(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号
WO2004/018564

発行日　平成17年12月8日(2005.12.8)

(43)国際公開日　平成16年3月4日(2004.3.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08L 101/00	C08L 101/00	
B32B 27/00	B32B 27/00	104
B32B 27/28	B32B 27/28	
B32B 27/30	B32B 27/30	B
B65D 65/40	B65D 65/40	D

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 47 頁）　最終頁に続く

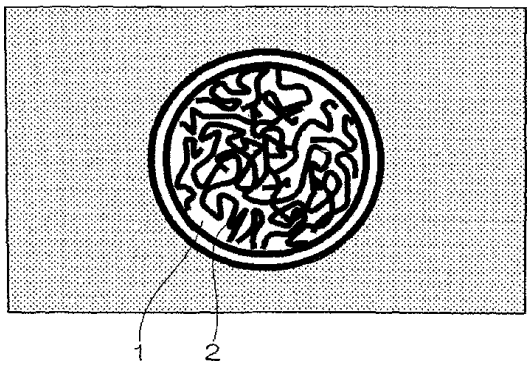
出願番号	特願2005-501233 (P2005-501233)
(21)国際出願番号	PCT/JP2003/010649
(22)国際出願日	平成15年8月22日(2003.8.22)
(31)優先権主張番号	特願2002-243081 (P2002-243081)
(32)優先日	平成14年8月23日(2002.8.23)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2002-259677 (P2002-259677)
(32)優先日	平成14年9月5日(2002.9.5)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2002-360519 (P2002-360519)
(32)優先日	平成14年12月12日(2002.12.12)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(71)出願人　000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東１丁目５番１号
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(72)発明者　鈴田　昌由
日本国東京都台東区台東１丁目５番１号
凸版印刷株式会社内
(72)発明者　黒澤　明男
日本国東京都台東区台東１丁目５番１号
凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸素吸収能を有する樹脂組成物、積層体、及び包装体

(57)【要約】
本発明の目的の１つは、包材構成に依存しないで酸素吸収能を発現できる酸素吸収能を有する樹脂組成物、および各種バリア層と複合化させることで得られる酸素バリア性／酸素吸収性を有する積層体、および包装体を提供することにある。この目的を達成するために、熱可塑性樹脂Ａ５０～９９重量%に対し、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体を含有する、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂを１～５０重量%配合した樹脂組成物の１００重量部に対して、酸化触媒０．００１～２重量部と、光増感剤０～２重量部とを配合してなる酸素吸収能を有する樹脂組成物を提供する。上記組成物においては、共重合体が、側鎖ブロック共重合体であることが好ましく、また直鎖ブロック共重合体であることも好ましい。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱可塑性樹脂Ａ５０～９９重量％に対し、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体を含有する、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂを１～５０重量％配合した樹脂組成物の１００重量部に対して、
酸化触媒０．００１～２重量部と、
光増感剤０．００１～２重量部とを配合してなる酸素吸収能を有する樹脂組成物。
【請求項２】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記共重合体が、側鎖ブロック共重合体である。
【請求項３】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記共重合体が、直鎖ブロック共重合体である。
【請求項４】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂが、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体と、前記熱可塑性樹脂Ａに芳香族ビニル化合物ａをグラフト共重合させたグラフト樹脂Ｃとを含有してなる混合物であって、
上記共重合体が直鎖ブロック共重合体である。
【請求項５】
請求項４記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記グラフト樹脂Ｃ１００重量％中の芳香族ビニル化合物ａの割合が、１～５０重量％である。
【請求項６】
請求項４記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記熱可塑性樹脂Ａに分散する前記酸素吸収樹脂Ｂの断面におけるミクロ相分離構造において、面積率で９０％以上が変調構造を占めている。
【請求項７】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記樹脂Ｂにおける芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの重量比（化合物ａ／化合物ｂ）が、１０／９０から５０／５０の範囲である。
【請求項８】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記芳香族ビニル化合物ａがスチレンまたはその誘導体であり、
前記エチレン系不飽和結合を有する化合物ｂがブタジエン、イソプレン、またはこれらの誘導体の単体あるいは混合物である。
【請求項９】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記酸化触媒が、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅からなる遷移金属を１種以上含む、芳香族カルボン酸塩、飽和カルボン酸塩、または不飽和カルボン酸塩などの遷移金属化合物塩；またはコバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅からなる遷移金属を１種以上含む、アセチルアセトナト、エチレンジアミン四酢酸、サレン、ポルフィリン、フタロシアニンなどの遷移金属錯体から選ばれる１種以上の化合物である。
【請求項１０】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記光増感剤が、ベンゾイル基を含む化合物、置換基を有するベンゾイル基を含む化合物、またはアジド化合物から選ばれる１種以上の化合物である。
【請求項１１】
請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物であって、
前記熱可塑性樹脂Ａが、ポリエチレン、エチレン－αオレフィン共重合体、ポリプロピ

レン、ポリブテン－１、ポリ－４－メチルペンテン－１、エチレン－プロピレンランダム共重合体、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－エチレンブロック共重合体、エチレン－プロピレン－ポリブテン－１共重合体、プロピレン－αオレフィン共重合体、またはエチレン－環状オレフィン共重合体であるポリオレフィン樹脂；エチレン－α，β不飽和カルボン酸、そのエステル化物、またはそのイオン架橋物、エチレン－酢酸ビニル共重合体、その部分けん化物、またはその完全けん化物であるエチレン系共重合体；ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、または酸無水物であるグラフト変性ポリオレフィン樹脂の単体あるいはこれら１種以上の混合物である。

【請求項１２】

請求項１記載の酸素吸収能を有する樹脂組成物を含有する層を有する積層体。

【請求項１３】

請求項１２記載の積層体であって、

前記酸素吸収能を有する樹脂組成物を含有する層の厚さが、５～２００μｍの範囲である。

【請求項１４】

請求項１２記載の積層体であって、

酸素透過度が５０ｃｍ^3×２５μｍ（厚さ）／ｍ^2（面積）／２４ｈ／（１．０１３２５×１０^{5}Ｐａ）（圧力）以下である、熱可塑性樹脂層、金属箔層、金属蒸着熱可塑性ポリマー層、および無機化合物蒸着熱可塑性ポリマー層から選ばれるバリア層を少なくとも１種以上具備する。

【請求項１５】

請求項１２記載の積層体であって、

ポリエステル樹脂層、ポリアミド樹脂層、ポリアクリロニトリル層、ポリビニルアルコール層、エチレン－ビニルアルコール共重合体層、ポリ塩化ビニリデン層から選ばれる熱可塑性樹脂層；アルミニウム箔層；アルミニウム蒸着層または酸化ケイ素蒸着層と熱可塑性樹脂層とからなる金属蒸着熱可塑性ポリマー層；酸化アルミニウム蒸着層と熱可塑性ポリマー層とからなる無機化合物蒸着熱可塑性ポリマー層とから選ばれるバリア層を少なくとも１種以上有する。

【請求項１６】

請求項１２記載の積層体から形成された酸素吸収能を有する包装体。

【請求項１７】

アリル位の炭素、ベンジル位の炭素、三級炭素、α位の炭素から選ばれるＣ－Ｈ結合解離エネルギーが小さい炭素を有する熱可塑性樹脂であって、熱または光で発生したラジカルを起点として、酸化触媒のレドックス反応を利用したラジカル連鎖反応により酸化反応を促進させることで、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｄを含有してなる層を少なくとも一層具備する酸素吸収能を有する包装体。

【請求項１８】

請求項１７記載の包装体であって、

前記酸素吸収樹脂Ｄ１～５０重量％に対して、熱可塑性樹脂Ｅ５０～９９重量％を配合した樹脂組成物の１００重量部に対して、酸化触媒０．００１～２重量部と、光増感剤０～２重量部とを配合してなる。

【請求項１９】

請求項１７記載の包装体であって、

アリル位の炭素を有する化合物が、芳香側ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体である。

【請求項２０】

請求項１９記載の包装体であって、

前記共重合体が、側鎖ブロック共重合体である。

【請求項２１】

請求項１９記載の包装体であって、

前記共重合体が、直鎖ブロック共重合体である。

【請求項２２】

請求項１９記載の包装体であって、

前記酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂが、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体と、前記熱可塑性樹脂Ａに芳香族ビニル化合物ａをグラフト共重合させたグラフト樹脂Ｃとを含有してなる混合物であって、

上記共重合体が直鎖ブロック共重合体である。

【請求項２３】

請求項１９記載の包装体であって、

前記グラフト樹脂Ｃ１００重量％中の芳香族ビニル化合物ａの割合が、１～５０重量％である。

【請求項２４】

請求項１９記載の包装体であって、

前記熱可塑性樹脂Ａに分散する前記酸素吸収樹脂Ｂの断面におけるミクロ相分離構造において、面積率で９０％以上が変調構造を占めている。

【請求項２５】

請求項１９記載の包装体であって、

前記樹脂Ｂにおける芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの重量比（化合物ａ／化合物ｂ）が、１０／９０から５０／５０の範囲である。

【請求項２６】

請求項１９記載の包装体であって、

前記芳香族ビニル化合物ａがスチレンまたはその誘導体であり、

前記エチレン系不飽和結合を有する化合物ｂがブタジエン、イソプレン、またはこれらの誘導体の単体あるいは混合物である。

【請求項２７】

請求項１７記載の包装体であって、

ベンジル位の炭素を有する化合物が、メタキシレンジアミンあるいはそれらの誘導体からなる。

【請求項２８】

請求項１７記載の包装体であって、

三級炭素を有する化合物が、Ｃ３以上のαオレフィンを必須成分とするポリオレフィン樹脂、あるいはビニル基を有する樹脂である。

【請求項２９】

請求項１８記載の包装体であって、

α位の炭素を有する熱可塑性樹脂が脂肪族ジカルボン酸を含むポリエステル樹脂あるいはポリアミド樹脂である。

【請求項３０】

請求項１８記載の包装体であって、

前記酸化触媒が、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅からなる遷移金属を１種以上含む、芳香族カルボン酸塩、飽和カルボン酸塩、または不飽和カルボン酸塩などの遷移金属化合物塩；またはコバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅からなる遷移金属を１種以上含む、アセチルアセトナト、エチレンジアミン四酢酸、サレン、ポルフィリン、フタロシアニンなどの遷移金属錯体から選ばれる１種以上の化合物である。

【請求項３１】

請求項１８記載の包装体であって、

前記光増感剤が、ベンゾイル基を含む化合物、置換基を有するベンゾイル基を含む化合物、またはアジド化合物から選ばれる１種以上の化合物である。

【請求項３２】

請求項１８記載の包装体であって、

前記熱可塑性樹脂Ｅが、シクロペンタジエニル誘導体の周期律表第ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、

ＶＩ、ＩＸ、Ｘ族遷移金属原子を含有する錯体、または上記金属錯体に必要に応じてメチルアルミノキサンなどのシングルサイト触媒を用いて得られたエチレン－αオレフィン共重合体を主成分とする。

【請求項３３】

請求項１８記載の包装体であって、

前記熱可塑性樹脂Ｅの主成分が、密度が０．８８５～０．９２５ｇ／ｃｍ^{3}のエチレン－αオレフィン共重合体であるポリオレフィンエラストマーまたはポリオレフィンプラストマーである。

【請求項３４】

請求項１８記載の包装体であって、

熱可塑性樹脂１００重量部に対し、前記酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物の酸素吸収過程で発生した遊離ラジカルを捕捉可能な化合物を０．００１～２重量部の割合で配合した熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層を、前記非相溶系樹脂組成物層を含有してなる層のどちらか片側または両側に配してなる。

【請求項３５】

請求項３４記載の包装体であって、

前記熱可塑性樹脂Ｅが遊離ラジカル補足可能な化合物を含有しており、

その熱可塑性樹脂Ｅに含まれる遊離ラジカル補足可能な化合物が、熱可塑性樹脂Ｆに含まれる遊離ラジカル補足可能な化合物よりも、モル数において、少ない。

【請求項３６】

請求項３４記載の包装体であって、

前記酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層の厚さ（Ｔ－Ｏ$_2$）が５～２００μｍであって、

前記酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層の厚み（Ｔ－Ｏ$_2$）と、その片側または両側に設けられた熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層の厚みとを合わせた厚み（Ｔ－Ｃ）と前記酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層の厚み（Ｔ－Ｏ$_2$）との比（Ｔ－Ｃ／Ｔ－Ｏ$_2$）が１．０以上である。

【請求項３７】

請求項３４記載の包装体であって、

前記酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層と、熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層とからなる積層フィルムを具備し、

その積層フィルムの酸素吸収前の破断点伸度（Ｅ－１）と吸収後の破断点伸度（Ｅ２）との比（Ｅ－２／Ｅ－１）が、０．５以上である。

【請求項３８】

請求項３４記載の包装体であって、

前記熱可塑性樹脂Ｆに含有される熱可塑性樹脂が、低密度ポリエチレン；中密度ポリエチレン；高密度ポリエチレン；シングルサイト触媒またはチグラー触媒であるマルチサイト触媒により得られたエチレン－αオレフィン共重合体；ポリプロピレン樹脂；Ｃ４以上のαオレフィンを共重合させたプロピレン－αオレフィン共重合体、αオレフィン－プロピレン共重合体、ポリαオレフィンである。

【請求項３９】

請求項３４記載の包装体であって、

前記酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層と熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層との間の１００℃、１時間保管後のラミネート強度が１．０Ｎ／１５ｍｍ以上である。

【請求項４０】

請求項３４記載の包装体であって、

酸素透過度が５０ｃｍ^3×２５μｍ（厚さ）／ｍ^2（面積）／２４ｈ／（１．０１３２５×１０^{5}Ｐａ）（圧力）以下である、熱可塑性樹脂層、金属箔層、金属蒸着熱可塑性ポリマー層、および無機化合物蒸着熱可塑性ポリマー層から選ばれるバリア層と、前記酸素

吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層と、前記熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層とから構成される。

【請求項４１】

請求項４０記載の包装体であって、

前記熱可塑性樹脂層が、ポリエステル層、ポリアミド層、ポリアクリロニトリル層、ポリビニルアルコール層、エチレン－ビニルアルコール共重合体層、ポリ塩化ビニリデン層であり、

前記金属箔層がアルミニウム箔層であり、

前記金属蒸着熱可塑性ポリマー層が、上記熱可塑性樹脂層にアルミニウム蒸着層または酸化ケイ素蒸着層を設けた層であり、

前記無機化合物蒸着熱可塑性ポリマー層が、上記熱可塑性樹脂層に酸化アルミニウム蒸着層を設けた層である。

【請求項４２】

請求項４０記載の包装体であって、

前記バリア層と酸素吸収能を有する非相溶系樹脂組成物を含有してなる層と熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層とを積層する際に、以下に示す主剤および硬化剤からなるドライラミネート用接着剤あるいはノンソルベントラミネート用接着剤を少なくとも１層設けた。

＜主剤＞

ダイマー脂肪酸類、あるいはその水素添加体、およびそれらのエステル化合物から選ばれる少なくとも１種と、必要に応じて芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物から選ばれる少なくとも１種と、少なくとも１種のグリコール類との反応によりできるポリエステルポリオール、あるいはこのポリエステルポリオールをジイソシアネート類で伸長する事でできるポリエステルウレタンジオール、あるいはこれらの混合物。

＜硬化剤＞

各種ジイソシアネート類のトリメチロールプロパン付加体、ビューレット体もしくは三量体から選ばれる少なくとも１種のポリイソシアネート類。

【請求項４３】

請求項１７記載の包装体であって、

酸素吸収能を有する包装体中に蒸留水を充填し、８０～１４０℃の範囲で加熱処理を施した際に、フィルムを介してその接着剤から発せられる移行物質が蒸留水中に５０ｐｐｂ以下の溶出量である。

ただし、移行物質の溶出量を測定する場合、包装材料の内表面積に対する内容物量の割合は０．５ｍｌ／ｃｍ^2 以上であることを前提とする。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は酸素吸収能を有する樹脂組成物、それを用いた積層体、および包装体に関する。

【背景技術】

各種内容物を包装するパッケージ事業という分野において、「パッケージ」または「包装」には、以下の点が求められる。

（１）消費者に対する購買意識の付与、危険性の提示といった、表示効果

（２）包装体が充填した内容物自体に侵されないといった、内容物耐性

（３）外部刺激に対する内容物保護

特に、上記（３）としては、酸素や水分に対する内容物の保護が求められている。特に最近では、食品分野、工業製品分野、医療・医薬品分野等の広分野において、酸素や水分に対する内容物の保護性が重要視されるようになってきた。例えば、酸素に対して内容物を充分保護できない場合には、酸化による内容物の分解、変質を招く場合がある。一方、水分に対して内容物を保護できない場合には、内容物が吸湿したり、加水分解による内容物の変質を招く場合がある。

このような酸素または水分による内容物の変質を防ぐ方法として、様々な方法が検討さ

れてきた。その一つに、酸素バリアあるいは水分バリア性を有する材料を用いた包装体を設計することが挙げられる。具体的には、酸素バリア性を有する包装体としては、エチレン－ビニルアルコール共重合体等の酸素ガスバリア性に優れる熱可塑性樹脂を含有してなる基材を用いた積層体、アルミニウム蒸着、酸化ケイ素（SiO_x）蒸着、酸化アルミニウム（AlO_x）蒸着などの蒸着層をポリエステル基材等に設けた積層体を具備する包装体を例示できる。

これらのバリア性基材を用いた包装体は、その高い酸素バリア性から用途が広がっている。しかしながら、これら包装体のバリア性基材はごく微量の酸素を透過させてしまう。また、これらの包装体で内容物を充填した場合、ヘッドスペース中に酸素が存在している状態がほとんどである。このヘッドスペース中の酸素も内容物を劣化させる。このため、最近では、不活性ガスでヘッドスペース中の酸素を置換して除去しているが、完全に除去しきれないのが状況である。

そこで、バリア性基材を通過する微量な酸素、または包装体内部のヘッドスペース中の酸素を除去すべく、酸素吸収樹脂の開発が行われるようになってきた。酸素吸収樹脂は、大きく以下の５つのタイプに分けられる。

（１）例えば日本特許第３０６４４２０号公報に開示されるような、不飽和化合物の酸化分解反応あるいは酸素付加反応を利用したタイプ

（２）例えば特公平７－８２００１号公報に開示されるような、遷移金属錯体を利用した酸素配位結合タイプ

（３）例えば日本特許第２９２２３０６号公報に開示されるような、被還元性化合物の還元／酸化反応を用いた、過酸化水素化（他ガスへの変換）タイプ

（４）例えば日本特許第２９９１４３７号公報に開示されるような、遷移金属による熱可塑性樹脂の酸化を用いたタイプ

（５）例えば日本特許第３０１９１５３号公報に開示されるような、還元鉄を熱可塑性樹脂に配合したタイプ

これら酸素吸収樹脂は、上述したバリア性樹脂とは異なり、酸化・配位などの現象を利用することで酸素を消費（吸収）させる。したがって、バリア性基材と複合化させることにより微量の透過酸素をも吸収可能である。また、ヘッドスペース中の微量酸素をも除去可能である。このため、内容物保存という点で注目を浴びている。

しかしながら、酸素吸収樹脂は、接着剤や機能性コーティング剤を介在させると、酸素吸収効率（速度）が著しく低下するといった欠点を有する。現状ではその詳細なメカニズムについては明確ではないが、接着剤あるいは機能性コーティング剤由来の溶出成分が、酸化触媒の活性を低下させる可能性、いわゆる触媒毒の可能性や、酸素吸収の起点となるユニット（例えば不飽和結合部位など）への影響、具体的には分解による消費、あるいは皮膜形成による酸化分解の阻止などが考えられる。

以上まとめると、酸素吸収樹脂は内容物を外的刺激から保護できるため、パッケージ用または包装用として期待されている。しかしながら、上述したように、いくら酸素吸収樹脂が優れていても、包装体の構成によっては包装体の酸素吸収効率（速度）が著しく低下するといった問題が生じる。あらゆる包装体にも適用できる酸素吸収能を有する樹脂組成物、それを用いた積層体、および包装体が望まれる。

本発明の課題は上記の実情を考慮したものであり、包材構成に依存しないで酸素吸収能を発現できる酸素吸収能を有する樹脂組成物、および各種バリア層と複合化させることで得られる酸素バリア性／酸素吸収性を有する積層体、および包装体を提供することを目的とする。

また、酸素吸収ポリマーにおいて、スチレン－ブタジエン－スチレン共重合体を分散相としてベース樹脂に配合した酸素吸収樹脂組成物においては、分散相内部でスチレン相とブタジエン相が相分離を起こし、スチレンとブタジエンとの配合比に応じたミクロ相分離構造を形成することが知られている。この状況では、分散相内部では変調構造を形成しているが、図１に示すように、ベース樹脂１との界面近傍では、層状構造（ラメラ構造）２を形成している。つまり、分散相の外層はスチレンあるいはブタジエン単層からなる層で

幾重にも囲まれている。

このような組成物ではブタジエンユニットが酸素を吸収する部位として機能するが、上述したスチレン層およびブタジエン層からなるラメラ構造が形成されると、酸素吸収に必用な添加剤である酸化触媒または光開始剤の作用をスチレン層がブロックする。このため、スチレンーブタジエンースチレンからなるブロック共重合体を用いると、酸素吸収開始速度が遅いといったディメリットがある。

また、分散相の大きさも酸素吸収速度に影響を与えるため、より微細に分散されていることが好ましい。しかしながら、上述した組成物の場合その多くが非相溶系ポリマーであり、ベース樹脂と分散樹脂との溶融粘度や溶解度パラメーターに大きな差異があるために、分散相のサイズが大きくなり、酸素吸収速度に悪影響を及ぼす。

また、特にポリプロピレン樹脂のような溶融張力の無いポリマーをベース樹脂として使用した場合は、得られる組成物の加工が非常に困難である。

先に説明したように、酸素吸収樹脂は内容物を外的刺激から保護できるため、パッケージ用または包装用として期待されている。しかしながら、内容物充填時により早く酸素吸収を開始して欲しいとの要求は満たされていないのが現状であり、酸素吸収の立ち上がり速度を改善し、かつどのような樹脂とのブレンドにおいても安定して製膜することが可能な、酸素吸収能を有する樹脂組成物、あるいはそれを用いた積層体、および包装体が望まれる。

本発明は上記の実情を考慮してなされたものであり、酸素吸収の立ち上がり速さを改善し、かつ安定した加工性を有することが可能な、酸素吸収能を有する樹脂組成物、および各種バリア層と複合化させることで酸素バリア性／酸素吸収性を有する積層体、および包装体を提供することを他の目的とする。

さらに、酸素吸収樹脂の中でも、上記（２）の遷移金属錯体を用いた酸素配位結合タイプは、錯体中の遷移金属１分子に対し酸素１分子を配意させるため能力が低く、インジケーターとしての機能は果たすが、酸素吸収材として展開する事は困難であるという問題点を有する。この問題点は、特公平７－８２００１号公報にも開示されている。

また、上記（３）の被還元性化合物の還元／酸化反応を用いた過酸化水素化については、酸素吸収後に過酸化水素が発生する為、衛生性／安全性に問題がある。さらには、この反応を用いる事で熱可塑性樹脂自体が変色（色素として機能もする為）する事も課題として挙げられる。これら問題点は、日本特許第２９２２３０６号公報にも開示されている。

したがって、熱可塑性樹脂の酸化を利用した（１）および（４）などのタイプの酸素吸収樹脂が現在で最も主流となっていると言える。しかしながら、熱可塑性樹脂の酸化を利用した酸素吸収樹脂は、酸化反応による分解や架橋など、酸素吸収に伴うラジカル連鎖反応の副反応により膜物性が低下するという欠点を有する。例えば、日本特許第３０６４４２０号公報では、炭素ー炭素二重結合の割合を限定することで上記問題の解決を図ることを提案しているが、酸化分解に伴う遊離ラジカルの影響については検討しておらず、恒久的な膜物性を維持するには至っていない。さらに、当該公報では、炭素ー炭素二重結合についてのみ検討されており、樹脂の設計技術など高度な改良が必要となる。

また、酸素吸収材料には、ボイルやレトルトなどの高温殺菌に耐えうる、つまり耐ボイル性または耐レトルト性を有することが求められる。この問題を解決するために、酸素吸収樹脂を別の熱可塑性樹脂に配合するなどの試みがなされているが、一般に、酸素吸収樹脂と熱可塑性樹脂とは相溶性に劣り、樹脂の凝集力が低下して物性が低下する、例えばヒートシール強度が低下するなどが問題が生じる。

優れた耐ボイル性または耐レトルト性を有し、かつヒートシール強度も良好な酸素吸収樹脂として、先に例示した日本特許第３０１９１５３号公報に記載の還元鉄を熱可塑性樹脂に配合した酸素吸収樹脂を例示できる。このタイプの酸素吸収樹脂は、還元鉄を脱酸素剤として耐熱性を有する熱可塑性樹脂に配合することで酸素吸収能を得ている。しかしながら、無機化合物を熱可塑性樹脂に配合するため、透明性が無く、かつ着色するという問題点を有する。

本発明は上記事情を鑑みてなされたものであり、酸素吸収能が高く、かつ酸素吸収によ

る膜物性低下を抑制し、さらには、酸素吸収に伴う膜物性低下が抑制され、透明性、耐熱性などに優れた酸素吸収能を有する包装体を提供することを他の目的とする。

【発明の開示】

本発明は、上記目的を達成するために、熱可塑性樹脂Ａ５０～９９重量％に対し、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体を含有する、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂを１～５０重量％配合した樹脂組成物の１００重量部に対して、

酸化触媒０．００１～２重量部と、光増感剤０～２重量部とを配合してなる酸素吸収能を有する樹脂組成物を提供する。

上記酸素吸収能を有する樹脂組成物においては、共重合体が側鎖ブロック共重合体であることが好ましい。

また、上記酸素吸収能を有する樹脂組成物においては、共重合体が直鎖ブロック共重合体であることも好ましい。

さらに、上記酸素吸収能を有する樹脂組成物においては、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂが、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体と、前記熱可塑性樹脂Ａに芳香族ビニル化合物ａをグラフト共重合させたグラフト樹脂Ｃとを含有してなる混合物であって、上記共重合体が直鎖ブロック共重合体であることが好ましい。

また、本発明は、上記目的を達成するために、上記酸素収能を有する樹脂組成物を含有する層を具備する積層体を提供する。

さらに、本発明は、上記目的を達成するために、上記積層体から形成される包装体を提供する。

また、上記目的を達成するために、アリル位の炭素、ベンジル位の炭素、三級炭素、α位の炭素から選ばれるＣ－Ｈ結合解離エネルギーが小さい炭素を有する熱可塑性樹脂であって、熱または光で発生したラジカルを起点として、酸化触媒のレドックス反応を利用したラジカル連鎖反応により酸化反応を促進させることで、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｄを含有してなる層を少なくとも一層具備する酸素吸収能を有する包装体を提供する。

【図面の簡単な説明】

図１は、スチレン－ブタジエン－スチレン分散相の相分離構造の模式図である。

図２は、ジブロックタイプ共重合体の骨格を説明する模式図である。

図３は、トリブロックタイプ共重合体の骨格を説明する模式図である。

図４は、側鎖型ブロック共重合体の骨格を説明する模式図である。

図５は、相溶化剤を配合したスチレン－ブタジエン－スチレン分散相の相分離構造の模式図である。

図６は、実施例１の酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフである。

図７は、実施例２の酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフである。

図８は、実施例３の酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフである。

図９は、実施例４の酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフである。

図１０は、実施例５及び実施例６酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフである。

図１１は、実施例１２の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１２は、実施例１３の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１３は、実施例１４の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１４は、実施例１５の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１５は、実施例１６の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１６は、実施例１７の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１７は、実施例１８の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１８は、実施例１９の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図１９は、実施例２０～２３の酸素吸収能の評価結果を表わすグラフである。

図２０は、酸素吸収樹脂Ｄ－１のモルフォロジーの模式図である。

図２１は、酸素吸収樹脂Ｄ－２のモルフォロジーの模式図である。
図２２は、実施例３２～３７の評価結果を示すグラフである。
図２３は、実施例３８～４１の評価結果を示すグラフである。
図２４は、実施例４２～４６の評価結果を示すグラフである。
図２５は、実施例４７～４９の評価結果を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物、積層体、及び包装体を詳細に説明する。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、熱可塑性樹脂Ａ５０～９９重量％に対し、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体を含有する、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｂを１～５０重量％配合した樹脂組成物の１００重量部に対して、酸化触媒０．００１～２重量部と、光増感剤０～２重量部とを含有する。

上記酸素吸収能を有する樹脂組成物においては、上記化合物ａと化合物ｂとからなる共重合体が側鎖ブロック共重合体であることが好ましい。

また、上記酸素吸収能を有する樹脂組成物においては、上記共重合体が直鎖ブロック共重合体であることも好ましい。

酸素吸収能を有する樹脂組成物の主成分の１つである熱可塑性樹脂Ａは、酸素吸収樹脂の成形性や強度物性を支配するものである。

主に、ポリオレフィン系樹脂またはエチレン系共重合体が挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂として、より詳細には、低密度ポリエチレン；中密度ポリエチレン；高密度ポリエチレン；αオレフィンがブテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１、および４－メチルペンテン－１などであるエチレン－αオレフィン共重合体；ポリプロピレン、ポリブテン－１、およびポリ４－メチルペンテン－１などであるポリαオレフィン；ランダムポリプロピレン、およびブロックポリプロピレンなどのαオレフィン－エチレン共重合体；またはエチレン－プロピレン－ブテン共重合体、ブテン－プロピレン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体、プロピレン－ヘキセン共重合体、およびプロピレン－ブテン－ヘキセン共重合体などの２種以上のαオレフィンを共重合させたものを例示できる。また、エチレン－環状オレフィン共重合体などのポリオレフィン樹脂も使用可能である。さらには、無水マレイン酸、ビニル、（メタ）アクリロキシシラン化合物、および（メタ）アクリル酸グリシジルエステルなどの反応性官能基をグラフト反応させたポリオレフィン樹脂などが挙げられる。

エチレン系共重合体としては、エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン－（メタ）アクリル酸メチル、エチレン－（メタ）アクリル酸エチル、エチレン－（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、エチレン－（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、エチレン－（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、およびエチレン－（メタ）アクリル酸などイオン架橋物；エチレン－（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル三元共重合体などのエチレン－α，β不飽和カルボン酸、そのエステル化物、およびそのイオン架橋物；エチレン－酢酸ビニル共重合体、その部分けん化物、およびその完全けん化物；エチレン－α，β不飽和カルボン酸エステル－無水マレイン酸三元共重合体；およびエチレン－（メタ）アクリル酸グリシジルエステル共重合体などが挙げられる。

また、必要に応じて各種成分を共重合させたものでもよく、例えば一酸化炭素と共重合させたもの、アリル系化合物と共重合させたものなど種々選択することができる。これらのポリオレフィンおよびエチレン系共重合体は、単体で使用しても、これら１種以上の混合物としても使用できる。

上記熱可塑性樹脂Ａには、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体を含有する酸素吸収樹脂Ｂを配合させる必要がある。酸素吸収樹脂Ｂに含まれる共重合体のエチレン系不飽和結合部位で起こる酸化反応により酸素吸収機能が生じる。

芳香族ビニル化合物ａとしては、スチレン、およびメチルスチレンなどのスチレン誘導体；およびビニルナフタレンなどが挙げられるが、汎用性という点からスチレンが好まし

い。

エチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとしては、ブタジエン、イソプレン、および２－エチルブタジエンなどが挙げられる。これらの化合物を単体として使用しても、複数を組み合わせて混合物として用いてもよい。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物の大きな特徴は、酸素吸収樹脂Ｂの骨格にある。例えば、化合物ａとしてスチレン、化合物ｂとしてブタジエンを用いたスチレン－ブタジエン共重合体の場合、その骨格として、（化合物ａ）－（化合物ｂ）のジブロック共重合体（図２参照）、（化合物ａ）－（化合物ｂ）－（化合物ａ）のトリブロック共重合体（図３参照）、｛（化合物ａ）－（化合物ｂ）｝ｎであらわされる側鎖型ブロック共重合体（図４参照）が挙げられる。さらに化合物ｂの部分も、１，２－ブタジエン、シス１，４－ブタジエン、およびトランス１，４－ブタジエンである場合がある。

各種公報によると、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体（樹脂Ｂ）の骨格として１，２－ブタジエン、シス１，４－ブタジエン、およびトランス１，４－ブタジエンを用いることにより酸素吸収速度を向上できるといった開示が見受けられる。

本発明の酸素吸収樹脂組成物においては、化合物ｂ成分の骨格は限定されない。

本発明者は、酸素吸収能を有する樹脂組成物の検討過程において、化合物ａと化合物ｂとからなる共重合体が、ジブロック共重合体またはトリブロック共重合体を含有してなる層を形成してその層を包装体に使用した場合、接着剤または機能性コーティング剤と上記共重合体を含有する層とが接触するように配置すると、酸素吸収効率（速度）が著しく低下することを見出した。その欠点を改善すべく鋭意検討した結果、化合物ａと化合物ｂとからなる共重合体が側鎖型ブロック共重合体である場合、上記欠点を改善できることを見出した。したがって、化合物ａと化合物ｂとからなる共重合体は、側鎖型ブロック共重合体であることが好ましい。しかしながら、酸素吸収樹脂Ｂの１００％が側鎖型ブロック共重合体である必要はない。

共重合体が直鎖型ブロック共重合体である場合は、接着剤あるいは機能性コーティング層由来の溶出成分により、その酸素吸収速度は著しく低下する。しかしながら、酸素吸収能力（酸素吸収量）はエチレン系不飽和結合の量により決定されるため、その他機能を付与する目的として、ジブロックあるいはトリブロック共重合体などの直鎖型ブロック共重合体を配合しても構わない。直鎖型ブロック共重合体を使用する場合、酸素吸収樹脂Ｂ１００重量％に対して、側鎖型ブロック共重合体を５０％以上添加することが好ましく、７０％以上添加することがより好ましい。

また、本発明者は、上記検討過程において、ジブロックあるいはトリブロック共重合体のような直鎖型ブロック共重合体は、側鎖型ブロック共重合体よりも化合物ｂの配合量が少なくとも、側鎖型ブロック共重合体よりも酸素吸収速度や単位樹脂重量に対する酸素吸収量が多いということを見出した。したがって、化合物ａと化合物ｂとからなる共重合体は、直鎖型ブロック共重合体であることも好ましい。

エチレン系不飽和化合物を有する化合物ｂに含まれる不飽和結合部位は酸素吸収能に影響を与える。このため、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの重量比（化合物ａ／化合物ｂ）は、１０／９０から５０／５０の範囲にあることが好ましい。化合物ａが１０重量％より少ないと樹脂組成物の加工性に悪影響を与え、化合物ａが５０重量％より多いと酸素吸収能力に劣る。

直鎖型を用いることで同じ化合物ｂの配合量でもより多く酸素を吸収することが可能である。また、一般的に化合物ｂ成分が多くなると、ゴム弾性が顕著になり、溶融状態における熱可塑性樹脂Ａにおける混練性が著しく低下し、その結果、加工性の低下を伴う。このような意味でも、少ない化合物ｂの量で効率よく酸素を吸収する直鎖型ブロック共重合体は、好ましい化合物であるといえる。

樹脂組成物中に含まれる樹脂Ｂの骨格は、樹脂Ｂを溶解させることが可能な溶媒に、樹脂組成物を含む層を浸漬させ、その抽出液を核磁気共鳴法（ＮＭＲ）などの手段により分析することで確認できる。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、酸化触媒を含む。好ましい酸化触媒として、遷移金属を含む化合物が挙げられる。遷移金属を含む化合物は、酸素吸収機構の触媒として働く。遷移金属としては、周期律３Ａ～７Ａ、８、および１Ｂ族の元素が挙げられ、この中でも特に、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅から選ばれる１種以上の元素が好ましい。好ましい遷移金属を含む化合物としては、芳香族カルボン酸塩、および飽和または不飽和カルボン酸塩などの遷移金属化合物塩；およびアセチルアセトナト、エチレンジアミン四酢酸、サレン、ポルフィリン、およびフタロシアニンなどの遷移金属錯体が挙げられる。特に、上記遷移金属を含む炭素数１０～２０の飽和あるいは不飽和脂肪酸塩が好ましい。また、上記遷移金属を含む脂肪酸塩の中でも、ステアリン酸塩、リノール酸塩、およびリノレン酸塩およびこれらの誘導体などが、ハンドリングおよびコストなどの面で好ましい。遷移金属を含む化合物の配合量は、上記樹脂Ａおよび樹脂Ｂを含有する樹脂組成物１００重量部に対し、０．００１～２重量部が好ましい。０．００１重量部よりも少ないと、酸化に伴う酸素吸収能が低下する。２重量部よりも多くとも構わないが、飽和限界に到達してしまう。

上記酸化触媒の他に、本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、光増感剤を含有してもよい。好ましい光増感剤としては、ベンゾイル基を含む化合物、置換基を有するベンゾイル基を含む化合物、およびアジド化合物から少なくとも１種類以上選択される光増感剤が挙げられる。これらはＵＶあるいはＥＢなどの活性エネルギー線により容易に分解し、各種ラジカルを形成できる。このようにして得られた各種ラジカルを起点にして反応が起こる。より詳細な好ましい光増感剤としては、ベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’メチル－ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニルベンゾフェノン）、アセトフェノン、ベンゾイン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－メチル－１［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２メチル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１、ビス（２，４，６トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフォスフィンオキサイド、および２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイドなどが挙げられる。光増感剤の添加量は、樹脂Ａおよび樹脂Ｂを含有する樹脂組成物１００重量部に対し、０～２重量部である。この光増感剤は活性エネルギー線による酸素吸収開始に有効な添加剤であるため、熱による酸素吸収を開始する場合には、必ずしも添加する必要はない。ただし、活性エネルギー線を用いて酸素吸収を開始させる場合には、０．００１～２重量部の範囲が好ましい。０．００１重量部よりも少ないと酸素吸収能力が低下する。２重量部よりも多くとも構わないが、飽和限界に到達してしまう。

なお、上記酸化触媒および光増感剤は、少なくともどちらか一方が配合されていれば、または双方配合していなくても、樹脂Ａおよび樹脂Ｂを含有する樹脂組成物は、酸素吸収機能を発現する。しかしながら、これらを併用すると、酸素吸収サイクルを増幅させ、酸素吸収速度も向上する。このため、双方添加することが好ましい。また、これらは紫外線などをトリガーとしているが、熱をトリガーとして利用することもできる。

酸素吸収ポリマーの能力は、樹脂１ｇが吸収可能な酸素の量（ｍｌ）で評価できる。酸素吸収ポリマーが用いられる包材の容積、内容物充填量、酸素透過度、シェルフライフなどのファクターが加わるが、酸素吸収能力の飽和到達時の能力としては１５ｍｌ／ｇ以上、さらに好ましくは２０ｍｌ／ｇ以上必要である。

上記酸化触媒および光増感剤の他に、必須成分ではないが、ヒンダードフェノールやリン系の酸化防止剤を添加することが好ましい。これらは、ＵＶやＥＢを照射することで発生したラジカルを捕獲してしまう為、酸素吸収を妨げる。しかしながら、不飽和結合を有

する化合物エチレン系不飽和結合を有する化合物ｂは成形時の加熱により容易に分解する可能性が有り、それにより加工性の低下を伴う恐れがある。加工性の安定性を確保する、さらには酸素吸収能の制御を行うという目的で適宜配合することができる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリストールテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、チオジエチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、Ｎ，Ｎ－ヘキサン－１，６－ジイルビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナミド］、ジエチル［［３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒロドキシフェニル］メチル］ホスフォネート、３，３’，３”，５，５’，５”－ヘキサ－ｔ－ブチル－ａ，ａ’，ａ”－（メシチレン－２，４，６－トリイル）トリ－ｐ－クレゾール、ヘキサメチレンビス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、および１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオンなどを例示できる。

リン系酸化防止剤としては、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フォスファイト、ビス［２，４－ビス（１，１－ジメルチエチル）－６－メチルフェニル］エチルエステル亜リン酸、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）［１，１－ビフェニル］－４，４’－ジイルビスホスフォナイト、およびビス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリストールフォスファイトなどが挙げられる。その他、ラクトン系の酸化防止剤も使用可能である。

さらには、必要に応じて、上記以外の各種添加剤、例えば、難燃剤、スリップ剤、およびアンチブロッキング剤などを配合することもできる。

上述した直鎖型ブロック共重合体を用いても、まだ立ち上がりの酸素吸収速度が足りない、あるいは加工性が著しく悪いといった問題点が発生した場合は、熱可塑性樹脂Ａに、樹脂Ｂ中に含まれる芳香族ビニル化合物ａをグラフト共重合させたグラフト樹脂Ｃを用いることが有効である。グラフト樹脂Ｃにおける化合物ａの割合は、グラフト樹脂Ｃ１００重量％に対して１～５０重量％であることが好ましい。グラフト樹脂Ｃは、樹脂Ａと樹脂Ｂの相溶化剤として作用するものであり、樹脂Ｂの分散サイズの低下、そして樹脂Ｂのミクロ相分離構造を変化させることが可能である。

グラフト樹脂Ｃを配合することで、上述した樹脂Ｂの分散相の界面付近に形成されたラメラ層を崩し、図５に示すような、変調構造を形成することが可能である。これは、分散相外殻を幾重ものスチレン層で保護された分散相が、その構造を破壊されることで、より酸化触媒あるいは光開始剤の攻撃を受けやすくなることに起因する。グラフト樹脂Ｃは、ポリオレフィン樹脂にポリスチレンをペンダント状に付加させた構造を有しており、特公平６－５１７６７号公報などに開示されるグラフト重合方法を用いて得ることができる。

また、樹脂Ａと樹脂Ｂとの相溶化剤として作用するグラフト樹脂Ｃを配合することにより、たとえ樹脂Ａとしてポリプロピレンのような溶融張力の無い熱可塑性樹脂を選択し、樹脂Ｂとして上記樹脂Ａに対して相溶しない非相溶系を選択したとしても、得られる酸素吸収能を有する樹脂組成物の加工性を改善することができる。相溶化剤を配合すれば直鎖型ブロック共重合体を使用しても、側鎖型ブロック共重合体を使用した組成物と同程度の優れた、酸素吸収能力、酸素吸収速度、および加工性を有する組成物を得ることができる。

上記酸素吸収能を有する樹脂組成物においては、球状に分散した樹脂Ｂの平均分散サイズが１μｍ以下であると、酸素吸収速度が向上するため、好ましい。

また、上述したラメラ構造と変調構造とのＴＥＭ像による分散相断面観察結果において、変調構造が９０％以上である方が好ましい。９０％より少ないと、ラメラ構造の影響で酸素吸収効率（速度）の更なる向上が期待できない。

なお、ミクロ相分離構造の観察には透過型電子顕微鏡が有効であり、相溶化剤の有無に伴う樹脂Ｂの相分離構造の変化を確認することが可能である。さらに、樹脂Ｂの平均分散

サイズは、酸素吸収能を有する樹脂組成物を２軸押出機などでコンパウンド加工を行った直後のモルフォロジーを観察することにより測定できる。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、所定配合量の熱可塑性樹脂Ａ、酸素吸収樹脂Ｂ、酸化触媒、光増感剤、および必要ならば各種添加剤を計量し、また混練機に搭載されている各フィーダーを用いて計量し、次いでリボンミキサー、タンブラーミキサー、およびヘンシェルミキサーなどを用いてドライブレンドし、その後単軸押出機および二軸押出機などの押出機、バンバリーミキサーなどの混練機を用いて、２８０℃以下、好ましくは２６０℃以下、さらに好ましくは２４０℃以下で混練することで得られる。なお、混練温度は、ベースとなる熱可塑性樹脂Ａの融点により決定される。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、押出ラミネーション成形、押出キャスト成形、インフレーション成形、インジェクション成形、およびダイレクトブロー成形など各種成形法を用いて単層または積層されたシート、フィルム、あるいは三次元形状の成形体とすることができる。また上述した成形法で酸素吸収能を有する樹脂組成物を含有してなるフィルム（インフレーションなど）を得た後、ドライラミネーション、ウエットラミネーション、またはノンソルベントラミネーションで上記フィルム上に他の層を設けて、積層体を得ることも可能である。さらには、インジェクション成形で酸素吸収能を有する樹脂組成物を含有してなるプリフォームを得た後、延伸ブロー成形により多層延伸ブローボトルにすることも可能である。本発明の積層体は、これらの成形法に限られるものではない。上記のフィルム、シート、成形体は、必要に応じてさらに加工することにより、袋などの軟包装体；容器の蓋材、キャップあるいはインナーキャップ；容器本体としてのボトル、トレーまたはカップ；他の素材と組み合わせて複合容器として用いることができる。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂Ａは、酸素透過性に優れている。つまり、組成物自体が優れた酸素吸収能を有するのに加え、含有する熱可塑性樹脂Ａが優れた酸素透過能性を有している。このため、酸素の透過が過大になる場合がある。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物を含有してなる層を具備する積層体においては、酸素透過度５０ｃｍ^3×２５μｍ（厚さ）／ｍ^2（面積）／２４ｈ／（１．０１３２５×１０^{5}Ｐａ）（圧力）以下のバリア層を少なくとも１層設けることが好ましい。酸素透過度の測定は、ＪＩＳ　Ｋ７１２６に準拠し、例えばモダンコントロールズ社製のＭＯＣＯＮ　ＯＸ－ＴＲＡＮ（商品名）を用いて行うことができる。

上記バリア層としては、ポリエチレンテレフタレート、およびポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリアミド６、ポリアミド６－ポリアミド６６共重合体、および芳香族ポリアミドなどのポリアミド樹脂、ポリアクリルニトリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂、およびポリ塩化ビニリデン樹脂から選択される熱可塑性樹脂を含有する熱可塑性樹脂層；アルミニウム箔などの金属箔層；熱可塑性樹脂層に、アルミニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどをＰＶＤ蒸着またはヘキサメチレンジシロキサンなどのオルガノシランやアセチレンガス、およびその他の炭素ガス源を用いてＣＶＤ蒸着した蒸着熱可塑性樹脂層が挙げられる。

上記蒸着熱可塑性樹脂層においては、蒸着層と熱可塑性樹脂層との密着性を向上させる為の各種プライマー層を設けることもできる。さらに、特にＰＶＤ蒸着した蒸着熱可塑性樹脂層においては、ガスバリア性を向上させる為、ポリビニルアルコール／シラン化合物系のオーバーコート層を設けることもできる。

上記酸素透過度を有するバリア層は、多くの酸素を遮断する。バリア層を透過した僅かな酸素は、酸素吸収能を有する樹脂組成物層が完全に吸収することができる。樹脂組成物層が消費する酸素吸収能が少なくてすむため、本発明の積層体は、包装体のヘッドスペースの酸素をも吸収できる。

積層体の例を以下に記載する。なお、使用されている記号は以下の層またはフィルムを意味する。

Ａ：ポリオレフィン樹脂を含有する層、

Ｂ：酸無水物グラフト変性ポリオレフィン樹脂を含有する層、

Ｃ：エチレン－ビニルアルコール共重合体を含有する層、
Ｄ：酸化アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム、
Ｅ：アルミニウム箔、
Ｆ：エチレン－（メタ）アクリル酸共重合体を含有する層、
Ｇ：ポリビニルアルコール系オーバーコート層、
Ｈ：ウレタン系接着剤を含有する層、
Ｉ：ポリエステルフィルム
構成例１：Ａ／Ｂ／Ｃ／Ｂ／酸素吸収樹脂組成物
　成形法：押出成形、射出成形、ブロー成形など
　用途：シート、ボトル、カップ、トレーなど
構成例２：Ｄ／Ｇ／Ｈ／Ａ／酸素吸収樹脂組成物
　成形法：押出ラミネート、ドライラミネートなど
　用途：軟包装体、蓋材など
構成例３：Ｉ／Ｈ／Ｅ／Ｆ／酸素吸収樹脂組成物
　成形法：押出ラミネートなど
　用途：インナーキャップなど
構成例４：紙／Ａ／Ｄ／Ｇ／Ｈ／Ａ／酸素吸収樹脂組成物
　成形法：押出ラミネートなど
　用途：複合紙容器など

上述したように、様々な層構成を有する積層体は、そのまま各種用途の包装体に利用できる。なお、本発明の積層体は、上記例に限定されない。また、これらの積層体を組み合わせることで、酸素を吸収する種々の包装体を形成できる。

さらに、本発明の他の酸素吸収能を有する包装体を詳細に説明する。

本発明の他の包装体は、アリル位の炭素、ベンジル位の炭素、三級炭素、α位の炭素から選ばれるＣ－Ｈ結合解離エネルギーが小さい炭素を有する熱可塑性樹脂であって、熱または光で発生したラジカルを起点として、酸化触媒のレドックス反応を利用したラジカル連鎖反応により酸化反応を促進させることで、酸素吸収能を発現する酸素吸収樹脂Ｄを含有してなる層を少なくとも一層具備する。

上記酸素吸収樹脂Ｄのベースとなる熱可塑性樹脂としてはあらゆる熱可塑性樹脂を使用することができるが、その酸素吸収能力を考慮すると、酸化反応が酸素吸収に寄与する熱可塑性樹脂が好ましい。具体的には、アリル位の炭素、ベンジル位の炭素、三級炭素、α位の炭素など、Ｃ－Ｈ結合解離エネルギーが小さい熱可塑性樹脂が挙げられる。なお、酸化反応を起こしやすい熱可塑性樹脂ならば、その骨格は問わない。

アリル位の炭素を有する熱可塑性樹脂としては、共役系および非共役系を含めて、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン－ブタジエン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン共重合体ゴム、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、シクロヘキセンなどの脂環式不飽和炭化水素、およびこれらの誘導体；各種油に代表されるグリセロールの不飽和脂肪酸エステル；およびカロテノイドなどを例示できる。

アリル位の炭素を有する熱可塑性樹脂については、特に上述してきた、芳香族ビニル化合物ａとエチレン系不飽和結合を有する化合物ｂとの共重合体を含む樹脂組成物を用いる事で、酸素吸収能力に優れた包装体を得る事が可能である。しかしながらこれらに限定されるものではない。

ベンジル位の炭素を有する熱可塑性樹脂としては、キシリレンジアミンの重合物であるＭＸＤ６などの芳香族ポリアミド；およびキシリレンジアミンのイソシアネート誘導体から合成されたポリウレタン樹脂などが挙げられる。

三級炭素を有する熱可塑性樹脂としては、プロピレンなどのＣ３以上のαオレフィンの重合体；αオレフィンとモノマーとの共重合体；エチレン－酢酸ビニル共重合体、その部分けん化物、および完全けん化物；ポリスチレン；エチレン－α，β不飽和カルボン酸共重合体、そのエステル化物、およびそのイオン架橋物；およびポリアクリロニトリルなど挙げられる。

さらにはα位の炭素を有する熱可塑性樹脂としては、脂肪族ポリエステル、および脂肪族ポリアミドおよびこれらの誘導体のような、脂肪族ジカルボン酸あるいはカプロラクトン、カプロラクタムの開環重合によって形成された、カルボニル結合に隣接する炭素原子を有する熱可塑性樹脂などが挙げられる。

上記酸化反応を起こしやすい熱可塑性樹脂の中でも、結晶化度またはガラス転移温度が低い熱可塑性樹脂が好ましい。

これら酸化反応を起こしやすい熱可塑性樹脂には、酸化触媒を配合した方が、酸素吸収能力の向上という点で好ましい。好ましい酸化触媒としては、上述した遷移金属を含む化合物を例示することができる。また、好ましい配合量も、上述したとおり、熱可塑性樹脂１００重量部に対し、０．００１～２重量部である。

なお、酸化触媒のレドックスサイクルを向上させることができるため、遷移金属が、レドックス反応により熱可塑性樹脂Ｄの酸化を行う遷移金属Ａと、遷移金属Ａのレドックス反応を促進させる遷移金属Ｂとを含んでいる酸化触媒がより好ましい。遷移金属Ａは、自ら酸化してあるいは還元されて、ポリマー酸化反応で生成したハイドロパーオキサイドを分解し、Ｒ－Ｏ・（ラジカル）、Ｒ－ＯＯ・（ラジカル）を生じる。

ただし、遷移金属によっては酸化反応／還元反応の速度が大きく異なるため、どちらか一方の反応が支配的になる。これは、レドックスサイクルが効率的に循環せず、最終的には反応が停止する事を意味する。酸素吸収能力を持続的に維持するためには、遷移金属Ｂを配合して遷移金属Ａのレドックスサイクルを効率よく維持する必要がある。

代表的な組み合わせとしては、遷移金属Ａが鉄、遷移金属Ｂが銅である。酸化還元電位に差がある遷移金属種を組み合わせる事で、遷移金属Ａのレドックスサイクルが効率的に回転する。

例えば、Co^{2+}からCo^{3+}への反応は迅速であるが、Co^{+3}からCo^{2+}への反応は反応が遅いため、コバルトを遷移金属Ａとして使用した場合、遷移金属Ｂとして鉄を配合することでコバルトのレドックスサイクルが効率的に回転する。当然ながら、上述した組み合わせ以外でももちろん構わない。

上述した酸素吸収樹脂Ｄの酸素吸収機構の発現を、ＵＶなどで行う場合には、ベンゾイル基を含む化合物、置換基を有するベンゾイル基を含む化合物、およびアジド化合物から選択される１種類以上選択される光増感剤を配合した方が好ましい。酸素吸収樹脂Ｄに添加される好ましい光増感剤としては、上述した光増感剤と同様の光増感剤を例示できる。また、得られる樹脂組成物１００重量部に対する好ましい光増感剤の配合量も、同様に、０．００１～２重量部である。

上記添加剤の他に、酸素吸収樹脂Ｄとして配合することが好ましい添加剤としては、上述したヒンダードフェノールやリン系の酸化防止剤が挙げられる。先に説明したように、これら酸化防止剤は、ＵＶやＥＢを照射することで発生したラジカルを捕獲してしまう為、酸素吸収能を妨げる。しかしながら、上述した添加必須成分は加熱により容易に分解する可能性が有り、それにより加工性の低下を伴う恐れがある。また、遷移金属を配合した熱可塑性樹脂は自動酸化機構のため、酸化反応が進行する。従って、加工性の安定性、および酸素吸収樹脂Ｄの安定性を確保し、さらには酸素吸収能を制御するため、使用することが好ましい。

同様に必須成分ではないが、酸素吸収樹脂Ｄに配合しておいた方が好ましい物質として、各種可塑剤が挙げられる。上述したように、酸素吸収ポリマーの酸化のしやすさは、樹脂の運動性も影響受ける要因の一つである。可塑剤は、樹脂の運動性を向上させるのに有効な添加成分である。好ましい可塑剤としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エルカ酸、およびフタル酸などの各種エステルが挙げられるが、これらに限定はされない。また、上述したエステルを含有する可塑剤だけでなく、ポリオレフィンワックスのような低分子量化合物も配合することが可能である。配合することで熱可塑性樹脂Ｄの分子運動性が向上するものであれば適宜使用することが可能である。

また、必要に応じて上記以外の各種添加剤、難燃剤、スリップ剤、アンチブロッキング

剤など各種添加剤を配合することができる。

上述してきた酸素吸収樹脂Ｄは、それ単独でも使用することが可能であるが、単独で使用した場合には酸化劣化に伴う膜物性の低下を引き起こす可能性がある。また臭気の発生や黄変も伴う恐れもある。

それら問題点に対しては、上記酸素吸収樹脂Ｄ１～５０重量％に対して、熱可塑性樹脂、好ましくはシクロペンタジエニル誘導体の周期律表第ＩＩＩ、ＩＶ、Ｖ、ＶＩ、ＩＸ、Ｘ族遷移金属原子を含有する錯体、または上記金属錯体に必要に応じてメチルアルミノキサンなどのシングルサイト触媒を用いて得られたエチレン－αオレフィン共重合体を主成分とする熱可塑性樹脂Ｅを５０～９９重量％の割合で含有させることが好ましい。上記熱可塑性樹脂Ｅは、上記酸素吸収樹脂Ｄに対する相溶性に乏しく、したがって、得られる上記酸素吸収樹脂Ｄと上記熱可塑性樹脂とを含有してなる樹脂組成物は非相溶系樹脂組成物である。

上記錯体に含まれる金属の中でも、チタニウムやジルコニウムやハフニウムなどの周期律第ＩＶ族の遷移金属が好ましい。

上記シングルサイト触媒の例としては、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリドにメチルアミノキサンを加えて得られたシングルサイト触媒（カミンスキー触媒）やその誘導体が挙げられる。これら触媒は、嵩高い２つのシクロペンタジエニル基に遷移金属が導入された構造を有する。チタン系の幾何拘束触媒を用いることで、Ｃ６，Ｃ８、あるいはＣ９以上の高級αオレフィンや、シクロペンタジエンやノルボルネンなどの環状オレフィンをも導入できるので、非常に好ましい。

さらに、得られるエチレン－αオレフィン共重合体は、密度が０．８８５～０．９２５ｇ／ｃｍ^{3}であるポリオレフィンエラストマーあるいはポリオレフィンプラストマーであることがより好ましい。αオレフィンとしてはＣ３以上である、プロピレン、ブテン－１、ヘキセン－１、４－メチル－ペンテン－１、およびオクテン－１などを用いることができる。

上述したように、酸素吸収樹脂Ｄの１～５０重量％に対して熱可塑性樹脂Ｅが５０～９９重量％の割合で配合される。酸素吸収樹脂Ｄが１重量％より少ないと、酸素吸収能力に劣り、５０重量％より多いと膜物性に悪影響を及ぼす。

酸素吸収樹脂Ｄおよび熱可塑性樹脂Ｅを含有する樹脂組成物には、必要に応じて、高密度ポリエチレン；中密度ポリエチレン；低密度ポリエチレン；超低密度ポリエチレン；マルチサイト触媒により得られたエチレン－αオレフィン共重合体、およびその無水マレイン酸変性物などの樹脂を、シングルサイト触媒により得られたエチレン－αオレフィン共重合体の機能を損なわない範囲で配合できる。

樹脂組成物Ｅおよび酸素吸収樹脂Ｄを含有する樹脂組成物に、樹脂を添加する場合、その樹脂は樹脂組成物Ｅおよび酸素吸収樹脂Ｄに対して相溶性の低い樹脂、つまり非相溶系樹脂であることが好ましい。

非相溶系樹脂であるか否かは、樹脂の分子量、密度、モル吸引力定数から算出される溶解度パラメーターを元に判断することができる。しかしながら、溶解度パラメーターは、分子間相互作用を考慮していないため、極性ポリマー同士の組み合わせでは溶解度パラメーターを用いる非相溶系樹脂であるか否かを判断することが困難である。そのような場合には、樹脂組成物Ｅおよび酸素吸収樹脂Ｄと添加する樹脂との組み合わせが、水素結合、双極子－双極子相互作用、イオン－双極子相互作用、およびπ電子－π電子相互作用などといった分子間相互作用を持たない組み合わせであることが好ましい。

さらには、非相溶系樹脂であるか否かは、ｓｍａｌｌ法またはＨｏｙ法で得られるグループモル吸引力定数を用いて判断することもできる。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物が非相溶系のポリマーがブレンドされた組成物であることが好ましい理由としては以下の内容が挙げられる。

酸素吸収樹脂Ｄにおいて、含有される光増感化合物が光でラジカルを発生し、含有される遷移金属が有する酸化触媒作用でラジカル連鎖反応で生じることにより酸素が吸収される。つまり、酸化過程で発生した各種遊離ラジカルが熱可塑性樹脂の骨格を攻撃すること

で、酸化反応が連鎖的に進行し、その結果酸素を吸収（消費）している。

例えば、熱可塑性樹脂Ｅが酸素吸収樹脂Ｄに対して優れた相溶性を有する場合、つまり酸素吸収樹脂Ｄと熱可塑性樹脂とが相溶系の場合、酸素吸収樹脂Ｄに配合した添加剤も均一に熱可塑性樹脂Ｅに分散し、酸素吸収樹脂Ｄと熱可塑性樹脂Ｅとの均一な組成物相全体で酸化分解に伴う酸素吸収を開始する。

つまり、酸素吸収樹脂Ｄで起きるべき反応が、樹脂組成物全体で分解反応として起きてしまう。その結果、強度物性が低下する。

これに対して酸素吸収樹脂Ｄと熱可塑性樹脂Ｅとが非相溶系である場合、熱可塑性樹脂Ｅ中に分散した小量成分の各種添加剤に接触した酸素吸収樹脂Ｄのみ酸化分解し、酸素吸収することとなる。これにより、ベースとなる熱可塑性樹脂Ｅの分解または架橋反応する機会が少ないために、膜物性の低下を遅延させることが可能である。

上述したように、酸素吸収樹脂Ｄに対して相溶性の低い熱可塑性樹脂Ｅを配合させることにより、相溶性に優れた熱可塑性樹脂Ｅを配合した場合と比較して、膜物性低下を遅延させることはできる。しかしながら、結局、酸素吸収樹脂Ｄで発生した遊離ラジカルは熱可塑性樹脂Ｅへ移行するため、熱可塑性樹脂Ｅもラジカル連鎖反応が起きてしまう。この問題点は、以下に記載する積層構成を採用することにより解決できる。

さらに本発明において、熱可塑性樹脂Ｅとして、シングルサイト系のエチレン－αオレフィンからなるポリオレフィンエラストマー、またはポリオレフィンプラストマーを用いる理由は以下のとおりである。

ポリオレフィンエラストマーおよびポリオレフィンプラストマー程度の低結晶性材料を用いると、粘接着性を付与することが可能である。これは、後述する熱可塑性樹脂Ｆへの積層や、酸素吸収樹脂Ｄとの非相溶系ポリマーブレンドとの組み合わせにも有効である。

シングルサイト系エチレン－αオレフィン共重合体は分子量分布が狭い。つまり、各種成分の接着に悪影響を与えるとされる低分子量成分が存在しない。

通常、非相溶系樹脂を積層させたり、ブレンドすることは、これらの材料界面における接着性が著しく乏しいため困難とされている。しかしながら、ポリオレフィンエラストマーおよびプラストマーはガラス転移温度が低く、かつ低密度であることから濡れ性による接着性の改善を期待することができる。

さらに、シングルサイト系のエチレン－αオレフィン共重合体を使用することにより、異種材料との積層における界面接着特性、または非相溶系のポリマーブレンドにおける界面接着特性を向上させることが可能である。これにより、異種材料を積層した際の界面ラミネート強度を向上させたり、非相溶系ポリマーブレンドの凝集力を向上させてヒートシール強度の向上を達成できる。

さらに、密度０．８８５～０．９２５ｇ／ｃｍ^{3}の範囲、より好ましくは、０．８８５～０．９１０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲のシングルサイト系エチレン－αオレフィン共重合体であるポリオレフィンエラストマーあるいはポリオレフィンプラストマーを用いると、得られた組成物を用いて得た包装体の耐熱性が向上する。

一般に、異種材料の接着体に熱が加えられると、どちらか一方または双方の材料が結晶化して体積収縮を起こし、界面ひずみが生じることで、接着性に悪影響を及ぼす。ポリオレフィンエラストマーおよびプラストマーはそれ自体耐熱性を持たないが、結晶化し難いため、界面のひずみが生じ難く、したがって異種材料の接着に対しては耐熱性を有する。

以上まとめると、熱可塑性樹脂Ｅとしてシングルサイト系のエチレン－αオレフィンからなるポリオレフィンエラストマーあるいはポリオレフィンプラストマーを用い、かつ熱可塑性樹脂Ｅに対する相溶性に劣る酸素吸収樹脂Ｄを配合させることにより、接着性および異種材料との接着における耐熱性を向上させることができるうえ、酸素吸収樹脂Ｄの酸化反応にともなう熱可塑性樹脂Ｅの酸化による物性低下を遅らせることができる。

上記酸素吸収樹脂Ｄは、必要とされる酸素吸収能を元に設定した各種所定配合量の材料を計量し、また混練機に搭載されている各フィーダーを用いて計量し、次いでリボンミキサー、タンブラーミキサー、およびヘンシェルミキサーなどを用いてドライブレンドし、その後単軸押出機および二軸押出機などの押出機、バンバリーミキサーなどの混練機を用

いて、２８０℃以下、好ましくは２６０℃以下、さらに好ましくは２４０℃以下で混練することで得られる。なお、混練温度は、ベースとなる熱可塑性樹脂の融点により決定される。

さらに、上記酸素吸収樹脂Ｄに対して非相溶の熱可塑性樹脂Ｅを配合する場合には、あらかじめ酸素吸収樹脂Ｄを作成し、前述した成形直前に熱可塑性樹脂Ｅと配合して、直接積層体を得ることもできる。また、あらかじめ酸素吸収能Ｄを作成し、熱可塑性樹脂Ｅと混合し、得られた組成物を前述した成形に用いることもできる。

本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物を用いて積層体を形成する際、上記樹脂組成物の層の少なくともどちらか片側、好ましくは両側に、熱可塑性樹脂１００重量部に対し酸素吸収能を有する樹脂組成物Ｄの酸素吸収過程から発生した遊離ラジカルを捕捉可能な化合物を必須成分として０．００１～２重量部配合している熱可塑性樹脂Ｆを含有する層を設けることが重要である。

上記遊離ラジカルを補足可能な化合物としては、先に説明した酸化防止剤を使用できる。

上記熱可塑性樹脂Ｆは、酸素吸収能を有する樹脂組成物の膜物性を維持するため層であり、包装体のシーラント機能を有する材料であることが好ましい。より具体的には、上記熱可塑性樹脂Ｆとしては、低密度ポリエチレン；中密度ポリエチレン；高密度ポリエチレン；シングルサイト触媒あるいはチグラー触媒により得られた、αオレフィンがプロピレン、ブテン－１、ヘキセン－１、４－メチル－ペンテン－１、オクテン－１などのエチレン－αオレフィン共重合体；ポリプロピレン樹脂；プロピレン－ブテン－１共重合体およびプロピレン－ブテン－１－ヘキセン－１共重合体などのＣ４以上のαオレフィンを共重合させたプロピレン－αオレフィン共重合体；ブテン－１－プロピレン共重合体などのαオレフィン－プロピレン共重合体；およびポリプロピレンおよびポリブテン－１などのポリαオレフィンが挙げられる。

上述したように、酸素吸収樹脂Ｄではラジカル連鎖反応が進行し、その遊離ラジカルが熱可塑性樹脂Ｅまで移行する。その遊離ラジカルはさらに積層させた熱可塑性樹脂Ｆにも移行し、最終的には積層体で分解・架橋反応が生じて膜物性の低下に至る。この膜物性の低下を抑制させるという意味では酸化防止剤の添加は有効な手段である。

しかしながら、酸素吸収樹脂Ｄ、熱可塑性樹脂Ｅ、および熱可塑性樹脂Ｆのいずれに酸化防止剤を配合しても良いと言うわけではない。酸素吸収樹脂Ｄは上述したように酸化反応の起点となるため、酸化防止剤を配合すると酸化反応が低下してしまう。しかしながら、酸化防止剤を配合しないと酸化反応の安定性が保てない。

酸化防止剤を熱可塑性樹脂Ｅに添加すると、膜物性を維持することは可能であるが、酸素吸収樹脂Ｄへ移行した場合には、酸素吸収能が低下する恐れがある。

熱可塑性樹脂Ｆに酸化防止剤を添加した場合、熱可塑性樹脂Ｆの膜物性を維持すると共に、熱可塑性樹脂Ｅへ移行した遊離ラジカルを捕獲するため、有効である。

このような点を鑑みて酸素吸収樹脂Ｄ、熱可塑性樹脂Ｅ、および熱可塑性樹脂Ｆにおける酸化防止剤の添加処方について鋭意検討した結果、以下の好ましい処方を見出した。

酸素吸収樹脂Ｄには、その酸素吸収機構の発現と安定性確保を目的として、ヒンダードフェノール系酸化防止剤および／またはリン系酸化防止剤を、酸素吸収樹脂のベースとなる熱可塑性樹脂１００重量部に対し、０．００１～２重量部を配合することが好ましい。

熱可塑性樹脂Ｆには、膜物性の維持を目的として、ヒンダードフェノール系酸化防止剤および／またはリン系酸化防止剤を、熱可塑性樹脂１００重量部に対し、０．００１～２重量部配合することが好ましい。

さらに、熱可塑性樹脂ＥおよびＦにおける酸化防止剤のモル数においては、熱可塑性樹脂Ｅに含まれる酸化防止剤のモル数＜熱可塑性樹脂Ｆに含まれる酸化防止剤のモル数であることが必要であることを見出した。

また酸化防止の使用のほかに、酸素吸収能樹脂Ｄと熱可塑性樹脂Ｅを具備する樹脂組成物層と、熱可塑性樹脂Ｆ層との厚み比も膜物性の維持に重要な要因である。

ここで、酸素吸収能を有する樹脂組成物層の厚み（Ｔ－O_2）と酸素吸収能を有する樹

脂組成物層の少なくとも片側または両側に設けた熱可塑性樹脂Ｆを含有する層とのトータル厚み（Ｔ－Ｃ）に対する、酸素吸収能を有する樹脂組成物層の厚み（Ｔ－$Ｏ_2$）の比（Ｔ－Ｃ／Ｔ－$Ｏ_2$）は、１．０以上である事が好ましい。層の厚み比が１．０より小さいと、熱可塑性樹脂Ｆが有する積層体全体の膜物性を補う能力よりも、酸素吸収能を有する樹脂組成物層の劣化に起因する膜物性の低下が勝り、結果的に膜物性の低下を引き起こす。

膜物性を維持しているか否かは、吸収前の積層体破断点伸度（Ｅ－１）と吸収後の積層体破断点伸度（Ｅ２）との比（Ｅ－２／Ｅ－１）によって判断できる。（Ｅ－２／Ｅ－１）≧０．５であれば膜物性を維持しており、０．５より小さいと、膜物性を維持しているとは言えない。

上記熱可塑性樹脂Ｅがエチレン－αオレフィン共重合体である点を考慮し、かつ汎用シール性を重要視した場合、熱可塑性樹脂Ｆは低密度ポリエチレンおよび中密度ポリエチレン等が好ましい。

上記熱可塑性樹脂Ｅがエチレン－αオレフィン共重合体である点を考慮し、かつ低温シール性または共雑物シール性を重要視した場合、熱可塑性樹脂Ｆは、シングルサイト触媒またはチグラー触媒などのマルチサイト触媒を用いて得られるエチレン－αオレフィン共重合体が好ましい。

ボイル適性を重要視した場合には、熱可塑性樹脂Ｆは、高密度のエチレン－αオレフィン共重合体または高密度ポリエチレンが好ましい。なお、これら樹脂を使用した場合には、熱可塑性樹脂Ｅとの接着性については問題がない。

なお、レトルト耐性を重要視した場合には、熱可塑性樹脂Ｆは、ポリプロピレン樹脂が好ましい。通常、エチレン－αオレフィン共重合体とポリプロピレン樹脂は互いに相溶しない、つまり非相溶系なので、それらの間の接着性に問題が生じるが、本発明においては、エチレン－αオレフィン共重合体を上記熱可塑性樹脂Ｅとして用いているため、そのような問題は生じない。

接着性に問題があるか否かは、上記酸素吸収樹脂Ｄおよび熱可塑性樹脂Ｅを含有してなる層と、熱可塑性樹脂Ｆを含有してなる層とを具備する積層品を、１００℃－１時間の環境で保管した場合のラミネート強度で判断できる。ラミネート強度が１．０Ｎ／１５ｍｍ以上である場合、優れた接着性を有すると考えられる。ラミネート強度が１．０Ｎ／１５ｍｍより小さいと、レトルト処理など高温殺菌後、包装体としての強度物性が不足する場合がある。

包装体には、外部からの酸素もできるだけ除去することが望まれる。そのため、先に説明したように、包装体は、酸素透過度が５０$ｃｍ^3$×２５μｍ（厚さ）／$ｍ^2$（面積）／２４ｈ／（１．０１３２５×１０^5Ｐａ）（圧力）以下であるバリア層を具備することが好ましい。バリア層の材料としては、先に例示した層を例示できる。

先に説明したように、上記酸素透過度を有するバリア層は、多くの酸素を遮断する。バリア層を透過した僅かな酸素は、酸素吸収能を有する樹脂組成物層が完全に吸収することができる。樹脂組成物層が消費する酸素吸収能が少なくてすむため、本発明の包装体は、ヘッドスペースの酸素をも吸収するできる。

バリア層を、上記酸素吸収樹脂Ｄを含む積層体に積層させるには、様々な手法を用いることが可能である。最も代表的な例としては、バリア層と酸素吸収樹脂Ｄを含む積層体とを、ウレタン系接着剤を用いてドライラミネーション法で積層させる方法；インラインで製膜した酸素吸収樹脂Ｄを含む積層体を、押出ラミネーション法または低温押出ラミネート法（ニーラム法）によりウレタン系接着剤を用いてバリア基材上に積層させる方法；インラインで製膜された、バリア層とその上に塗布されたウレタン系接着剤とその上に設けられた酸素吸収樹脂Ｄを含む層とを具備する積層体を押出ラミネーションにより製膜されたポリオレフィン系樹脂などでサンドラミネーション法を用いて挟みこむ方法；および、あらかじめバリア層にドライラミネーション法でポリオレフィン系樹脂のキャストあるいはインフレーションフィルムを積層させ、次いでこの積層バリア層を用いて上述した製法により酸素吸収樹脂Ｄを含む積層体を積層させる方法が挙げられる。

上記方法を実行するに際しては、ウレタン系接着剤の移行成分が酸素吸収樹脂Ｄを含む層にまで達し、酸素吸収能力が低下する点に注意しなければならない。詳細な原理は不明であるが、ウレタン系接着剤からの溶出成分、例えば環状エステル成分などが、酸化防止剤または遷移金属の触媒活性の触媒毒として働いている可能性が考えられる。この接着剤成分の移行は、特にボイルやレトルトなど高温殺菌を施した時に発生する。これは、包装体の酸素吸収能を低減させるきっかけとなる。

しかしながら、この問題は、ボイル処理やレトルト処理などの高温殺菌時においても溶出成分あるいは移行成分が少ない接着剤を用いることで解決できる。

例えば、このような接着剤としては、ダイマー脂肪酸類、その水素添加体、およびそれらのエステル化合物から選ばれる少なくとも１種と、必要に応じて、芳香族ジカルボン酸類とそのエステル化合物から選ばれる少なくとも１種と、少なくとも１種のグリコール類との反応により得られるポリエステルポリオール、このポリエステルポリオールをジイソシアネートで伸長して得られるポリエステルウレタンジオール、またはこれらの混合物を主剤として含有し、硬化剤としてジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体、ビューレット体、および三量体から選ばれる少なくとも１種のポリイソシアネートを含有する２液硬化型のウレタン系接着剤が挙げられる。

つまり、ダイマー脂肪酸、その水素添加体、またはそれらのエステルと、グリコールとの反応により得られるポリエステルポリオールを主剤として使用できる。さらに必要に応じて芳香族ジカルボン酸等を使用できる。

好ましいグリコールとしては、$C_nH_{2n}(OH)_2$（ｎ＝２～２０、好ましくはｎ＝２～１０）で表されるグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、３－アミノプロパンジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ダイマー酸還元グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ１，２－ブチレングリコール、およびポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

必要に応じて使用する芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルカルボン酸などを例示できる。

主剤としては、上記ポリエステルポリオールの他に、得られたポリエステルポリオールを、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、および水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートで伸長させたポリエステルウレタンポリオールを用いることもでき、さらにはこれらの混合物を用いることもできる。

硬化剤としては、上記ジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体、ビューレット体、および三量体から選ばれる少なくとも１種のポリイソシアネートを使用できる。

接着剤成分が移行したか否かは、酸素吸収能を有する包装体中に蒸留水を充填し、８０～１４０℃の範囲で加熱処理を施した際に、フィルムを介してその接着剤から発せられる移行物質の溶出量を調べることにより判断することができ、その量が蒸留水中に５０ｐｐｂ以下の溶出量であることが好ましい。それ以上であると、酸素吸収能力に影響を与える。ただし、移行物質の溶出量を測定する場合、包装材料の内表面積に対する内容物量の割合は０．５ｍｌ／ｃｍ^2 以上であることを前提とする。

これら包装体を得るにあたって、臭気などの問題がある場合には、消臭剤、例えば、ゼオライト、活性炭、ポリエチレンイミンなどの各種アミンを、熱可塑性樹脂Ｅまたは熱可塑性樹脂Ｆに配合することが好ましい。

上述した酸素吸収樹脂Ｄを用いた包装体であって、酸素吸収に伴う膜物性の低下、接着剤移行による酸素吸収能力の低下を抑制した包装体においても、上述の層構成と同様の層構成を採用することができる。

以下に本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物、積層体、及び包装体を、実施例および比較例を参照して説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

［酸素吸収能を有する樹脂組成物の作成：材料］

以下の材料を用いた。
＜樹脂Ａ＞
・Ａ－１：低密度ポリエチレン樹脂（ＭＩ＝３５）
・Ａ－２：ブロックポリプロピレン樹脂（ＭＩ＝２３）
・Ａ－３：無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン樹脂（ＭＩ＝５）
＜樹脂Ｂ＞
・Ｂ－１：側鎖型スチレン－ブタジエンブロック共重合体（ブタジエン：６５重量％）
・Ｂ－２：直鎖型スチレン－ブタジエンブロック共重合体（ブタジエン：６０重量％）
＜酸化触媒（遷移金属化合物）＞
・ステアリン酸コバルト
＜光増感剤＞
・２メチル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１またはビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド
［酸素吸収能を有する樹脂組成物の作成：製造］
以下の実施例に示す配合処方になるようにドライブレンドした樹脂Ａと樹脂Ｂとを２軸押出機（φ＝３０，Ｌ／Ｄ＝４９）を用いて吐出９ｋｇ、１８０℃、５０ｒｐｍで混練した。
また、同じ熱可塑性樹脂を用いて、熱可塑性樹脂１００重量部に対して遷移金属化合物および光増感剤をそれぞれ２重量部配合した樹脂組成物を作成し、それぞれのマスターバッチを同様の条件で試作した。得られたコンパウンド物およびマスターバッチは、空冷ペレタイズを行い、アルミ包装体に保管した（不活性ガス置換済み）。
［評価サンプルの作成：材料］
＜バリア性基材＞
・アルミニウム箔積層ポリエステル基材（ポリエステル１２μｍ、アルミニウム箔７μｍ）以下アルミ基材と呼ぶ。
・酸化アルミニウム蒸着ポリエステル基材（ポリビニルアルコール／シランカップリング剤系オーバーコート層有り：１２μｍ）以下透明バリア基材或いは単にバリア基材と呼ぶ。
＜中間層＞
・低密度ポリエチレン（インフレーションフィルム４０μｍ）
・ランダムポリプロピレン樹脂（キャストフィルム４０μｍ）
［評価サンプルの作成：製造］
本発明の樹脂組成物の能力確認を行った。ドライラミネート手法により、上記アルミ基材、透明バリア基材と中間層であるオレフィン系フィルムを、ウレタン系接着剤により貼りあわせた積層フィルムを基材として用いた。
上記コンパウンドおよびマスターバッチに、加工性の安定性を考慮してリン系、ヒンダードフェノール系酸化防止剤をそれぞれ、０．０５、０．０２５重量部ドライブレンドしたものを、以下に示す実施例の配合比に従い、２種２層共押出機（φ＝６５、Ｌ／Ｄ＝２３）により２００℃、５０ｍ／ｍｉｎの条件で製膜を行った。その際、中間層に本発明の樹脂組成物を２５μｍ、最外層に熱可塑性樹脂Ａ－１あるいは Ａ－２を１５μｍで押出した。得られた積層体は以下の層構成を有する。
（外側）アルミ基材／接着剤／低密度ポリエチレン／樹脂組成物層／Ａ－１（内側）。
（外側）アルミ基材／接着剤／ランダムポリプロピレン／樹脂組成物層／Ａ－２（内側）。
（外側）透明バリア基材／接着剤／低密度ポリエチレン／樹脂組成物層／Ａ－１（内側）。
（外側）透明バリア基材／接着剤／ランダムポリプロピレン／樹脂組成物層／Ａ－２（内側）。
上述した積層体の内側から、高圧水銀ランプを用いて０ｍＪ／ｃｍ^2（未照射）、１１５０ｍＪ／ｃｍ^2、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように光を照射したサンプルを１００ｍ

ｍ×１００ｍｍに切り取り、２００ｍｍ×２００ｍｍのアルミパウチに充填した（減圧下シール）。その後、空気（O_2濃度＝２１％）を１４０ｍｌ充填したものの、経時による酸素吸収能力を酸素濃度計により測定した。また参考データとして実施例および比較例で記した樹脂組成物を含む２種２層単膜フィルム自体の酸素吸収能力を示す。

【実施例１】

樹脂Ａ－１を７０重量％、樹脂Ｂ－１を３０重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図６に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例２】

樹脂Ａ－２を７０重量％、樹脂Ｂ－１を３０重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図７に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例３】

樹脂Ａ－１を７０重量％、樹脂Ｂ－２を３０重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図８に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例４】

樹脂Ａ－２を７０重量％、樹脂Ｂ－２を３０重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図９に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

［包材としての機能－１］

上述した積層体の内側から、高圧水銀ランプを用いて２，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射したサンプルを２００ｍｍ×１００ｍｍに切り取り、シール幅１０ｍｍのインパルスシール機により２方をシールした。その後、シール幅１０ｍｍのバキュームシール機により真空包装体を作成した後、包装体コーナー部からセプタム存在化で空気（O_2＝２１％）を２５ｍｌ注入した。注入部位におけるコーナー部はさらに１０ｍｍのインパルスシールにてシールを施し、ガスのリークを抑制した。表面積は１４，０００ｍｍ^{2}である。その後、酸素濃度計を用いてガス１０ｍｌを注入し、包材としての酸素吸収能を確認した。

【実施例５】

実施例１に示す構成で評価を行った。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図１０に示す。

【実施例６】

実施例３に示す構成で評価を行った。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを同様に図１０に示す。

［包材としての機能－２］

【実施例７】

実施例１に示す積層体をそのまま蓋材として用いた。その時の容器はポリエチレンとエチレンビニルアルコール共重合体と酸無水物グラフト変性ポリエチレンからなる３種５層バリア容器である。蓋材の表面積は２００００ｍｍ２である。内容物を充填後、ヘッドスペースガス量（空気：O_2＝２１％）を２５ｍｌに整したところ、実施例５に示す結果と同様な結果が得られた。

【実施例８】

実施例３に示す積層体をそのまま蓋材として用いた。その時の容器はポリエチレンとエチレンビニルアルコール共重合体と酸無水物グラフト変性ポリエチレンからなる３種５層バリア容器である。蓋材の表面積は２０，０００ｍｍ^{2}である。内容物を充填後、ヘッド

スペースガス量（空気：O_2 濃度＝２１％）を２５ｍｌに調整したところ、実施例６に示す結果と同様な結果が得られた。

【実施例９】

実施例１示す構成の積層体を円形に切り取り、それをインサートインジェクション成形により酸素吸収性を有するインナーのキャップを成形した。表面積は、約７００ｍｍ^2 である。この時の容器は、ヘキサメチレンジシロキサンをＣＶＤ蒸着により酸化ケイ素膜を形成させた内容量５００ｍｌのポリエチレンテレフタレートボトルである。ＵＶ照射はサンプル充填前のキャップの状態で行い、ポリエチレンテレフタレートボトルに粉体サンプルを充填後、上述した調整ガスにより置換し、キャップピングを行った。ヘッドスペースガス量は１０ｍｌであった。有効面積が小さいが充填ガス量が少ない為、有効面積が小さくとも十分酸素を吸収することができた。

【実施例１０】

実施例３に示す積層体を円形に切り取り、それをインサートインジェクション成形により酸素吸収性を有するインナーのキャップを成形した。表面積は、約７００ｍｍ^2 である。この時の容器は、ヘキサメチレンジシロキサンをＣＶＤ蒸着により酸化ケイ素膜を形成させた内容量５００ｍｌのポリエチレンテレフタレートボトルである。ＵＶ照射はサンプル充填前のキャップの状態で行い、ポリエチレンテレフタレートボトルに粉体サンプルを充填後、上述した調整ガスにより置換し、キャップピングを行った。ヘッドスペースガス量は１０ｍｌであった。ヘッドスペースガス量が少ない為、２５０ｈ保存後で酸素吸収が僅かに確認されたが、十分でなかった。

【実施例１１】

樹脂ＡとしてＡ－３を用いることで無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン樹脂をベースとした酸素吸収能を有する樹脂組成物層を作成し、エチレン－ビニルアルコール共重合体およびポリエチレン樹脂を用いて３種５層の積層体を作成した。そして実施例７と同じ形態の容器を真空成形によりトレーを作成した。実施例５で用いた積層体を蓋材として用いて同様な評価を行ったところ、酸素を吸収する能力が向上し、長期間のシェルフライフを保証することが可能であった。

実施例１～１１で用いた樹脂Ａ並びに樹脂Ｂの種類とそれらの配合比とを、以下の表１にまとめて示す。

表１

	樹脂A	樹脂B	配合比
実施例１	Ａ－１	Ｂ－１	７０／３０
実施例２	Ａ－２	Ｂ－１	７０／３０
実施例３	Ａ－１	Ｂ－２	７０／３０
実施例４	Ａ－２	Ｂ－２	７０／３０
実施例５	Ａ－１	Ｂ－１	７０／３０
実施例６	Ａ－１	Ｂ－２	７０／３０
実施例７	Ａ－１	Ｂ－１	７０／３０
実施例８	Ａ－１	Ｂ－２	７０／３０
実施例９	Ａ－１	Ｂ－１	７０／３０
実施例１０	Ａ－１	Ｂ－２	７０／３０
実施例１１	Ａ－１	Ｂ－１	７０／３０

実施例１～１１の酸素吸収能力の評価結果から、酸素吸収能を有する樹脂組成物は、その酸素吸収を付与する樹脂Ｂとして、直鎖型ブロック共重合体を用いると、単膜では立ち上がりの酸素吸収効率（速度）が早かった場合でも、積層体を形成することで著しくその効率（速度）が低下することが確認された。一方、側鎖型ブロック共重合体を用いること

で、包材構成による酸素吸収効率（速度）の低下を抑制することが可能であることが確認できた。

［酸素吸収能を有する樹脂組成物の作成２：材料］

以下の材料を用いた。

＜樹脂Ａ＞

・Ａ－１：低密度ポリエチレン樹脂（ＭＩ＝３５）

・Ａ－２：ブロックポリプロピレン樹脂（ＭＩ＝２３）

・Ａ－３：無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン樹脂（ＭＩ＝５）

＜樹脂Ｂ＞

・Ｂ－１：側鎖型スチレン－ブタジエンブロック共重合体（ブタジエン：６５重量％）

・Ｂ－２：直鎖型スチレン－ブタジエンブロック共重合体（ブタジエン：６０重量％）

＜樹脂Ｃ＞

・Ｃ－１：ポリスチレン－グラフト－ポリエチレン（ポリスチレン：３０重量％）

・Ｃ－２：ポリスチレン－グラフト－ポリプロピレン（ポリスチレン：３０重量％）

＜酸化触媒（遷移金属化合物）＞

・ステアリン酸コバルト

＜光増感剤＞

・２メチル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１あるいはビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド

［酸素吸収能を有する樹脂組成物の作成２：製造］

以下の実施例に示す配合処方になるようにドライブレンドした樹脂Ａと樹脂Ｂ、または樹脂Ａと樹脂Ｂと樹脂Ｃとを２軸押出機（φ＝３０、Ｌ／Ｄ＝４９）により吐出９ｋｇ、１８０℃、５０ｒｐｍで混練した。また、同じ熱可塑性樹脂を用いて、熱可塑性樹脂１００重量部に対して、遷移金属化合物および光増感剤をそれぞれ２重量部配合した樹脂組成物を作成し、それぞれのマスターバッチを同様の条件で試作した。得られたコンパウンド物およびマスターバッチは、空冷ペレタイズを行い、アルミ包装体に保管した（不活性ガス置換済み）。

また、本コンパウンドを紫外線硬化性エポキシ樹脂で包埋し、液体窒素で凍結させたサンプルをミクロトームで薄片サンプルを作成（染色処理済み）し、樹脂Ｂのミクロ層分離構造を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）で観察した。その結果、樹脂Ｃ未配合ではラメラ構造および変調構造からなる相分離構造を有し、変調構造が占める割合が８０％であったのに対し、樹脂Ｃを配合することで、９０～９５％が変調構造を示すようになった。

［評価サンプルの作成２：材料］

＜バリア性基材＞

・アルミニウム箔積層ポリエステル基材（ポリエステル１２μｍ、アルミニウム箔７μｍ）以下アルミ基材と呼ぶ。

・酸化アルミニウム蒸着ポリエステル基材（ポリビニルアルコール／シランカップリング剤系オーバーコート層有り：１２μｍ）以下透明バリア基材或いは単にバリア基材と呼ぶ。

＜中間層＞

・低密度ポリエチレン（インフレーションフィルム４０μｍ）

・ランダムポリプロピレン樹脂（キャストフィルム４０μｍ）

［評価サンプルの作成２：製造］

本発明の樹脂組成物の能力確認を行った。ドライラミネート法により、上記アルミ基材、透明バリア基材と中間層であるオレフィン系フィルムを、ウレタン系接着剤により貼りあわせた積層フィルムを基材として用いた。

上記コンパウンドおよびマスターバッチを、そして加工性の安定性を考慮してリン系、ヒンダードフェノール系酸化防止剤をそれぞれ、０．０５、０．０２５重量部ドライブレンドしたものを、以下に示す実施例の配合比に従い、３種３層共押出機（φ＝６５、Ｌ／Ｄ＝２３）により２２０℃、５０ｍ／ｍｉｎ．の条件で２種３層の共押出キャストフィル

ムの製膜を行った。その際、中間層に本発明の樹脂組成物を２５μｍ、最外層および最内層に熱可塑性樹脂ＭＩ＝６．５の低密度ポリエチレンあるいはＭＩ＝８．０のポリプロピレンを１５μｍで押出した。上述した基材および共押出キャストフィルムを、それぞれ押出ラミネート機の巻き出し部およびサンド供給部にセットし、低密度ポリエチレン（ＭＩ＝５．１）あるいはポリプロピレン（ＭＩ＝２３）を２９０℃の温度で２０μｍになるように製膜することで、押出サンドラミネーションを施した。得られた積層体は以下のような構成を示す。

（外側）アルミ基材／接着剤／低密度ポリエチレン（ドライ）／低密度ポリエチレン（ＭＩ＝５．１）／低密度ポリエチレン（ＭＩ＝６．５）／樹脂組成物層／低密度ポリエチレン（ＭＩ＝６．５）（内側）。

（外側）アルミ基材／接着剤／ポリプロピレン（ドライ）／ポリプロピレン（ＭＩ＝２３）／ポリプロピレン（ＭＩ＝８．０）／樹脂組成物層／ポリプロピレン（ＭＩ＝８．０）（内則）。

（外側）透明バリア基材／接着剤／低密度ポリエチレン（ドライ）／低密度ポリエチレン（ＭＩ＝５．１）／低密度ポリエチレン（ＭＩ＝６．５）／樹脂組成物層／低密度ポリエチレン（ＭＩ＝６．５）（内側）。

（外側）透明バリア基材／接着剤／ポリプロピレン（ドライ）／ポリピロピレン（ＭＩ＝２３）／ポリプロピレン（ＭＩ＝８．０）／樹脂組成物層／ポリプロピレン（ＭＩ＝８．０）（内側）。

［評価サンプルの作成２：サンプル調整および評価法］

上述した積層体の内側から、高圧水銀ランプを用いて０ｍＪ／ｃｍ^2（未照射）、１１５０ｍＪ／ｃｍ^2、２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射したサンプルを１００ｍｍ×１００ｍｍに切り取り、２００ｍｍ×２００ｍｍのアルミパウチに充填した（減圧下シール）。その後、空気（O_2濃度＝２１％）を１４０ｍｌ充填したものの、経時による酸素吸収能力を酸素濃度計により測定した。また参考データとして実施例および比較例で記した樹脂組成物を含む２種３層単膜フィルム自体の酸素吸収能力も測定した。

【実施例１２】

樹脂Ａ－１を７０重量％、樹脂Ｂ－２を３０重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図１１に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例１３】

樹脂Ａ－１を５５重量％、樹脂Ｂ－２を３０重量％、樹脂Ｃ－１を１５重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図１２に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例１４】

樹脂Ａ－２を７０重量％、樹脂Ｂ－２を３０重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図１３に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例１５】

樹脂Ａ－２を５５重量％、樹脂Ｂ－２を３０重量％、樹脂Ｃ－２を１５重量％、遷移金属化合物および光増感剤を、それぞれ上記樹脂組成物１００重量部に対し０．１重量部配合することで製膜した。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図１４に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

【実施例１６～１９】

実施例１２～１５で使用した樹脂Ｂ－２のかわりに樹脂Ｂ－１を用いた。酸素吸収能力

の評価結果を表わすグラフを図１５から１８に示す。このグラフで、□はアルミ基材を用いた積層体、△は透明バリア基材を用いた積層体での酸素吸収能力を表わす。

［包材としての機能２－１］

上述した積層体の内側から、高圧水銀ランプを用いて２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射したサンプルを２００ｍｍ×１００ｍｍに切り取り、シール幅１０ｍｍのインパルスシール機により２方をシールした。その後、シール幅１０ｍｍのバキュームシール機により真空包装体を作成した後、包装体コーナー部からセプタム存在化で空気（O_2濃度＝２１％）を２５ｍｌ注入した。注入部位におけるコーナー部はさらに１０ｍｍのインパルスシールにてシールを施し、ガスのリークを抑制した。表面積は１４，０００ｍｍ^{2}である。その後、酸素濃度計を用いてガス１０ｍｌを注入し、包材としての酸素吸収能を確認した。

実施例２０および２１

実施例１、２に示す構成による包材で評価を行った。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを図１９に示す。

実施例２２および２３

実施例１６および１７に示す構成による包材で評価を行った。酸素吸収能力の評価結果を表わすグラフを同様に図１９に示す。

［包材としての機能２－２］

実施例２４および２５

実施例１２および１３に示す積層体をそのまま蓋材として用いた。その時の容器はポリエチレンとエチレンビニルアルコール共重合体と酸無水物グラフト変性ポリエチレンからなる３種５層バリア容器である。蓋材の表面積は２０，０００ｍｍ^{2}である。内容物を充填後、ヘッドスペースガス量（空気：O_2濃度＝２１％）を２５ｍｌに調整したところ、実施例２０および２１に示す結果と同様な結果が得られた。

実施例２６および２７

実施例１６および１７に示す積層体をそのまま蓋材として用いた。その時の容器はポリエチレンとエチレンビニルアルコール共重合体と酸無水物グラフト変性ポリエチレンからなる３種５層バリア容器である。蓋材の表面積は２０，０００ｍｍ^{2}である。内容物を充填後、ヘッドスペースガス量（空気：O_2濃度＝２１％）を２５ｍｌに調整したところ、実施例２２および２３に示す結果と同様な結果が得られた。

実施例２８および２９

実施例１２および１３に示す構成の積層体を円形に切り取り、それをインサートインジェクション成形により酸素吸収性を有するインナーのキャップを成形した。表面積は、約７００ｍｍ^{2}である。この時の容器は、ヘキサメチレンジシロキサンをＣＶＤ蒸着により酸化ケイ素膜を形成させた内容量５００ｍｌのポリエチレンテレフタレートボトルである。ＵＶ照射はサンプル充填前のキャップの状態で行い、ポリエチレンテレフタレートボトルに粉体サンプルを充填後、上述した調整ガスにより置換し、キャッピングを行った。ヘッドスペースガス量は１０ｍｌであった。有効面積が小さいが充填ガス量が少ない為、有効面積が小さくとも十分酸素を吸収することができた。

実施例３０および３１

樹脂Ａ－１のかわりにＡ－３を用いることで無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン樹脂をベースとした酸素吸収能を有する樹脂組成物層を作成し、エチレン－ビニルアルコール共重合体およびポリエチレン樹脂を用いて３種５層の積層体を作成した。そして実施例２４および２５と同じ形態の容器を真空成形によりトレーを作成した。実施例１２および１３で用いた積層体を蓋材として用いて同様な評価を行ったところ、酸素を吸収する能力が向上し、長期間のシェルフライフを保証することが可能であった。

実施例１２～３１で用いた樹脂Ａと樹脂Ｂ、または樹脂Ａと樹脂Ｂと樹脂Ｃの種類とそれらの配合比を、以下の表２にまとめて示す。

表２

	樹脂A	樹脂B	樹脂C	配合比
実施例１２	Ａ－１	Ｂ－２	－	７０／３０／０
実施例１３	Ａ－１	Ｂ－２	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例１４	Ａ－２	Ｂ－２	－	７０／３０／０
実施例１５	Ａ－２	Ｂ－２	Ｃ－２	５５／３０／１５
実施例１６	Ａ－１	Ｂ－１	－	７０／３０／０
実施例１７	Ａ－１	Ｂ－１	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例１８	Ａ－２	Ｂ－１	－	７０／３０／０
実施例１９	Ａ－２	Ｂ－１	Ｃ－２	５５／３０／１５
実施例２０	Ａ－１	Ｂ－２	－	７０／３０／０
実施例２１	Ａ－１	Ｂ－２	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例２２	Ａ－１	Ｂ－１	－	７０／３０／０
実施例２３	Ａ－１	Ｂ－１	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例２４	Ａ－１	Ｂ－２	－	７０／３０／０
実施例２５	Ａ－１	Ｂ－２	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例２６	Ａ－１	Ｂ－１	－	７０／３０／０
実施例２７	Ａ－１	Ｂ－１	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例２８	Ａ－１	Ｂ－２	－	７０／３０／０
実施例２９	Ａ－１	Ｂ－２	Ｃ－１	５５／３０／１５
実施例３０	Ａ－３	Ｂ－２	－	７０／３０／０
実施例３１	Ａ－３	Ｂ－２	Ｃ－１	５５／３０／１５

［酸素吸収樹脂Ｄの作成３：材料］

以下の材料を用いた。

＜ベース樹脂＞

・ＤＢ－１：ホモポリプロピレン樹脂（ＭＩ＝２．０）

・ＤＢ－２：スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ブタジエン６５重量％）

＜熱可塑性樹脂Ｅ＞

・Ｅ－１：シングルサイト系エチレン－ヘキセン－１共重合体（密度０．８９ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝６．５）

・Ｅ－２：低密度ポリエチレン（密度０．９１８ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝７）

・Ｅ－３：シングルサイト系エチレン－ヘキセン－１共重合体（密度０．９３ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝４．０）

・Ｅ－４：マルチサイト系エチレン－オクテン－１共重合体（密度０．９２ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝５．２）

＜酸化触媒（遷移金属化合物）＞

・Ｔ－１：ステアリン酸コバルト

・Ｔ－２：ヒドロキシステアリン酸鉄

・Ｔ－３：ステアリン酸銅

＜光増感剤＞

・ＰＩ－１：２メチル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１

［酸素吸収樹脂Ｄの作成：製造］

酸素吸収樹脂Ｄ－１およびＤ－２は以下の異なる製法で作成した。酸素吸収樹脂Ｄ－１については、ベース樹脂ＤＢ－１を１００重量部に対し、必須成分として、遷移金属化合物Ｔ－２およびＴ－３を金属として０．２重量部、光増感剤を０．１重量部、そして加工性、酸素吸収能力の安定性を考慮してリン系、ヒンダードフェノール系酸化防止剤をそれぞれ、０．０５、および０．０２５重量部をあらかじめタンブラーミキサーでドライブレンドしたものを、２軸押出機（φ＝３０，Ｌ／Ｄ＝４９）により吐出９ｋｇ、１８０℃、５０ｒｐｍで混練した。得られたコンパウンド物は、以下に示す加工時に熱可塑性樹脂Ｅと共にドライブレンドした後、製膜を行う事で最終的な酸素吸収樹脂Ｄ－１を含む樹脂組成物を作成した。この酸素吸収樹脂を含む樹脂組成物のモルフォロジー的な概念図を図２０に示す。なお、図２０において、ａ、ｂ、ｄ、ｅ、およびｆは、それぞれベース樹脂、熱可塑性樹脂Ｅ、光増感剤、酸化触媒（遷移金属化合物）、および酸化防止剤を示す。

一方、酸素吸収樹脂Ｄ－２は、予め加工安定性を考慮して、ベース樹脂ＤＢ－２にリン系、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を同様に０．０５、０．０２５重量部配合したものを用い、熱可塑性樹脂ＥとＤ－２のコンパウンドを、上記コンパウンド条件で混練した。そして別途、遷移金属化合物としてＴ－１を、さらに光増感剤をそれぞれ熱可塑性樹脂Ｅ１００重量部に対しそれぞれ１重量部添加して混練しコンパウンドを作成し、それを以下に示す工程でドライブレンド後製膜する事で、遷移金属および光増感剤がＤ－２を１００重量部とした時にそれぞれ０．１重量部になるように調製した。この酸素吸収樹脂を含む樹脂組成物のモルフォロジー的な概念図を図２１に示す。なお、図２１において、ａ、ｂ、ｄ、ｅ、およびｆは、それぞれベース樹脂、熱可塑性樹脂Ｅ、光増感剤、酸化触媒（遷移金属化合物）、および酸化防止剤を示す。

また、熱可塑性樹脂Ｅに配合した酸素吸収樹脂Ｄは３０重量％に統一した。

［評価サンプルの作成３：材料］

＜バリア基材＞

・Ｓ－１：酸化アルミニウム蒸着ポリエステル基材（ポリビニルアルコール／シランカップリング剤系オーバーコート層有り：１２μｍ）

・Ｓ－２：ポリエステル基材（２５μｍ）／下記ポリウレタン系接着剤（３～５μｍ）／アルミニウム箔層（７μｍ）

あらかじめこれらのバリア基材には、低密度ポリエチレン（４０μｍ）フィルムを以下に示すポリウレタン系接着剤によりドライラミネート法にて積層させた。

＜熱可塑性樹脂Ｆに酸化防止剤を配合する前の熱可塑性樹脂＞

・Ｆｐ－１：シングルサイト系エチレン－ヘキセン－１共重合体（密度０．９３ｇ／ｃｍ^3、ＭＩ＝４．０）

・Ｆｐ－２：ランダムポリプロピレン樹脂

＜ラミネート用樹脂＞

・Ｅｘ－１：低密度ポリエチレン（Ｅ－１：ＭＩ＝５．１押出ラミネートグレード）

＜ポリウレタン系接着剤＞

・ＰＥＵ－１：

主剤：テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸と１，４－ブタンジオールからなるポリエステルポリオール

硬化剤：トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加体

・ＰＥＵ－２：

主剤：２，６－ナルタレンジカルボン酸ジメチル、テレフタル酸、ダイマー酸とプロピレングリコールからなるポリエステルポリオール

硬化剤：トリメチロールプロパンのイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート付加体

［評価サンプルの作成３：製造］

酸素吸収樹脂Ｄを配合した熱可塑性樹脂Ｅと、熱可塑性樹脂Ｆもしくはフもどき（以下（Ｆｐ）と称する））を３種３層共押出キャスト製膜機により、２種３層あるいは３種３層の共押出フィルムを作成した（φ＝６５、Ｌ／Ｄ＝２３）。加工温度は２４０℃であり

、加工速度は５０ｍ／ｍｉｎ．である。

この共押出フィルムをサンドラミネーション手法により、各種バリア基材上にラミネート用樹脂を用いて厚さ１５μｍで積層させた。加工温度は低密度ポリエチレンで３２０℃である。各層の酸化防止剤の添加量については実施例にて記載する。

［共押出フィルムの酸素吸収能力および膜物性の評価］

上述した共押出フィルム単体を用いて、高圧水銀ランプを用いて照射エネルギー２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射したサンプルを１００×１００ｍｍに切り取り、アルミパウチに封入後バキュームシール機により真空包装体を作成した。その後、空気（O_2＝２１％）を１００ｍｌ充填して経時による酸素吸収能力と単膜の強度物性について評価した。酸素濃度は酸素濃度計を用い、強度物性についてはテンシロンの引張り試験モードで行い、クロスヘッドスピード５０ｍｍ／ｍｉｎ．でその破断点伸度を測定した。

【実施例３２】

酸素吸収樹脂Ｄ－１、熱可塑性樹脂ＥとしてＥ－１、熱可塑性樹脂ＦとしてＦ－１を用いた。その際、層構成は、Ｆ－１／酸素吸収樹脂Ｄ－１＋熱可塑性樹脂Ｅ－１／Ｆ－１＝２５／２５／２５（μｍ）であり、熱可塑性樹脂Ｅ中には酸化防止剤を配合していない。一方、熱可塑性樹脂Ｆにはリン系およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を、Ｆｐ－１が１００重量部に対しそれぞれ０．２重量部、０．１重量部配合してＦ－１とした。

【実施例３３】

酸素吸収樹脂Ｄ－２を用いた以外は、実施例３２と同じである。

【実施例３４】

酸素吸収樹脂DとしてＤ－２、熱可塑性樹脂ＥとしてＥ－２を用いた以外は実施例３２と同じである。

【実施例３５】

熱可塑性樹脂Ｆｐ－１に酸化防止剤を配合しなかった以外は実施例３３と同じである。

【実施例３６】

熱可塑性樹脂Ｅにリン系およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を、熱可塑性樹脂Ｅ１００重量部に対して０．２重量部、０．１重量部配合し，熱可塑性樹脂Ｆｐ－１の１００重量部に対し、リン系およびヒンダードフェノール系酸化防止剤を０．１重量部、０．０５重量部配合した以外は、実施例３３と同じである。

【実施例３７】

２種３層共押出フィルムの層構成を１０／２５／１０（μｍ）にした以外は、実施例３３と同じである。

結果を下記表３および図２２に示す。以上の結果より、本明細書記載の範囲で設定された共押出単膜フィルムは、実施例３２から３４記載の通り、優れた酸素吸収能力を有しながら、かつ酸素吸収に伴う膜物性の低下を改善できる事が確認できた。

一方、実施例３５では、熱可塑性樹脂Ｆｐ－１への酸化防止剤の添加の影響が確認できた。実施例３７では層厚比による膜物性の影響が容易に確認できた。また、実施例３６では熱可塑性樹脂Ｅへの酸化防止剤の配合が、酸素吸収能力の立ち上がりに影響を与えている事が確認できた。これらの実施例より、酸化防止剤処方および膜厚バランスが、酸素吸収能と膜物性の維持に影響している事が確認できた。

表３

	樹脂中の使用樹脂			樹脂中の酸化防止剤		膜厚比	破断点伸度比	酸素吸収能力
	樹脂Ｄ	樹脂Ｅ	樹脂Ｆ	樹脂Ｅ	樹脂Ｆ			
実施例３２	Ｄ－１	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	２	０．８５	○
実施例３３	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	２	０．８７	○
実施例３４	Ｄ－２	Ｅ－２	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	２	０．６８	○
実施例３５	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	－	２	０．２９	○
実施例３６	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	０．２/０．１	０．１/０．０５	２	０．８８	×
実施例３７	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	０．８	０．４３	○

［積層体の酸素吸収能力とヒートシール強度］

上述したバリア基材（ＰＥＵ－１を使用）に積層させた積層体を用いて、高圧水銀ラン

プを用いて照射エネルギー２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射したサンプルを１００×１００ｍｍに切り取り、そのサンプルを２つに折り曲げ、１４０℃、３ｋｇ／ｃｍ^2、１ｓｅｃ．の条件でヒートシールを施した。

このヒートシールサンプルをアルミパウチに封入後バキュームシール機により真空包装体を作成した。その後、空気（O_2＝２１％）を１００ｍｌ充填して経時による酸素吸収能力と、積層体のヒートシール強度について評価した。酸素濃度は酸素濃度計を用い、ヒートシール強度については引っ張り試験機、東洋ゴールドウィン株式会社製　テンシロン（商品名）の剥離試験モードで行い、クロスヘッドスピード３００ｍｍ／ｍｉｎ．のＴ型剥離で行った。

【実施例３８】

基材としてＳ－１を用い、実施例３３記載のフィルムを積層させた。

【実施例３９】

基材としてＳ－２を用いた以外は実施例３８と同じである。

【実施例４０】

基材としてＳ－１を用い、実施例３４記載のフィルムを積層させた。

【実施例４１】

基材としてＳ－１を用い、実施例３５記載のフィルムを積層させた。

結果を表４および図２３に示す。以上の結果より、実施例では基材の影響も無く、酸素吸収能力とヒートシール強度を維持しており、サンプルが材料破壊するほどの強度を確保している。

一方、実施例４０でも確認されるように、酸素吸収能および膜物性の維持が確認された実施例３４でも、非相溶系のブレンド設計である為、熱可塑性樹脂Ｆの破断に伴う強度は確保できているが、その後、酸素吸収層で凝集破壊を起こし、ヒートシール強度の安定性に課題を残している。

また、実施例４１では熱可塑性樹脂Ｆｐに酸化防止剤を配合していない為、酸素吸収層での凝集破壊強度は熱可塑性樹脂Ｆｐの破断に伴う強度低下の傾向が確認される。

表４

	樹脂中の使用樹脂			樹脂中の酸化防止剤		基材	ヒートシール強度 N/15mm	剥離挙動
	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂E	樹脂F			
実施例３８	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	Ｓ－１	４２	材料破壊
実施例３９	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	Ｓ－１	４２	材料破壊
実施例４０	Ｄ－２	Ｅ－２	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	Ｓ－１	２０．５／５．６	凝集剥離
実施例４１	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	Ｓ－１	１０．５／５．４	凝集剥離

実施例４０および４１におけるヒールシート強度は、樹脂Ｆが破断する強度／樹脂Ｅの凝集破壊強度を意味する。

［パウチ評価］

上述したバリア基材（ＰＥＵ－１使用）を用いた積層体を、高圧水銀ランプを用いて照

射エネルギー２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように照射したサンプルを２１０×２１０ｍｍに切り取り、そのサンプルを２つに折り曲げ、熱可塑性樹脂Ｆに酸化防止剤を配合する前の熱可塑性樹脂としてＦ－１を用いた場合は１４０℃、３ｋｇ／ｃｍ^2、１ｓｅｃ．の条件で、Ｆ－２を用いた場合は、１６０℃、３ｋｇ／ｃｍ^2、１ｓｅｃの条件でヒートシールを施した。

この有効面積４０，０００ｍｍ^{2}のパウチサンプルを用いてバキュームシール機により真空包装体を作成した。その後、空気（O_2＝２１％）を１００ｍｌ充填して経時による酸素吸収能力と、パウチとしての強度物性を評価した。酸素濃度は酸素濃度計を用い、パウチの強度物性は引っ張り試験機、東洋ゴールドウィン株式会社製　テンシロン（商品名）の剥離試験モードで行い、ヒートシール部の剥離状態を観察する事で評価した。

【実施例４２】

実施例３８記載の積層体をパウチにして評価した。

【実施例４３】

パウチ内面の熱可塑性樹脂Ｆに酸化防止剤を配合する前の熱可塑性樹脂をＦｐ－２にした以外は実施例４２と同じである。

【実施例４４】

熱可塑性樹脂ＥをＥ－３にした以外は実施例４３と同じである。

【実施例４５】

熱可塑性樹脂ＥをＥ－２にした以外は実施例４３と同じである。

【実施例４６】

熱可塑性樹脂ＥをＥ－４にした以外は実施例４３と同じである

下記表5および図２４に結果を示す。これらの結果より、シングルサイト系エチレン－αオレフィン共重合体を用いる事で、シーラント層となる内面の熱可塑性樹脂Ｆがエチレン－αオレフィン共重合体でも、ポリプロピレン樹脂でも、包材が材料破壊するほどの強度が得られている事が確認できる。

また、低密度ポリエチレンおよびマルチサイト系のエチレン－αオレフィン共重合体は、低分子量成分が共押出界面で弱境界層を形成するために共押出界面の強度が弱く、層間剥離を示すことが確認された。

表５

	樹脂中の使用樹脂			樹脂中の酸化防止剤		基材	ラミネート強度 N/15mm	剥離挙動
	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂E	樹脂F			
実施例４２	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１	－	０．２/０．１	Ｓ－１	剥離できず	剥離できず
実施例４３	Ｄ－２	Ｅ－１	Ｆｐ－１、Ｆｐ－２	－	０．２/０．１	Ｓ－１	５．３	界面剥離
実施例４４	Ｄ－２	Ｅ－３	Ｆｐ－１、Ｆｐ－２	－	０．２/０．１	Ｓ－１	４．８	界面剥離
実施例４５	Ｄ－２	Ｅ－２	Ｆｐ－１、Ｆｐ－２	－	０．２/０．１	Ｓ－１	０．３	界面剥離
実施例４６	Ｄ－２	Ｅ－４	Ｆｐ－１、Ｆｐ－２	－	０．２/０．１	Ｓ－１	０．６	界面剥離

［耐熱性評価］

ＵＶを照射していない上記積層サンプルを同様にパウチにし、９５℃、１ｈｒのボイル

処理による酸素吸収能力の影響と、包材の強度物性とを評価した。酸素濃度は酸素濃度計を用い、パウチの強度物性は引っ張り試験機、東洋ゴールドウィン株式会社製　テンシロン（商品名）の剥離試験モードで行い、ヒートシール部の剥離状態を観察する事で評価した。また、以下の実施例で記載の構成を内表面積３００ｃｍ^{2}の包装体とし、内容物として水を１５０ｍｌ封入密封し９５℃、１ｈｒのボイル処理を施したものを室温まで放冷し、内容物である水を有機溶媒で液－液抽出あるいは固相抽出あるいは凍結乾燥にて濃縮した後、ガスクロマトグラフ質量分析計にて溶出された低分子量物質の測定を行った結果、ＰＥＵ－２についてはその溶出成分が５０ｐｐｂ以下であったのに対し、ＰＥＵ－１についてはそれをはるかに上回る溶出量であった。

【実施例４７】

接着剤としてＰＥＵ－２を用いた以外は、実施例４３と同じ構成で評価した。

【実施例４８】

接着剤としてＰＥＵ－１を用いた以外は実施例４７と同じである。

【実施例４９】

熱可塑性樹脂ＥとしてＥ－３を用いた以外は実施例４７と同じである。

結果を表６および図２５に示す。ボイルの影響としては、低溶出設計の接着剤を用いないと酸素吸収能を示さない事が確認された。また、実施例４９では、ボイル耐性を有する処方でも、熱可塑性樹脂Ｅの密度が高いと、熱可塑性樹脂Ｆの共押出界面の強度が弱くなり、包装体としての機能を損なっている事が確認された。これは、熱可塑性樹脂Ｅの結晶化に伴う共押出界面における歪みの影響と推測される。

表6

	樹脂中の使用樹脂			樹脂中の酸化防止剤		接着剤	ラミネート強度 N/15mm	剥離挙動
	樹脂D	樹脂E	樹脂F	樹脂E	樹脂F			
実施例47	D－2	E－1	Fp－1、Fp－2	－	0．2/0．1	PEU－2	3．2	界面剥離
実施例48	D－2	E－1	Fp－1、Fp－2	－	0．2/0．1	PEU－1	3．5	界面剥離
実施例49	D－2	E－3	Fp－1、Fp－2	－	0．2/0．1	PEU－2	0．7	界面剥離

【産業上の利用の可能性】

本発明は、包材構成によらず酸素吸収能を発現させることが可能な、酸素吸収能を有する樹脂組成物、および各種バリア層と複合化させることで酸素バリア性／酸素吸収性を有

する積層体および包装体が提供できるという効果がある。

直鎖型ブロック共重合体では、今後の包材の機能性ということで、更なるコート層や、シーラント最内層へのコーティング、あるいは酸素吸収能を有する樹脂に積層させる樹脂自体の移行成分の影響も考慮する場合、さらには充填した内容物の浸透成分によっても酸素吸収能力の低下が懸念される。しかしながら、本発明の樹脂組成物を用いることで、上記懸念を克服することが可能であることから、幅広い分野での酸素吸収性包装体への展開が可能である。

また、本発明の酸素吸収能を有する樹脂組成物は、その酸素吸収能を付与する樹脂Ｂとして、直鎖型ブロック共重合体を用いることで、側鎖型ブロックポリマーよりも酸素吸収能力、速度共に優れることが確認される。また相溶化剤として樹脂Ｃを用いることで、さらに酸素吸収速度を向上させることが可能である。また、ベース樹脂Ａとしてポリプロピレンを用いた場合は、加工が困難であったが、相溶化剤を用いることで加工性が著しく向上した。

特に、酸素吸収能を付与する樹脂としてスチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体を用いた場合では、酸素吸収の立ち上がりの速度が劣るという問題があったが、直鎖型ブロック共重合体を用いる、あるいは相溶化剤を用いることで酸素吸収の立ち上がり速度を向上させることが可能であり、幅広い分野での酸素吸収性包装体への展開が可能となった。

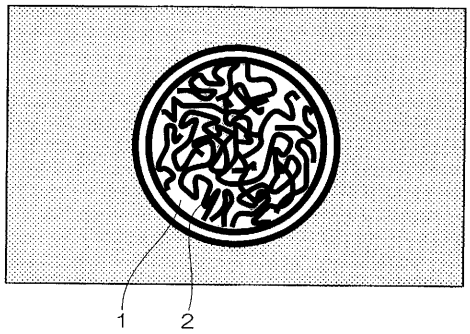
本発明の酸素吸収能を有する包装体は、どのようなタイプの酸素吸収材料を用いても、その膜物性を低下させる事無く、さらには耐熱性をも付与する事が可能である。本実施例ではレトルトの内容については記載していないが、シーラント層としてブロックポリプロピレン樹脂など耐熱性のある材料を用いる事でレトルトにも展開が可能である。

上記実施例に示すように、本発明の酸素吸収能を有する包装体は、包装体に求められる機能が低ければ、熱可塑性樹脂Ｂや熱可塑性樹脂Ｃについては何でも使用が可能である。しかしながら、耐熱性やその他の機能が求められる場合には、本発明で請求している範囲の熱可塑性樹脂を用いる事で、何れの要求をも満たす包装体を設計する事が可能である。

例を挙げれば、シーラント層としてポリプロピレン樹脂を用いる場合は、耐熱性が求められる用途と、耐熱性が求められずに酸素バリア性が要求されるポリプロピレン／エチレン－ビニルアルコール共重合体樹脂から構成される多層容器への接着性が求められる。その場合、後者の場合には熱可塑性樹脂Ｂの密度の制限はないが、耐熱用途への展開が困難であるのに対し、低密度のエチレン－αオレフィン共重合体エラストマーあるいはプラストマーを用いる事で汎用用途だけでなく耐熱用途にも展開が可能である。上述してきたように酸素吸収材料は今後のパッケージとして期待される材料であり、本発明の包装体構成を用いる事で、その材料を用いても包材の強度物性や各種機能性を付与する事が可能であり、かつ透明バリア基材を用いる事で、透明性を活かした包装材料設計も可能である。

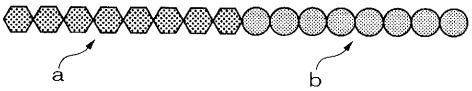
【図１】

図1



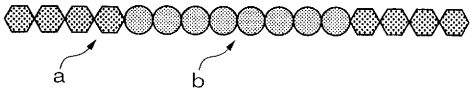
【図２】

図2



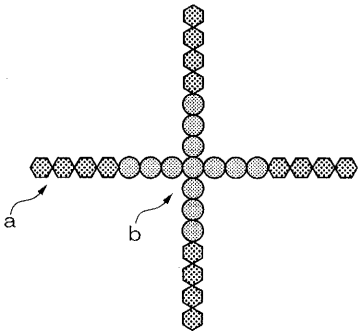
【図３】

図3



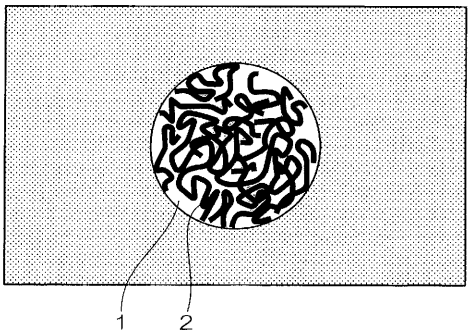
【図４】

図4



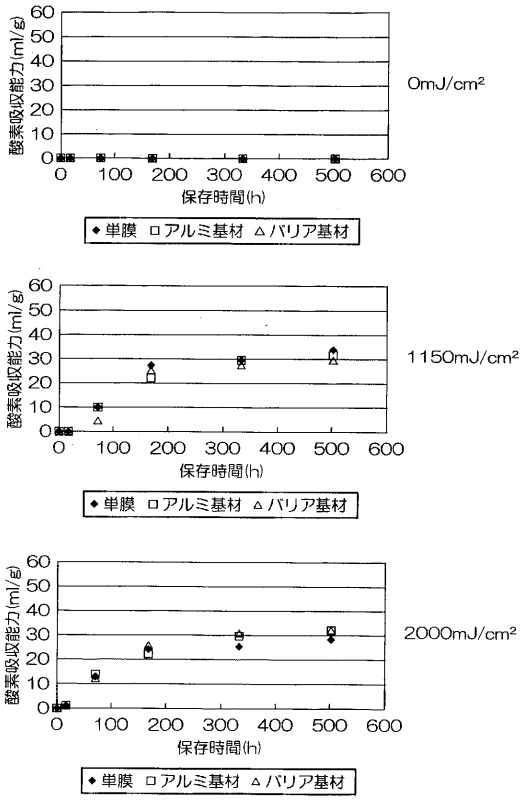
【図５】

図5



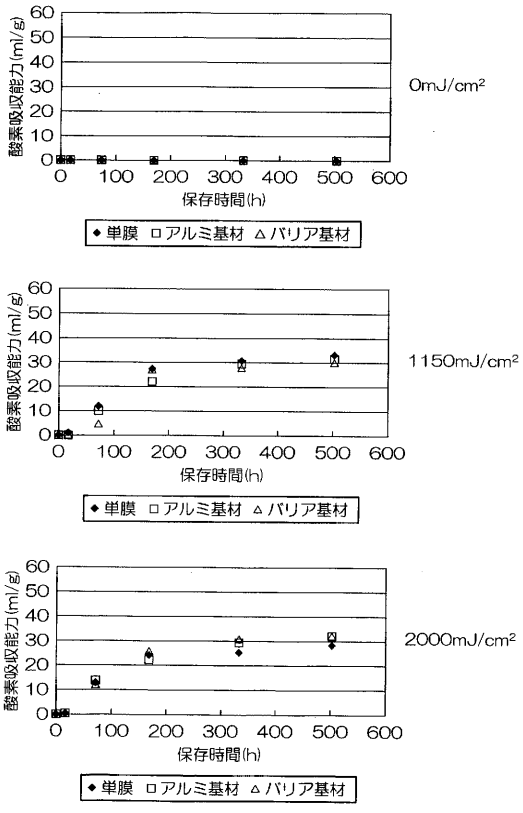
【図６】

図6



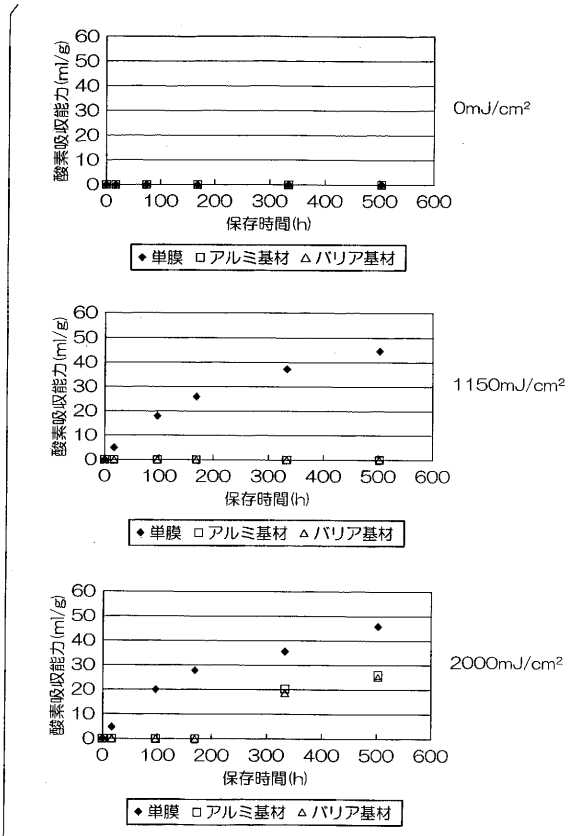
【図７】

図7



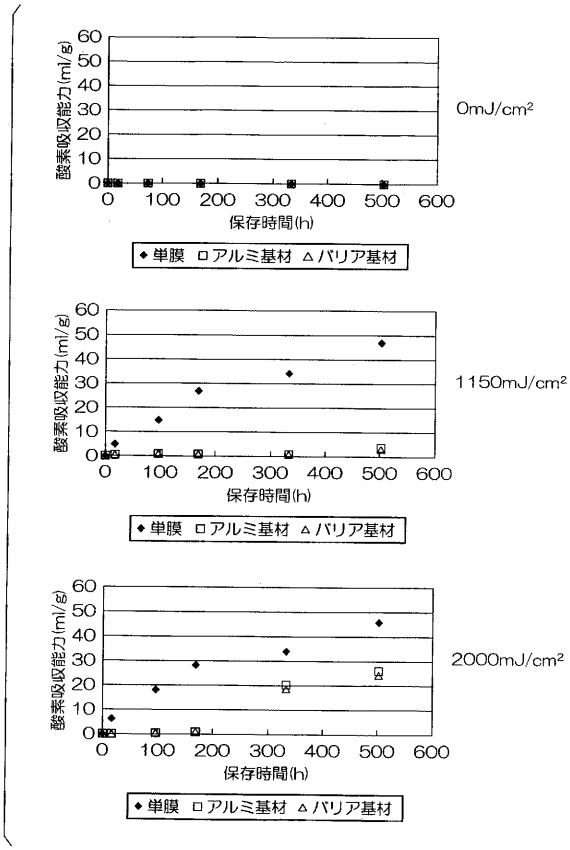
【図８】

図８



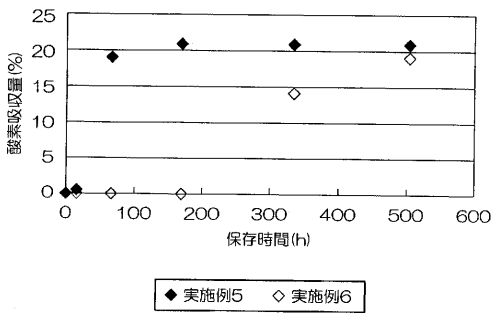
【図９】

図９



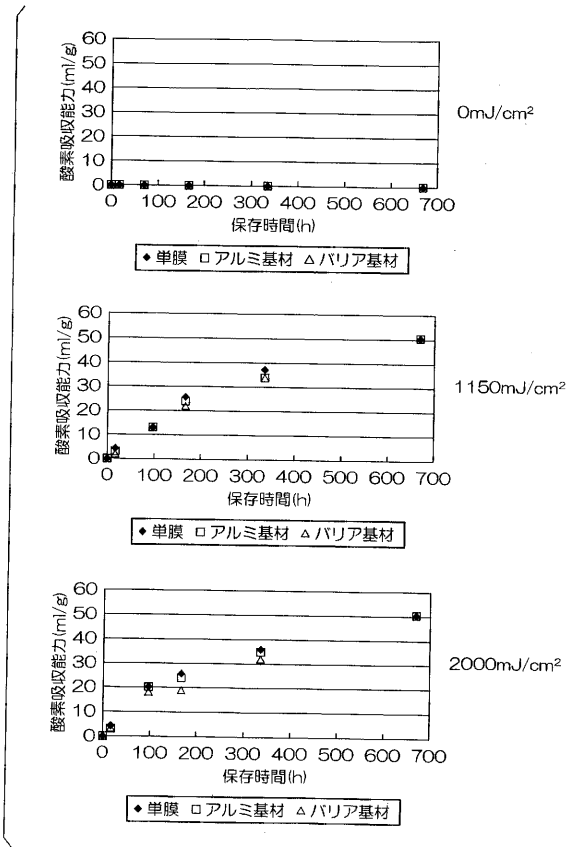
【図１０】

図１０



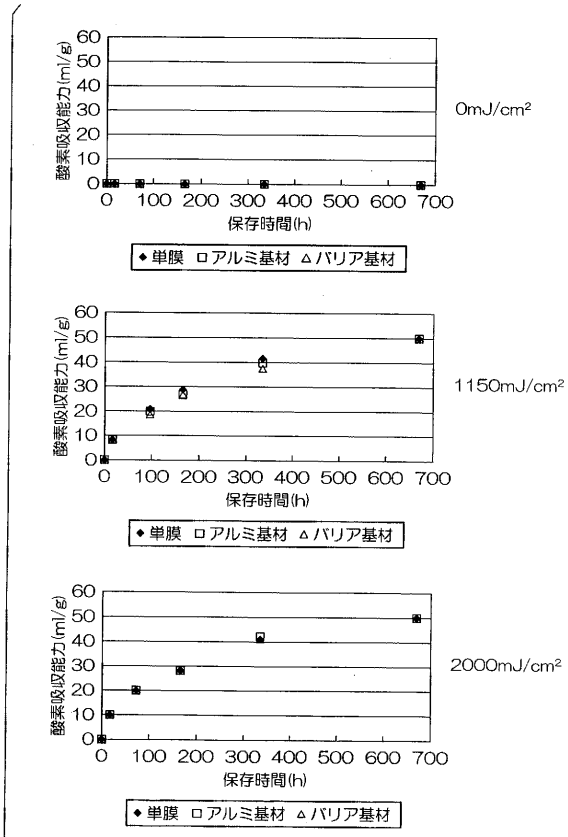
【図１１】

図１１



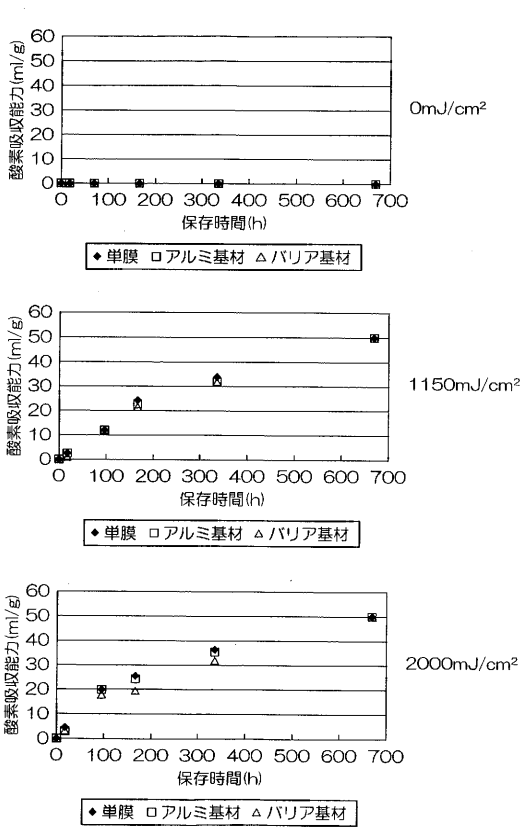
【図１２】

図１２



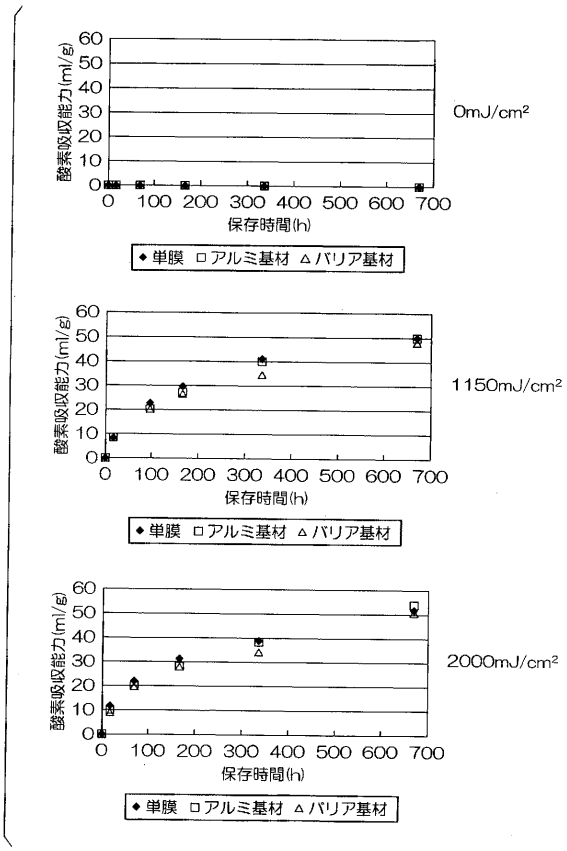
【図１３】

図１３



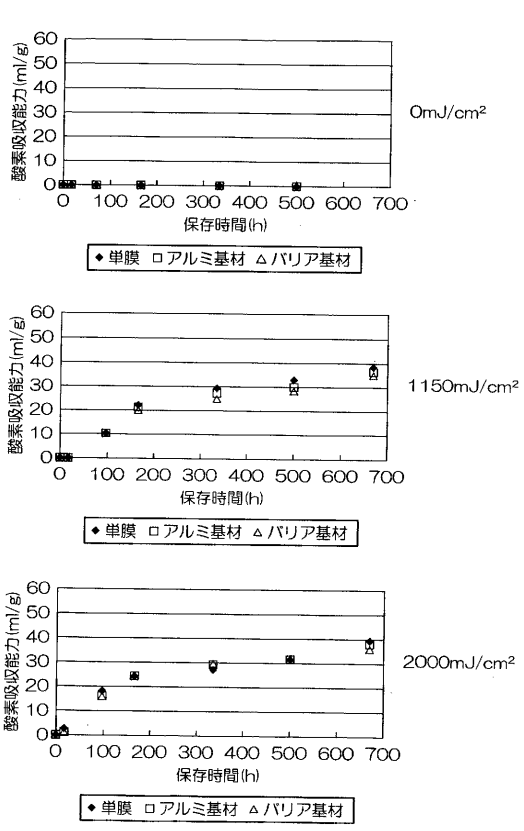
【図１４】

図１４



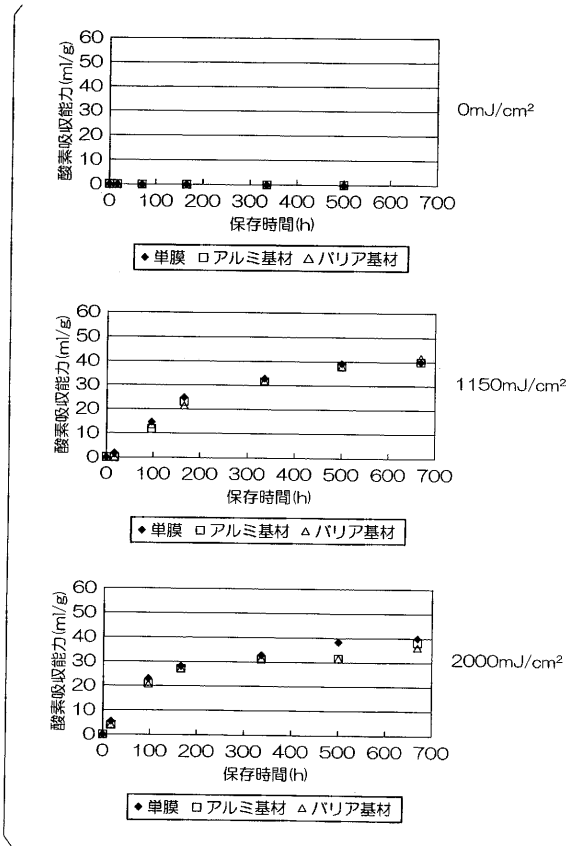
【図１５】

図１５



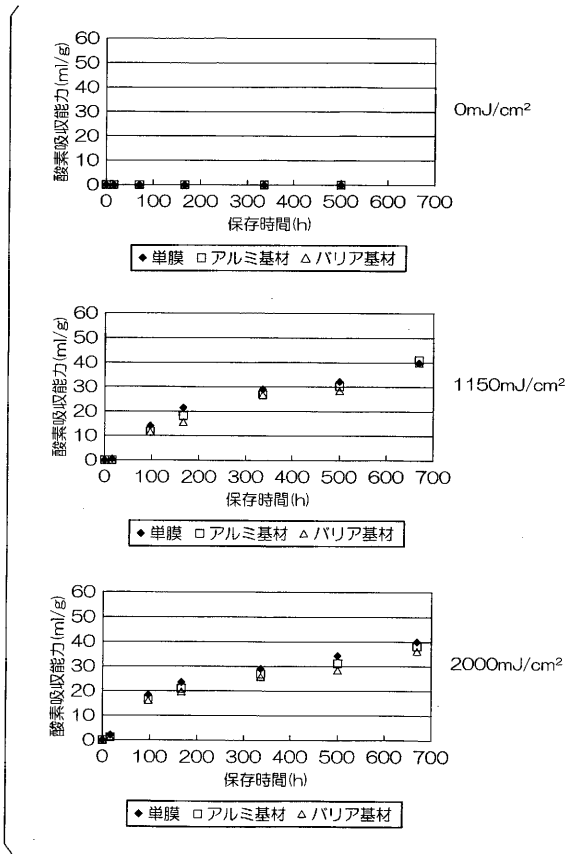
【図１６】

図１６



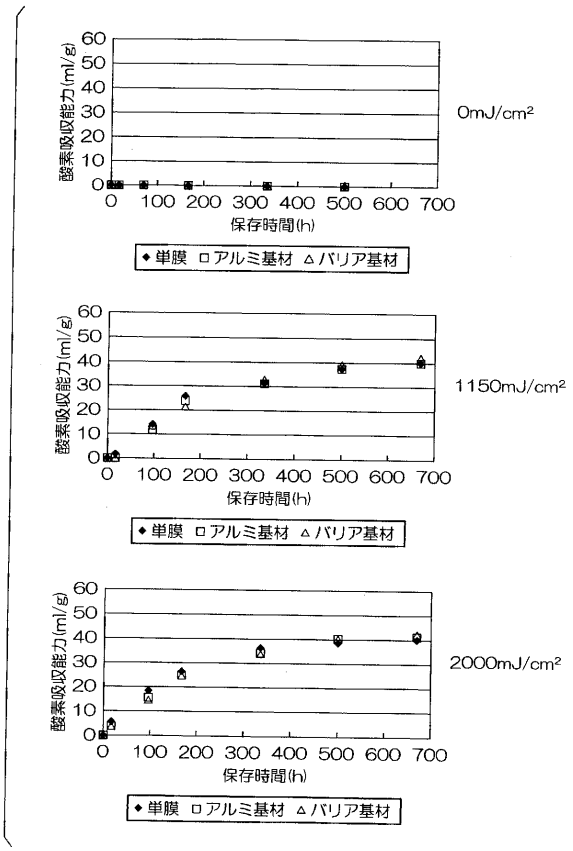
【図１７】

図１７



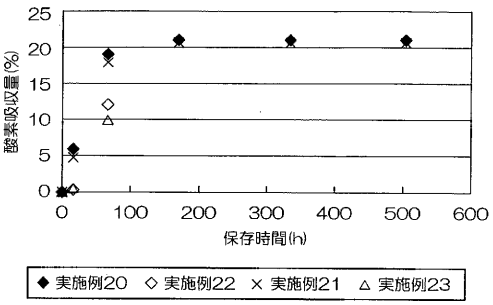
【図１８】

図１８



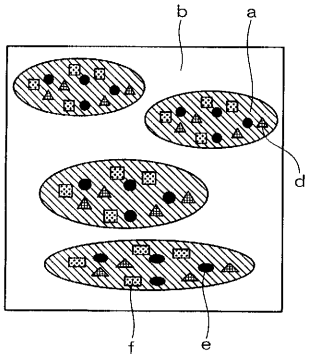
【図１９】

図１９



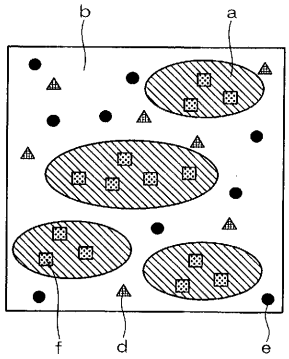
【図２０】

図２０



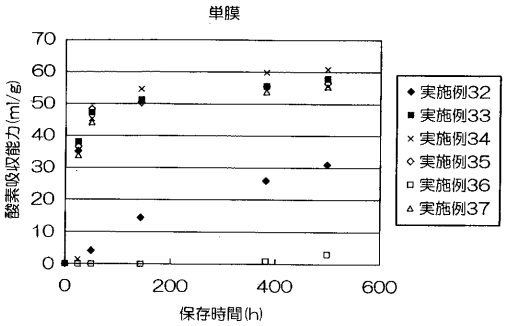
【図２１】

図２１



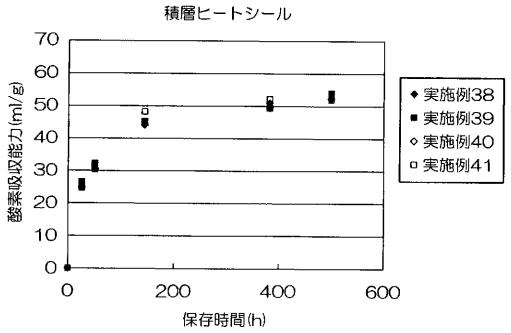
【図２２】

図２２



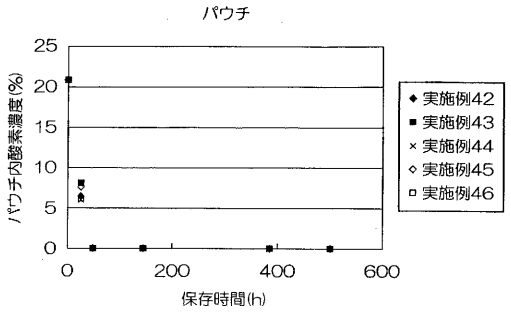
【図２３】

図２３



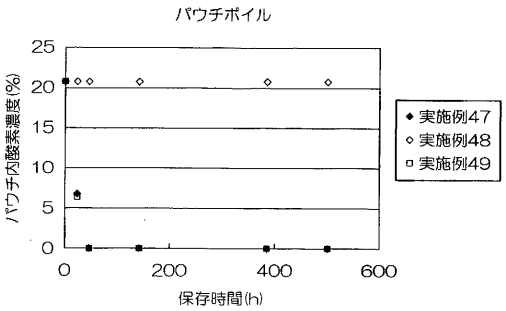
【図２４】

図２４



【図２５】

図２５



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K5/00, B32B27/32, B32B27/18, B65D81/26, B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, B32B27/18, B32B27/32, B65D65/40, B65D81/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/18496 A1 (KURARAY CO., LTD.), 07 March, 2002 (07.03.02), Claims; examples & JP 2002-155214 A Claims; examples & EP 1314761 A1	1-43
A	JP 2002-144501 A (KURARAY CO., LTD.), 21 May, 2002 (21.05.02), Claims; examples (Family: none)	1-43
A	JP 2001-29475 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; examples (Family: none)	1-43

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)	09 December, 2003 (09.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP03／10649

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' C08L101／00, C08K5／00, B32B27／32, B32B27／18, B65D81／26, B65D65／40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' C08L1／00－101／16, C08K3／00－13／08, B32B27／18, B32B27／32, B65D65／40, B65D81／26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
WPI／L

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	WO 02／18496 A1 (KURARAY CO LTD) 2002. 03. 07, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2002－155214 A, 特許請求の範囲、実施例 & EP 1314761 A1	1－43
A	JP 2002－144501 A (株式会社クラレ) 2002. 05. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1－43

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
25. 11. 03	09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	藤本 保 印　4J 9552 電話番号 03－3581－1101 内線 3495

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1998年7月）

国際調査報告	国際出願番号 PCT／JP03／10649

C（続き）. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2001－39475 A（東洋製罐株式会社）2001.02.13, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1－43

様式PCT／ISA／210（第2ページの続き）（1998年7月）

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
Ｂ６５Ｄ	81/26	Ｂ６５Ｄ	81/26	Ｈ
Ｃ０８Ｋ	3/00	Ｃ０８Ｋ	3/00	
Ｃ０８Ｋ	5/00	Ｃ０８Ｋ	5/00	
//(Ｃ０８Ｌ	101/00	Ｃ０８Ｌ	101/00	
Ｃ０８Ｌ	25:08)	Ｃ０８Ｌ	25:08	

(81)指定国　AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者　森本　功
日本国東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内
(72)発明者　大日方　野枝
日本国東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内
(72)発明者　落合　信哉
日本国東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内
(72)発明者　吉永　雅信
日本国東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内

（注）この公表は、国際事務局（ＷＩＰＯ）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第１８４条の１０第１項(実用新案法第４８条の１３第２項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。