

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6179045号  
(P6179045)

(45) 発行日 平成29年8月16日 (2017. 8. 16)

(24) 登録日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>67/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 67/00
<b>CO8K</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/20
<b>CO8K</b>	<b>5/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/10
<b>CO8K</b>	<b>5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/06
<b>CO8K</b>	<b>5/3415</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/3415

請求項の数 22 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-512635 (P2015-512635)  
 (86) (22) 出願日 平成25年3月13日 (2013. 3. 13)  
 (65) 公表番号 特表2015-517594 (P2015-517594A)  
 (43) 公表日 平成27年6月22日 (2015. 6. 22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/030842  
 (87) 国際公開番号 W02013/172943  
 (87) 国際公開日 平成25年11月21日 (2013. 11. 21)  
 審査請求日 平成28年2月17日 (2016. 2. 17)  
 (31) 優先権主張番号 61/647, 745  
 (32) 優先日 平成24年5月16日 (2012. 5. 16)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502326130  
 グラハム パッケージング カンパニー,  
 エル ピー  
 アメリカ合衆国 17601 ペンシルバ  
 ニア州 ランカスター インディアン ス  
 プリングス ドライブ 700  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100142907  
 弁理士 本田 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘導期間を必要としない低リン脱酸素組成物及び同組成物を含む壁体

(57) 【特許請求の範囲】

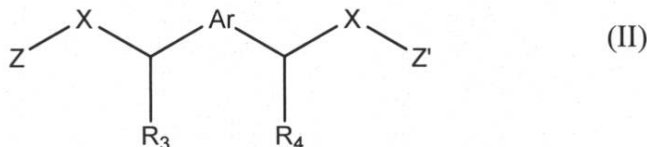
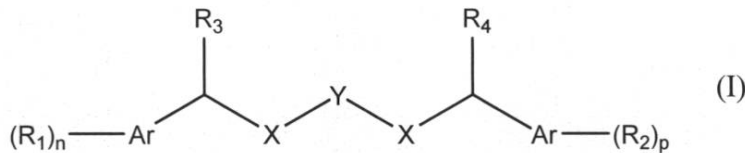
【請求項1】

組成物であって、

a) ポリエステル基材ポリマーと；

b) 少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物であって、式(I)または(I'  
 I) :

【化1】

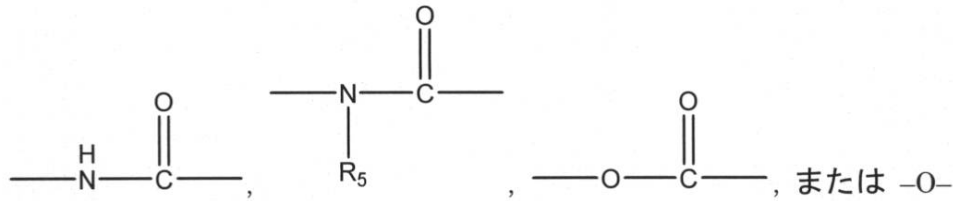


の化合物であって、上記式中、

Ar はアリールまたはヘテロアリールであり、

X は

【化 2】



であり、

Y はアルキレン、シクロアルキレン、またはアリーレンであり；

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に H またはアルキルであり；

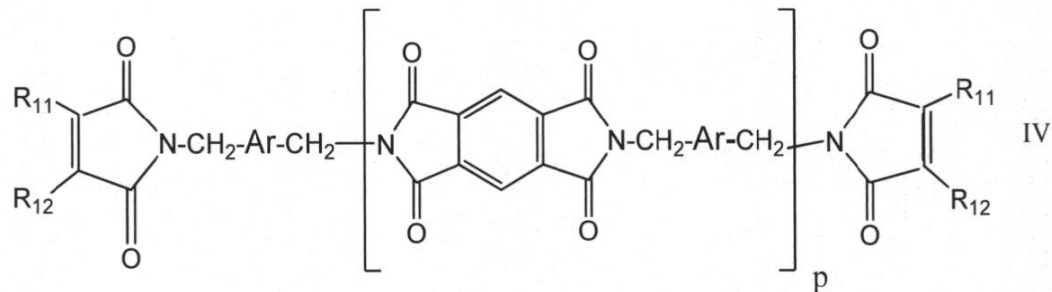
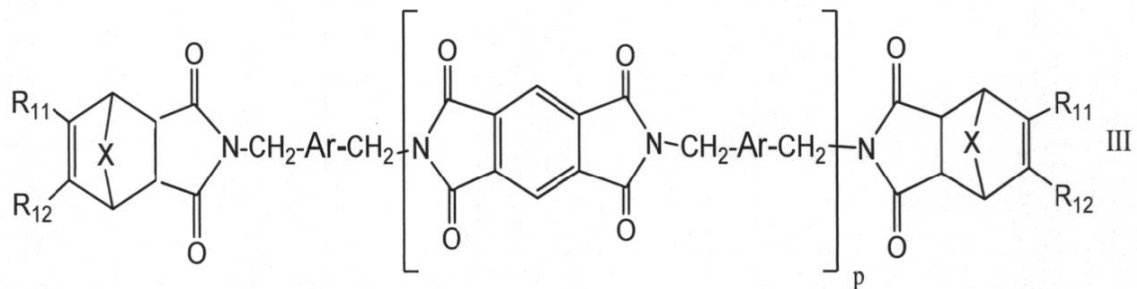
R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> はそれぞれ独立に H、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり；

R<sub>5</sub> はアルキル、シクロアルキル、またはアリーレンであり；

Z および Z' はそれぞれ独立に H、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり；かつ、

n および p はそれぞれ独立に 0、1、2、3、4、または 5 である、化合物；ならびに  
、式 III または IV：

【化 3】



の化合物であって、上記式中、

Ar は o -、m -、もしくは p - フェニレン部分、置換されたフェニレン部分、または  
ナフタレン部分であり；

R<sub>11</sub> および R<sub>12</sub> は、水素、アルキル、アルケニル、およびアリーレンで構成されてい  
る群から独立に選択され；

X は O または -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - であり；

n = 0、1、または 2 であり；かつ、

p = 0、1、または 2 である、化合物

で構成されている群から選択された化合物と、

c) 正の酸化状態にある少なくとも1つの遷移金属であって、10 ~ 400 ppmの量で前記組成物中に存在している金属と、10 ppm以下の全リン量を含んでなる、組成物。

【請求項2】

少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物は、ジベンジルアジプアミドである式(I)の化合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物は、m-キシリレン-ビス(テトラヒドロフタルイミド)である式IIIの化合物である、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項4】

前記少なくとも1つの遷移金属はコバルトである、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

ポリエステル基材ポリマーはポリエチレンテレフタレートである、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて1 ~ 10重量パーセントの量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて1 ~ 5重量パーセントの量で存在する、請求項6に記載の組成物。

20

【請求項8】

前記非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて1 ~ 3重量パーセントの量で存在する、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

遷移金属の濃度は30 ~ 150 ppmである、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物は、m-キシリレン-ビス-(テトラヒドロフタルイミド)、m-キシリレン-ビス-(メチルテトラヒドロフタルイミド)、m-キシリレン-ビス-(オクテニルスクシンイミド)、m-キシリレン-ビス-シトラコンイミド、m-キシリレン-ビス(メチルナドイミド)、およびm-キシリレン-ビス(ナドイミド)で構成されている群から選択される、請求項1に記載の組成物。

30

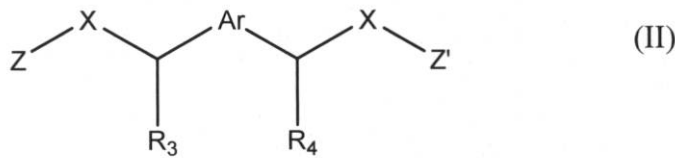
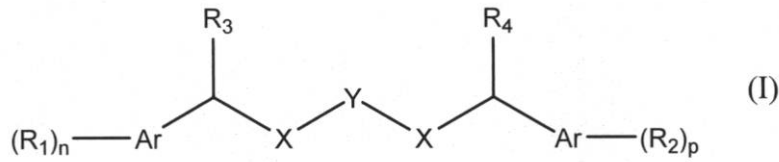
【請求項11】

少なくとも1つの層を含んでなる包装体のための壁体であって、前記層は組成物を含んでなり、前記組成物は、

a) ポリエステル基材ポリマーと；

b) 少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物であって、式(I)または(I I)：

## 【化4】



10

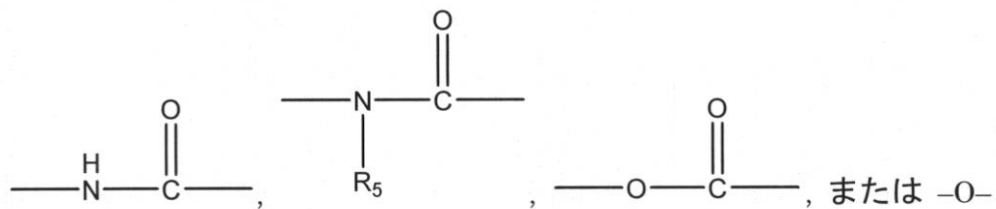
の化合物であって、上記式中、

Ar はアリールまたはヘテロアリールであり、

X は

## 【化5】

20



であり、

Y はアルキレン、シクロアルキレン、またはアリーレンであり；

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に H またはアルキルであり；

R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> はそれぞれ独立に H、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり；

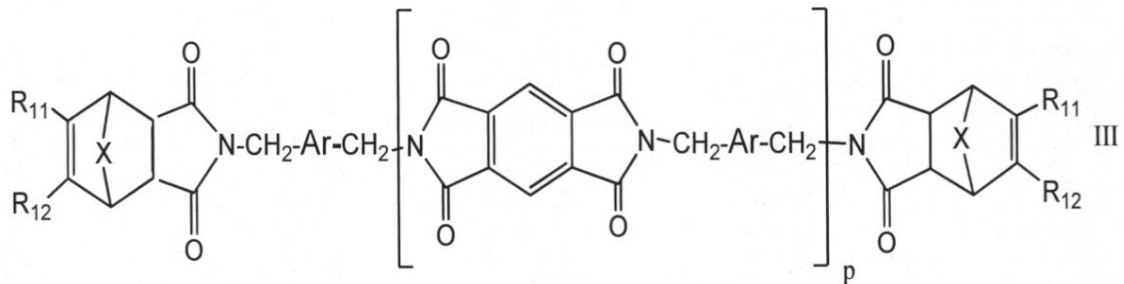
R<sub>5</sub> はアルキル、シクロアルキル、またはアリールであり；

Z および Z' はそれぞれ独立に H、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり；かつ、

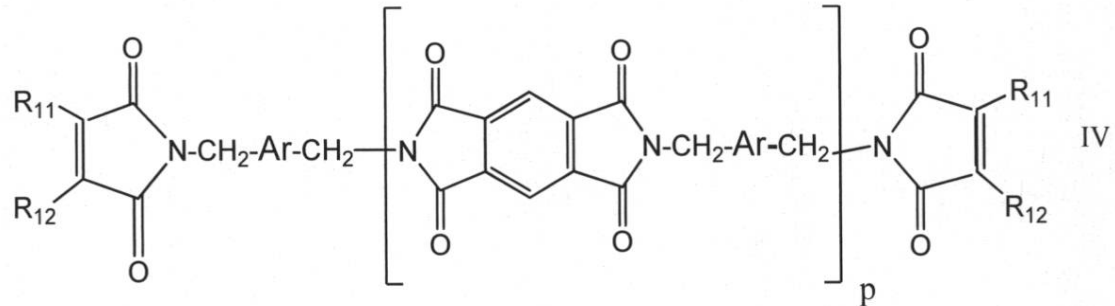
n および p はそれぞれ独立に 0、1、2、3、4、または 5 である、化合物；ならびに  
、式 I I I または I V ；

30

## 【化6】



10



20

の化合物であって、上記式中、

Arはo-、m-、もしくはp-フェニレン部分、置換されたフェニレン部分、またはナフタレン部分であり；

R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は、水素、アルキル、アルケニル、およびアリールで構成されている群から独立に選択され；

XはOまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-であり；

n = 0、1、または2であり；かつ

p = 0、1、または2である、化合物；

で構成されている群から選択された化合物と、

30

c) 正の酸化状態にある少なくとも1つの遷移金属であって、10 ~ 400 ppmの量で前記組成物中に存在している金属と、を含んでなり、前記ポリエステル基材ポリマーは、10 ppm以下の全リン量を含んでなる、壁体。

## 【請求項12】

少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物は、ジベンジルアジプアミドである式(I)の化合物である、請求項11に記載の壁体。

## 【請求項13】

少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物は、m-キシリレン-ビス-(テトラヒドロフタルイミド)である式IIIの化合物である、請求項11に記載の壁体。

## 【請求項14】

前記少なくとも1つの遷移金属はコバルトである、請求項11に記載の壁体。

40

## 【請求項15】

ポリエステル基材ポリマーはポリエチレンテレフタレートである、請求項11に記載の壁体。

## 【請求項16】

非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて1 ~ 10重量パーセントの量で存在する、請求項11に記載の壁体。

## 【請求項17】

非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて1 ~ 5重量パーセントの量で存在する、請求項16に記載の壁体。

50

## 【請求項 18】

非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて1 ~ 3重量パーセントの量で存在する、請求項17に記載の壁体。

## 【請求項 19】

遷移金属の濃度は 30 ~ 150 ppm である、請求項11に記載の壁体。

## 【請求項 20】

少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物は、m - キシリレン - ビス - (テトラヒドロフタルイミド)、m - キシリレン - ビス - (メチルテトラヒドロフタルイミド)、m - キシリレン - ビス - (オクテニルスクシンイミド)、m - キシリレン - ビス - シトラコニイミド、m - キシリレン - ビス (メチルナドイミド)、および m - キシリレン - ビス (ナドイミド) で構成されている群から選択される、請求項11に記載の壁体。

10

## 【請求項 21】

包装体は単層コンテナである、請求項11に記載の壁体。

## 【請求項 22】

包装体は多層コンテナである、請求項11に記載の壁体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は脱酸素に有用な組成物に関する。本発明はさらに、リンをほとんど含まない基材ポリマーと、被酸化性の有機物成分と、遷移金属と、を含んでなる、ほぼ透明な組成物にも関する。本発明はさらに、そのような組成物の、酸素感受性材料のための包装材の構築における使用にも関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

本明細書中で引用された、出版物、特許出願および特許を含む全ての参照文献は、各参照文献が参照により組み込まれることが個別かつ具体的に示され、その全体が本明細書中に記述されている場合と同じ程度に、参照により本願に組み込まれる。

## 【0003】

酸素感受性材料の保護のために包装構造物に脱酸素剤を含めることは当分野において周知である。そのような脱除剤は、包装体の中に閉じ込められた酸素または包装体の外側から浸透する酸素と反応すると考えられ、よって包装内容物の寿命を延ばす。これらの包装体にはフィルム、ボトル、コンテナなどが挙げられる。食品、飲料（ビールおよびフルーツジュースなど）、化粧品、医薬品などは酸素暴露に対して特に感受性が高く、包装内容物の鮮度を保持し、かつ風味、風合いおよび色調の変化を回避するために、酸素に対する高いバリア性を必要とする。

30

## 【0004】

ある種のポリアミドを遷移金属と組み合わせて使用すると脱酸素材料として有用であることが知られている。特に有用な1つのポリアミドは、ポリマー鎖中に m - キシリレン残基を含有する M X D 6 である。例えば、特許文献 1 ~ 3 を参照されたい。

## 【0005】

その他の脱酸素剤には、亜硫酸カリウム（特許文献 4）、不飽和炭化水素（特許文献 5）、およびアスコルビン酸誘導体（特許文献 6）が挙げられる。

40

カーヒル (C a h i l l) の特許文献 7 および 8 は、脱酸素成分がポリブタジエンであり該脱酸素材料のための触媒が遷移金属塩である脱酸素ポリエステル組成物を開示している。

## 【0006】

アカペディ (A k k a p e d d i) の特許文献 9 は、ポリアミドとの混成物中の脱酸素剤としての、被酸化性ポリジエンまたは被酸化性ポリエーテルの使用について開示している。

## 【0007】

50

チン (Ching) の特許文献 10 は、少なくとも 1 つのシクロヘキセニル基または脱酸素剤としての官能性を有しているポリマーの使用について開示している。

上記先行技術全てに記載されたもののようなポリマー系脱酸素材料を、PET のような基材ポリマー樹脂中に混成した物から作製された包装壁体のバリア層では、PET におけるポリマー系脱除材料の不混和により望ましからぬヘイズ (haze) が生じる可能性がある。相違する化学構造のポリマーの混成物が、該ポリマー相互のセグメントの非相溶性に起因する相分離を例外なく生じることは、よく知られた事実である。相分離はそのような混成物中におけるヘイズの根本原因である。

#### 【0008】

ポリマー混成物中のヘイズを最小限にする 1 つの手法は、基材ポリマー中におけるポリマー系脱除剤の非必須性を高める相溶化剤または界面剤の使用である。しかしながらこの手法は、ヘイズを多少低減しうるにしても排除はせず、従って所望される高い透明度は達成できない。よって、十分な透明度を維持しつつ、コンテナを形成するために PET 中に混成された時に高い脱酸素能を提供する低分子量有機化合物のような、改良された材料が当分野において必要とされている。原則として、低分子量有機化合物は、基材ポリマー鎖のセグメント間に存在する自由空間に該化合物が入り込むことを可能にする分子サイズ故に、PET のような基材ポリマー中において混和する能力を有する。

#### 【0009】

外観に加えて、先行技術の脱酸素剤で経験される別の問題点は、該脱酸素剤がプラスチックコンテナに組み込まれてしまうと脱酸素の開始前に誘導期間 (すなわち時間遅れ) を必要とするということである。例えば、脱酸素剤として例えばジベンジルアジプアミド (DBA) のようなジアミドを使用するモールド成形コンテナにおいて、誘導期間は周囲湿度および周囲湿度で少なくとも 3 か月、または高温 (38 ) およびボトルが脱酸素水で充填された後の湿度 (85 % RH) で少なくとも 4 週間となりうる。この誘導期間は、プラスチックコンテナが作製されて直ちに (または近いうちに) 酸素感受性の食品または飲料製品で充填される実際の商習慣においては許容可能ではない。脱酸素は、内部に含まれる食品および / または飲料製品の味および栄養上の品質を保護するために、充填の直後に起こらなければならない。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0010】

【特許文献 1】米国特許第 5, 639, 815 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5, 049, 624 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5, 021, 515 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4, 536, 409 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 5, 211, 875 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 5, 075, 362 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 6, 083, 585 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 6, 558, 762 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 6, 423, 776 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 6, 254, 803 号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

よって、コンテナの透明度の要件を満たし、かつ、形成されるコンテナの長期にわたる時間効果または状態調節が必要とされないように脱酸素のためのいかなる誘導期間も排除する、有効な脱酸素組成物が当分野において必要とされている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明は組成物を提供することによりこの必要性を満たすものであり、該組成物は、 a

10

20

30

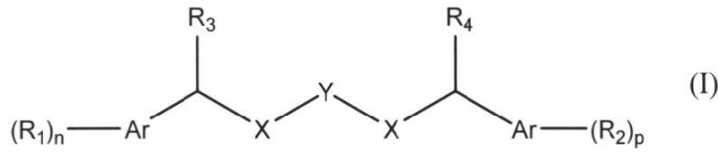
40

50

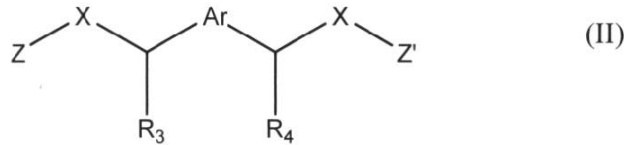
) ポリエステル基材ポリマーと ; b ) 少なくとも 1 つの非ポリマーの被酸化性有機化合物であって、式 ( I ) または ( I I ) :

【 0 0 1 3 】

【 化 1 】



10

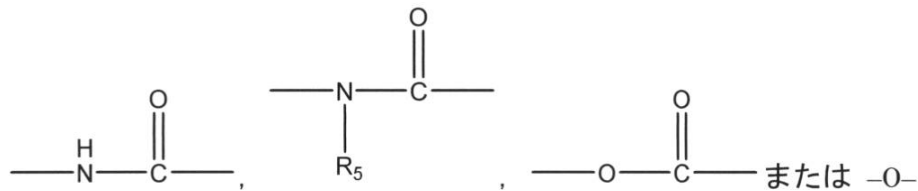


の化合物であって、上記式中、Ar はアリールまたはヘテロアリールであり、

X は

【 0 0 1 4 】

【 化 2 】



20

であり、

Y はアルキレン、シクロアルキレン、またはアリーレンであり ;

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に H またはアルキルであり ;

R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> はそれぞれ独立に H、アルキル ( a l k y )、シクロアルキル、アリー 30  
ル、またはアラルキルであり ;

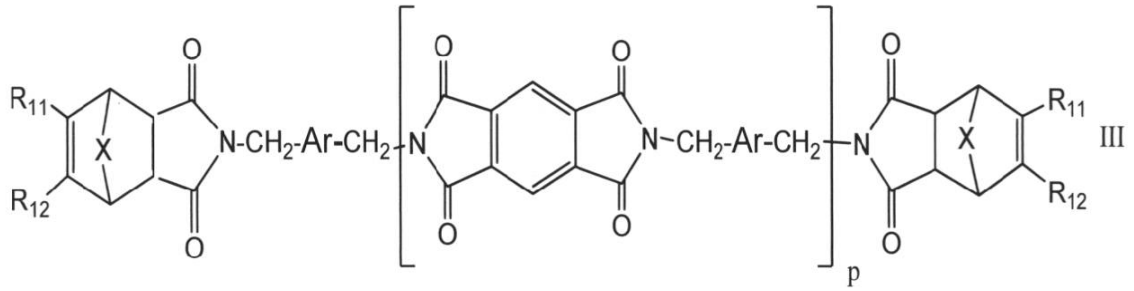
R<sub>5</sub> はアルキル、シクロアルキル、またはアリールであり ;

Z および Z' はそれぞれ独立に H、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり ; かつ、

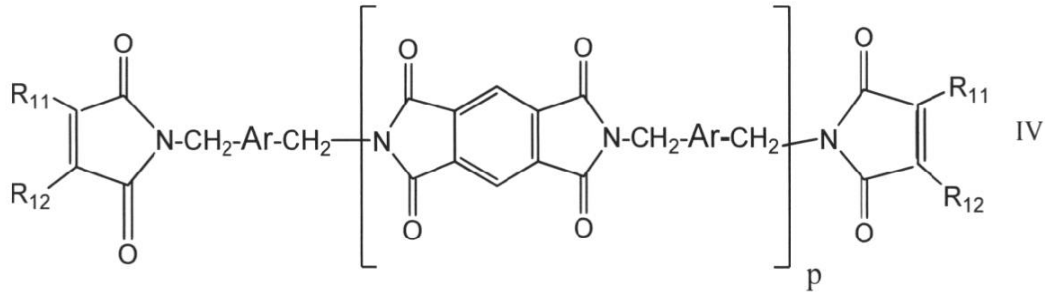
n および p はそれぞれ独立に 0、1、2、3、4、または 5 である化合物 ; ならびに、  
式 I I I または I V :

【 0 0 1 5 】

## 【化3】



10



の化合物であって、上記式中、

20

Arはo-、m-、もしくはp-フェニレン部分、置換されたフェニレン部分、またはナフタレン部分であり；R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は、水素、アルキル、アルケニル、およびアリールで構成されている群から独立に選択され；XはOまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-であり；n=0、1、または2であり；かつ、p=0、1、または2である化合物

で構成されている群から選択された化合物と、

c) 正の酸化状態にある少なくとも1つの遷移金属であって、約10~約400ppmの量で該組成物中に存在している金属と、を含んでなり、該ポリエステル基材ポリマーは、約40ppm未満の全リン量を含んでなる。

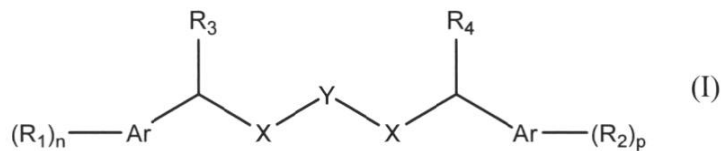
## 【0016】

別の実施形態では、本発明は少なくとも1つの層を含んでなる包装体のための壁体を提供し、前記層は組成物を含んでなり、前記組成物は、a) ポリエステル基材ポリマーと；b) 少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物であって、式(I)または(II)：

30

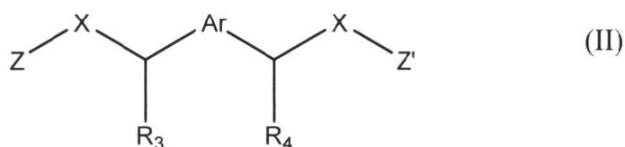
## 【0017】

## 【化4】



(I)

40



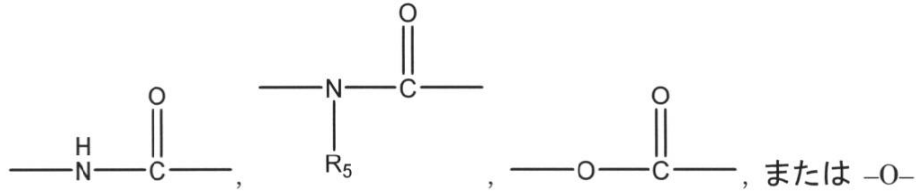
(II)

の化合物であって、上記式中、Arはアリールまたはヘテロアリールであり、

Xは

## 【0018】

## 【化5】



であり、

Yはアルキレン、シクロアルキレン、またはアリーレンであり；

R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立にHまたはアルキルであり；

R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はそれぞれ独立にH、アルキル(alkyl)、シクロアルキル、アリー  
ル、またはアラルキルであり；

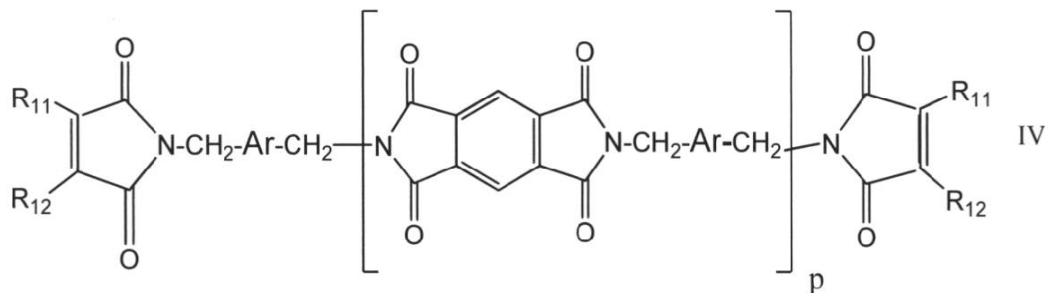
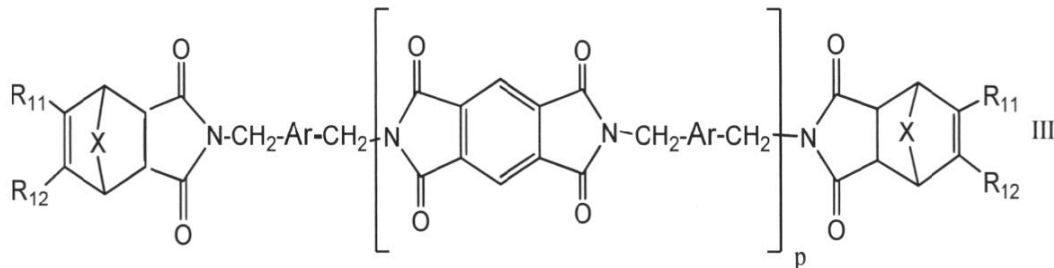
R<sub>5</sub>はアルキル、シクロアルキル、またはアリールであり；

ZおよびZ'はそれぞれ独立にH、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり；かつ、

nおよびpはそれぞれ独立に0、1、2、3、4、または5である化合物；ならびに、  
式IIIまたはIV：

【0019】

## 【化6】



の化合物であって、上記式中、

Arはo-、m-、もしくはp-フェニレン部分、置換されたフェニレン部分、または  
ナフタレン部分であり；R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は、水素、アルキル、アルケニル、およびア  
アリールで構成されている群から独立に選択され；XはOまたは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-であり；  
n=0、1、または2であり；かつp=0、1、または2である化合物；で構成されてい  
る群から選択された化合物と、

c) 正の酸化状態にある少なくとも1つの遷移金属であって、約10~約400ppm  
の量で該組成物中に存在している金属と、を含んでなり、該ポリエステル基材ポリマーは  
、約40ppm未満の全リン量を含んでなる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明による組成物の脱酸素性能を示すグラフ。

【図2】本発明による組成物の脱酸素性能を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0021】

本発明は、酸素感受性材料のための包装材の製造において有用な組成物に関する。いくつかの実施形態では、本発明の組成物は、ポリエステル基材ポリマー、非ポリマーの被酸化性有機物成分、および正の酸化状態にある遷移金属を含んでなり、該ポリエステル基材ポリマーは約40ppm未満の全リン量を含んでなり、かつ、該組成物は、例えば予備成形物から射出延伸ブロー成形プロセスにより単層コンテナへとブロー成形されたときに、優れた脱酸素特性および優れた透明度（すなわちヘイズの欠如）を示す。ポリエステル基材ポリマーが40ppmより多くのリン含有化合物を含む場合、該組成物はいくらかの顕著な脱酸素に先立って誘導期間を必要とすることになる。

## 【0022】

本発明の組成物は少なくとも1つの基材ポリマーを含んでなる。本明細書中で使用されるように、用語「基材ポリマー」は、本発明のコンテナの構造および機械的性質を提供する該コンテナのポリマー成分を指す。用語「基材ポリマー」は、当分野で一般に使用される用語「構造ポリマー」と同義である。

## 【0023】

好ましい実施形態では、基材ポリマーはポリエステルである。ある実施形態では、本発明のポリエステルポリマーは熱可塑性であり、よって該組成物の形態は限定されず、熔融相重合の状態の、無定形ペレットとしての、固体状態のポリマーとしての、半結晶状粒子としての、熔融加工ゾーンにおける物質の組成物としての、ボトル予備成形物としての、または延伸ブロー成形ボトルもしくは他の物品の形態の、組成物が含まれる。ある好ましい実施形態では、ポリエステルはポリエチレンテレフタレート（PET）である。

## 【0024】

適切なポリエステルポリマーの例には、ポリエチレンテレフタレートのホモポリマーおよびコポリマーであって、約15モル%未満、もしくは約10モル%以下、もしくは約8モル%以下の累積量の1つ以上のポリカルボン酸改質剤、または約60モル%未満、もしくは約50モル%未満、もしくは約40モル%未満、もしくは約15モル%未満、もしくは約10モル%以下、もしくは約8モル%以下の量の1つ以上のヒドロキシル化合物改質剤で改質されたもの（総体として簡潔にするために「PEN」と呼ばれる）、ならびにポリエチレンナフタレートのホモポリマーおよびコポリマーであって、約15モル%未満、もしくは約10モル%以下、もしくは約8モル%以下の累積量の1つ以上のポリカルボン酸改質剤で改質されたか、または約60モル%未満、もしくは約50モル%未満、もしくは約40モル%未満、もしくは約15モル%未満、もしくは約10モル%以下、もしくは約8モル%以下の1つ以上のヒドロキシル化合物改質剤で改質されたもの（総体として本明細書中では「PEN」と呼ばれる）、ならびにPETおよびPENの混成物、が挙げられる。改質剤であるポリカルボン酸化合物またはヒドロキシル化合物は、少なくとも約85モル%の量で含まれる化合物以外の化合物である。好ましいポリエステルポリマーはリアルキレンテレフタレートであり、最も好ましいのはPETである。

## 【0025】

いくつかの実施形態では、該ポリエステルポリマーは、ポリエステルポリマー中のすべての繰り返し単位のモル数に基づいて、少なくとも約90モル%、他の実施形態では少なくとも約92モル%、さらに他の実施形態ではまたは少なくとも約94モル%のエチレンテレフタレート繰り返し単位を含んでいる。

## 【0026】

テレフタル酸の二酸成分、テレフタル酸の誘導體、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸の誘導體、またはこれらの混合物に加えて、本願のポリエステルのポリカルボン酸成分は1つ以上の追加の改質剤のポリカルボン酸を含むことができる。そのような追加の改質剤のポリカルボン酸には、好ましくは約8~約14個の炭素原子を有している芳香族ジカルボン酸、好ましくは約4~約12個の炭素原子を有している脂肪族ジカルボン酸、または、好ましくは約8~約12個の炭素原子を有している脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

酸成分として有用な改質剤のジカルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサンジ酢酸、ジフェニル - 4 , 4 ' - ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などであり、最も好ましいのはイソフタル酸、ナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸、およびシクロヘキサンジカルボン酸である。当然ながら、これらの酸の対応する酸無水物、エステル、および酸塩化物の使用は、用語「ポリカルボン酸」に含まれる。三官能性およびさらに高次のポリカルボン酸についても、ポリエステルを改質することが可能である。

## 【 0 0 2 8 】

ヒドロキシル成分は、カルボン酸基と反応することができる 2 以上のヒドロキシル基を含有する化合物から作られる。いくつかの好ましい実施形態では、好ましいヒドロキシル化合物は 2 個または 3 個のヒドロキシル基を含有する。好ましい実施形態は 2 個のヒドロキシル基を有する。これらのヒドロキシル化合物には、エチレングリコール、プロパンジオール、およびブタンジオールのような C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> アルカンジオールが含まれ、中でもエチレングリコールはコンテナへの適用に最も好ましい。これらのジオールに加えて、他の改質剤のヒドロキシル化合物成分には、好ましくは 6 ~ 20 個の炭素原子を有する脂環式ジオール、および好ましくは約 3 ~ 約 20 個の炭素原子を有する脂肪族ジオールのうち少なくともいずれかのような、ジオールが挙げられる。そのようなジオールの例には、ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；1, 4 - シクロヘキサンジメタノール；プロパン - 1, 3 - ジオールおよびブタン - 1, 4 - ジオール（エチレングリコール残基がすべてのヒドロキシル化合物残基のモル量に基づいて少なくとも 85 モル%の量でポリマー中に存在する場合に、改質剤ジオールとみなされる）；ペンタン - 1, 5 - ジオール；ヘキサン - 1, 6 - ジオール；3 - メチルペンタンジオール - (2, 4)；ネオペンチルグリコール；2 - メチルペンタンジオール - (1, 4)；2, 2, 4 - トリメチルペンタンジオール - (1, 3)；2, 5 - エチルヘキサジオール - (1, 3)；2, 2 - ジエチルプロパンジオール - (1, 3)；ヘキサジオール - (1, 3)；1, 4 - ジ - (ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン；2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン；2, 4 - ジヒドロキシ - 1, 1, 3, 3 - テトラメチル - シクロブタン；2, 2 - ビス - (3 - ヒドロキシエトキシフェニル) - プロパン；および 2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシプロポキシフェニル) - プロパン、が挙げられる。典型的には、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルは、グリコールを、遊離酸またはそのジメチルエステルとしてのジカルボン酸と反応させてエステルのモノマーおよびオリゴマーのうち少なくともいずれかを生産し、これが次いで多環縮合せしめられてポリエステルを生じることにより作製される。

## 【 0 0 2 9 】

いくつかの好ましい実施形態では、改質剤にはイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリト酸無水物、ピロメリト酸二無水物、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、およびジエチレングリコールが挙げられる。調合されたポリエステルポリマー組成物中のポリエステルポリマーの量は、すべてのポリエステルポリマーおよびすべてのポリアミドポリマーの総重量に基づいて、約 50.0 重量%より多量、約 80.0 重量%から、または約 90.0 重量%から、または約 95.0 重量%から、または約 96.0 重量%から、または約 97 重量%から、約 99.90 重量%までである。調合されたポリエステルポリマー組成物には、調合されたポリエステルポリマー組成物の、ポリカーボネートのような他の熱可塑性ポリマーとの混成物も含まれうる。いくつかの好ましい組成物では、ポリエステルは本発明の組成物の大部分を構成し、いくつかの実施形態では、ポリエステルは、組成物（充填剤、無機化合物もしくは無機粒子、ファイバー、衝撃改質剤、または衝撃改質剤としての役割を果たすかもしくは冷蔵食品トレイに見られるような不連続相を形成する他のポリマーを除く）の重量に基づいて少なくとも約 80 重量%、または少なくとも約 90 重量%の量で存在する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

ポリエステル基材ポリマーは、約 40 ppm 未満、好ましくは約 30 ppm 未満、より好ましくは約 20 ppm 未満、さらにより好ましくは約 10 ppm 未満のリンを含んでなり、最も好ましくは、ポリエステル基材ポリマーはリンをほとんど含まない。本明細書中で使用されるように、用語「リンをほとんど含まない」とは 0 ~ 約 1 ppm の全リン量を意味する。典型的なボトル等級の PET 樹脂は、約 40 ppm より多くのリンをリン酸またはホスホン酸の形で含んでなり、該リン酸またはホスホン酸は典型的には樹脂成形プロセスの間に安定化添加剤として使用される。いかなる特定の理論にも束縛されるものではないが、リンはコバルト（または他の遷移金属）に干渉してコバルト（または他の遷移金属）が酸化触媒として作用する効率を著しく妨害し、その結果がブロー成形ボトルにおいて脱酸素が検知される前 1 ~ 3 か月の誘導期間である、と考えられている。本発明者らは、例えば下記に記載されたもののような非ポリマーの被酸化性有機物成分と混成された約 40 ppm 未満のリンを含んでなるポリエステル基材ポリマーを含んでなるポリエステル系コンテナが、驚いたことに、当分野で予期されるような誘導期間を伴わずに優れた脱酸素特性を示すことを発見した。適切な「低リン」PET 樹脂は市販されており、例えば、米国ペンシルベニア州 19317、チャッズフォード (Chadds Ford) のディーエイケイ・アメリカズ・エルエルシー (DAK Americas LLC) から入手可能な、DAK Laser+ (登録商標) L44A および L44B が挙げられる。当業者であれば、リンをほとんど含まないポリエステル樹脂を製造する方法を実際に知っているであろう。本明細書中で使用されるように、用語「リンをほとんど含まない」とは約 40 ppm 未満のリン量を意味する。

10

20

## 【 0 0 3 1 】

好ましい実施形態では、ポリエステル基材樹脂はチタンもほとんど含まない。チタンも酸化触媒に干渉する場合があることも、発見されている。

その他の基材ポリマーは、その基材ポリマーが同様にリンをほとんど含まないのであれば、本発明と共に使用されてもよい。1例はポリプロピレンである。

## 【 0 0 3 2 】

本発明の組成物はさらに非ポリマーの被酸化性有機物成分も含んでなる。本発明の非ポリマーの被酸化性有機物成分は、好ましい基材ポリマーであるポリエステルへの高い親和性を有することが好ましい。好ましくは、非ポリマーの被酸化性有機化合物は、ベンジル基またはアリル基のような被酸化性の基を有するアミド、イミド、エステルまたはエーテルのような極性の有機化合物である。

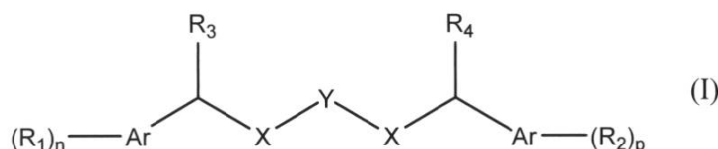
30

## 【 0 0 3 3 】

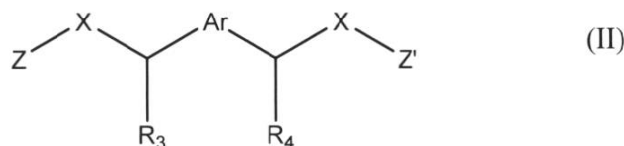
本発明のある実施形態では、非ポリマーの被酸化性有機物成分は式 (I) または (II) :

## 【 0 0 3 4 】

## 【 化 7 】



40

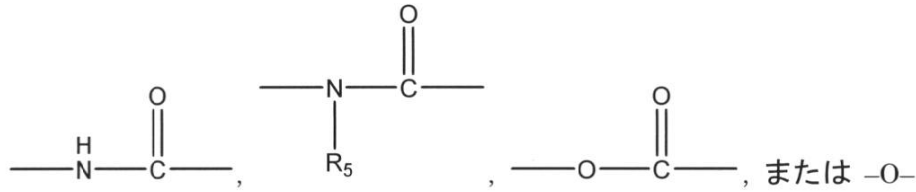


の化合物であり、上記式中、

Ar はアリールまたはヘテロアリールであり；

50

X は  
【 0 0 3 5 】  
【 化 8 】



であり；

Y はアルキレン、シクロアルキレン、またはアリーレンであり；

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> はそれぞれ独立に H またはアルキルであり；

R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> はそれぞれ独立に H、アルキル ( a l k y )、シクロアルキル、アリー  
ル、またはアラルキルであり；

R<sub>5</sub> はアルキル、シクロアルキル、またはアリールであり；

Z および Z' はそれぞれ独立に H、アルキル、シクロアルキル、アリール、またはアラ  
ルキルであり；かつ、

n および p はそれぞれ独立に 0、1、2、3、4、または 5 である。

【 0 0 3 6 】

本明細書中で使用されるように、用語「アルキル」は置換または非置換の脂肪族炭化水  
素鎖を指す。アルキル基は直鎖および分岐鎖を有する。いくつかの実施形態では、アルキ  
ルは、別途明示的に特定されないかぎり、1 ~ 12 個の炭素原子または 1 ~ 6 個の炭素原  
子を有している。アルキル基には、限定するものではないが、メチル、エチル、プロピル  
、イソプロピル、ブチル、1 - ブチルおよび t - ブチルが挙げられる。「アルキル」の定  
義に具体的に含まれるのは、任意選択で置換された脂肪族炭化水素鎖である。

【 0 0 3 7 】

本明細書中で使用されるように、用語「アリール」は、最大 20 個の炭素原子の芳香族  
炭素環式部分として本明細書中に定義される。いくつかの実施形態では、アリール基は 6  
~ 20 個の炭素原子または 6 ~ 14 個の炭素原子を有する。アリールは、単一の環 ( 単環  
式 ) であってもよいし、相互に融合または共有結合した複数の環 ( 二環式、最大で三環ま  
で ) であってもよい。アリール部分の任意の適切な環上の位置 ( r i n g p o s i t i o n ) が、規定の化学構造に共有結合してもよい。アリール基には、限定するものではない  
が、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、ジヒドロナフチル、テトラヒドロナフチ  
ル、ピフェニル、アントリル、フェナントリル、フルオレニル、インダニル、ピフェニレ  
ニル、アセナフテニル、およびアセナフチレニルが挙げられる。いくつかの実施形態では  
、フェニルが好ましいアリールである。アリール基は、任意選択で、1 つ以上の置換基で  
置換されてもよい。

【 0 0 3 8 】

本明細書中で使用されるように、用語「ヘテロアリール」は、単一の環 ( 単環式 ) であ  
っても相互に融合または共有結合した複数の環 ( 二環式、最大で三環まで ) であってもよ  
く、かつ例えば 5 ~ 20 個の環員を有している、芳香族複素環系を指す。環は、窒素 ( N )  
、酸素 ( O )、または硫黄 ( S ) から選択された 1 ~ 4 個のヘテロ原子を含有することが可能  
であり、該窒素もしくは硫黄原子は任意選択で酸化されるか、または、窒素原子は  
任意選択で ( 例えばメチルのようなアルキルにより ) 置換されるかもしくは四級化される  
。ヘテロアリール部分の任意の適切な環上の位置が、規定の化学構造に共有結合してもよ  
い。典型的なヘテロアリール基には、限定するものではないが、ピリル、フリル、ピリジ  
ル、ピリジン - N - オキシド、1, 2, 4 - チアジアゾリル、ピリミジル、チエニル、イ  
ソチアゾリル、イミダゾリル、テトラゾリル、ピラジニル、ピリミジル、キノリル、イ  
ソキノリル、チオフェニル、ベンゾチエニル、イソベンゾフリル、ピラゾリル、インドリ  
ル、プリニル、カルバゾリル、ベンズイミダゾリル、およびイソオキサゾリルが挙げられる

10

20

30

40

50

## 【0039】

アルキル、アルケニル、アリール、またはヘテロアリール基の任意選択の置換基は、当業者には良く知られている。これらの置換基には、アルキル、アルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシ、アセチル、シアノ、ニトロ、グリセリル、および炭水化物が含まれるが、ともに合わさった2つの置換基が1つの - アルキレン - 基として連結されて環を形成してもよい。

## 【0040】

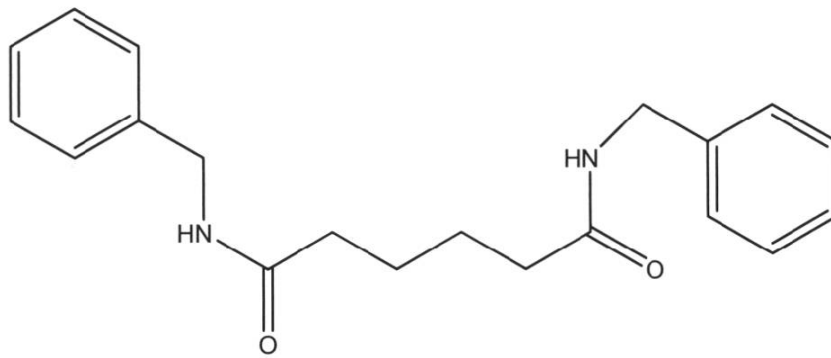
本発明のいくつかの実施形態では、組成物は、式(I)-(A)または(II)-(A)の少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機化合物を含んでなり、前記式はそれぞれ

10

ジベンジルアジブアミド(DBA)

## 【0041】

## 【化9】



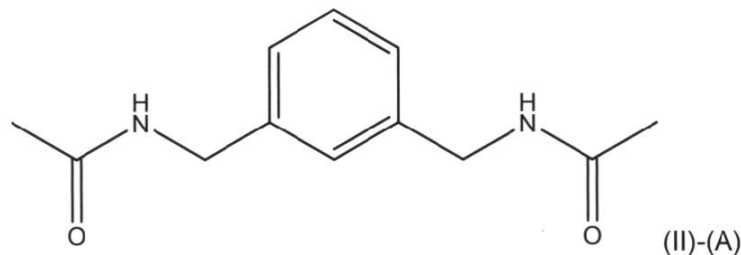
20

または

N, N' - [ 1, 3 - フェニレンビス(メチレン) ] ビスアセトアミド

## 【0042】

## 【化10】



30

である。

## 【0043】

本明細書中に記載されるこれらの非ポリマーの被酸化性有機化合物のうち少なくとも1つは、通常は組成物の重量に基づいて物品中に約0.1~約10重量パーセントの量で使用されることになる。いくつかの好ましい実施形態では、非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて約1~約5重量パーセントの量で存在することになる。他の実施形態では、非ポリマーの被酸化性有機化合物は、組成物の重量に基づいて約1~約3重量パーセントの量で存在することになる。

40

## 【0044】

マスターバッチ溶液中では、非ポリマーの被酸化性有機化合物の量は、典型的には組成物の重量に基づいて約10~約90重量パーセントとなる。いくつかの好ましい実施形態では、非ポリマーの被酸化性有機化合物の量は、組成物の重量に基づいて約20~約80重量パーセントとなる。

## 【0045】

50

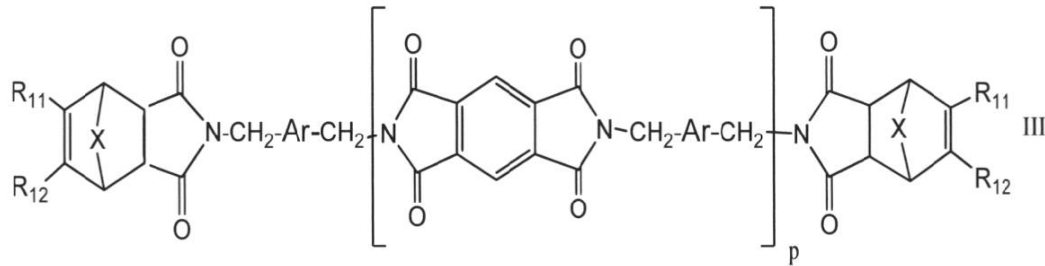
非ポリマーの被酸化性有機化合物 (I) - (A) および (II) - (A) を含む、本明細書中に記載された化合物は、当業者に周知の標準的な合成法によって作製可能である。例えば、アジピン酸およびベンジルアミンを反応させることによって非ポリマーの被酸化性有機化合物 (I) - (A) を誘導することが考えられる。非ポリマーの被酸化性有機化合物 (II) - (A) は m - キシレンジアミンをギ酸誘導体と反応させることにより作製されることが考えられる。

【0046】

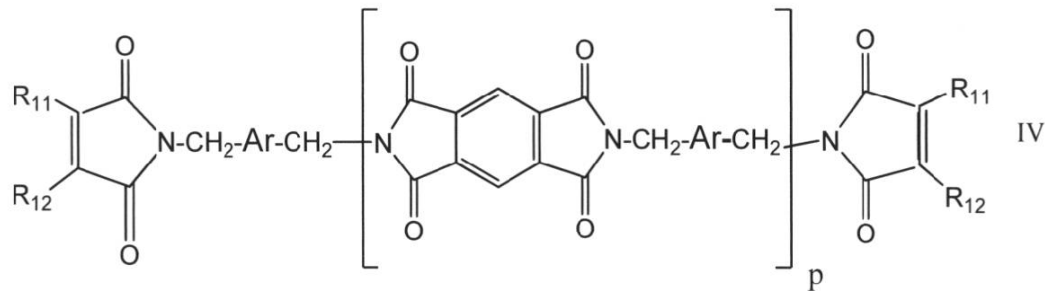
本発明のある実施形態では、非ポリマーの被酸化性有機物成分は式 III または IV :

【0047】

【化11】



10



20

の化合物であり、上記式中、Ar は o -、m -、もしくは p - フェニレン部分、置換されたフェニレン部分、またはナフタレン部分であり；R<sub>11</sub> および R<sub>12</sub> は、水素、アルキル、アルケニル、およびアリールで構成されている群から独立に選択され；X は O または - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - であり；n = 0、1、または 2 であり；p = 0、1、または 2 である。

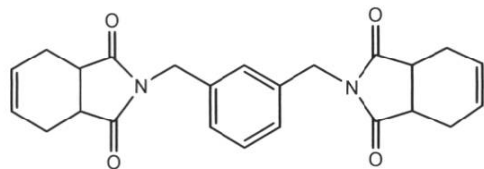
30

【0048】

1つの態様では、本発明の被酸化性有機物成分は、化合物 m - キシリレン - ビス - (テトラヒドロフタルイミド) (「MXBT」) :

【0049】

【化12】



40

である。

【0050】

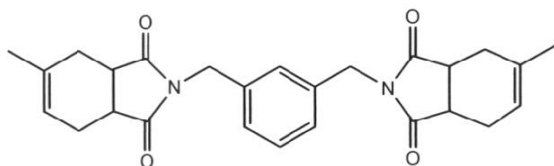
MXBT は、Ar は m - フェニレン部分であり、R<sub>11</sub> は H であり、R<sub>12</sub> は H であり、X は - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - であって n は 0 であり、p は 0 である、式 III の典型的な分子種である。

【0051】

さらに別の態様では、本発明の被酸化性有機物成分は、化合物 m - キシリレン - ビス - (メチルテトラヒドロフタルイミド) (「MXBMT」) :

【0052】

## 【化13】



である。

## 【0053】

MXBMTは、Arはm-フェニレン部分であり、R<sub>11</sub>はメチルであり、R<sub>12</sub>はHであり、Xは-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-であってnは0であり、pは0である、式IIIの典型的な分子種である。

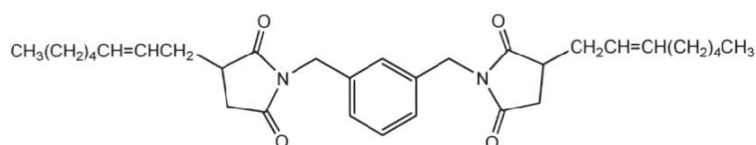
10

## 【0054】

別の態様では、本発明の被酸化性有機物成分は、化合物m-キシリレン-ビス-(オクテニルスクシイミド)(「MXBO」)：

## 【0055】

## 【化14】



20

である。

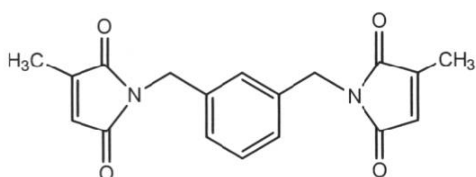
## 【0056】

MXBOは、Arはm-フェニレン部分であり、R<sub>11</sub>はアルケニル基であり、R<sub>12</sub>はHであり、pは0である、式IVの典型的な分子種である。

別の態様では、本発明の被酸化性有機物成分は、化合物m-キシリレン-ビス-シトラコンイミド(「MXBC」)：

## 【0057】

## 【化15】



30

である。

## 【0058】

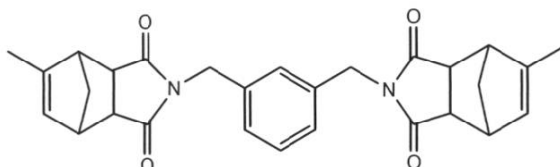
MXBCは、Arはm-フェニレン部分であり、R<sub>11</sub>はアルキル基であり、R<sub>12</sub>はHであり、pは0である、式IVの典型的な分子種である。

さらに別の態様では、本発明の被酸化性有機物成分は、化合物m-キシリレン-ビス(メチルナドイミド)(「MXBMN」)：

40

## 【0059】

## 【化16】



である。

## 【0060】

MXBMNは、Arはm-フェニレン部分であり、R<sub>11</sub>はメチルであり、R<sub>12</sub>はH

50

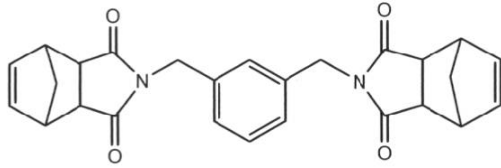
であり、Xは $-(CH_2)_n-$ であってnは1であり、pは0である、式IIIの典型的な分子種である。

【0061】

さらに別の態様では、本発明の被酸化性有機物成分は、化合物m-キシリレン-ビス(ナドイミド)(「MXBN」)：

【0062】

【化17】



10

である。

【0063】

MXBNは、Arはm-フェニレン部分であり、 $R_{11}$ および $R_{12}$ はHであり、Xは $-(CH_2)_n-$ であってnは1であり、pは0である、式IIIの典型的な分子種である。

【0064】

式IIIおよびIVによる被酸化性有機物成分の合成は、米国特許出願公開第2011/0275742号明細書に完全に記載されており、前記特許文献の開示内容は参照により全体が本明細書中に組み込まれる。

20

【0065】

よって、まとめると、非ポリマーの被酸化性有機物成分は、式(I)、式(II)、式(III)、および式(IV)で構成されている群から選択される少なくとも1つである。

【0066】

本発明の組成物において使用される遷移金属は正の酸化状態の金属である。1つ以上のそのような金属が使用されるように企図されていることに注目すべきである。該遷移金属は、有機性の被酸化性成分の酸化(すなわち有機性の被酸化性成分の分子酸素との反応)を触媒または促進するように機能する。

30

【0067】

遷移金属は周期表の第一、第二、または第三遷移系列から選択可能である。該金属は、Rh、Ru、またはScからZnまでの系列中の元素(すなわちSc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZn)のうちの1つであってよい。いくつかの実施形態では、コバルトは+2または+3の酸化状態で添加される。いくつかの実施形態では、+2の酸化状態のコバルトを使用することが好ましい。ある実施形態では、+2の酸化状態の銅が利用される。いくつかの実施形態では、+2の酸化状態のロジウムが利用される。ある実施形態では、亜鉛も組成物に添加される。好ましい亜鉛化合物には、正の酸化状態にあるものが挙げられる。

【0068】

遷移金属カチオンに対する適切な対イオンには、カルボキシレート、例えばネオデカノアート、オクタノアート、アセタート、ラクタート、ナフタレート、マラート、ステアレート、アセチルアセトナート、リノラート、オレアート、パルミタート、2-エチルヘキサノアート、もしくはエチレングリコラートなど；または、特にそれらのオキシド、ボラート、カルボナート、クロリド、ジオキシド、ヒドロキシド、ニトラート、ホスファート、スルファート、もしくはシリカート、が挙げられる。

40

【0069】

いくつかの実施形態では、少なくとも約10ppm、または少なくとも約50ppm、または少なくとも約100ppmのレベルの金属は、適切な脱酸素レベルを達成することができる。ある適用において使用される遷移金属の正確な量は、当業者の能力水準内にあ

50

る適切な試験によって決定可能である。壁体への適用を伴ういくつかの実施形態では（より多くの触媒が使用されるマスターバッチへの適用とは対照的に）、約300ppm未満、および他の実施形態では好ましくは約250ppm未満の金属のレベルを維持することが好ましい。マスターバッチ組成物では、遷移金属のレベルは約1000～約10,000ppmの範囲となりうる。いくつかの好ましい実施形態では、範囲は約2000～約5000ppmである。

#### 【0070】

1または複数の遷移金属は、物品を作製するための押出機または他のデバイスに純物として（neat）添加されても担体（液体またはワックスなど）に含めて添加されてもよいし、該金属が、被酸化性有機物成分とともに濃縮物もしくは担体の中に、基材ポリマーとともに濃縮物もしくは担体の中に、または基材ポリマー/被酸化性有機物成分混成物とともに濃縮物もしくは担体の中に、存在していてもよい。別例として、遷移金属の少なくとも一部は、基材ポリマー（いくつかの実施形態ではポリエステルポリマー）を作製するための溶融相反応に重合触媒として添加され、該ポリマーが予備成形物またはシートのような物品を作製するための融解ゾーン（例えば押出ゾーンまたは射出成形ゾーン）に供給されるときに残留金属として存在してもよい。遷移金属の添加により溶融加工ゾーンにおける溶融物の固有粘度（IV）がほとんど上昇しないことが望ましい。よって、1または複数の遷移金属は、2以上の工程において、例えばポリエステルポリマーの生産のための溶融相の間に一度、および物品を作製するための融解ゾーンにもう一度、添加されてもよい。

#### 【0071】

本発明の脱酸素調合物において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及ぼす可能性がある。よって、ポリエステル基材ポリマー、被酸化性有機化合物、および遷移金属触媒の量は、所望の物品およびその最終用途に応じて変化しうる。例えば、上記に詳述された有機性の被酸化性成分の一次機能は脱除プロセスの間に酸素と不可逆的に反応することであり、一方、遷移金属触媒の一次機能はこのプロセスを促進することである。よって、かなりの程度まで、存在する有機性の被酸化性成分の量は組成物の脱酸素能力（すなわち該組成物が消費することができる酸素の量）に影響を及ぼし、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を及ぼす。

#### 【0072】

本発明の脱酸素剤組成物は様々な形態を有する包装用物品に組み込まれうる。適切な物品には、限定するものではないが、柔軟シートフィルム、柔軟袋、パウチ、ボトル（例えばPETボトル）もしくは金属缶のような半剛性および剛性コンテナ、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0073】

典型的な柔軟フィルムおよび柔軟袋には、様々な食品品目を包装するために使用されるものが含まれ、全体的なフィルムまたは袋状の包装材料を形成するために1または多数の層から作り上げられる場合がある。本発明の脱酸素剤組成物は、そのような包装材料の層のうち1つ、いくつか、またはすべてにおいて使用可能である。

#### 【0074】

典型的な剛性または半剛性の物品には、プラスチック、紙または段ボールのコンテナ、例えばジュース、ソフトドリンク用に利用されるもの、および通常100～1000マイクロメートルの範囲の厚さを有する熱成形されたトレイまたはカップが含まれる。そのような物品の壁体は、単層または多層の材料を含んでなることができる。物品は、ボトルもしくは金属缶、またはクラウン、キャップ、クラウンもしくはキャップのライナー、プラスチックもしくはガスケットの形態をとることもできる。本発明の脱酸素剤組成物は、形成される半剛性または剛性の包装用物品の、一体層もしくは一部分として、または該物品の外部コーティングもしくは内部コーティング、もしくはライナーとして、使用可能である。ライナーとしては、脱酸素剤組成物は、物品生産の間にその場でライナーを形成するために、例えば共押し出し成形、押し出しコーティング、または押し出ラミネート加工プロセスに

10

20

30

40

50

において、剛性物品自体と共にフィルムとして押出し加工されてもよいし、別例として、物品が生産された後で該物品の外側表面に、熱および圧力のうち少なくともいずれかによって、接着剤によって、または任意の他の適切な方法によって、接着せしめられてもよい。

【0075】

本発明の1つの好ましい実施形態では、本発明の組成物、すなわち、約40ppm未満のリンを有しているポリエステル基材ポリマー、正の酸素状態(oxygen state)の遷移金属、および上述のような少なくとも1つの非ポリマーの被酸化性有機物成分は、単層のボトルを形成するために使用可能である。本発明の別の好ましい実施形態では、本発明の組成物は、多層ボトルの1つの層であって、本発明の組成物を含んでなる該層が少なくとも1%および典型的には2~6%の式IまたはIIの構造を有する化合物を含んでなる、層を形成することができる。

10

【0076】

食品および飲料を包装するために適用可能な物品に加えて、その他の酸素感受性製品を包装するための物品も本発明から利益を享受する可能性がある。そのような製品には、薬剤、酸素感受性の医療用品、腐食性の金属または製品、電子機器などが含まれるであろう。

【0077】

組成物にはさらに、その他の成分、例えば色素、充填剤、結晶化助剤、衝撃改質剤、離型剤、脱ネ스팅剤(denesting agent)、安定化剤、紫外線吸着剤、金属不活性化剤、ポリエチレンおよびポリプロピレンのような成核剤、ホスファイト安定化剤ならびに染料も含まれる。他の追加成分は当業者によく知られており、該成分が組成物の性能に悪影響を与えない限りは現存の組成物に添加可能である。典型的には、そのような成分の総量は、組成物全体に対して重量比で約10%未満となる。いくつかの実施形態では、これらの任意選択の成分の量は全組成物に対して重量比で約5%未満である。

20

【0078】

延伸ブロー成形ボトルを作製するために使用されるポリエステルポリマー組成物の製造において使用される共通の添加剤は、該組成物から作製された予備成形物が、延伸ブローを行ってボトルにするためのモールドに入る前に再加熱されなければならないため、再加熱添加剤(reheat additive)である。従来の再加熱添加剤のうち任意のものが使用可能であり、そのような添加剤には、様々な形態のブラック粒子、例えばカーボンブラック、活性炭、黒色酸化鉄、ガラス状カーボン、および炭化ケイ素；アンチモンのような灰色粒子、ならびに、シリカ、赤色酸化鉄などのようなその他の再加熱添加剤が挙げられる。

30

【0079】

多くの適用において、包装内容物は酸素の侵入に高感受性であるだけでなく、該内容物はUV光によっても影響を受ける場合がある。フルーツジュースおよび薬剤はそのような内容物の2つの実例である。従って、いくつかの実施形態では、包装された内容物を保護するのに有効な量の中の既知のUV吸収性化合物のうちいずれか1つをポリエステル組成物に組み入れることが望ましい。

40

【0080】

本組成物は、低リン含量のポリエステル基材ポリマー(例えばPET)を被酸化性の有機物成分および遷移金属組成物と混合することにより作製可能である。そのような組成物は当業者に周知の任意の方法によって作製可能である。ある実施形態では、遷移金属のうちいくらかまたは一部は混合前に基材ポリマー中に存在していてもよい。この残存金属は、例えば、基材ポリマーの製造プロセス由来で存在していてもよい。いくつかの実施形態では、低リン含量のポリエステル基材ポリマー、被酸化性の有機物成分および遷移金属は、ホッパー内で転動することにより混合される。その他の任意選択の原料成分は、この混合プロセス中に添加されてもよいし、前述の混合の後の混合物に、または前述の混合ステップに先立って個々の成分に、添加されてもよい。

50

## 【0081】

本組成物はさらに、各原料成分を別々に添加し、かつ、物品を形成するための組成物の溶解加工の前に該原料成分を混合することによっても、作製可能である。いくつかの実施形態では、混合は溶解加工ゾーンの直前であってよい。他の実施形態では、1つ以上の原料成分が、該原料成分をすべて合わせる前に個別のステップで予混合されることも可能である。

## 【0082】

いくつかの実施形態では、本発明は、酸素感受性材料のための包装体に使用される壁体の成分としての、本明細書中に記載された組成物の使用に関する。包装体の必要な脱除能力は、概して、脱除性添加剤の非存在下においてパーミアンスのより大きい壁体について 10  
はより大きくならなければならないことになる。従って、良好な効果は、本質的にパーミアンスのより大きい材料を使用するほど、より達成困難である。

## 【0083】

壁体は、剛性の壁体であってもよいし、柔軟シート、または密着性フィルムであってもよい。該壁体は均質であっても積層物であってもよいし、他のポリマーでコーティングされてもよい。積層またはコーティングがなされる場合、脱除特性は、壁体の一層であって、そのパーミアンスが脱除のなされない状態では比較的高く、かつ単独ではあまり十分には機能しないであろうが、1つ以上の他の層であって比較的低いパーミアンスを有するが無視できるかまたは不十分な脱酸素特性を有する層との組み合わせでは十分に機能する層に、存在してもよい。単一のそのような層が包装体の外側の面に使用されることも考えら 20  
れる、というのも、この面は、包装体が充填および密閉されたときに酸素が主として向かって来る側であるからである。しかしながら、脱除層の両側のそのような層であれば、充填および密閉の前の脱除能力の消耗を低減することになる。

## 【0084】

本組成物が壁体内において、または壁体の層として使用される場合、該組成物の酸素に対する透過性は、好都合には約3.0、または約1.7、または約0.7、または約0.2、または約0.03 cm<sup>3</sup> mm / (m<sup>2</sup> atm day) 以下である。本発明によって提供される組成物の透過性は、好都合には脱酸素特性の存在しない組成物の約4分の3以下である。いくつかの実施形態では、透過性は脱酸素特性の存在しない組成物の2分の1以下、ある実施形態では10分の1、他の実施形態では25分の1、およびさらに他の 30  
実施形態では100分の1以下である。脱酸素特性の非存在下での透過性は、好都合には約17 cm<sup>3</sup> mm / (m<sup>2</sup> atm day) 以下、または約10、または約6である。特に良好な効果は、約0.5、または約1.0から、10、または約6.0 cm<sup>3</sup> mm / (m<sup>2</sup> atm day) までの範囲のような透過性について達成される可能性がある。酸素浸透の測定は、例えばモコン社(MOC CON, Inc.) (米国ミシガン州ミネアポリス) から入手可能なOX-TRAN (登録商標) 測定器のような酸素浸透(OTR) 機器装備を使用して、当業者によって実施可能である。

## 【0085】

上記の透過性は誘導期間を伴わずに達成されるが、このことは、実際問題としては、そのような透過性がコンテナの形成された直後に達成可能であることを意味している。 40

別の態様では、本組成物は、ポリマーまたは成分含有ポリマーと混成するためのマスターバッチとして使用可能である。そのような組成物では、被酸化性の有機物成分および遷移金属の濃度は、最終的な混成生成物が適切な量のこれらの成分を有することを可能にするために、より高くなることになる。マスターバッチはさらに、該マスターバッチが混成されることになっている量のポリマーも含有しうる。他の実施形態では、マスターバッチは、該マスターバッチが混成されることになっているポリマーとの適合性を有するポリマーを含有してもよい。

## 【0086】

さらに別の態様では、本発明の組成物は、脱酸素を主として提供する壁体の層(別の層は際立った脱除は伴わずに気体障壁を提供するポリマーを含んでいる)を形成するために 50

使用されてもよいし、ヘッドスペース脱除剤（包装壁体によって包装内容物と一緒に完全に密封される）として使用されてもよい。そのような技法は当業者によく知られている。

【0087】

透過性が維持される期間は、酸素感受性材料とともに使用する前に密閉容器内または窒素のような不活性雰囲気下で物品を保存することにより延長可能である。

別の態様では、本発明は、剛性、半剛性、折り畳み式、蓋付き、もしくは柔軟であるか、またはこれらの組み合わせであるかにかかわらず、本明細書中に記載された組成物から形成されるような壁体を含んでなる包装体を提供する。そのような包装体は当業者に良く知られた方法によって形成可能である。

【0088】

物品を作製するために使用されうる技法の中には、一般のモールド成形、射出成形、延伸ブロー成形、押出し、熱成形、押出しブロー成形、ならびに（特に多層構造については）共押出しおよび粘着性の結合層を使用する積層がある。ポリマーの、例えば延伸ブロー成形による配向は、生じる既知の機械的利益から、フタラートポリエステルを用いると特に魅力的である。

【0089】

物品を作製するための溶融加工ゾーンは、予備成形物、ボトル、トレイ、および以下に言及された他の物品のような意図された物品を作製するのに有効な通例の条件下で運転可能である。1つの実施形態では、そのような条件は、溶融物のIVをほとんど増加させることなく溶融物を処理するのに有効であり、かつエステル交換反応を促進するには有効でない。いくつかの好ましい実施形態では、低リン含量のポリエステルポリマー、被酸化性の有機物成分、および遷移金属の物理的混成物を確立するのに有効な適切な運転条件は、約250 ~ 約300 の範囲の溶融加工ゾーン内の温度、約6分未満の合計サイクル時間、および、典型的には減圧の適用を伴わず、かつ約0kPa（約0psig）~ 約6205.5kPaG（約900psig）の範囲の陽圧下である。いくつかの実施形態では、スクリー上での溶融物の滞留時間は約1 ~ 約4分の範囲となりうる。

【0090】

具体的な物品には、食品、飲料、化粧品、薬剤、および高い酸素バリアが必要とされるパーソナルケア製品の包装のための、予備成形物、コンテナおよびフィルムが挙げられる。飲料コンテナの例は、水および炭酸清涼飲料を入れるためのボトルであり、本発明は、酸素が該飲料の風味、芳香、性能（ビタミン分解を防ぐ）、または色調に有害な影響を及ぼす場合のジュース、スポーツ飲料、ビールまたは任意の他の飲料を入れるボトル適用において特に有用である。本発明の組成物はさらに、熱成形して剛性包装体とするためのシートおよび柔軟構造物用フィルムとしても特に有用である。剛性包装体には食品トレイおよび蓋が含まれる。食品トレイ適用の例には、食品内容物の鮮度が酸素の侵入とともに落ちる可能性のある場合の、ベースコンテナおよび蓋材（lidding）（熱成形された蓋でもフィルムでも）の両方における、デュアルオープンで使用可能な食品トレイ、または冷蔵食品トレイが挙げられる。本発明の組成物はさらに、化粧品容器および薬剤または医療用デバイスのための容器の製造における用途もある。

【0091】

本発明の包装壁体は単一層であってもよいし、多層の構築物であってもよい。多層の壁体を使用するいくつかの実施形態では、外部層および内部層は、それらの間に配置された脱酸素材料を含有する1つ以上の保護層を備えた構造層であってもよい。いくつかの実施形態では、外部層および内部層はポリオレフィンまたはポリエステルを含んでなる。ある実施形態では、単一層の設計が好ましい。そのような層は製造の簡潔性およびコストにおいて長所を有しうる。

【0092】

本明細書および添付の特許請求の範囲において、いくつかの用語について言及がなされることになるが、該用語は以下の意味を有すると定義されるものとする。

本明細書中で使用されるように、「式を有する（having the formul

10

20

30

40

50

a)」または「構造を有する (having the structure)」という語句は限定的であるようには意図されず、「含んでなる (comprising)」という用語が一般に使用されるのと同じように使用される。「～から独立に選択された (independently selected from)」という用語は、本明細書中において、列挙された要素 (例えば R 基または同種のもの) が同一であってもよいし異なってもよいことを示すために使用される。

【0093】

本明細書中で使用されるように、「1つの (a)」、「1つの (an)」、「その (the)」などの用語は、文脈がそうでないことを明白に示していないかぎり、単数および複数の両方を指す。例えば「ボトル (A bottle)」は、単一のボトルまたは2

10

【0094】

同じく本明細書中で使用されるように、1つ以上の方法ステップについての記載は、組み合わされたその列挙済みステップの前後に追加の方法ステップが存在することを妨げるものではない。追加のステップはさらに、記載されたステップの間に入るステップであってもよい。加えて、当然のことであるが、プロセスステップまたは原料成分の文字標記 (lettering) は個別の活性または原料成分を識別するための便利な手段であり、列挙された文字標記は任意の順序に配置構成可能である。

【0095】

ある範囲の数値が本願に提示される場合、当然ながらその範囲は明示された範囲の上下

20

【0096】

本明細書中で使用されるように、「マスターバッチ」とは、物品を形成する前に典型的には少なくとも追加の基材ポリマーで希釈されることになる、基材ポリマー、被酸化性の有機物成分および遷移金属の混合物を指す。そのため、被酸化性の有機物成分および遷移金属の濃度は形成される物品中よりも高い。

【0097】

以下の実施例は、酸素を脱除する分子の合成および該分子の使用ならびにそのような脱除剤を含有する生成物に関する本発明の好ましい実施形態を実証するために含まれている。当業者には当然のことであるが、以降の実施例において開示される技法は、本発明の実施において良好に機能することが本発明者らによって発見された技法を表すものであり、よって本発明の実施のための好ましい実施態様を構成すると考えることができる。しかしながら、当業者であれば、本開示に照らして、開示された特定の実施形態において数多くの変更をなし、かつなお本発明の精神および範囲から逸脱することなく同様または類似の結果を得ることができることを理解しているはずである。

30

【実施例】

【0098】

実施例1：以下に詳述された組成物が調製され、射出成形により多層の予備成形物となされ、延伸ブロー成形により3層コンテナA/B/Aとなされたが、該コンテナにおいてA層はPET構造層であり、B層は、構造ポリマーのPETも含んでなるが脱酸素を担う層である。表1はボトル組成物の詳細を提示しており、比較実施例1および2を含んでいる。

40

【0099】

典型的には、本発明の組成物は3層共射出成形されたボトル予備成形物中のバリア層として使用された。3層の予備成形物は、2つの別個の押出機供給材から構成されている、連続共射出成形プロセスによって作製された。PET供給材押出機(260~270に加熱された押出機「A」)では、あらかじめ乾燥させて低含水量<10ppmとした純物

50

のPET樹脂（バリア添加剤なし）が使用された。バリア樹脂供給材押出機（240～260 に加熱された押出機「B」）では、あらかじめ様々なレベルのジベンジルアジブアミド（DBA）とともに転動混成され、かつバリア添加剤としてコバルトネオデカノアート粉体が添加されたPET樹脂ペレットが、押出機に供給された。AおよびBの押出機からの2つの溶融供給材は、2003バッテンフェルト（Battenfeld）A800/200H/125HC共射出成形機を使用して連続して共射出成形され、予備成形物重量全体のおよそ40%を構成するバリアPET混成材の中間層を備えた3層予備成形物を形成するための、単一空洞型30g・33mm仕上げのケチャップボトル予備成形物となされた。成形のためのサイクル時間は約30秒であった。

【0100】

第2ステップでは、上記の3層予備成形物は再加熱 - 延伸 - ブロー成形により3層ボトルとなされた。該ボトルは、典型的には、毎時ボトルおよそ800本で運転するシデル（Sidell）SBO-1機で延伸ブロー成形された。該プロセスにおいて、予備成形物は典型的にはおよそ100 の表面温度に加熱され、次いで約12 に維持されたモールド内へ約3300kPa（約33bar）の吹込圧で吹込まれた。そうして得られた3層ボトルは完全に透明であった。これらのボトルは、次のセクションに記載されるようなオービスフェア（Orbisphere）試験プロトコールを使用して脱酸素性能について試験された。

【0101】

【表1】

表 1: 3層ボトルA/B/Aにおける脱酸素PET組成物

実施例番号	「A」層PET	「B」層
1	PET-1	PET-1 + 3% DBA + 0.1% CoNeo
2	PET-1	PET-1 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo + 0.125% Red MB
3	PET-1	PET-1 + 3% DBA + 0.1% CoNeo
4	PET-1	PET-1 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo
5	PET-1	PET-1 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo + 0.125% Red MB
6	PET-1	PET-2 + 3% DBA + 0.1% CoNeo
7	PET-1	PET-2 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo
8	PET-1	PET-2 + 3.5% DBA + 0.1% CoNeo + 0.125% Red MB
比較実施例 1	PET-3	PET-3 + 6% DBA + 0.25% CoNeo
比較実施例 2	PET-4	PET-1 + 4% DBA + 0.1% CoNeo

PET-1: ディーエイケイ・アメリカ・インコーポレイテッド（DAK America, Inc.）のDAK Laser+（登録商標）L44B（現在はL40Bとして

再指定されている)、約10ppmの低リン(V)含量レベル;

PET-2: ディーエイケイ・アメリカ・インコーポレイテッドのDAK Laser + L44A(現在はL40Aとして再指定されている)、約10ppmの低リン(V)含量レベル;

PET-3: イーストマン・ケミカル・カンパニー(Eastman Chemical Co.)のHeatwave(商標)CF746A、約40ppmの高リン含量レベル;

PET-4: イーストマン・ケミカル・カンパニーのParastar(商標)9000、>40ppmのリン(V)含量レベル;

DBA: 米国ニュージャージー州プリンストンのウィルシャー・テクノロジー・インコーポレイテッド(Wilshire Technology Inc.)の、'-ジベンジルアジブアミド;

CoNeo: コバルトネオデカノアート(シェパード・ケミカル・カンパニー(Shepherd Chemical Co.));および

Red MB: カラーマトリクス・インコーポレイテッド(Colormatrix Inc.)の赤色着色剤マスターバッチ

ボトル脱酸素試験(オービスフェア試験): 表1のボトルは、標準的なオービスフェア試験装置(スイス国ジュネーブのオービスフェア)を使用して、脱酸素性能について試験された。典型的には、各ボトルはオービスフェアの卓上充填器に載置され、最初に窒素で洗浄された後に、脱酸素水( $O_2$ 含量<100ppb)で充填されてフویلシールで密閉される。各組成物の数個のボトルが充填されて密閉された後、該ボトルは周囲条件下で必要な包装寿命試験期間にわたって保存される一方、オービスフェア3600型分析器に接続されたオービスフェア29972型試料デバイスの使用により酸素含量を測定するために一度に少なくとも3本のボトルを周期的に取り出すことにより、ボトル中の酸素の含量または侵入がモニタリングされる。各測定については、ボトルの封が穿刺され、液体が、137.9kPa(20psi)の窒素を用いてボトルから押し出され、かつオービスフェアのセンサ分析器を通過せしめられる。30~50%の液体が取り出されて測定が安定した後、酸素含量の読取り値が記録される。周期的測定の各回につき平均3~5個の読取り値が得られる。

#### 【0102】

図1および2に示されるオービスフェアのデータは、本発明による、DBA、コバルトネオデカノアート、および低リンPETを含んだボトルについて脱酸素が初期に(時間効果を伴わずに)生じることを明白に示している。対照的に、40ppm以上のリンを含んだPET組成物を使用する比較実施例は、そのような組成物がまだ酸素を脱除し始めていないので、少なくとも3か月にわたって酸素含量の増大を示す。

#### 【0103】

好ましい実施形態の先述の実施例および説明は、特許請求の範囲によって定義されるような本発明を限定するものではなく、例証するものとみなされるべきである。容易に認識されるように、上述の数多くの変形形態および特徴の組み合わせは、特許請求の範囲に述べるような本発明から逸脱することなく利用可能である。そのような変形形態は本発明の趣旨および範囲からの逸脱とは見なされず、かつそのような変形形態はすべて添付の特許請求の範囲の範囲内に含まれるように意図される。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<b>C 0 8 K</b>	<b>3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 0 8 K 3/08</b>
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/36</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B 27/36</b>
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 3 2 B 27/00</b> H

(72)発明者 アッカペッディ、ムラリ ケイ。  
 アメリカ合衆国 17408 ペンシルバニア州 ヨーク ファームハウス レーン 118

(72)発明者 リンチ、ブライアン エイ。  
 アメリカ合衆国 03054 ニューハンブシャー州 メリマック ウッドワード ロード 22

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 米国特許第05021515 (US, A)  
 特表2008-530345 (JP, A)  
 国際公開第2011/043969 (WO, A1)  
 米国特許出願公開第2009/0278087 (US, A1)  
 特表平02-500846 (JP, A)  
 特表2013-531084 (JP, A)  
 国際公開第2011/140473 (WO, A1)  
 特開2003-012901 (JP, A)  
 米国特許出願公開第2012/0283366 (US, A1)  
 特表2014-514421 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4