤の量および種類、曝露されるべき層の厚さ、介在する層の厚さおよび不透明度、存在するなんらかの酸化防止剤の量、および放射線源の波長および強度を含むが、これらに限られないいくつかの要因によってきまる。

【0223】

酸素捕集性の層または物品を使用する場合、層または物品が製造される際、またはその後照射を実施することができる。酸素に敏感な製品を包装するために、得られる層また

は物品が使用される場合、曝露は包装の直前、最中または後に実施することができる。放射線の均一性を最良にするために、層または物品が平坦なシートの形をとる処理段階で曝露を実施するのが好ましい。照射による開始に関する別な情報については、国際公開、W O 9 8 / 0 5 5 5 5 および W O 9 8 / 0 5 7 0 3 そしてまた P C T 9 7 / 1 3 5 9 8、9 7 / 1 3 3 7 0、9 7 / 1 3 3 6 9 を参照されたい。これらの教示は参照によって本記載に加入されている。

【0224】

特定の使用のために意図される所与の酸素捕集組成物の酸素捕集の速度および能力を知ることは有益であろう。この速度を知るために、スカベンジャーが、密封された容器からある量の酸素を消尽するまえに経過する時間が測定される。ある場合には、酸素含有雰囲気、例えば、典型的に20.6容積%のO₂を含有する空気を有する、気密性があり、密閉された容器内に、所望の捕集組成物を含有するフィルムを入れることにより、速度が適切に測定されることができる。容器の内側の試料を経時的に取り出し、残留する酸素の百分率を測定する。(通常、得られる特定の速度は温度および圧力の条件が異なると変化する。最初の酸素含有率がより低いそして/あるいは低温条件下に保たれている雰囲気では、組成物の捕集能力および捕集速度に一層厳格な試験がなされる。別記ない限り、以下の速度は空気が室温および1気圧であるときのそれである。) 活性酸素バリアーが必要な場合、25 および1気圧(101.3 kPa)の空气中で、有用な捕集速度は1日につき捕集組成物中のポリマー1gあたり酸素約0.05 cm³のように小さくてよい。しかしながら、ほとんどの場合、本発明の組成物は約5.8 × 10⁻⁸ cm³/g・秒(0.5 cm³/g・日)以上の速度を有し、5.8 × 10⁻⁵ cm³/g・秒(5 cm³/g・日)以上まででさえある速度を有する。さらに、本組成物を含有するフィルムまたは層は、約1.2 × 10⁻⁴ cm³/g・秒(cm³/m²・日)より大きい、そしてある条件下では約2.9 × 10⁻⁴ cm³/g・秒(25 cm³/m²・日)より大きい捕集速度を有することができる。(一般に、活性バリアーとして使用するのに好適であるとおおむね見なされるフィルムまたは層は、25 および101 kPa(1気圧)の空气中で測定される時、1.2 × 10⁻⁵ cm³/m²・日)もの小さい捕集速度を有してよい。このような速度はこれらの層を、パッケージ内から酸素を捕集するのに好適にし、そしてまた活性酸素バリアーに応用するのに好適にする。

【0225】

本発明の方法が活性酸素バリアーに応用される場合、開始される酸素捕集活性は、酸素バリアーと組み合わせられ、25 で、約1.1 × 10⁻¹⁰ cm³/m²・秒・Pa(1.0 cm³/m²・日・気圧)より小さい総体的な酸素透過度を生じるのが好ましい。酸素捕集能力は、この値を少なくとも2日間越えないのが好ましい。

【0226】

いったん捕集が開始されると、捕集組成物、これからつくられる層または物品はその能力まで、つまりスカベンジャーが有効でなくなってくる前にスカベンジャーが消尽できる酸素の量まで捕集することができるのが好ましい。実際の使用では、所与の適用に対して必要な能力はパッケージ中に始めに存在する酸素の量、捕集特性がない場合に酸素がパッケージ内に進入する速度、そしてパッケージに対して意図される保存寿命に依存するであろう。本発明の組成物を含有するスカベンジャーを使用する場合、その能力は1 cm³/gのように小さくてよいが、50 cm³/g以上であってよい。このようなスカベンジャーがフィルムの層内にある場合、層は1 μmの厚さについて少なくとも約9.8 cm³/m²(1ミルについて1200 cm³/m²)を有する。

【0227】

本発明の組成物は、酸素捕集がかなり起きた後でさえ、物理的特性(例えば、引張強度および引張り係数)を実質的に維持するフィルム、層または物品を供与することが可能なことが分かっている。加えて本組成物は、包装された製品に好ましくない味、色、および/または匂いをつけるおそれのある副生物および/または放出物を著しい量で生じることはない。

10

20

30

40

50

【0228】

本発明は、揮発性の酸化副生物を全くまたは少ししか含まない酸素捕集性の包装物質中で使用されることができる環状のアリル懸垂基を含む酸素捕集ポリマー組成物に関する。揮発性の副生物を最小化すると、酸素捕集性の食品包装における感覚器官の刺激臭の問題が減る。

【0229】

環状アリル懸垂基を有するポリマー組成物は、対応するアルコールのトランスエステル化またはEMAC上での対応するアミンのメチルエステルによるトランスアミド化により、EMAC上にメチルシクロヘクス-1-エン-4-メタノール、シクロヘクス-1-エン-4-メタノール(1, 2, 5, 6-テトラヒドロベンジルアルコール)そしてシクロヘクス-1-エン-4-プロパノールをグラフトして、懸垂する環状オレフィン有する変性されたEMACを生成することにより製造できる(図1を参照されたい)。この組成物は直接的な重合によっても製造されることができる。

【0230】

エステル化、トランスエステル化、アミド化またはトランスアミド化の反応は溶液反応であってよくあるいは反応押し出しによってよい。触媒は非酸化性の強酸、第3アミン、第I族アルコキシド、第IVB族アルコキシドおよび第IVA金属有機化合物のいずれか1つであってよい。最終生成物中のオレフィンの水準はトランスエステル化の程度および出発EMACのメチルエステルの含有率によって制御されることができる。ポリマーの分子量はEMAC供給物の分子量に主として関係する。

【0231】

好ましい態様ではこれらの生成物は、物質の酸素捕集特性を接触するための遷移金属の塩と組み合わせられる。本記載で用いられる場合、遷移金属塩には元素周期律表の第1、第2および第3の遷移系列から選択される元素、特に、酸化反応を促進できるものが含まれる。この遷移金属塩は、本発明の組成物による酸素捕集を容易にするまたはこれをおこなう形をしている。本発明に制限を加える意図にはないもっともらしいメカニズムは、遷移元素は少なくとも2つの酸化状態の間で相互に転化することができ、また遊離基の生成を容易にするということである。好適な遷移金属元素には、マンガンIIまたはII、鉄IIまたはII、コバルトIIまたはII、ニッケルIIまたはII、銅IまたはII、ロジウムII、IIまたはIV、そしてルテニウムがあるが、これらに限られはしない。本組成物に導入されるとき、遷移金属元素の酸化状態は活性的な形のそれであるとはかぎらない。組成物が酸素を捕集することが必要なとき、またはその直前に活性形の遷移金属元素を有することだけが必要である。遷移金属元素は鉄、ニッケルまたはコバルト、一層望ましくはマンガンおよび最も望ましくはコバルトである。

【0232】

遷移金属元素にとって好適な対向イオンは有機または無機の陰イオンである。これらには、塩化物、アセテート、ステアレート、オレエート、パルミテート、2-エチルヘキサノエート、シトレート、グリコーレート、ベンゾエート、ネオデカノエートまたはナフテネートが含まれるが、これらに限られはしない。有機陰イオンが好ましい。特に望ましい塩には、コバルト2-エチルヘキサノエート、コバルトベンゾエート、コバルトステアレート、コバルトオレエートおよびコバルトネオデカノエートがある。遷移金属元素はイオノマーとして導入されてもよく、この場合、対向イオンが用いられる。

【0233】

酸素捕集性の包装物品を形成するのに使用される場合、本発明の組成物は、上記のポリマーと遷移金属触媒とのみからなってもよい。しかしながら、酸素捕集特性の開始をさらに容易にしたり制御するために、光開始剤のような成分を添加することができる。例えば、特に、処理に際して酸素スカベンジャー組成物が過早に酸化するのを防止するために酸化防止剤が含まれる場合、光開始剤またはいろいろな光開始剤の混合物を酸素スカベンジャー組成物に添加するのがしばしば好ましい。

【0234】

好適な光開始剤は技術上周知である。このような光開始剤は米国特許第 5, 211, 875 号中で論じられている。これは米国特許出願 08/857, 325 中でやはり論じられおり、これには本発明者の何人かが発明者として寄与しており、またこれは参照によって本記載に加入されている。特定の例には、ベンゾフェノン、*o*-メトキシ-ベンゾフェノン、アセトフェノン、*o*-メトキシ-アセトフェノン、アセナフテンキノン、メチルエチルケトン、バレロフェノン、ヘキサノフェノン、 α -フェニル-ブチロフェノン、*p*-モルフォリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4-モルフォリノベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、4-*o*-モルフォリノデオキシベンゾイン、*p*-ジアセチルベンゼン、4-アミノベンゾフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、置換および非置換のアントラキノン、 α -テトラロン、9-アセチルフェナンスレン、2-アセチル-フェナンスレン、10-チオキサントノン、3-アセチルフェナンスレン、3-アセチルインドール、9-フルオレノン、1-インダノン、1, 3, 5-トリアセチルベンゼン、チオキサントン-9-オン、キサントン-9-オン、7-H-ベンズ[デ]アントラセン-7-オン、ベンゾイントトラヒドロピラニルエーテル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、1'-アセトナフトン、2'-アセトナフトン、アセトナフトンおよび 2, 3-ブタンジオン、ベンズ[ア]アントラセン-7, 12-ジオン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α , α -ジエトキシ-アセトフェノン、 α , α -ジブトキシアセトフェノンなどがあるが、これらに限られることはない。Rose Bengal、メチレンブルーそしてテトラフェニルボルフィンのような単一な酸素生成増感剤もまた光開始剤として使用されてよい。ポリマー開始剤には、ポリエチレンカーボンモノオキサイドおよびオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]がある。光開始剤は一般に一層迅速でかつ効率的な開始を行うので、これを使用するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0235】

光開始剤を使用する場合、その主な機能は放射線への曝露に際して酸素捕集の開始を助長しそして容易にすることである。光開始剤の量は変化してよい。多くの場合、その量は本発明の酸素捕集ポリマーの量および種類に、使用する放射線の波長および強度、使用する酸化防止剤の性質および量そしてまた使用する光開始剤の種類に依存する。開始剤の量は捕集組成物をいかに使用するにも関係する。例えば、光開始剤-被覆組成物が、使用する放射線に対してある程度不透明である層の下におかれる場合、一層多くの開始剤が必要であろう。しかしながら、ほとんどの目的のためには、光開始剤を使用する場合、その量は全組成物の 0.01 ~ 10 重量%の範囲にあるであろう。酸素捕集の開始は、包装物品を化学放射線または電子ビーム放射線に下記のように曝露することにより実施することができる。

【0236】

コンパウンド化および成形の際に成分の劣化を抑制するために、本発明の捕集組成物中に酸化防止剤を含ませることができる。本記載に規定する酸化防止剤は、ポリマーの酸化的劣化または架橋を防止する任意の物質である。このような酸化防止剤は典型的に、ポリマー物質の処理を容易にしそして/あるいはこれの有用な保存寿命を延長するために添加される。

【0237】

ビタミン E、Irganox (登録商標) 1010、Irganox (登録商標) 1076、2, 6-ジ(t-ブチル)-4-メチル-フェノール(BHT)、2, 6-ジ(t-ブチル)-4-エチル-フェノール(BHEB)、2, 2'-メチレン-ビス(6-t-ブチル-p-クレゾール)、トリフェニルホスファイト、トリス-(ノニルフェニル)ホスファイトおよびジラウリルチオジプロピオネートのような酸化防止剤が本発明とともに使用するのに好適であろう。

【0238】

酸化防止剤が本組成物の一部として含められる場合、酸化防止剤はスカベンジャー組成物の成分そしてまた得られるブレンド中に存在する他の物質の、生成および処理に際して

の酸化を防止する量で使用されるべきであるが、この量は、得られる層、フィルムまたは物品の捕集活性を妨げる量より少なくなければならない。必要な特定の量は、組成物の特定の成分、使用する酸化防止剤、成形物品をつくるために用いられる熱処理の程度および量そして酸素捕集を開始するのに施される放射線の線量および波長に依存また慣用的な方法によって決定することができる。これは一般に約 0.01 ~ 1 重量% で存在する。

【0239】

酸素スカベンジャー層中にやはり含まれてよい他の添加剤には、充填剤、顔料、染料、安定剤、処理助剤、可塑化剤、難燃化剤、曇り防止剤などがあるがこれらに限られはしない。

【0240】

酸素捕集性の組成物または層中で使用される成分の量は、本方法の用途、有効性および結果に影響を与える。従って、ポリマー、遷移金属触媒およびなんらかの光開始剤、酸化防止剤、ポリマー希釈剤、および添加剤の量は物品およびその最終用途に応じて変化するであろう。

【0241】

例えば、上記のポリマーの主な機能の1つは捕集過程に際して酸素と不可逆的に反応することであるが、遷移金属触媒の主な機能はこの過程を容易にすることである。従って、存在するポリマーの量は組成物の酸素捕集能力に著しく影響する、つまり組成物が消費できる酸素の量に影響する。遷移金属触媒の量は、酸素が消費される速度に影響を与えるであろう。何故ならば、遷移金属触媒の量は捕集速度に主として影響するので、この量は酸素捕集の始まり（誘導期間）にも影響するであろう。

【0242】

本発明の組成物の一部として使用される場合、本ポリマーは所望の速度および能力を与える一方、慣用のエチレン不飽和ポリマーに比べて、組成物の処理可能性およびなじみ易さという特性を強化させることが見いだされている。従って、本組成物は単独であるいは、ポリオレフィンなどのような希釈剤ポリマーとのブレンドとして、処理可能性が強化された包装物質またはフィルムを供与するために使用することができる。さらに、この組成物はパッケージの空所内に入っている製品の色、味および/または匂いを実質的に損なうことなくパッケージの空所内で酸素を消費しまた消尽する。

【0243】

本組成物の一部として含まれる上記のポリマーの量は、ポリマーと遷移金属触媒の両方（以下、「捕集組成物」と称し、例えば、共押し出しされたフィルムまたは容器中で、捕集組成物はコポリマーと遷移金属触媒との両方が一緒に存在する1つ以上の特定の層を含むであろう）が中に存在する組成物またはそれからなる層の約 1 ~ 100 重量% の範囲であろう。遷移金属触媒の量は含有されている金属のみを基準として（配位子、対向イオンなどは除外し）典型的に 0.001 ~ 1 重量%（10 ~ 10,000 ppm）の範囲内にあってよい。遷移金属触媒の量が 1% より少ない場合、ポリマーおよびなんらかの添加剤は、残りの組成物のすべてを実質的に占めることになるであろう。本発明のポリマーは別なポリマー酸素捕集剤とさらに組み合わせられてよい。

【0244】

使用される別な添加剤はいずれも、捕集組成物の 10% より多くを通常占め、好ましい量は捕集組成物の 5 重量% より少ない。

【0245】

場合によっては、本発明の組成物および方法には、酸素捕集を促進する遷移金属を含有するポリマーを化学放射線に曝露し、酸素捕集が始まる前の誘導期間があるならそれを短縮することが包含される。酸化可能な有機化合物と遷移金属触媒とを含むフィルムを化学放射線に曝露することにより酸素捕集を開始する方法が知られている。化学放射線が存在しないと誘導期間が長い、化学放射線に曝露された後は誘導期間が短い、あるいはそれがない本発明の組成物が特に好ましい。この組成物は化学放射線で活性化されると酸素捕集能力が高く維持される。従って、酸素捕集は望むままに活性化されることができる。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 6 】

本方法で用いられる放射線は、化学線、例えば、約 200 ~ 750 ナノメートル (nm) の、望ましくは約 200 ~ 600 nm そして最も望ましくは約 200 ~ 400 nm の波長を有する紫外線または可視光線であるべきである。この方法を用いる場合、捕集組成物 1 g あたり少なくとも 0.01 ジュールとして、酸素スカベンジャーを曝露するのが好ましい。典型的な曝露量は 1 グラムあたり 2000 ジュールの範囲内にある。放射線は、線量が約 2 ~ 200 キロ Gray、望ましくは約 10 ~ 100 キロ Gray である電子ビーム放射線であってもよい。他の放射線源にはガンマ線、X 線およびコロナ放電のようなイオン化放射線がある。曝露期間は、存在する光開始剤の量および種類、曝露される層の厚さ、介在する層の厚さおよび不透明度、存在するなんらかの酸化防止剤の量、そして放射線源の波長および強度を含むが、これらに限定されないいくつかの因子に依存する。ポリオレフィンおよび類似のポリマーを加熱する (例えば、100 ~ 250) ことにより得られる放射線では触発は起きない。

10

【 0 2 4 7 】

本発明の酸素捕集組成物は多くの方法で有用である。組成物は酸素を吸収するために小さい粒子として分散されることができ、あるいは金属箔、ポリマーフィルム、金属化フィルム、紙またはボール紙のような材料の上に被覆されることができ、いくつかの態様で捕集特性および/または接着特性が与えられる。組成物は単一層または多層の、堅くて、壁の厚い (典型的な厚さは 5 ~ 100 ミルである) プラスチックの容器または瓶のような物品を製造するのに、あるいは単一層または多層の可撓性フィルム、特に、薄い (5 ミルより薄くあるいは約 0.25 ミルもの薄さの) フィルムを製造するのにもまた有用である。本発明の組成物のいくつかは周知の方法を用いてフィルムへと容易に成形される。これらのフィルムは単独であるいは他のフィルムまたは物質と組み合わせて使用されることができる。

20

【 0 2 4 8 】

本発明の組成物はプラスチックの包装物品中のフィルム層をつくるのに典型的に使用される熱可塑性のポリマーのような 1 つ以上のポリマーとさらに組み合わされてよい。ある種の包装物品の製造には周知の熱硬化性物質もまたポリマー希釈剤として使用されることもできる。

【 0 2 4 9 】

希釈剤と本発明の組成物との組み合わせの選定は所望の特性に関係する。希釈剤として使用できるポリマーには、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルクロライド、そしてエチレンコポリマー例えば、エチレン - ビニルアセテート、エチレン - アルキルアクリレートまたはメタクリレート、エチレン - アクリル酸またはメタクリル酸、およびエチレン - アクリル酸またはメタクリル酸イオノマーがあるが、これらに限られはしない。堅い包装での応用ではポリスチレンがしばしば使用される。いろいろな希釈剤のブレンドもまた使用されてよい。しかしながら、上記したようにポリマー希釈剤の選定は製造すべき物品および最終用途で決まる。このような選択の因子は技術上周知である。

30

【 0 2 5 0 】

熱可塑性物質のような希釈剤ポリマーが使用される場合、これは本発明の組成物となじみ易さに従ってさらに選択すべきである。いくつかの場合、物品の透明度、清浄性、酸素スカベンジャーとしての有効性、バリアー特性、機械的特性および/または手触りは、本発明の組成物となじまないポリマーを含有するブレンドによって悪影響が与えられる可能性がある。

40

【 0 2 5 1 】

本発明の組成物の、それとなじむポリマーとのブレンドは、大体 50 ~ 250 の温度範囲で乾式または湿式でポリマーと一緒にブレンドすることによりつくることができる。別なブレンドする別な方法には溶媒の使用につづく蒸発が含まれる。酸素捕集組成物から層または物品を製造する場合、ブレンドした後に、押し出しまたは共押し出し、溶媒鋳造、射出成形、延伸膨張成形、配向、熱成形、押し出し被覆、被覆と硬化、またはこれら

50

の組み合わせが続くであろう。

【0252】

本発明の組成物を含む層はいくつかの形をとってよい。層は「配向された」または「熱収縮性の」フィルムを含むストックフィルムの形であってよく、これは袋などとしてまたはストレッチ-ラップ(stretch-wrap)フィルムの形に最終的に加工されてよい。層はパッキングの空所中に入れられるシート挿入物の形であってよい。飲料容器、熱成形されたトレイまたはカップのような堅い物品では、層は容器壁中であってよい。そのうえさらに、層は、容器の蓋またはキャップとともにまたはこれの中に入れられるライナーの形をとってよい。層は上記に述べたように物品のいずれか1つの上に被覆されまたは積層されることさできる。

10

【0253】

多層の物品では、本発明の組成物を含む捕集層が、「酸素バリアー」つまり、室温すなわち約25℃、圧力1気圧の下で、1日につき、1平方メートルあたり100立方センチ・ミル(cc・ミル/平方メートル)以下の酸素移動速度を有する物質の層のようなものであるがこれに限定されない層とともに含まれる。典型的な酸素バリアーは、ポリ(エチレンビニルアルコール)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ(二塩化ビニリデン)、ポリエチレンテレフタレート、シリカ、およびポリアミドからなる。金属箔もまた使用されてよい。

【0254】

追加的な他の層には、酸素に対する透過性のある層が1つ以上含まれる。特に食品用の可撓性包装のための包装の好ましい構造の1つにおいて、層は、パッケージの外側に始まりパッケージの最も内側の層にいたる順序で、(i)酸素バリアー層、(ii)捕集層つまり上記の捕集組成物、そして場合によっては(iii)酸素透過層を含む。(i)の酸素バリアー特性を調整することにより、捕集組成物(ii)への酸素の進入速度を制限し、従って、捕集能力の消耗速度を制限することにより、パッケージの捕集寿命を調整する方法が与えられる。層(iii)の酸素透過性を調整することにより、捕集組成物(ii)の組成物とは無関係な全体的構造に関する酸素捕集速度に対して上限を設定する方法が与えられる。これは、パッケージの密封に先立って、空気の下でフィルムの取り扱いの寿命を延長するために役立てられることができる。さらに、層(iii)は、捕集フィルム中の個々の成分または捕集の副生物がパッケージ内部に移行することに対するバリアーとなりうる。さらにそのうえ、層(iii)は過熱密封性、透明性、および/または多層フィルムのブロッキングに対する抵抗力を改善することもできる。さらに、接着性層のような追加的な層もまた用いられてよい。接着性層のために典型的に使用される組成物には、無水物官能性ポリオレフィンおよび他の周知の接着性層が含まれる。

20

30

【0255】

組成物の酸素捕集能力を決定するために、密封された容器から物品がある量の酸素を消尽する前に経過する時間を測定することにより酸素捕集速度を算出することができる。例えば、捕集成分を含有するフィルムはある種の酸素含有雰囲気、例えば、20.9容積%の酸素を典型的に含有する空気を有する密封された気密性の容器内に入れられることができる。次いで、残存する酸素の百分率を測定するために容器内の雰囲気の試料が経時的に取り出される。本発明の組成物および層の捕集速度は、温度および圧力の条件を変えると変化するであろう。

40

【0256】

活性酸素バリアーがつくられるとき、25℃および1気圧の圧力の空気中で、捕集速度は、1日につき、本発明の組成物1グラムあたり酸素0.1ccといった低くさであってよい。しかしながら、本発明の好ましい組成物は1日について、1グラムあたり1cc以下の速度を有し、従ってこの組成物を、パッケージ内のから酸素を捕集するのに好適にし、そしてまた活性酸素バリアーに応用するのに好適にする。多くの組成物が、1日につき、1グラムあたり酸素5.0cc以上の一層好ましい速度を有することさえできる。

【0257】

50

一般に活性酸素バリアーとして使用するのに好適なフィルム層は、25 および圧力1気圧の空气中で測定するとき、1日につき、1平方メートルあたり、1ミルあたり、酸素10ccもの大きな酸素移動速度を有することができる。本発明の層は、同一の条件の下で、1日につき、1平方メートルあたり、1ミルあたりの酸素が約1ccより少ない酸素移動速度を有するのが望ましく、また1日につき、1平方メートルあたり、1ミルあたりの酸素が約0.2ccより少ない酸素移動速度を有するのが一層望ましい。これによって、本発明の層が、活性酸素バリアーへの応用にとってそしてまたパッケージ内から酸素捕集するのに好適になる。

【0258】

活性酸素バリアーへの応用においては、酸素バリアーと酸素捕集活性との組み合わせによって、25 で、1気圧につき、1日につき、1平方メートルあたり1立方センチ・ミルより小さい総体的酸素移動速度が生まれるのが好ましい。許容できる酸素捕集についての別な規定は実際のパッケージの試験から得られる。実際の使用では必要な捕集速度は、パッケージの内部の雰囲気、パッケージの内容物およびパッケージが保存される温度に主として依存するであろう。

10

【0259】

本発明に従って物品を包装する際、捕集速度は第1に、物品中の本発明の組成物の量および性質に依存し、第2に捕集成分中に存在するたの添加剤（例えば、希釈剤ポリマー、酸化防止剤など）の量および性質、そしてまたパッケージが製造される総体的な態様、例えば、表面積/体積比に依存するであろう。

20

【0260】

本発明をなす物品の酸素捕集能力は、物品がスカベンジャーとして非効率的になるまでに消費される酸素の量を決定することにより測定することができる。パッケージの捕集能力は上記に論じたように物品中に存在する捕集性の部分の量および性質に主として依存するであろう。

【0261】

実際的使用において、物品の酸素捕集能力は、各々の応用についての3つのパラメータ、つまり

- (1) パッケージ中に最初存在する酸素の量、
 - (2) 捕集特性がない場合のパッケージ中への酸素の進入速度、および
 - (3) パッケージについて意図される保存寿命
- に主として依存するであろう。

30

【0262】

組成物の捕集能力は1グラムあたり少なくとも1ccのように小さくてもよいが、1グラムあたり少なくとも10ccであるのが好ましくまた、少なくとも50ccであるのが一層好ましい。このような組成物が層内にある場合、層は、厚さ1ミルにつき、1平方メートルあたり酸素少なくとも250cc、そして厚さ1ミルあたり少なくとも500ccの酸素容量を有するのが好ましいであろう。

【0263】

他の要因もまた酸素捕集に影響するであろうから、組成物を選定する際には他の要因を考慮すべきである。これらの要因には、温度、相対湿度、そしてパッケージ中の雰囲気の環境があるが、これらに限定されはしない。

40

【0264】

本出願者は、PETおよび/またはPENからなる飲料および食品の堅い容器のための組成物を実現しており、この容器は、環状オレフィンの酸素捕集成分を含有し、この成分は、その酸素捕集機能の結果として匂いおよび/または味を発生することなく、また分子量的変化を惹起せずに、容器の内部で酸素を酸化する。

【実施例】

【0265】

(例)

50

本発明の目的および利点を以下の例によってさらに例解する。これらの例に示される特定の物質およびその量、そしてまた他の条件および詳細が、本発明を不当に限定するように用いられるべきでない。

【0266】

例 1

本発明の好ましい態様には、遊離酸素分子を受け入れやすいシクロヘキセン基を含有するポリマー及びオリゴマーが包含される。これらのポリマー又はオリゴマーは多数の方法のいずれから製造されてもよいけれども、一つの好ましい反応は1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物を含む。この酸無水物はブタジエンから誘導される低価格のモノマーであり、商業的規模においては特に魅力的である。酸無水物をジオールとの反応によるようなポリエステル樹脂の製造に使用してもよい。また、それをヒドロキシ又はポリヒドロキシ化合物と反応させて、後でプラスチックフィルム及び素材の製造に使用するのに適する半エステルを生成してもよい。

【0267】

例 2

また、非芳香族アルケニルベンジルアルコール（例えば、テトラヒドロベンジルアルコール）を特定の化合物と反応させて有効なスカベンジャーを製造してもよい。例えば、テトラヒドロベンジルアルコールを、カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル、酸無水物及び/又はイソシアネート官能基を含有する化合物と反応させてもよい。これら化合物は小さな分子又はオリゴマー又はポリマーであってもよい。例えば、テトラヒドロベンジルアルコールをスチレン-無水マレイン酸共重合体と、又は多官能性イソシアネートと反応させてもよい。

【0268】

例 3

シクロヘキセンジメタノール化合物を使用して酸素吸収性ポリエステル及びポリウレタンを製造してもよい。

【0269】

例 4

別の例としては、テトラヒドロ安息香酸及びテトラヒドロベンズアルデヒドを使用して様々なヒドロキシ官能性材料を変性してもよい。

【0270】

例 5

ポリマーの官能化のような反応を反応性押出プロセスによって実施してもよい。例えば、これはエステル交換プロセスであってもよい。

【0271】

例 6

有効な酸素スカベンジャーの製造にシクロヘキセン酸無水物を使用してもよい。これらシクロヘキセン酸無水物はブタジエンのようなジエンモノマーと無水マレイン酸から製造できる。商業上魅力的なことは、中でも、それらの低価格と多数の有効な中間体に転化できる能力である。加えて、それらはOH含有ポリマーを官能化するのにも使用できる。環状酸無水物がOH基と反応するときに急速に生じる半エステルは後で中和されてもよく、そして得られた材料はイオノマー又はエチレンアクリル酸共重合体（例えば）の中に分散される。

【0272】

容易な使用のために、テトラヒドロフタル酸無水物4モルとペンタエリトリールとの反応生成物のような小さな機能化分子を、相互溶剤中での加熱又は反応性押出プロセスのどちらかによって製造してもよい。これらは次いで、EVAのような商品ポリマーの中に分散できる。

【0273】

また、シクロヘキセン酸無水物をエチレングリコールなどとの反応によって線状ポリエ

10

20

30

40

50

ステルに転化してもよい。

【 0 2 7 4 】

例 7

有効な酸無水物は環式酸無水物であり、そして特に、様々なアルケンのディールス - アルダー (Diels Alder) 付加物である。代表的には、これは 1, 3 - ブタジエン (及び置換誘導体) と、ディールス - アルダー型反応を完成させることができるもう一方の化合物とを含むであろう。得られる酸無水物は次いで、様々な酸素スカベンジャー及びそれを含有するポリマーの製造に使用されてもよい。

【 0 2 7 5 】

例 8

フィルム構造物、コーティング、及び成形品ばかりでなく、サシェイ (sachet) 及び含浸マトリックスに、上記のような酸素スカベンジャーを組み込むことをもくろむ。また、酸素捕集反応を触媒するのに従来使用されているような遷移金属触媒も包含される。場合によっては、反応のための開始剤又は触発剤も包含されてもよい。

【 0 2 7 6 】

例 9

3 - シクロヘキセン - 1 - カルボニルクロライドとトリエチレングリコールからの低分子量の被酸化性オイルの製造

3 - シクロヘキセン - 1 - カルボニルクロライドは次のように製造した：

50 g の塩化チオニルを 27.6 g の 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボン酸に加え、そしてこの溶液を 50 で 2 時間攪拌した。過剰の塩化チオニルを減圧除去し、そして得られた黄褐色の油状物を真空蒸留によって精製した (18 ~ 19 mmHg で沸点 80 ~ 82)。

【 0 2 7 7 】

次いで、次の方法でオイルを製造した：

乾燥管を備えた 250 mL のフラスコの中に 18.7 g の 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボニルクロライドと 40 cc の塩化メチレンを入れた。塩化メチレン 20 mL 中のトリエチレングリコール 9.6 g の溶液を加え、そしてこの反応系を室温で 2 時間攪拌し、その時間の間に、塩化水素酸の発生が止んだ。

【 0 2 7 8 】

この反応混合物に重炭酸ナトリウム 10 % 水溶液 80 mL を加え、そしてこの混合物を 45 分間激しく攪拌した。有機層を集め、水で洗浄してから、硫酸マグネシウムで乾燥した。塩化メチレンを減圧除去して無色オイルを生じた。

【 0 2 7 9 】

シクロヘキセンオイルは下記の重量部でフィルムの中に配合された：

オイル	12
シリカ	5
ベンゾフェノン	0.3
コバルト (III) アセチルアセトネート	0.28
エチレン酢酸ビニル共重合体 (18 % EVA)	90

【 0 2 8 0 】

シクロヘキセン系オイルの代わりにヒマワリ油を使用して類似のフィルムを製造した。

【 0 2 8 1 】

各フィルムを UV 光に 4 分間暴露し、次いで酸素遮断バッグの中に密封し、そして暗所に貯蔵した。

【 0 2 8 2 】

両方の材料とも、光暴露後には酸素を捕集し、そしてヒマワリ油系材料はシクロヘキセン油系材料よりも迅速なスカベンジャーであった。しかしながら、酸化後のバッグのヘッドスペースのガスクロマトグラフィーは揮発性成分のレベルに非常に大きな相違があることを明らかにした。シクロヘキセン系材料は揮発性成分をヒマワリ油系材料によって生じ

10

20

30

40

50

た揮発性成分の 3 % 未満しか生じなかった。

【 0 2 8 3 】

シクロヘキセン系フィルムは光不在下に室温で貯蔵された場合に 3 0 0 日以上も安定であった（即ち、フィルム試験片を含有する密封包装の中の酸素濃度はこの期間貯蔵した後でも本質的に変化しなかった）。

【 0 2 8 4 】

類似のシクロヘキセン系フィルムを製造したが、今回は出発材料として 3 , 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボニルクロライドを使用した。このフィルムは非置換生成物から製造されたフィルムよりも遙かに迅速な酸素吸収剤であった。置換生成物からのフィルムは揮発性成分をヒマワリ油からつくられた同等のフィルムから生じた全揮発性成分の 1 0 % 未満しか生じなかった。

10

【 0 2 8 5 】

ジメチルシクロヘキセン系フィルムは光不在下に室温で貯蔵されたときに少なくとも 2 0 0 日は安定であった。類似の植物油系フィルムの安定性は約 5 0 日に限られた。

【 0 2 8 6 】

この一連の実験は次のことを明らかにした：

- 1 . シクロヘキセン官能化された材料は有効な酸素スカベンジャーである。
- 2 . 反応速度は二重結合の隣にメチル基を置換することによって増加するであろう。
- 3 . 環状アルケン系材料は線状アルケン系材料よりも遙かに低レベルでしか揮発性酸化生成物を生じない。
- 4 . シクロヘキセン含有フィルムの貯蔵安定性は優れている。

20

【 0 2 8 7 】

例 1 0

被酸化性ポリエステル樹脂の製造

ディーン & スタークトラップ (Dean and Stark trap) 、還流冷却器及び窒素入口 / 出口を備えた 3 つ口丸底フラスコの中に、下記材料を入れた：

シス - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物	3 5 . 5 4 g
1 , 4 - ブタンジオール	2 0 g

【 0 2 8 8 】

トラップがキシレンで満たされそして混合物が還流されるように、7 5 m L のキシレンを加えた。この反応系を 6 . 5 時間還流し、0 . 5 5 g の p - トルエンスルホン酸 1 水和物を加え、そして還流を更に 6 . 5 時間継続した。

30

【 0 2 8 9 】

2 5 m L のキシレンをトラップから除去し、そして混合物を更に 1 時間還流した。非常に粘稠な淡く着色した溶液が得られた。

【 0 2 9 0 】

この溶液をメタノールで抽出して酸触媒を除去し、そして使用に先立ってジクロロメタンで希釈した。

【 0 2 9 1 】

このポリマーはトルエン / ジクロロメタンの中の固形分 3 8 % w / w の溶液として得られた。このポリマー溶液 1 2 . 3 7 g に、ジクロロメタン 5 m L 中の 0 . 0 2 1 3 g のコバルト T e n - C e m (登録商標) (O M G 社) 、および、0 . 0 0 6 9 g のクオンタキュア (Quantacure) (商標) C P T X (1 - クロロ - 4 - プロボキシ - チオキサントン、グレート レークス ファイン ケミカルズ (Great Lakes Fine Chemicals) を添加した。この混合物を数分間攪拌し、そして約 1 m m の湿潤厚さでフィルムを別のフィルムの表面にキャストした。第二のフィルムは次のように配合され、そして上記のようにキャストされた：ポリマー溶液 1 2 . 6 4 g 、0 . 0 3 1 8 g のコバルト T e n - C e m (登録商標) 及び 0 . 0 0 7 4 g の 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン (D M O B P 、スペクトラム クオリティ プロダクツ社 (Spectrum Quality Products Inc.)) 。

40

【 0 2 9 2 】

50

乾燥フィルムを殺菌用及びバックライト用UVランプの組合せで2.5分間照射した。UV Cのおおよその照射量は1350 mJ/cm²であり、そしてUV Aのおおよその照射量は1950 mJ/cm²であった。照射済みフィルムを120 ccの空気と共にバリアパウチ(barrier pouch)の中に密封した。酸素含量を時間と共にモニターし、そして下記の結果を得た。

【0293】

フィルム # 1

4.7 g、1020 ppmのコバルト及び1470 ppmのCPTX

経過時間 (日数)	酸素 %
0	20.6
1	19.2
2	18.4
3	16.9

10

【0294】

フィルム # 2

4.8 g、1500 ppmのコバルト及び1480 ppmのDMOBP

経過時間 (日数)	酸素 %
0	20.6
1	19.3
2	18.6
3	17.0

20

【0295】

この例はテトラヒドロフタル酸無水物から誘導されたポリエステルが有効な酸素スカベンジャーであることを示している。

【0296】

例 1 1

3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールと無水マレイン酸 - オクタデセン交互共重合体(alternating copolymer)からの被酸化性ポリマーの製造

30

冷却器と窒素入口を備えた3つ口丸底フラスコの中に、20 gのポリ(無水マレイン酸 - alt - 1 - オクタデセン)を入れた。80 ccの塩化メチレンを加え、そしてこの混合物を攪拌して溶解させた。澄んだ溶液が得られたら、3.2 gの3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールを加え、そして更に10 ccの塩化メチレンで洗ってフラスコに入れた。

【0297】

この混合物を窒素下で攪拌しながら2時間還流し、次いで、室温で一晩放置した。この溶液を更に3時間還流し、そして室温に放冷した。

【0298】

ポリマーはジクロロメタン中の21.9重量%の溶液として得られた。ポリマー溶液20.51 gに、5 mLのトルエン溶液に溶解された0.0201 gのコバルトTen - Cem(登録商標)(OMG社、22.5重量%のCo)、及び0.0038 gのクオンタキュア(Quantacure)(商標)BMS(グレートレークスファインケミカルズ社(Great Lakes Fine Chemicals Ltd.))から入手できる4 - ベンゾイル - 4' - メチル(ジフェニルスルフィド))を添加した。この混合物を数分間攪拌し、そして引落し棒(draw down bar)を使用して約1 mmの湿潤フィルム厚さにフィルムをキャストした。

40

【0299】

第二のフィルムは次のように配合された:

20.10 gのポリマー溶液、0.0474 gのコバルトTen - Cem(登録商標)、0.0079 gの4,4' - ジメチルベンゾフェノン(DMBP、ランカスター シンセシス(Lancaster Synthesis))。

50

第三のフィルムは次のように配合された：

20.84 g のポリマー溶液、0.0398 g のコバルト Ten - Cem (登録商標)、0.0085 g の 2 - イソプロピルチオキサントン (ITX、フォースト ケミカル社 (First Chemical Co.))。

【0300】

乾燥フィルムを殺菌用及びバックライト用 UV ランプの組合せで 2.5 分間照射した。UV C のおよその照射量は $1350 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、UV A のおよその照射量は $1950 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であった。照射されたフィルムを 120 cc の空気と共にバリヤバウチの中に密封した。酸素含量を記載通り時間でモニターした。下記の結果が得られた：

【0301】

フィルム試料 # 1

1.34 g、1004 ppm のコバルト及び 844 ppm の BMP

経過時間 (日数)	酸素 %
0	20.6
1	12.2
2	7.5
5	6.2

10

【0302】

フィルム試料 # 2

3.04 g、2420 ppm のコバルト及び 1795 ppm の DMBP

経過時間 (日数)	酸素 %
0	20.6
1	11.8
2	10.0
5	9.7

20

【0303】

フィルム試料 # 3

2.09 g、1960 ppm のコバルト及び 1860 ppm の ITX

経過時間 (日数)	酸素 %
0	20.6
1	13.8
2	10.5
5	10.0

30

【0304】

これら結果はポリマー酸無水物とテトラヒドロベンジルアルコールの反応が酸素捕集性プラスチックに至る有効な経路であることを示唆している。

【0305】

例 12

エステル交換によるシクロヘキセン含有ポリマーの製造

2 L の重合釜に、180 g のポリエチレン - co - メチルアクリレート (EMAC (登録商標) SP2260、シェブロン (Chevron)、24 重量%メチルアクリレート) 及び 1 L のトルエンを装填した。この重合釜は頭上機械攪拌機、ディーンスタークトラップ及び冷却器を装備していた。この重合釜をポリマーが溶融するまで加熱した。この攪拌溶液に、28.12 g の 3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールを加え、その後で、2.145 g の 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゾフェノンを加えた (注：このベンゾフェノン誘導体は、4 - ヒドロキシベンゾフェノンと炭酸エチレンとヨウ化テトラエチルアンモニウムを使用して、ヨシノ等の方法、Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, 46, 553 - 6

40

50

、によって製造された)。触媒、チタン(IV)イソプロポキシド(1.05 g)を加えた。混合物は黄色に変わり、そして還流速度が増した。加熱を4時間維持し、そして4つの留分で約75 mLの凝縮液が除去された。追加の0.5 gのチタンイソプロポキシドを加え、そして加熱を更に8時間維持した。反応系の容積を維持するのに必要なときは追加のトルエンを加えた。再び、追加の0.5 gの触媒を加え、そして加熱を更に8時間維持した。凝縮液の分析はもはやメタノールの生成を示さなかった。反応混合物を冷却してゲルにし、そしてメタノールの中に沈殿させた。ポリマーのメタノールでの洗浄を、メタノール画分の中に何も抽出されなくなるまで行った。

【0306】

シクロヘキセン懸垂基及び共有結合されたベンゾフェノン誘導体を含む上記の樹脂を、酸化防止剤としての500 ppmビタミンE及び10% EVA系コバルト(II)オレエート(シェファードケミカルズ(Shepherd Chemicals))のマスターバッチと熔融配合した。マスターバッチは重量で1.0%のコバルト金属を含むしていた。試料は圧縮成形し、そして197.56 cm²にカットし、UV C光(254 nm)に、そして300 ccの空気と共に酸素遮断パウチ(クリオバック(Cryovac) P640B)の中に密封しそして室温で暗所に貯蔵した。ヘッドスペースの酸素レベルを4 ccのサンプルを抜き取りモコン(Mocon) モデルLC700F酸素分析器で分析することによって定期的にモニターした。1.9 g(7.8ミル厚さ)の試料について、次のような結果が得られた。

【0307】

経過時間(日数)	酸素%
0	20.6
1	15.6
5	5.0
14	2.1
21	1.2

【0308】

この例は、このタイプのポリマーからの優れた酸素捕集能力と、共有結合された光開始剤の有効性を示している。

【0309】

例 13

被酸化性ポリウレタンの製造

還流冷却器と窒素入口/出口を備えた250 mLの2口フラスコの中に次の材料を入れた:

1, 6 - ジイソシアナトヘキセン	6.5 g
3 - シクロヘキセン - 1, 1 - ジメタノール	5.23 g
2 - ブタノン	70 mL

【0310】

1滴のジブチル錫ジラウレートを加え、そして混合物を窒素下で室温で30分間攪拌した。次いで、混合物を更に4時間還流するようにし、そして、MEK 10 mL中に1滴の水を加えた。混合物を更に1時間還流し、次いで室温に放冷した。

【0311】

1, 6 - ジイソシアナトヘキセンと3 - シクロヘキセン - 1, 1 - ジメタノールとから、環式不飽和を含むポリウレタンを製造した。このポリマー(3.912 g)を10 mLのジクロロメタンの中に取り込み、そして、5 mLのジクロロメタン中の0.0243 gのコバルト Ten - Cem(登録商標)(OMG社)の溶液を加えた。この攪拌混合物に、0.0084 gの4, 4' - ジメチルベンゾフェノン(DMBP: ランカスターシンスシス)を添加した。この混合物を約15分間攪拌した。この溶液から約1 mmの湿潤厚さのフィルムを、別のフィルムの表面にキャストした。乾燥したフィルムを上記例3の記載のように触発しそして試験した。

【0312】

3 . 9 g 、 1 4 0 0 p p m の コ バ ル ト 及 び 2 1 5 0 p p m の D M B P

経過時間 (日数)	酸素 %
0	2 0 . 6
1	1 8 . 3
4	1 3 . 1
5	9 . 5

【 0 3 1 3 】

これら結果は 3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールから誘導されたポリウレタンが有効な酸素吸収剤であることを示唆している。これら材料及び代替処方物はフレキシブル包装に使用するための即ちラミネーションに使用するための酸素捕集性接着剤樹脂を処方するのに有効であろう。

10

【 0 3 1 4 】

例 1 4

ポリ (ビニルアルコール) と 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒドからのポリ (ビニルアセタール) の製造

窒素入口 / 出口及び機械攪拌機を装備した 5 0 0 m L のフラスコの中に、ジオキサン / エタノールの 7 0 / 3 0 混合物 1 5 0 m L と 1 0 g のポリ (ビニルアルコール) を入れた。この混合物を攪拌し、そして 1 5 . 7 g の 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒドを加え、その後で 0 . 2 5 m L の濃塩酸と 5 m g のハイドロキノンを加えた。この混合物を 4 時間還流したら、その時間中にポリ (ビニルアルコール) が溶解しそして淡黄色に変わった。それから、0 . 5 g の酢酸ナトリウムを、次いで 2 . 5 g の尿素を、どちらも水溶液で添加した。ポリマーは沈殿し、そして更なるジオキサンの添加と次いで水中への沈降によって精製された。乾燥ポリマーは約 6 3 モル % のアセタール基を含有していた。

20

【 0 3 1 5 】

3 , 4 - ジメチル - 3 - シクロヘキセン - 1 - カルボキシアルデヒドと約 6 5 モル % のアセタール基を含有するポリ (ビニルアルコール) とから、類似のポリマーを製造した。

【 0 3 1 6 】

温めたジオキサン 1 5 m L 中に溶解した各アセタール樹脂 (1 g) の溶液に、攪拌しながら、塩化メチレン中のコバルト (I I I) アセチルアセトネート (2 0 m g) とベンゾフェノン (2 0 m g) の溶液を加えた。溶液を直径 1 5 0 m m の平底ペトリ皿に注ぎ、そして溶剤を蒸発させた。得られたフィルムを高真空下に 2 ~ 3 時間保持して残留溶剤を除去した。3 0 % のジブチルフタレート可塑剤を含有している別の試料も上記ジメチル置換アセタール樹脂を使用して製造した。

30

【 0 3 1 7 】

これらフィルム試料を U V A 放射線に 4 分間暴露してから遮断バッグの中に真空パックした。バッグの中に 2 0 0 m L の空気を注射し、そして破損箇所をヒートシールによって隔離した。このパウチを光不在下に貯蔵した。

40

【 0 3 1 8 】

非置換樹脂については次の結果が得られた：

経過時間 (日数)	酸素 %
0	2 0 . 6
1	読み取らない
3	9 . 9
6	7 . 2
1 2	1 . 2

【 0 3 1 9 】

ジ置換樹脂については次の結果が得られた：

経過時間 (日数)	酸素 %
-------------	------

50

0	20.6
1	10.2
3	4.3
6	1.4
21	0

【0320】

可塑化樹脂からは次の結果が得られた：

経過時間（日数）	酸素 %
0	20.6
3	3.7
4	1.8
7	0.2
12	0

10

【0321】

これら結果は次の原則を示している：

1. シクロヘキセン系アセタール樹脂は有効な酸素スカベンジャーである。
2. 置換シクロヘキセン環は非置換樹脂よりも迅速な酸素スカベンジャーである。
3. 可塑剤は酸素捕集速度を増加させる傾向がある。

【0322】

ポリマーの製造に使用された実験条件の非限定的な例が、下記の例15及び16に与えられている。樹脂製造の後に、ポリマーに酸化触媒例えばコバルトオレート及び光開始剤例えばメタノン(Methanone)、[5'-(5'-(4-ベンゾイルフェニル)[1,1':3',1"-ターフェニル]-4,4"-ジイル]ビス[フェニル-(以後、BBP³と称する)を配合することばかりでなく、スチームストリッピングを伴った、そしてPE/酸素捕集性ポリマー/PE構造を有する3層フィルム状に押出された、非限定的な例が、下記の例17～20に提供されている。

20

【0323】

触媒パッケージを新しい樹脂及び老化樹脂（周囲温度で20カ月貯蔵）の両方と配合することによって製造された3層フィルムのUV触発後のヘッドスペース試験は非常に速い酸素捕集速度を示し、そして得られた包装は比較的無臭である。かかる試験の非限定的な例が例21及び22に与えられている。更に、上記ポリマーは、下記の例23及び24における非限定的な例が示す通り、低価格の酸素透過性樹脂例えばEBC又はPE又はEVAによって元の濃度の50%にまで更には25%にまで希釈されても高い酸素捕集速度を維持することができる。

30

【0324】

例15

ポリマー製造(C1641-6)

フラスコに550mLのデカリン(decalin)(登録商標)を入れた。これに、350gのシェブロンEMAC SP-2260〔24重量%のメチルメタクリレート(0.9767モルのメチルメタクリレート)を有する〕と、0.48gのイルガノックス(Irganox)(登録商標)1076(0.1モル)を加えた。攪拌しながら混合物の温度を徐々にあげた。温度が約120に達したら、127.1g(0.9767モル)の3-メチル-1-シクロヘキセン-4-メタノール(97%)を加えた。温度が約140に達したら、4.8gの触媒Ti(OCH₂H₅)₄を少しずつ加えた。攪拌しながら温度を170に維持した。反応経過は1時間毎に混合物のサンプルをNMRで分析することによって観察した。転化率は下記の第1表に示されている。5時間反応後に、混合物を冷却し、そして400mLのCHCl₃を加え、次いで、混合物をウエアリング(Waring)ブレンダー中の4リットルのCH₃OHの中に加えることによって沈殿させた。沈殿物を濾過し、そしてCH₃OHで洗浄し、そして50の真空炉で乾燥する。乾燥した混合物は407.5gのエチレン/メチルアクリレート/メチルシクロヘキセンメチルアクリレート(EMCM)

40

50

を生じた。

【 0 3 2 5 】

第 1 表

時間 (時間)	転化率
1 時間	5 0 %
2 時間	6 2 . 3 %
3 時間	6 5 . 5 %
5 時間	8 7 . 1 %

【 0 3 2 6 】

共に 6 8 . 8 % の転化率を有する、上記で製造されたポリマーと、異なるバッチで同一条件下で製造された同一ポリマーとの組合せの 3 9 0 g を、7 0 m L のノルマルヘキサン中の 3 . 2 5 g のコバルト - ネオデカノエートと一緒に溶剤塗布した。この混合物を 1 . 5 時間タンブリング乾燥し、そして残留溶剤を真空下で除去した。

10

【 0 3 2 7 】

例 1 6

ポリマー製造

フラスコに 6 0 0 m L のデカリンを入れた。これに 3 3 4 g のシェブロン S P - 2 2 6 0 (0 . 9 3 3 0 モルのメチルメタクリレート) と 0 . 4 4 g のイルガノックス (登録商標) 1 0 1 0 (0 . 1 モル %) を加えた。攪拌しながら混合物の温度を徐々にあげた。温度が約 1 2 0 に達したら、1 0 4 . 6 g (0 . 9 3 モル) の 1 - シクロヘキセン - 4 - メタノールを加えた。温度が約 1 4 0 に達したら、4 . 4 g の触媒 $Ti(OC_2H_5)_4$ を少しずつ加えた。攪拌しながら温度を 1 6 0 に維持した。反応経過は 1 時間毎に混合物のサンプルを N M R で分析することによって観察した。転化率は下記の第 2 表に示されている。3 時間反応後に、混合物を冷却し、そして 4 0 0 m L の $CHCl_3$ を加え、次いで混合物をウエアリングブレンダーの中の 4 リットルの CH_3OH の中に加えることによって沈殿させた。沈殿物を濾過し、そして CH_3OH で洗浄し、そして 5 0 の真空炉で乾燥した。乾燥混合物は 3 8 0 . 5 g のポリマーを生じた。

20

【 0 3 2 8 】

第 2 表

時間 (時間)	転化率
1 時間	4 3 . 8 %
2 時間	5 6 . 7 %
3 時間	5 5 . 7 %

30

【 0 3 2 9 】

1 8 5 g の上記製造のポリマーを、4 5 m L のノルマルヘキサン及び 1 0 0 0 p p m のコバルトイオンをもたらす 1 . 5 4 g のコバルト - ネオデカノエート及び 1 0 0 p p m のイルガノックス (登録商標) をもたらす 0 . 0 1 8 5 g のイルガノックス (登録商標) 1 0 1 0 と合わせた。この混合物を熱してブレンドし、次いで真空炉内で乾燥した。得られた化合物をフィルム状に押出した。

40

【 0 3 3 0 】

補足的に、1 8 5 g の上記製造のポリマーを、4 5 m L のノルマルヘキサン及び 1 . 5 4 g のコバルト - ネオデカノエート (1 0 0 0 p p m のコバルトイオンをもたらす) 及び 0 . 0 4 6 g のイルガノックス (登録商標) 1 0 1 0 (2 5 0 p p m のイルガノックス (登録商標) をもたらす) と合わせた。この混合物を熱してブレンドし、次いで真空炉内で乾燥させ、得られた化合物をフィルム状に押出した。

【 0 3 3 1 】

例 1 7

Z S K - 3 0 押出機で製造した E M C M

エチレン - メチルアクリレート共重合体 (E M A C) を、ワーナー & プフィーダーラー (Werner & Pfleiderer) Z S K - 3 0 二軸スクリュウ押出機に 6 k g / 時で供給し、そし

50

てその押出機に後続の反応ゾーンに反応体と触媒を添加した。触媒 $Ti(O-C_3H_7)_4$ は反応体と一緒に 3 モル % でまたは 148 cc / 時の割合で添加された。イルガノックス (登録商標) / トルエン溶液は、ミルトンロイ (Milton Roy) 29 / 290 ミニポンプを使用して、4.5 g / 900 cc で添加された。100 ppm のイルガノックス (登録商標) を得るには、それは 2.2 cc / 分で添加されなければならない。50 ppm のイルガノックスを得るには、それは 1.1 cc / 分で添加されなければならない。シクロヘキサンメチルアルコールは 1000 ppm の BHT の酸化防止剤と一緒に、ミルトンロイ二重ヘッド (dual head) から 1958 cc / 時で添加された。スチームは反応ゾーンの最後に 800 cc H_2O / 時でシステムの中に注入される。

【0332】

約 2 時間の間に、51 ポンドの EMC M 生成物 (100 ppm のイルガノックス (登録商標) 1010、59.3 % のメチルアルコール (MA)、2.98 g / 10 分のメルトフロー) が製造された。

【0333】

例 18

ZSK - 30 で製造した EMC M

約 3 時間の間に、45 ポンドの EMC M 生成物 (100 ppm のイルガノックス (登録商標) 1010、2.38 g / 10 分のメルトインデックス) が押出された。押出機のゾーン 4 及び 11 における加圧インジェクターがスチームをそれぞれ 1076 cc / 時および 728 cc / 時で送り込む二重スチームストリップング機構を使用した。どちらのインジェクターも、最初の測定インターバルでインジェクター (No. 4) が 500 ~ 550 psi で測定され、そしてインジェクター (No. 11) が 500 psi で測定されたとき以外、少なくとも 800 psi の圧力をもつパルス (Pulse) 680 ポンプであった。

【0334】

例 19

スチレンと 3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールメタクリレートの共重合

1 リットルの丸底フラスコの中で、65 g のスチレン (0.625 モル) と、113 g の 3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールメタクリレート (0.625 モル) と 1.25 g の過酸化ベンゾイルと 450 g のトルエンを混合し、そして凍結融解サイクルによって脱泡した。この脱泡した溶液を 70 ~ 75 で 48 時間重合し、そしてウエアリングブレンダーの中の 2 リットルのメタノールの中に放出した。単離生成物を 50 の真空炉内で 2 時間乾燥して 155 g の共重合体を生じた。NMR 分析はそれが 48 モル % のスチレンと 52 モル % の 3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールメタクリレートを含有することを示している。DSC による Tg は 66 である。

【0335】

例 20

スチレン / CHMA 共重合体の酸素捕集試験

上記共重合体 90 重量 % と、1 重量 % の Co - オレエート及び 1 重量 % の光開始剤 (BPP³) を含有している EVA 系マスターバッチ 10 重量 % を、厚さ 8 ミル (mil) の単層フィルムに加工した。100 cm^2 のフィルムを各面に 800 mJ / cm^2 の 254 nm UV を受けるように両面照射し、そして 300 cc の 1 % 酸素を含有するホイルバッグ (foil bag) の中に密封した。4 並びに室温で 11 日間、酸素吸収をモニターした。結果は第 3 表 (4) と第 4 表 (室温) に示されている。

【0336】

第 3 表

時間	O ₂ 測定	O ₂ 測定	使用 O ₂	O ₂ 吸収	O ₂ 吸収	瞬間速度	O ₂
日数	容量 %	容量 mL	容量 mL	mL / g	平均速度 cc / m ² / 日	cc / m ² / 日	能力 cc / m ² / mil
0.0	1.05	3.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

10

20

30

40

50

1.1	0.94	2.77	0.32	0.18	14.79	14.79	1.62
3.9	0.49	1.42	1.63	0.92	20.73	23.03	8.15
4.8	0.39	1.11	1.91	1.08	19.81	15.78	9.57
7.0	0.30	0.84	2.17	1.22	15.40	5.72	10.83
11.0	0.09	0.25	2.74	1.54	12.43	7.22	13.72

【 0 3 3 7 】

第 4 表

時間	O ₂ 測定	O ₂ 測定	使用O ₂	O ₂ 吸収	O ₂ 吸収	瞬間速度	O ₂
日数	容量%	容量	容量	mL/g	平均速度	cc/m ² /日	能力
		mL	mL		cc/m ² /日		cc/m ² /mil
0.0	1.04	3.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.1	0.48	1.42	1.65	1.03	75.28	75.28	8.26
3.9	0.09	0.26	2.78	1.73	35.40	19.96	13.92
4.8	0.04	0.11	2.93	1.82	30.26	7.89	14.63
7.0	0.01	0.03	3.01	1.87	21.39	1.91	15.05
11.0	0.01	0.03	3.01	1.87	13.64	0.00	15.05

【 0 3 3 8 】

例 2 1

3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールアクリレートの重合

500 mL の丸底フラスコの中で、75 g (0.45 モル) の 3 - シクロヘキセン - 1 - メタノールメタクリレート (CHAA) と、200 mL のトルエンと 0.5 g の過酸化ベンゾイルを仕込み、そして凍結融解サイクルによって脱泡した。この脱泡された溶液を 70 ~ 75 で 48 時間重合した。この粘稠なポリマー溶液はウエアリングブレンダーの中のメタノール溶液の中に沈殿させることによって処理された。室温で 3 日間真空乾燥した後では、この生成物は重さが 53 g であるゴム状の澄んだポリマーである。

【 0 3 3 9 】

例 2 2

ダウレックス 3010 / EMC M / ダウレックス 3010 フィルム

での O₂ 捕集のヘッドスペース分析

酸素捕集分析は 300 cc のヘッドスペース容積をもったモコン (Mocon) HS 750 を使用して行われた。試験試料は、2 つの外層用にダウレックス (Dowlex) (登録商標) 3010 フィルムを及び中間層 (50 ppm のイルガノックス (登録商標) 1010) 用にスチームストリップド EMC M (59% 転化) をもった、0.48 g の 3 層フィルムであった。層の厚さは 0.5 / 1 / 0.5 ± 0.1 ミルであった。中間層の酸素捕集部分は 1000 ppm のコバルト塩と、1000 ppm の BBP³ を含んでおり、そして 800 mJ / cm² を受けるように 1 インチで 254 nm UV に 1.6 分間暴露された。酸素捕集は 4 において 300 cc の 1% O₂ で試験された。試験の結果は下記に第 5 表に示されている。これらの結果はヘッドスペース内の酸素 % を時間 (日数) に対してプロットしてグラフにした図 2 の中に例 20 の結果と共にプロットされている。酸素捕集吸収能力 (oxygen scavenging uptake capacity) は 3 層フィルムの全重量に対するものである。

【 0 3 4 0 】

第 5 表

時間	O ₂ 測定	O ₂ 測定	使用O ₂	O ₂ 吸収	O ₂ 吸収	瞬間速度	O ₂
日数	容量%	容量	容量	mL/g	平均速度	cc/m ² /日	能力
		mL	mL		cc/m ² /日		cc/m ² /mil
0.0	1.04	3.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.8	0.74	2.18	0.89	1.84	57.93	57.93	44.25
1.9	0.46	1.33	1.70	3.54	45.85	37.36	84.85

3.0	0.29	0.83	2.18	4.54	36.87	21.87	109.08
5.8	0.14	0.39	2.60	5.42	22.46	7.41	130.08
7.8	0.09	0.25	2.74	5.71	17.67	3.51	136.95

【0341】

例 2 3ダウレックス 3010 / E M C M / ダウレックス 3010 フィルムでの O₂ 捕集のヘッドスペース分析

酸素捕集分析は 300 cc のヘッドスペース容積をもったモコン HS 750 を使用して行われた。試験試料は、2 つの外層用にダウレックス（登録商標）3010 フィルムを及び中間層（50 ppm イルガノックス（登録商標）1010）用にスチームストリップド E M C M をもった、0.47 g の 3 層フィルムであった。層の厚さは 0.5 / 1 / 0.5 ± 0.1 ミルであった。中間層の酸素捕集部分は 1000 ppm のコバルト塩、1000 ppm の B B P³（光開始剤）を含み、800 mJ / cm² を受けるように 1 インチで 254 nm UV に 1.6 分間暴露された。酸素捕集は 4 において 300 cc の 1 % O₂ で試験された。これらの結果はヘッドスペース内の酸素 % を時間（日数）に対してプロットしてグラフにした図 2 の中に例 2 1 の結果と共にプロットされている。

【0342】

例 2 4ダウレックス 3010 / E B A C : E M C M /ダウレックス 3010 フィルムでの O₂ 捕集のヘッドスペース分析

酸素捕集分析は 300 cc のヘッドスペース容積をもったモコン HS 750 を使用して行われた。試験試料は、2 つの外層用にダウレックス（登録商標）3010 フィルムを及び中間層（50 ppm のイルガノックス（登録商標）1010）用に 3 : 1 の E B A C（エチレン / ブチルアクリレート共重合体） : E M C M（エチレン / メチルアクリレート / シクロヘキセニルメチルアクリレート）をもつ、0.45 g の 3 層フィルムであった。層の厚さは 0.5 / 1 / 0.5 ± 0.1 ミルであった。中間層の酸素捕集部分は 1000 ppm のコバルト塩と、1000 ppm の B B P³ を含んでおり、800 mJ / cm² を受けるよう 1 インチで 254 nm UV に 1.6 分間暴露された。酸素捕集は 4 において 300 cc の 1 % O₂ で試験された。これらの結果はヘッドスペース内の酸素 % を時間（日数）に対してプロットしてグラフにした図 3 の中に例 2 2 の結果と共にプロットされている。

【0343】

例 2 5ダウレックス 3010 / E B A C : E M C M /ダウレックス 3010 フィルムでの O₂ 捕集のヘッドスペース分析

酸素捕集分析は 300 cc のヘッドスペース容積をもったモコン HS 750 を使用して行われた。試験試料は、2 つの外層用にダウレックス（登録商標）3010 フィルムを及び中間層（50 ppm のイルガノックス（登録商標）1010）用に 1 : 1 の E B A C : E M C M をもった、0.47 g の 3 層フィルムであった。層の厚さは 0.5 / 1 / 0.5 ± 0.1 ミルであった。中間層の酸素捕集部分は 1000 ppm コバルトオレート塩、1000 ppm の B B P³ を含んでおり、800 mJ / cm² を受けるように 1 インチで 254 nm UV に 1.6 分間曝された。酸素捕集は 4 において 300 cc の 1 % O₂ で試験された。試験結果は下記に第 6 表に示されている。これら結果はヘッドスペース内の酸素 % を時間（日数）に対してプロットしてグラフにした図 3 の中に例 2 3 の結果と共にプロットされている。酸素捕集吸収能力は 3 層フィルムの全重量に対するものである。

【0344】

第 6 表

時間	ヘッド スパー ス O ₂	ヘッド スパー ス O ₂ 容	使用 O ₂ 容量	O ₂ 吸収	O ₂ 吸収 平均速度	瞬間速度	O ₂ 能力
----	--------------------------------	----------------------------------	-------------------------	-------------------	---------------------------	------	----------------------

日数	容量%	量、mL	mL	mL/g	cc/m ² ・日	cc/m ² ・日	cc/m ²
0.0	1.09	3.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.8	0.74	2.18	1.03	2.20	63.00	63.00	51.63
1.8	0.50	1.45	1.73	3.68	48.52	36.18	86.43
4.8	0.17	0.48	2.67	5.8	27.73	15.51	133.45
6.1	0.12	0.34	2.81	5.98	23.17	5.60	140.45
6.9	0.10	0.28	2.86	6.09	20.84	3.40	143.20
7.9	0.08	0.22	2.92	6.21	18.46	2.62	145.90

【 0 3 4 5 】

10

例 2 6

ダウレックス 3 0 1 0 / E M C M / ダウレックス 3 0 1 0 フィルム
での O₂ 捕集のヘッドスペース分析

酸素捕集分析は 3 0 0 c c のヘッドスペース容積をもったモコン H S 7 5 0 を使用して行われた。試験試料は、2 つの外層用にダウレックス（登録商標）3 0 1 0 フィルムを及び中間層（5 0 p p m イルガノックス（登録商標）1 0 1 0）用にスチームストリップド E M C M をもった、0 . 4 7 g の 3 層フィルムであった。層の厚さは 0 . 5 / 1 / 0 . 5 ± 0 . 1 ミルであった。中間層の酸素捕集部分は 1 0 0 0 p p m のコバルトオレート、1 0 0 0 p p m の B B P³ を含んでおり、8 0 0 m J / c m² を受けるように 1 インチで 2 5 4 n m U V に 1 . 6 分間暴露された。酸素捕集は室温において 3 0 0 c c の空気で行われた。試験の結果は下記に第 7 表に示されている。これらの結果はヘッドスペース内の酸素 % を時間（日数）に対してプロットしてグラフにした図 4 の中に例 2 6 の結果と共にプロットされている。

20

【 0 3 4 6 】

第 7 表

時間	ヘッド スパー ス O ₂	O ₂ 容量	使用 O ₂ 容量	O ₂ 吸収	O ₂ 吸収 平均速度	瞬間速度	O ₂ 能力
日数	容量%	mL	mL	mL/g	cc/m ² ・日	cc/m ² ・日	cc/m ²
0.0	20.60	61.80	0.00	0.00	0.00	0.0	0.0
1.0	13.40	39.53	21.24	43.35	1058	1058	1062
2.0	12.20	35.38	24.72	50.45	616	173	1236
3.0	11.80	33.63	25.86	52.78	437	60	1293
6.2	11.80	33.04	25.86	52.78	207	0.0	1293

30

【 0 3 4 7 】

例 2 7

ダウレックス 3 0 1 0 / E B A C : E M C M /
ダウレックス 3 0 1 0 フィルムでの O₂ 捕集のヘッドスペース分析

酸素捕集分析は 3 0 0 c c のヘッドスペース容積をもったモコン H S 7 5 0 を使用して行われた。試験試料は、2 つの外層用にダウレックス（登録商標）3 0 1 0 フィルムを及び中間層（5 0 p p m のイルガノックス 1 0 1 0）用に 2 : 1 の E B A C : E M C M をもった、0 . 4 5 g の 3 層フィルムであった。層の厚さは 0 . 5 / 1 / 0 . 5 ± 0 . 1 ミルであった。中間層の酸素捕集部分は 1 0 0 0 p p m のコバルト塩と、1 0 0 0 p p m の B B P³ を含んでおり、8 0 0 m J / c m² を受けるように 1 インチで 2 5 4 n m U V に 1 . 6 分間暴露された。酸素捕集は室温において 3 0 0 c c の空気で行われた。O₂ 吸収能力は 3 層フィルムの全重量に対するものである。試験の結果は下記に第 8 表に示されている。これらの結果はヘッドスペース内の酸素 % を時間（日数）に対してプロットしてグラフにした図 4 の中に例 2 3 の結果と共にプロットされている。

40

【 0 3 4 8 】

50

第 8 表

時間	ヘッド スパー スO ₂ 容量%	ヘッド スパー スO ₂ 容 量、mL	使用O ₂ 容量 mL	O ₂ 吸収 mL/g	O ₂ 吸収 平均速度 cc/m ² ・日	瞬間速度 cc/m ² ・日	O ₂ 能力 cc/m ²
日数							
0.0	20.60	61.80	0.00	0.00	0.0	0.0	0.0
1.0	17.70	52.21	8.56	18.20	426	426	428
2.0	17.40	50.46	9.43	20.05	235	43	471
3.0	17.10	48.74	10.28	21.87	174	45	514
6.2	17.10	47.88	10.28	21.87	83	0.0	514

10

【 0 3 4 9 】

例 2 8

賞味試験

多層の酸素捕集性包装用構造体の中に E M C M を捕集性樹脂として含有しているフィルムの官能的品質(organolptic quality)を評価し、そして S B S (スチレン/ブタジエン/スチレン)系の酸素捕集性包装用構造体と比較した。フィルムは 8 0 0 m J / c m² の 2 5 4 n m によって触発した。約 2 0 0 m L の水を詰めた包装品をつくり、そして 1 % の O₂ : 9 9 % の N₂ の気体組成を得るように真空/ガスフラッシュした。E M C M 系フィルム及び S B S 系フィルムの水抽出物に対して二重盲トライアングル強制賞味試験(forced preference double blind Triangle taste test)を実施した。

20

【 0 3 5 0 】

官能試験の結果は E M C M 系構造体と S B S 系構造体の間に有意な差(被実験者 2 8 人のうち 2 4 人)があったことを示した。単純盲検法(single test)で片方のサンプルを正確に同定した 2 4 人の被実験者は皆、S B S よりも E M C M の方に詰められていた水を味がよいとした。第 9 表に示されている通り、E M C M 系構造体の 4 日の捕集速度は S B S よりも低かった。4 日で、両構造体は有意な酸化を有し、そして味識別の明らかな差異は E M C M 酸素捕集システムの副生物(E M C M の酸化後の画分)がより少なく且つより不快でないためであった。

30

【 0 3 5 1 】

第二の強制トライアングル賞味試験においては、E M C M 系の捕集性構造体の中の水サンプルを、標準のバリヤラミネートフィルム(barrier laminate film)(シールドエアコーポレーション(Sealed Air Corporation)のクリオバック部門(Cryovac Division)によって製造された R 6 6 0 B) に包装された水サンプルと比較試験した。これら包装されていた水抽出物サンプルは強制二重盲賞味検査の代わりに官能パネルに付託された。サンプルは捕集 8 日後に試験した。E M C M に包装されたサンプルと対照包装品との間には有意な味の差が見られた。驚くべきことには、好みは E M C M 構造体の方に向かった。公開所見は(通常、S B S 系の酸素捕集性フィルムに関連した)良くない匂いが E M C M サンプルには存在しなかったこと及び E M C M が「味ではかなり対照に近かった」ことを陳述していた。E M C M 構造体によって達成されたヘッドスペース酸素レベルは 8 日では約 0 . 2 % であった(1 % から降下した)。この試験中に使用された E M C M フィルムの捕集結果も第 9 表に掲載されている。

40

【 0 3 5 2 】

第 9 表

酸素捕集性包装用フィルム

フィルム サンプル	平均速度 cc/m ² ・日	平均速度 cc/m ² ・日	誘導期 日数	ピーク瞬間 速度、平均(c) cc/m ² ・日	ピーク瞬間 速度 cc/m ² ・日
	平均	標準偏差		平均	標準偏差

50

S B S フィルム	51.0 ^a	7.8	< 1	88.4 (1)	14.1
第一官能試験	41.6 ^a	5.3	< 1	68.6 (2)	11.4
E M C M					
第二官能試験	30.5 ^b	5.9	< 1	83.6 (2-3)	19.4
E M C M					

^a 4 日間の速度

^b 8 日間の速度

^c ピーク速度に達する時間 (日数)

【 0 3 5 3 】

10

例 2 9

賞味試験

酸素捕集性の試験フィルム、5 c m × 2 0 c m、を、8 0 0 m J / c m²の紫外線 (2 5 4 n m) で照射し、そして試験パウチの上面に加熱粘着させた (パウチ 1 個につき 1 枚) 。パウチ (1 6 c m × 1 9 c m) は酸素不透過性であるように特に設計されたラミネートバリヤフィルムからつくられた。新たにスライスされた七面鳥のロール (turkey roll) の 2 1 g の切片を、滅菌した 9 c m のペトリ皿の中に入れた (皿 1 枚につき 1 つ) 。次いで、皿をバリヤパウチの中に入れた (パウチ 1 個につき 1 つ) 。パウチをヒートシールし、3 0 0 c c の 1 % 酸素 / 9 9 % 窒素のガスで満たし、そして試験期間中 4 で貯蔵した。

20

【 0 3 5 4 】

2 つのタイプの酸素捕集性ポリマーを対照 (バリヤパウチだけ、酸素スカベンジャーなし) との比較試験で比較した。酸素捕集性フィルムは各々、3 層 (A S A) 構造体であり、外側の「 A 」層は 0 . 5 ミル厚さの L L D P E であり、中間の「 B 」層は 1 . 0 ミルの厚さの酸素捕集性ポリマー (1 0 0 0 p p m のコバルト (オレエートとして) と 1 0 0 0 p p m の光開始剤 (B B P³) を配合されている) であった。パウチのヘッドスペース酸素を第 1 0 表に示す。酸素捕集性の試験フィルムはどちらも、包装されていた七面鳥そのものよりも、多くの酸素を捕集していた。

【 0 3 5 5 】

30

酸素捕集性層 の組成	第 1 0 表	
	初期のヘッドスペース 酸素、%	4 で 3 日後の ヘッドスペース酸素、%
なし	1.02	0.72
S B S	1.00	0.08
E M C M	1.02	0.17

【 0 3 5 6 】

味見パネリスト達はサンプルをその味に従って強制的にランク付けすることを指示された (最低の味のサンプルに 1 のスコアを、そして最高の味のサンプルに 1 0 のスコアを割り当てる) 。図 5 に示されている通り、パネリスト達は対照の中に包装された七面鳥と E M C M 製品の中に包装された七面鳥の味が実質的に等しいとした。対照又は E M C M どちらよりも、S B S パウチの中に包装された七面鳥は有意に美味くないことがわかった。

40

【 0 3 5 7 】

例 3 0

高圧オートクレーブ反応器による E M C M の重合は定常状態の連続方式で次のように進行する。エチレンはエチレンを 1 6 , 5 0 0 ~ 2 2 , 5 0 0 p s i に圧縮する超圧縮機によって 1 0 , 0 0 0 ~ 1 4 , 0 0 0 ポンド / 時の速度で循環される。圧縮エチレンはオートクレーブ反応器の中へ、反応器の属性によってつくられる反応区分に関連した反応器壁に沿って、様々な位置に注入される。同時に、シクロヘキセン - 1 - メタノールのアクリレート (C H A A) コモノマーが、5 ~ 4 0 重量 % の、より一般的には 1 0 ~ 2 5 % の C

50

H A Aを含有する共重合体を生成するのに十分な割合で、反応器の第一ゾーンに又は第一及び第二のゾーンに注入される。反応は連鎖移動剤としても機能する脂肪族溶剤の中のジ - t e r t - ブチルペルオキシピバレートの溶液を注入することによって開始される。開始剤は圧縮エチレンの中に約 1 0 ~ 2 0 p p m (重量) の開始剤を与える割合で注入される。C H A Aの注入場所は、高圧系でのエチレンとアルキルアクリレートモノマーの重合に対するアクリレート注入場所の影響を詳述している米国特許第 5 , 5 7 1 , 8 7 8 号に示されている通り、生成されるポリマーにとって臨界的である。

【 0 3 5 8 】

得られたポリマーは、エチレン中の多相溶液の状態で 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 ポンド / 時の速度で反応器から高圧分離器へ排出する。生成物の圧力はバルブを介して断熱減圧されて 2 , 0 0 0 p s i の圧力にされ、そして未反応エチレンと未反応 C H A A は、更なる反応のために反応器の圧力にまで再圧縮し反応器の中に再注入される。追加エチレンは、エチレンをポリマー生成速度に等しい速度でパイプライン圧から超圧縮機の吸引圧にまで圧縮する 1 次圧縮機を経て、サイクルに加えられる。高圧分離器からのポリマーは未反応エチレンと未反応モノマーを更に除去するために 4 ~ 1 0 p s i に減圧される。ポリマーは溶融ポンプ装置 (押出機又はギアポンプどちらか) の中に供給され、そして可塑化されそして包装及び輸送のために搬送される。

【 0 3 5 9 】

例 3 1

3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールの合成

反応器に 1 0 0 重量部のホルムアルデヒド水溶液 (3 7 重量 % ホルムアルデヒド) を仕込んだ。氷 - 水浴で極度に冷却したこの溶液に 1 1 8 部の水酸化ナトリウム水溶液 (2 5 重量 % 水酸化ナトリウム溶液) を数回にわけて加え、そして反応内容物の温度は 2 0 ~ 3 0 に維持した。これに続いて、5 4 部の 1 , 2 , 5 , 6 - テトラヒドロベンズアルデヒドを反応内容物の温度が 5 5 を越えないような速度でゆっくり添加した。発熱がおさまった後で、それを外部加熱によって 5 5 に 2 時間加熱した。生成物は冷却によって溶液から沈殿するので、吸引濾過によって収集した。湿潤ケーキを漏斗の中で多量の水 (5 × 1 0 0 g) で十分に洗浄した。この粗生成物を一晩自然乾燥し、そしてトルエンからの再結晶化によって精製した。最終生成物はオフホワイトに着色した結晶性物質であった (収率 7 0 % 、融点 9 2 ~ 9 3) 。

【 0 3 6 0 】

例 3 2

4 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジメタノールの合成

5 0 0 部の乾燥テトラヒドロフラン中の 1 0 0 重量部の 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物の溶液を、2 8 . 7 5 部の水素化リチウムアルミニウムと 1 6 2 部のテトラヒドロフランの攪拌混合物に、ゆっくり添加した。添加終了後、混合物を 2 4 時間還流した。次いで、それを白色に変わるまで飽和ロッシェル塩溶液をゆっくり添加することによって加水分解した。混合物を更に 1 0 時間還流し、室温に放冷し、そして吸引濾過した。蒸留によって溶剤を除去し、そして粘稠な液状の粗生成物を真空下での分別蒸留によって精製した (収率 8 2 % 、沸点は 1 2 m m において 1 6 5 ~ 1 7 0) 。

【 0 3 6 1 】

例 3 3

トランス - ジエチル - 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタレートの合成

1 0 0 重量部のブタジエンを、0 の、6 5 0 部のベンゼンの中の 1 5 3 部のフマル酸ジエチルの溶液の中に溶解した。この反応混合物を次いでボンベの中で 5 0 に 2 4 時間に加熱した。蒸留によって溶剤を除去し、そして液状の粗生成物を真空下での分別蒸留によって精製した (沸点は、2 m m において 1 0 2 ~ 1 0 5) 。

【 0 3 6 2 】

例 3 4

3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールを含有するポリエステル合成

蒸留塔ノ部分凝縮器を備えた250 mLの4つ口フラスコに、テレフタル酸ジメチル(81.9 g)、エチレングリコール(43.7 g)、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール(20.0 g)、およびチタンブトキシド(0.15 g)を仕込んだ。窒素スパージ(5 mL/分)のもとで、攪拌機と加熱を始動させた。温度が140~170 に達したときに、メタノール回収を開始した。温度をゆっくりと230 に上昇させた。完全真空(0.5~2 mmHg)のもとで250~260 での2~3時間の経路中にメタノールの95%以上が回収されるまで、反応温度を230~240 に保った。最終ポリエステルを窒素保護下で約200 でアルミニウムパンの中に放出させた。NMRはポリエステルが約22重量%の3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール単位を含有することを示した。DSCはポリエステルが全体的に無定形であり82 のガラス転移温度を有することを示した。

10

【0363】

例 3 5

3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノールを含有するポリエステルの合成

蒸留塔ノ部分凝縮器を備えた3リットルの反応釜に、テレフタル酸ジメチル(1165.2 g)、エチレングリコール(621.0 g)、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール(284.4 g)、酢酸亜鉛二水和物(2.08 g)及び酸化アンチモン(0.62 g)を仕込んだ。窒素スパージ(10~30 mL/分)のもとで攪拌機と加熱を始動させ、温度が140~170 に達したときに、メタノール回収を開始した。窒素下で160~190 で1~3時間の後に、温度をゆっくり230 に上昇させた。2~6時間の経路中にメタノールの95%以上が回収されるまで、反応温度を230~240 に保った。次いで、トリフェニルホスファイト(1.0 g)を加えた。温度を250~270 に上昇させ、窒素を止め、そして真空にした。反応混合物を完全真空(0.5~2 mmHg)のもとで250~270 に2~4時間保った。最終ポリエステルの窒素保護下で約200 でアルミニウムパンの中に放出させた。

20

【0364】

例 3 6

3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノールを含有するポリエステルの合成

例35に記載の方法に従って、蒸留塔ノ部分凝縮器を備えた3リットルの反応釜に、テレフタル酸ジメチル(776.8 g)、1, 3-プロパンジオール(304.4 g)、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール(284.4 g)、及びチタンブトキシド(1.3 g)を仕込んだ。反応温度を230~240 から250 以上に上昇させ真空にする以前に、トリフェニルホスファイト(0.8 g)を加えた。

30

【0365】

例 3 7

1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸を含有するポリエステルの合成

蒸留塔ノ部分凝縮器を備えた2リットル反応フラスコに、エチレングリコール(248.1 g)、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物(456.6 g)、水和モノブチル錫オキシド(0.7 g)およびトリフェニルホスファイト(0.35 g)を仕込んだ。窒素スパージ(10~30 mL/分)のもとで、攪拌機と加熱を始動させ、温度が160~180 に達したときに、メタノール回収を開始した。窒素下において160~190 で1~3時間の後に、温度をゆっくり230 に増加させた。2~6時間の経路中に水の95%以上が回収されるまで、反応温度を230~240 を保った。温度を250~270 に増加させ、窒素を止め、そして真空にした。反応混合物を完全真空(0.5~2 mmHg)のもとで250~270 に2~4時間保った。最終ポリエステルの窒素保護下で約200 でアルミニウムパンの中に放出させた。NMRにより、ポリエステルがテトラヒドロフタル酸ノエチレングリコールホモポリエステルであることが確認された。DSCにより、ポリエステルが全体的に無定形であり27 のガラス転移温度を有することがわかった。

40

【0366】

50

例 3 8

3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールと1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸を含有するポリエステル合成

例 3 7 に記載された方法に従って、蒸留塔 / 部分凝縮器を備えた 3 リットルの反応釜に、エチレングリコール (2 4 8 . 4 g)、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物 (9 1 3 . 2 g)、3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノール (8 3 9 . 0 g)、及び水和モノブチル錫オキシド (1 . 0 g) を仕込んだ。反応温度を 2 3 0 ~ 2 4 0 から 2 5 0 以上に増加させ真空にする前に、トリフェニルホスファイト (1 . 0 g) を加えた。

【 0 3 6 7 】

10

例 3 9

3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールと1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸を含有するポリエステル合成

例 3 7 に記載された方法に従って、蒸留塔 / 部分凝縮器を備えた 3 リットルの反応釜に、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール (3 6 0 . 4 g)、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物 (9 1 3 . 2 g)、3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノール (8 3 9 . 0 g)、及び水和モノブチル錫オキシド (1 . 0 g) を仕込んだ。反応温度を 2 3 0 ~ 2 4 0 から 2 5 0 以上に増加させ真空にする前に、トリフェニルホスファイト (1 . 0 g) を加えた。

【 0 3 6 8 】

20

例 4 0

1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸を含有するポリエステル合成

例 3 7 に記載された方法に従って、蒸留塔 / 部分凝縮器を備えた 3 リットルの反応釜に、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール (7 2 0 . 8 g)、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物 (9 1 3 . 2 g) 及び水和モノブチル錫オキシド (0 . 8 2 g) を仕込んだ。反応温度を 2 3 0 ~ 2 4 0 から 2 5 0 以上に増加させ真空にする前に、トリフェニルホスファイト (0 . 8 2 g) を加えた。

【 0 3 6 9 】

例 4 1

1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸を含有するポリエステル合成

例 3 7 に記載された方法に従って、蒸留塔 / 部分凝縮器を備えた 3 リットルの反応釜に、1 , 3 - プロパンジオール (6 0 8 . 8 g)、1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物 (9 1 3 . 2 g)、及び水和モノブチル錫オキシド (0 . 7 6 g) を仕込んだ。反応温度を 2 3 0 ~ 2 4 0 から 2 5 0 以上に増加させ真空にする前に、トリフェニルホスファイト (0 . 7 6 g) を加える。

【 0 3 7 0 】

30

例 4 2

3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールを含有するポリエステル合成

例 3 7 に記載の方法に従って、蒸留塔 / 部分凝縮器を備えた 3 リットル反応釜に、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール (1 8 0 . 2 g)、アジピン酸 (5 8 4 . 4 g)、3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノール (5 6 9 . 6 g) 及び水和モノブチル錫オキシド (0 . 6 7 g) を仕込んだ。反応温度を 2 3 0 ~ 2 4 0 から 2 5 0 以上に増加させ真空にする前に、トリフェニルホスファイト (0 . 6 7 g) を加えた。

【 0 3 7 1 】

40

例 4 3

3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノールを含有するポリエステル合成

蒸留塔 / 部分凝縮器を備えた 3 リットル反応釜に、テレフタル酸 (6 6 4 . 4 g)、3 - シクロヘキセン - 1 , 1 - ジメタノール (2 8 4 . 8 g)、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール (3 6 0 . 4 g)、及び水和モノブチル錫オキシド (0 . 7 5 g) を仕込んだ。窒素スパージ (1 0 ~ 3 0 m L / 分) のもとで、攪拌機と加熱を始動させ、温度が 2

50

00 ~ 220 に達したときに、水回収を開始した。窒素下において200 ~ 230 で3 ~ 7時間の後、温度を240 に増加させた。2 ~ 6時間の経路中に水の95%以上が回収されるまで反応温度を240 に保った。次いで、トリフェニルホスフィット(0.75 g)を添加した。温度を250 ~ 270 に増加させ、窒素を止め、そして真空にした。反応混合物を完全真空(0.5 ~ 2 mmHg)のもとで250 ~ 270 に2 ~ 4時間保った。最終ポリエステルを窒素保護下で約200 でアルミニウムパンの中に放出させた。

【0372】

例 4 4

例34で製造したポリマーを、コバルトオレエートの形態の2重量%コバルトと長波長光開始剤として2重量%アントラキノンを含む3.5ミルのフィルムになるように、溶剤キャストした。5 × 20 cm²のサイズのフィルムを切り取り、そして450ワットの中圧水銀UV灯で2分間照射してから、300 ccの1%酸素を満たしたホイルパウチの中に密封した。室温で1日後のヘッドスペース分析は酸素濃度が0.91%に低下したことを示した。

10

【0373】

例 4 5

例37で製造したポリマーを、コバルトオレエートの形態の0.2重量%コバルトと1重量%のアントラキノンを含む2ミルのフィルムになるように、溶剤キャストした。450ワットの中圧水銀UV灯のもとで2分間照射してから、300 ccの1%酸素を満たしたホイルパウチの中に密封した。室温で4日後のヘッドスペース分析は酸素濃度が0.83%に低下したことを示した。

20

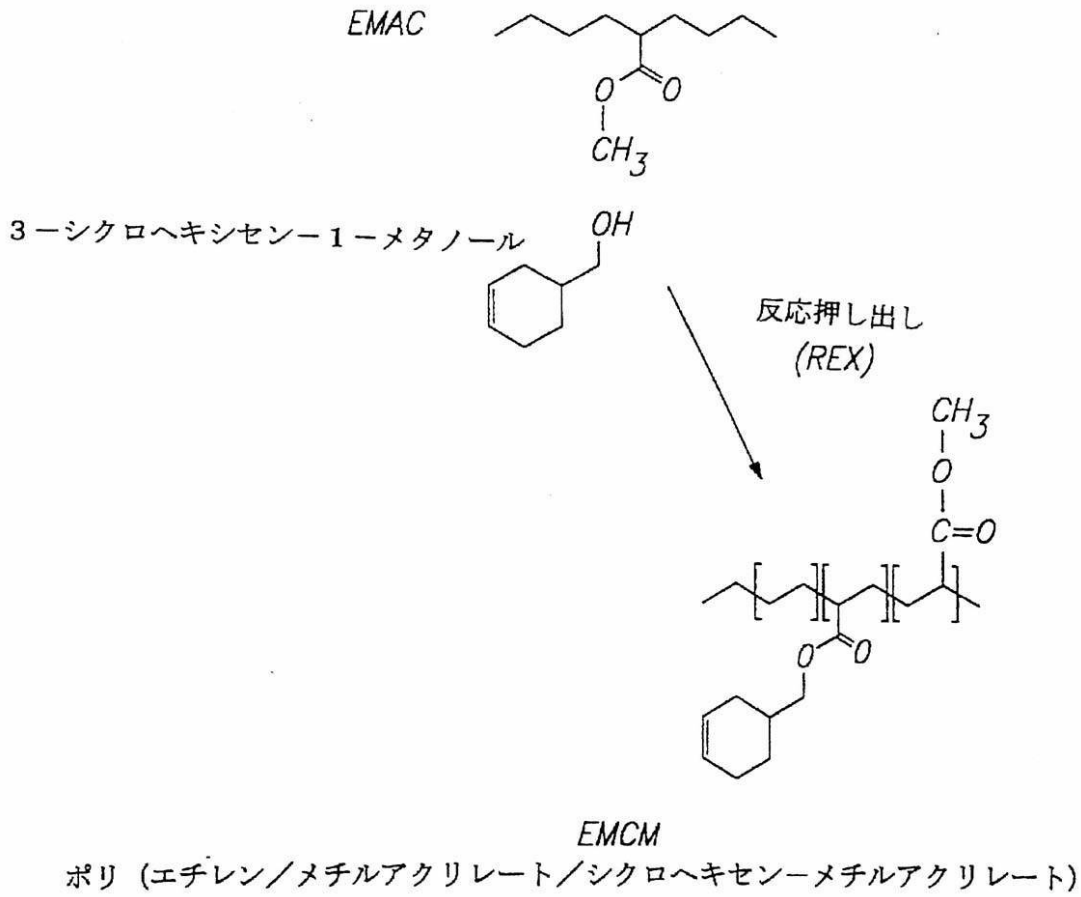
【0374】

この例及び本発明の範囲の中には、これらの物質及び材料の様々な組合せを含む組成物が包含される。

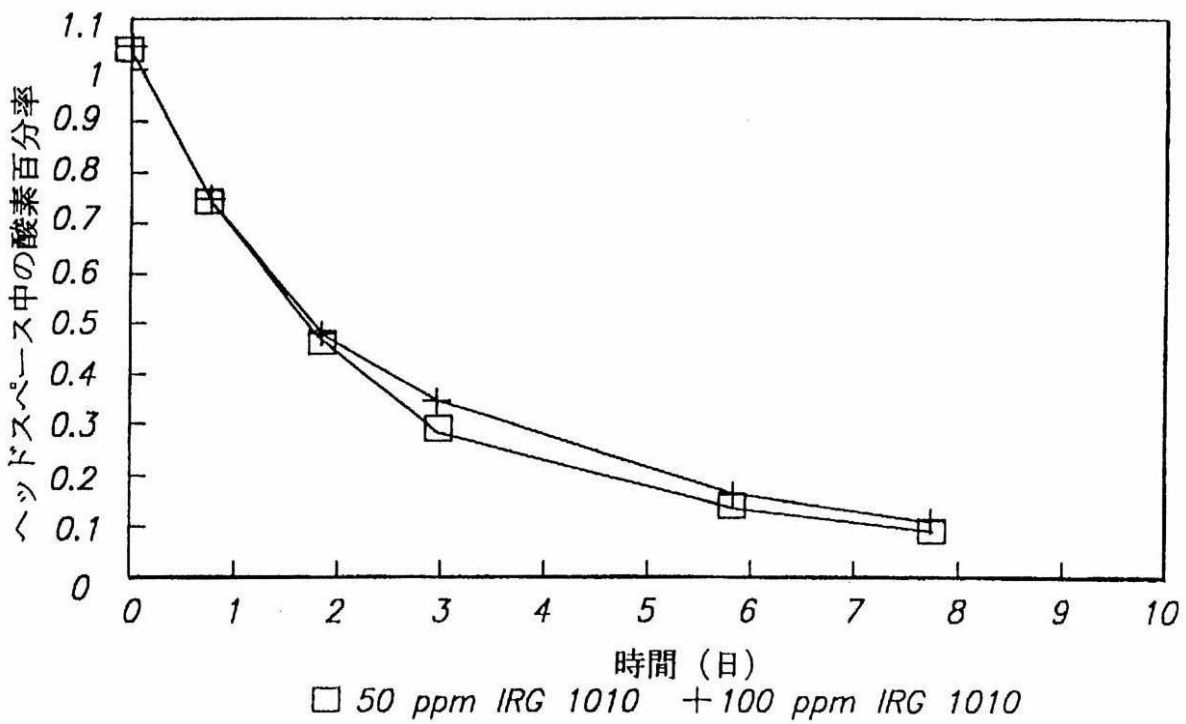
【0375】

本発明の態様は例によって記載されているが、本発明の範囲から逸脱することなく変更及び追加が可能であることは認識されるはずである。

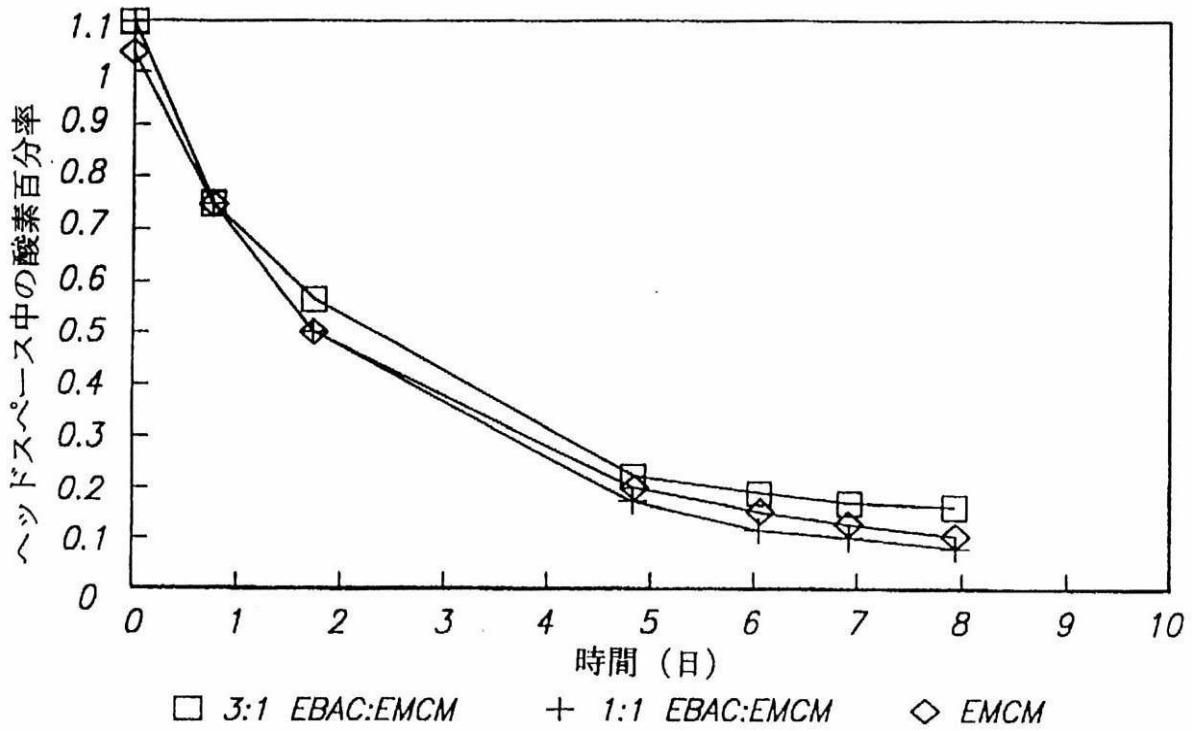
【図 1】



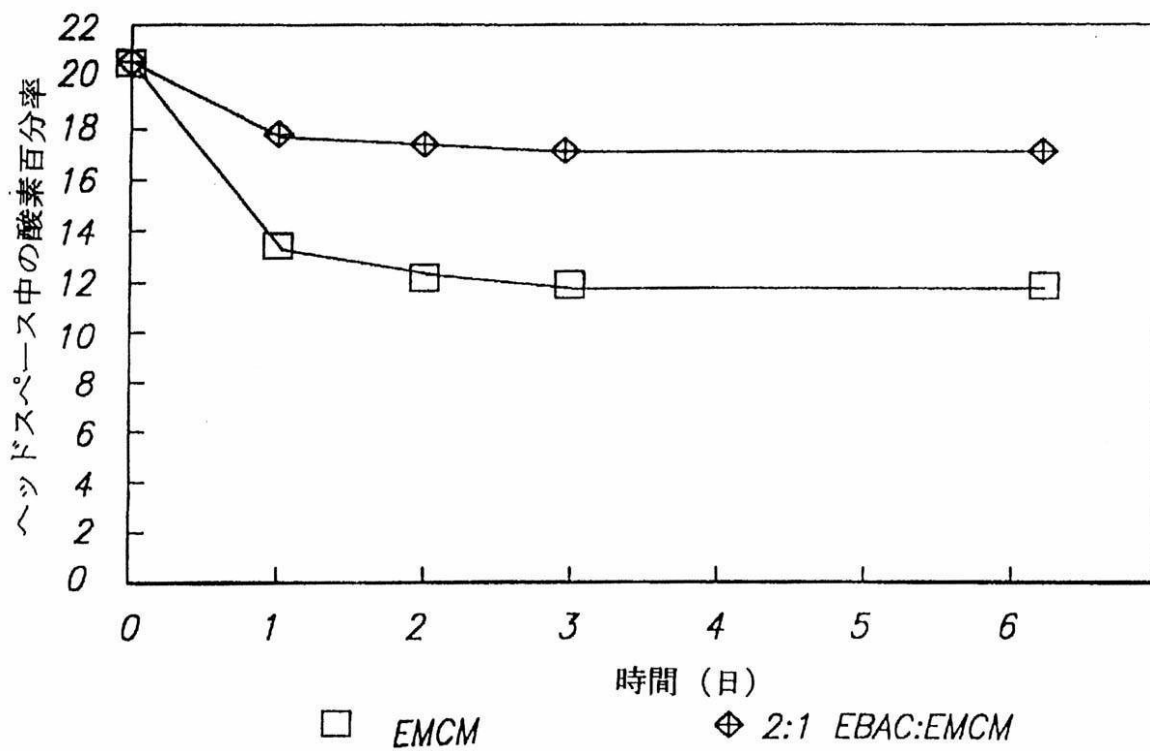
【図 2】



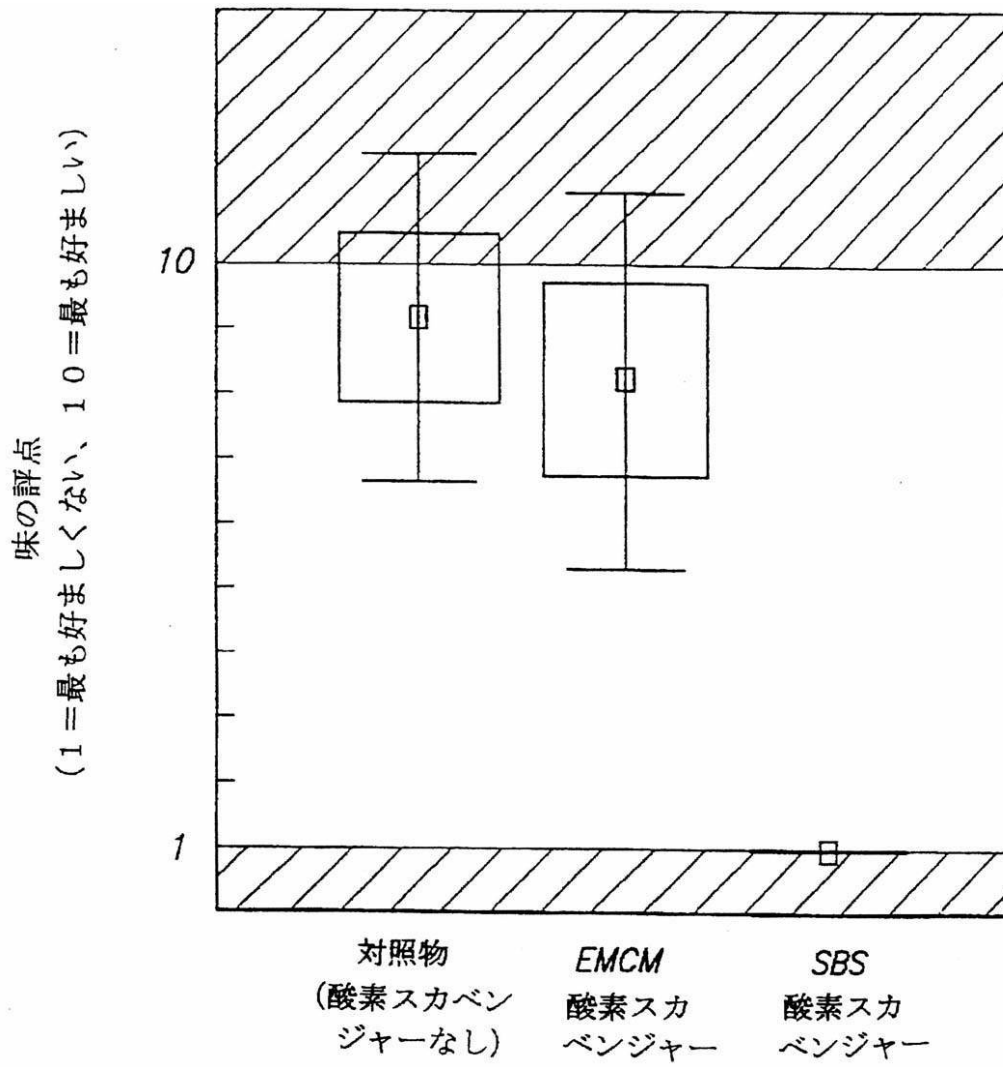
【図 3】



【図 4】



【図 5】



 フロントページの続き

- (74)代理人 100107504
弁理士 安藤 克則
- (74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
- (72)発明者 チン、タ、イエン
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ノバト、サンタ ヨーマ コート 1 0
- (72)発明者 カイ、ガンフェン
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ダンビル、グラスゴー サークル 3 3 5
- (72)発明者 デプリー、クレイグ
ニュージーランド国 パーマストン ノース、ベムブローク ストリート 2 7
- (72)発明者 ガランド、マーク、スチーブン
アメリカ合衆国 テキサス、オリンジ、チャッス リッジ ドライブ 2 8 0 6
- (72)発明者 グッドリッチ、ジョセフ、エル
アメリカ合衆国 カリフォルニア、ラファイエット、ウイルキンソン レーン 3 5 4 5
- (72)発明者 レオナード、ジェームズ、ピー
アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラファエル、ブレット ハート ロード 5 4 5
- (72)発明者 マシューズ、アンドリュー
アメリカ合衆国 サウス カロライナ、グリアー、ウエスト シャロウストーン ロード 1 0 6
- (72)発明者 ラッセル、ケネス、ダブリュ
アメリカ合衆国 テキサス、オリンジ、ルート 1 0、ボックス 1 3 6 6
- (72)発明者 ヤン、フー
アメリカ合衆国 カリフォルニア、サンラモン、ベルフラワー コート 3 6 0
- F ターム(参考) 3E067 AB01 AB81 AB96 BA01A BB25A CA06 CA24 EE32 EE33 FC01
GB13 GD01 GD02
4J002 BB101 BB201 BC041 BC071 BE061 BG041 BG051 BH021 CF031 CF051
CF061 CF221 CK021 DD076 EG046 FD070 FD200 FD206 GF00 GG01
GG02