



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104428362 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201380036960. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 07. 09

C08L 23/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 8/00(2006. 01)

2012-154704 2012. 07. 10 JP

C08L 33/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/068773 2013. 07. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/010598 JA 2014. 01. 16

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岩本慎平 冈田聪史 池田真一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书2页 说明书19页

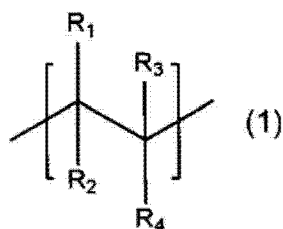
(54) 发明名称

吸氧性树脂组合物

(57) 摘要

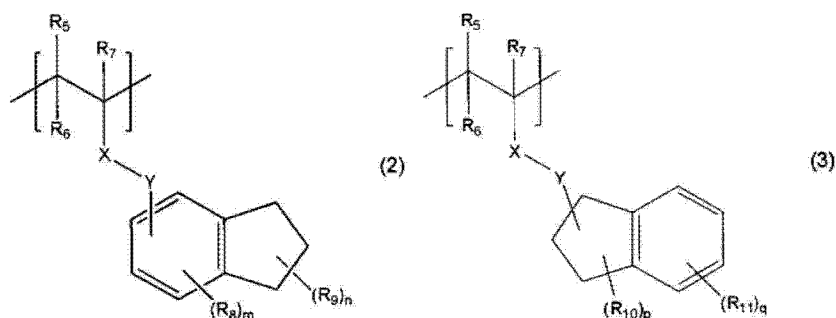
本发明涉及一种吸氧性树脂组合物,其为含有共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂的吸氧性树脂组合物,前述共聚聚烯烃化合物为含有结构单元(a)和结构单元(b)的共聚聚烯烃化合物,所述结构单元(a)为选自通式(1)表示的结构单元组成的组中的至少1种的结构单元,所述结构单元(b)为选自通式(2)以及(3)表示的结构单元组成的组中的至少1种的具有茚满环的结构单元。

1. 一种吸氧性树脂组合物, 其为含有共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂的吸氧性树脂组合物, 所述共聚聚烯烃化合物为含有结构单元 (a) 和结构单元 (b) 的共聚聚烯烃化合物, 所述结构单元 (a) 为选自由下述通式 (1) 表示的结构单元组成的组中的至少 1 种的结构单元,



式 (1) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 以及 R_4 分别独立地表示氢原子或第 1 一价取代基, 所述第 1 一价取代基为选自由卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少 1 种, 它们也可以进一步具有取代基,

所述结构单元 (b) 为选自由下述通式 (2) 以及 (3) 表示的结构单元组成的组中的至少 1 种的具有茚满环的结构单元;



式 (2)、(3) 中, R_5 、 R_6 以及 R_7 分别独立地表示氢原子或第 2 一价取代基, R_8 、 R_9 、 R_{10} 以及 R_{11} 分别独立地表示第 3 一价取代基, 所述第 2 一价取代基以及所述第 3 一价取代基分别独立地为选自由卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少 1 种, 它们可以进一步具有取代基, 所述 R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 存在多个时, 多个所述 R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 可以彼此相同也可以彼此不同, m 表示 0 ~ 3 的整数、 n 表示 0 ~ 5 的整数、 p 表示 0 ~ 4 的整数、 q 表示 0 ~ 4 的整数, 在茚满环的苄基位键合有至少 1 个氢原子, X 表示选自由 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ 以及 $-(CHR)_s-$ 组成的组中的二价的基团, s 表示 0 ~ 12 的整数, Y 为 $-(CHR)_t-$, t 表示 0 ~ 12 的整数, R 表示选自由氢原子、甲基以及乙基组成的组中的一价化学物种。

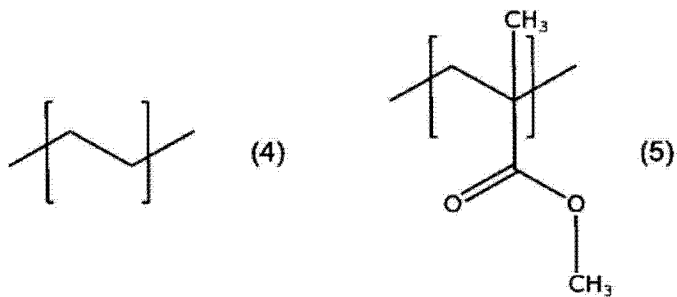
2. 根据权利要求 1 所述的吸氧性树脂组合物, 其中, 所述过渡金属催化剂包含选自由锰、铁、钴、镍以及铜组成的组中的至少 1 种过渡金属。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的吸氧性树脂组合物, 其中, 相对于 100 质量份所述共聚聚烯烃化合物以过渡金属量计包含 0.001 ~ 10 质量份所述过渡金属催化剂。

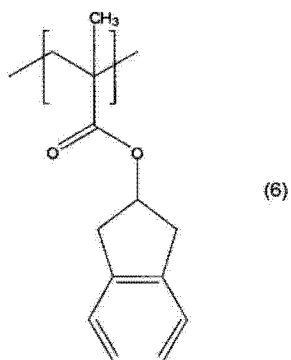
4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的吸氧性树脂组合物, 其中, 所述共聚聚烯烃化合物中含有的、所述结构单元 (a) 的含有比例相对于所述结构单元 (b) 的含有比例以摩尔比

计为 1 ~ 99/99 ~ 1。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的吸氧性树脂组合物, 其中, 所述结构单元 (a) 为选自由下述通式 (4) 以及 (5) 表示的结构单元组成的组中的至少 1 种的结构单元;



所述结构单元 (b) 为下述通式 (6) 表示的结构单元,



吸氧性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有具有茛满环的共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂的吸氧性树脂组合物。

背景技术

[0002] 以防止食品、饮料、医药品、化妆品为代表的、容易受到氧影响而变质或者劣化的各种物品的氧气氧化、从而长期保存为目的,使用吸氧剂去除收纳这些的容器内的氧。

[0003] 作为吸氧剂,从吸氧能力、处理容易程度、安全性的观点出发,一般使用以铁粉为反应主剂的吸氧剂。但是,该铁系吸氧剂由于与金属探测机发生感应而难以使用金属探测机进行异物检查。另外,封入有铁系吸氧剂的包装体由于存在起火的担心而不能用微波炉加热。进而,由于在铁粉的氧化反应中水分是必须的,因此被保存物只有为高水分体系才能体现吸氧的效果。

[0004] 此外,通过由如下多层材料构成容器从而可以进行在实现提高容器等的气体阻隔性的同时赋予容器自身吸氧性的包装容器等的开发,所述多层材料具有由在热塑性树脂中配合铁系吸氧剂的吸氧性树脂组合物形成的吸氧层(参照专利文献1)。具体而言,吸氧性多层薄膜是在热密封层以及气体阻隔层层叠而成的现有的气体阻隔性多层薄膜之间,根据情况借助由热塑性树脂形成的中间层,加入分散有吸氧剂的热塑性树脂层的吸氧层,作为在防止从外部的氧透过的功能的基础上,赋予吸收容器内的氧的功能的薄膜来利用,利用挤出层压、共挤出层压、干式层压等现有公知的制造方法来制造。但是,其同样也具有如下问题:被食品等的异物检查中使用的金属探测机检测到,不能用微波炉加热,只有被保存物为高水分体系才能体现效果。使用铁粉等吸氧剂的薄膜具有如下问题:被食品等的异物检测中使用的金属探测机检测到,由于不透明性因而内部可视性不足,在内容物为酒精饮料时以铁为催化剂通过醇的氧化反应而产生醛,使风味降低。

[0005] 由于上述这样的情况,期望以有机系物质为反应主剂的吸氧剂。作为以有机系物质为反应主剂的吸氧剂,已知有异抗坏血酸为主剂的吸氧剂(参照专利文献2)。

[0006] 另一方面,已知包含树脂和过渡金属催化剂的具有氧捕捉特性的吸氧性树脂组合物。例如,已知含有作为可氧化的有机成分的聚酰胺、尤其是含二甲苯基的聚酰胺和过渡金属催化剂的树脂组合物(参照专利文献3)。进而,专利文献3中,也例示有使树脂组合物成型得到包装材料等。

[0007] 此外,作为吸氧时不需要水分的吸氧性树脂组合物,已知有包含具有碳-碳不饱和键的树脂和过渡金属催化剂的吸氧性树脂组合物(参照专利文献4)。

[0008] 现有专利文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开平9-234832号公报

[0011] 专利文献2:日本特开昭51-136845号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2001-252560号公报

[0013] 专利文献 4：日本特开平 05-115776 号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 但是，专利文献 2 中记载的吸氧剂具有本身吸氧性能低、并且只有在被保存物为高水分体系才体现效果、比较的昂贵这样的问题。

[0016] 此外，专利文献 3 中记载的树脂组合物由于含有过渡金属催化剂且使含二甲苯基的聚酰胺树脂氧化从而体现吸氧功能，因此存在吸氧后由于树脂的氧化劣化导致发生高分子链的断裂，包装容器自身强度降低这样的问题。进而，该树脂组合物存在吸氧性能尚不充分、只有被保存物为高水分体系才体现效果这样的问题。

[0017] 进而，专利文献 4 中记载的吸氧性树脂组合物具有与上述同样地存在随着树脂的氧化高分子链的断裂从而生成臭味成分的低分子量的有机化合物，在吸氧后产生臭味这样的问题。

[0018] 本发明是鉴于上述情况完成的，其目的在于提供一种吸氧性树脂组合物，其不存在吸氧后的臭味产生，具有优异的吸氧性能。此外，本发明的另一目的在于提供一种吸氧性树脂组合物，其在从低湿度直至高湿度为止的广泛的湿度条件下体现优异的吸氧性能。

[0019] 用于解决问题的方案

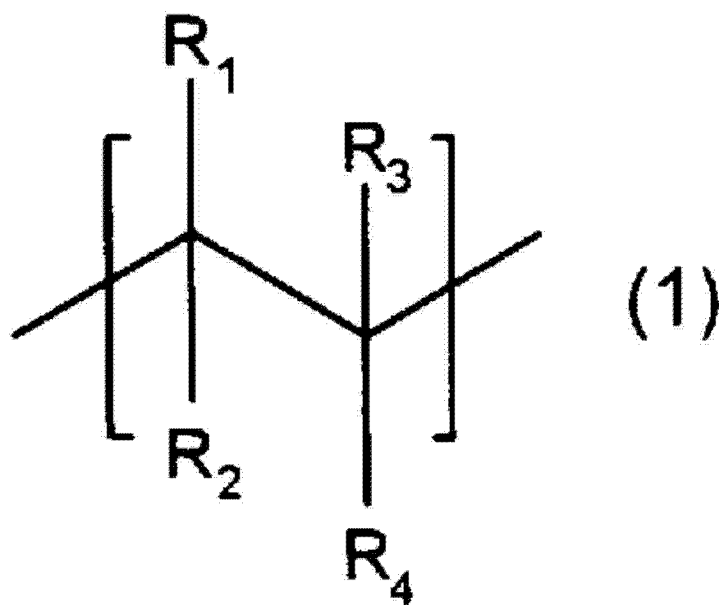
[0020] 本发明人等进行了深入研究，结果发现含有至少 1 种具有茚满环的共聚聚烯烃化合物和过渡金属催化剂的吸氧性树脂组合物可以解决上述问题，从而完成本发明。

[0021] 即，本发明如以下所述。

[0022] [1]

[0023] 一种吸氧性树脂组合物，其为含有共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂的吸氧性树脂组合物，所述共聚聚烯烃化合物为含有结构单元 (a) 和结构单元 (b) 的共聚聚烯烃化合物，所述结构单元 (a) 为选自由下述通式 (1) 表示的结构单元组成的组中的至少 1 种的结构单元；

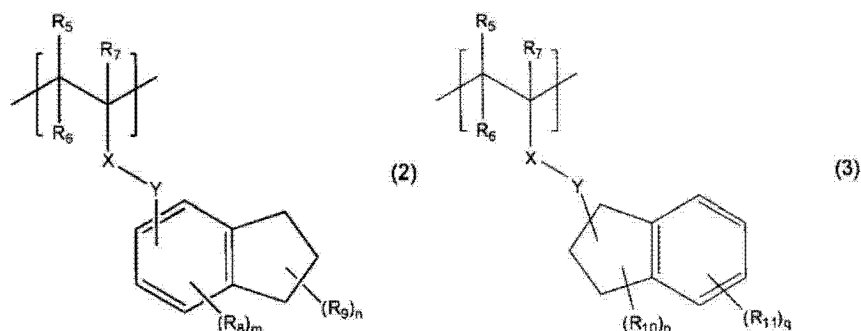
[0024]



[0025] (式(1)中, R_1 、 R_2 、 R_3 以及 R_4 分别独立地表示氢原子或第1一价取代基,所述第1一价取代基为选自由卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少1种,它们也可以进一步具有取代基。)

[0026] 所述结构单元(b)为选自由下述通式(2)以及(3)表示的结构单元组成的组中的至少1种的具有茚满环的结构单元;

[0027]



[0028] (式(2)、(3)中, R_5 、 R_6 以及 R_7 分别独立地表示氢原子或第2一价取代基, R_8 、 R_9 、 R_{10} 以及 R_{11} 分别独立地表示第3一价取代基,所述第2一价取代基以及所述第3一价取代基分别独立地为选自由卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少1种,它们可以进一步具有取代基,所述 R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 存在多个时,多个所述 R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 可以彼此相同也可以彼此不同。 m 表示0~3的整数、 n 表示0~5的整数、 p 表示0~4的整数、 q 表示0~4的整数,在茚满环的苣基位键合有至少1个氢原子, X 表示选自由 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ 以及 $-(CHR)_s-$ 组成的组中的二价的基团, s 表示0~12的整数, Y 为 $-(CHR)_t-$, t 表示0~12的整数, R 表示选自由氢原子、甲基以及乙基组成的组中的一价化学物种。)

[0029] [2]

[0030] 根据[1]所述的吸氧性树脂组合物,其中,所述过渡金属催化剂包含选自由锰、铁、钴、镍以及铜组成的组中的至少1种过渡金属。

[0031] [3]

[0032] 根据[1]或[2]所述的吸氧性树脂组合物,其中,相对于100质量份所述共聚聚烯烃化合物以过渡金属量计包含0.001~10质量份所述过渡金属催化剂。

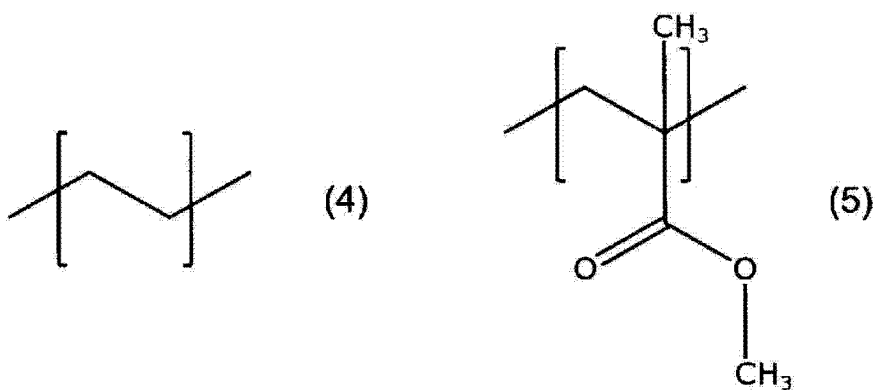
[0033] [4]

[0034] 根据[1]~[3]中任一项所述的吸氧性树脂组合物,其中,所述共聚聚烯烃化合物中含有的、所述结构单元(a)的含有比例相对于所述结构单元(b)的含有比例以摩尔比计为1~99/99~1。

[0035] [5]

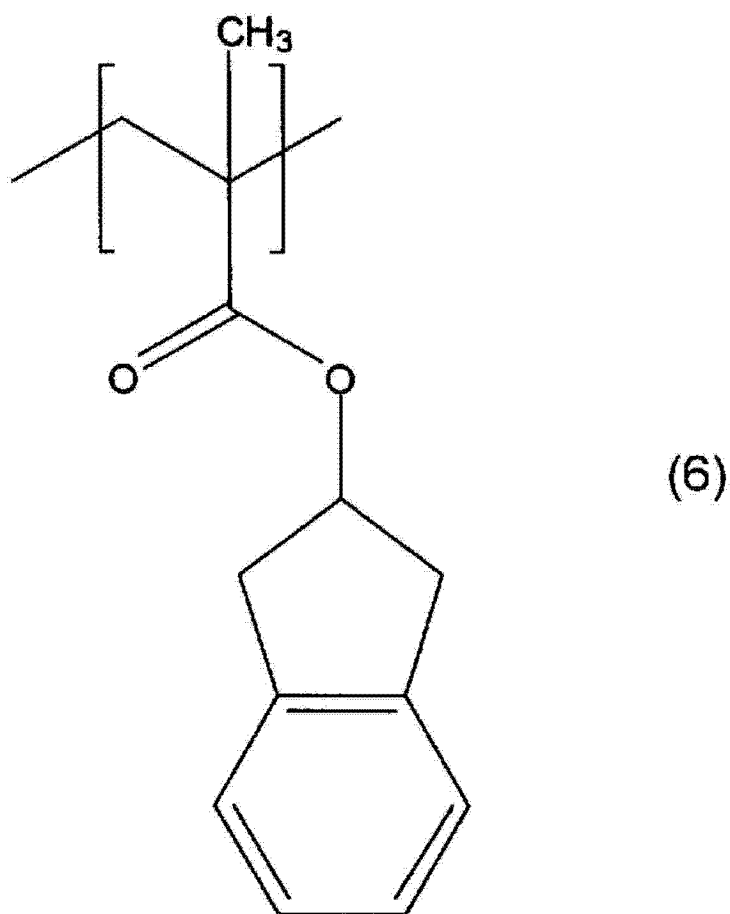
[0036] 根据[1]~[4]中任一项所述的吸氧性树脂组合物,其中,所述结构单元(a)为选自由下述通式(4)以及(5)表示的结构单元组成的组中的至少1种的结构单元;

[0037]



[0038] 所述结构单元 (b) 为下述通式 (6) 表示的结构单元,

[0039]



[0040] 发明的效果

[0041] 根据本发明,可以提供一种吸氧性树脂组合物,其吸氧后不产生臭味、具有优异吸氧性能。此外,可以提供一种吸氧性树脂组合物,其在从低湿度直至高湿度的广泛的湿度条件下体现优异的吸氧性能。进而,本发明的吸氧性树脂组合物即便在吸氧后也不会由于氧化导致共聚聚烯烃化合物的分子链断裂而维持其结构,因此可以良好地保持外观、抑制强度降低。

具体实施方式

[0042] 以下,对于用于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)进行详细地说

明。以下的本实施方式为用于说明本发明的例示,本发明并不限定于以下内容。本发明可以在其主旨的范围内适宜地变形来实施。

[0043] [吸氧性树脂组合物]

[0044] 本实施方式的吸氧性树脂组合物至少含有如下的共聚聚烯烃化合物(以下简称为“含茛满环的共聚聚烯烃化合物”)和过渡金属催化剂,所述共聚聚烯烃化合物含有结构单元(a)和结构单元(b),所述结构单元(a)为选自由上述通式(1)表示的结构单元组成的组中的至少1种的亚乙基或取代亚乙基结构单元,所述结构单元(b)为选自由上述通式(2)或(3)表示的结构单元组成的组中的至少1种的具有茛满环的取代亚乙基结构单元。

[0045] <含茛满环的共聚聚烯烃化合物>

[0046] 本实施方式的含茛满环的共聚聚烯烃化合物含有结构单元(a)和结构单元(b),所述结构单元(a)为选自由上述通式(1)表示的结构单元组成的组中的至少1种的亚乙基或取代亚乙基结构单元,所述结构单元(b)为选自由上述通式(2)以及(3)表示的结构单元的至少1种的具有茛满环的取代亚乙基结构单元。

[0047] 此外,上述通式(1)表示的结构单元(a)优选为选自由上述式(4)以及(5)表示的结构单元组成的组中的至少1种,上述通式(2)表示的结构单元(b)优选为上述式(6)表示的结构单元。在此,“含有结构单元”意味着在化合物中具有1个以上的该结构单元。所述结构单元优选在含茛满环的共聚聚烯烃化合物中作为重复单元而含有。含茛满环的共聚聚烯烃化合物可以为上述结构单元(a)与结构单元(b)的无规共聚物、上述结构单元(a)与结构单元(b)的嵌段共聚物的任意一种。或者,这些结构单元的共聚的方式例如可以为交替共聚、接枝共聚等。

[0048] 此外,含茛满环的共聚聚烯烃化合物还可以含有除结构单元(a)、结构单元(b)以外的其它的结构单元,可以为上述结构单元(a)、结构单元(b)与其它的结构单元的无规共聚物,上述结构单元(a)、结构单元(b)与其它的结构单元的嵌段共聚物的任意一种。或者,这些结构单元的共聚的方式例如可以为交替共聚、接枝共聚等。

[0049] 上述通式(1)~(3)表示的结构单元中,作为由 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 以及 R_{11} (记为“ $R_1 \sim R_{11}$ ”。以下同样。)表示的一价取代基(第1一价取代基、第2一价取代基、以及第3一价取代基),可以例示出卤原子(例如,氯原子、溴原子、碘原子)、烷基(优选碳数为1~15、更优选碳数为1~6的直链状、分支状或环状烷基,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、2-乙基己基、环丙基、环戊基)、链烯基(优选碳数为2~10、更优选碳数为2~6的直链状、分支状或环状链烯基,例如,乙烯基、烯丙基)、炔基(优选碳数2~10、更优选碳数为2~6的炔基,例如,乙炔基、丙炔基)、芳基(优选碳数为6~16、更优选碳数为6~10的芳基,例如,苯基、萘基)、杂环基(通过从优选碳数为1~12、更优选碳数为2~6的5元环或者6元环的芳香族或非芳香族的杂环化合物去除1个氢原子从而得到的一价的基团,例如,1-吡啶基、1-咪唑基、2-呋喃基)、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基(优选碳数为1~10、更优选碳数为1~6的直链状、分支状或环状烷氧基,例如,甲氧基、乙氧基)、芳氧基(优选碳数为6~12、更优选碳数为6~8的芳氧基,例如,苯氧基)、酰基(包含甲酰基。优选碳数为2~10、更优选碳数为2~6的烷基羰基、优选碳数为7~12、更优选碳数为7~9的芳基羰基、例如,乙酰基、新戊酰基、苯甲酰基)、氨基(优选碳数为1~10、更优选碳数为1~6的烷氨基、优选碳数为6~12、更优选碳数为

6～8 的苯胺基、优选碳数为 1～12、更优选碳数为 2～6 的杂环氨基、例如、氨基、甲基氨基、苯胺基)、巯基、烷硫基(优选碳数为 1～10、更优选碳数为 1～6 的烷硫基、例如、甲硫基、乙硫基)、芳硫基(优选碳数为 6～12、更优选碳数为 6～8 的芳硫基、例如、苯硫基)、杂环硫基(优选碳数为 2～10、更优选碳数为 1～6 的杂环硫基、例如、2-苯并噻唑硫基)、酰亚胺基(优选碳数为 2～10、更优选碳数为 4～8 的酰亚胺基、例如、N-琥珀酰亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基),并不限定于它们。

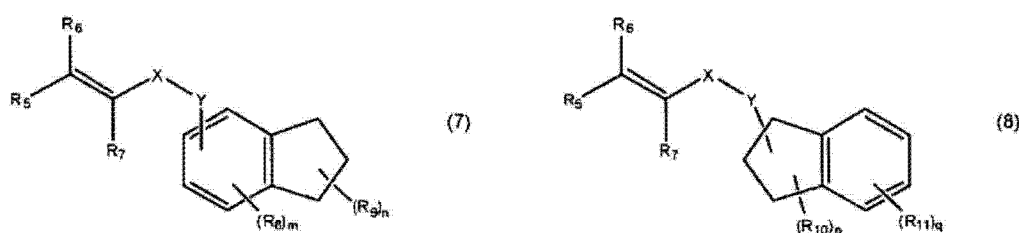
[0050] 需要说明的是,上述一价取代基 $R_1 \sim R_{11}$ 具有氢原子时,该氢原子也可以进一步被取代基 T(在此,取代基 T 与上述一价取代基 $R_1 \sim R_{11}$ 中说明的取代基相同的意义)取代。作为其具体例子,可以列举出被羟基取代的烷基(例如、羟乙基)、被烷氧基取代的烷基(例如、甲氧基乙基)、被芳基取代的烷基(例如、苄基)、被伯氨基或者仲氨基取代的烷基(例如、氨基乙基)、被烷基取代的芳基(例如、对甲苯基)、被烷基取代的芳氧基(例如、2-甲基苯氧基)等,并不限定于它们。需要说明的是,上述一价取代基 $R_1 \sim R_{11}$ 具有一价取代基 T 时,上述的碳数不包括取代基 T 的碳数。例如,苄基看作被苯基取代的碳数为 1 的烷基,不看作被苯基取代的碳数为 7 的烷基。此外,上述一价取代基 $R_1 \sim R_{11}$ 具有取代基 T 时,该取代基 T 可以为多个。

[0051] 上述通式 (2) 或 (3) 表示的结构单元中, X 表示选自 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ 以及 $-(CHR)_s-$ 组成的组中的二价基团, s 表示 0～12 的整数。Y 为 $-(CHR)_t-$, t 表示 0～12 的整数。R 表示选自氢原子 ($-H$)、甲基 ($-CH_3$)、以及乙基 ($-C_2H_5$) 组成的组中的一价化学物种。

[0052] 本实施方式的含茚满环的共聚聚烯烃化合物通过使具有茚满环的乙烯基化合物 (I) 与其它的乙烯基化合物 (II) 共聚而得到。

[0053] 作为本实施方式中所使用的具有茚满环的乙烯基化合物 (I), 例如, 可以列举出选自下述通式 (7) 或 (8) 表示的化合物组成的组中的乙烯基化合物。具有茚满环的乙烯基化合物 (I) 可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0054]

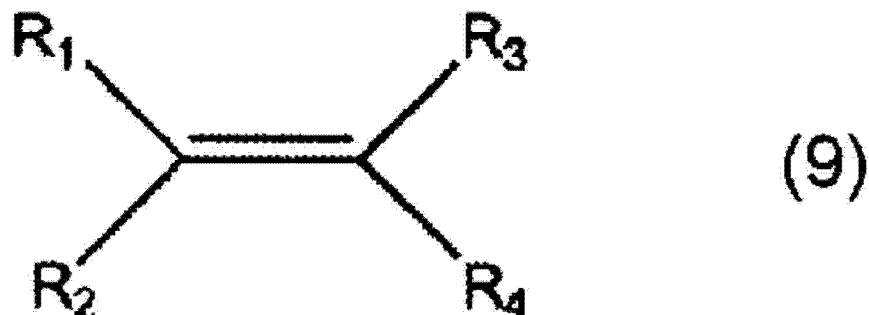


[0055] (式 (8) 中, $R_5 \sim R_7$ 分别独立地表示氢原子或第 2 一价取代基, $R_8 \sim R_{11}$ 分别独立地表示第 3 一价取代基, 第 2 一价取代基以及第 3 一价取代基分别独立地为选自卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少 1 种, 它们可以进一步具有取代基(相当于前述取代基 T), R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 存在多个时, 多个 R_8 、 R_9 、 R_{10} 或 R_{11} 可以彼此相同也可以彼此不同。m 表示 0～3 的整数、n 表示 0～5 的整数、p 表示 0～4 的整数、q 表示 0～4 的整数, 在茚满环的苄基位键合有至少 1 个氢原子。X 表示选自 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ 以及 $-(CHR)_s-$ 组成的组中的二价的基团, s 表示 0～12 的整数。Y 为 $-(CHR)_t-$, t 表示 0～12 的整数。R 表示选自 $-H$ 、 $-CH_3$ 、

以及 $-C_2H_5$ 组成的组中的一价的化学物种。)

[0056] 作为本实施方式中使用的乙烯基化合物 (II), 例如, 可以列举出选自下述通式 (9) 表示的化合物组成的组中的乙烯基化合物。乙烯基化合物 (II) 可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0057]



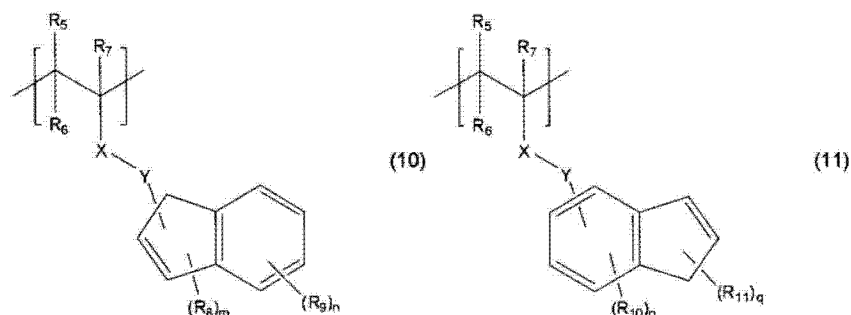
[0058] (式 (9) 中, $R_1 \sim R_4$ 分别独立地表示氢原子或第 1 一价取代基, 第 1 一价取代基为选自卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少 1 种, 它们也可以进一步具有取代基 (相当于前述取代基 T)。)

[0059] 作为上述通式 (9) 表示的乙烯基化合物, 例如, 可以列举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等碳数 2 ~ 20 的乙烯或 α -烯烃; 环丁烯、环戊烯、环己烯、3,4-二甲基环戊烯、3-甲基环己烯、2-(2-甲基丁基)-1-环己烯、环辛烯等环烯烃; 1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯等非共轭二烯; 丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊二烯、己二烯等共轭二烯; 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-环己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯等苯乙烯类; (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯腈、 α -氯代丙烯腈、乙基丙烯腈、(甲基)丙烯酸-2-氰基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氰基丙酯、(甲基)丙烯酰胺、 α -氯代(甲基)丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯- ϵ -己内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸-2-硝基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-硝基丙酯等。它们可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。需要说明的是, 作为(甲基)丙烯酸酯, 意味着丙烯酸酯以及与其对应的甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸意味着丙烯酸以及与其对应的甲基丙烯酸。

[0060] 本实施方式的含茚满环的共聚聚烯烃化合物可以通过使含有上述结构单元 (a)、

和选自下述通式 (10) 或 (11) 表示的结构单元组成的组中的至少 1 种的具有茚环的取代基的取代亚乙基结构单元 (c) 的共聚聚烯烃化合物与氢反应而得到。

[0061]



[0062] (式 (10)、(11) 中, $R_5 \sim R_7$ 分别独立地表示氢原子或第 2 价取代基, R_8 、 R_9 、 R_{10} 以及 R_{11} 分别独立地表示第 3 价取代基, 第 2 价取代基以及第 3 价取代基分别独立地为选自自由卤原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基、氰基、羟基、羧基、酯基、酰胺基、硝基、烷氧基、芳氧基、酰基、氨基、巯基、烷硫基、芳硫基、杂环硫基以及酰亚胺基组成的组中的至少 1 种, 它们可以进一步具有取代基 (相当于前述取代基 T), R_8 、 R_9 、 R_{10} 以及 R_{11} 存在多个时, 多个 R_8 、 R_9 、 R_{10} 以及 R_{11} 可以彼此相同也可以彼此不同。m 表示 0 ~ 3 的整数、n 表示 0 ~ 4 的整数、p 表示 0 ~ 3 的整数、q 表示 0 ~ 4 的整数, X 表示选自自由 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ 以及 $-(CHR)_s-$ 组成的组中的二价基团, s 表示 0 ~ 12 的整数。Y 为 $-(CHR)_t-$, t 表示 0 ~ 12 的整数。R 表示选自自由 $-H$ 、 $-CH_3$ 、以及 $-C_2H_5$ 组成的组中的一价的化学物种。)

[0063] 作为本实施方式的含茚满环的共聚聚烯烃化合物的其它的制造方法, 可以列举出使在侧链具有反应性官能团的聚烯烃 (III) 与具有茚满环的化合物 (IV) 反应的方法。

[0064] 作为在上述侧链具有反应性官能团的聚烯烃 (III), 例如, 可以列举出聚 (甲基) 丙烯酸等不饱和羧酸聚合物; 聚 (甲基) 丙烯酸甲酯等不饱和羧酸酯聚合物; 聚乙烯醇、聚酯醋酸乙烯酯等聚醋酸乙烯酯衍生物; 乙烯 - 不饱和羧酸共聚物; 乙烯 - 不饱和羧酸酯共聚物; 乙烯 - 乙烯醇共聚物; 马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯等马来酸酐改性聚烯烃等。它们可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0065] 作为上述具有茚满环的化合物 (IV), 优选具有容易与上述在侧链具有反应性官能团的聚烯烃 (III) 键合的官能团的化合物, 可以例示出具有茚满环的、醇化合物、胺化合物、羧酸化合物、酸酐化合物、环氧化合物。它们可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0066] 尤其优选将作为上述在侧链具有反应性官能团的聚烯烃 (III) 的在侧链具有酯基的聚烯烃溶解于有机溶剂而得到的溶液中, 添加作为上述具有茚满环的化合物 (IV) 的具有茚满环的醇化合物、以及酯交换催化剂, 通过酯交换反应从而制造的方法。

[0067] 酯交换反应可以以公知的方法来进行。反应温度以及反应时间只要在可以进行酯交换反应的范围就没有特别限定, 反应温度优选为 50 ~ 300℃、反应时间优选 10 分钟 ~ 24 小时。酯交换反应中所使用的有机溶剂若为可以溶解聚合物的有机溶剂则可以没有特别限定地使用。作为这样的有机溶剂, 可以列举出苯、甲苯、二甲苯、萘烷等。

[0068] 作为酯交换反应的其它方法, 例如, 可以列举出将作为上述在侧链具有反应性官能团的聚烯烃 (III) 的在侧链具有酯基的聚烯烃、作为上述具有茚满环的化合物 (IV) 的具

有茛满环的醇化合物、和酯交换催化剂用例如单轴挤出机、双轴挤出机、捏合机等进行熔融混炼的方法。

[0069] 作为酯交换反应中所使用的酯交换催化剂,可以使用公知的物质,例如,可以列举出叔丁醇钠、丙醇钠、乙醇钠、氢氧化钠、四异丙基钛酸盐、四丁基钛酸盐、氧化钛、氯化钛、氯化锆、氯化铪、氯化锡、以及钛、锆、锡的茂金属络合物催化剂等。它们可以单独使用 1 种或组合使用 2 种。

[0070] 本实施方式的含茛满环的共聚聚烯烃化合物中含有的、上述结构单元 (a) 的含有比例相对于上述结构单元 (b) 的含有比例 ((a)/(b)) 以摩尔比计优选设为 1/99 ~ 99/1、更优选设为 1/19 ~ 19/1、特别优选设为 1/9 ~ 9/1。在此, (a)/(b) 为上述范围时,存在能够兼具吸氧能力与树脂的成型性等倾向。

[0071] 本实施方式的含茛满环的共聚聚烯烃化合物的熔体质量流动速率(以下,标记为“MFR”)没有特别限定,从成型性的方面出发,在 190℃ 下优选为 0.1 ~ 500g/10 分钟、更优选为 0.2 ~ 100g/10 分钟。需要说明的是,本说明书中,若无特别说明,则 MFR 意味着使用基于 JIS K7210 的装置,在特定的温度下、负载 2160g 的条件下进行测定时的值,以“g/10 分钟”的单位与测定温度一同标记。

[0072] 作为结构单元 (a) 的优选具体例子,可以列举出上述式 (4) 或 (5) 表示的结构单元,并不限于它们。在此,结构单元 (a) 具有上述 (4) 或 (5) 表示的结构单元时,存在可以廉价地获得原料化合物,基于酯交换反应的茛满环的导入变得容易的倾向。

[0073] 作为前述结构单元 (b) 的优选具体例子,可以列举出上述式 (6) 表示的结构单元,并不限于它们。在此,结构单元 (b) 具有上述 (6) 表示的结构单元时,存在可以廉价地获得原料化合物,基于酯交换反应的茛满环的导入变得容易的倾向,进而,在茛满环的苄基位具有 2 个氢,因此存在吸氧性能变高的倾向。

[0074] 上述的含茛满环的共聚聚烯烃化合物的分子量可以考虑期望的性能、处理性等而适宜设定,没有特别限定。通常,重均分子量 (M_w) 优选为 $1.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^5$ 、更优选为 $5.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$ 。此外,同样地,数均分子量 (M_n) 优选为 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ 、更优选为 $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 。需要说明的是,在此所述分子量均意味着聚苯乙烯换算的值。需要说明的是,上述的含茛满环的共聚聚烯烃化合物可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0075] 上述的含茛满环的共聚聚烯烃化合物均为在茛满环的苄基位具有氢的物质,通过与在后面详细叙述的过渡金属催化剂并用,从而脱去苄基位的氢,由此表现出优异的吸氧性能。

[0076] 此外,本实施方式的吸氧性树脂组合物为显著抑制吸氧后的臭味产生的物质。其理由尚不明确,但推测是例如以下的氧化反应机理。即,认为在上述的含茛满环的共聚聚烯烃化合物中,首先脱去位于茛满环的苄基位的氢、生成自由基,然后,通过自由基与氧的反应使苄基位的碳氧化,生成羟基或酮基。因此,推测这是由于在本实施方式的吸氧性树脂组合物中不存在如上述现有技术那样由于氧化反应导致的吸氧主剂的分子链的断裂,维持含茛满环的共聚聚烯烃化合物的结构,成为臭味的原因的低分子量的有机化合物在吸氧后不易生成。

[0077] < 过渡金属催化剂 >

[0078] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的过渡金属催化剂,若为可以作为

上述的含茛满环的共聚聚烯烃化合物的氧化反应的催化剂发挥作用的物质,则可以从公知的物质中适宜选择使用,没有特别限定。

[0079] 作为所述过渡金属催化剂的具体例子,可以列举出过渡金属的有机酸盐、卤化物、磷酸盐、亚磷酸盐、次磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氧化物、氢氧化物等。在此,作为过渡金属催化剂中包含的过渡金属,例如,可以列举出钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钨、铈等,并不限定于它们。它们之中优选锰、铁、钴、镍、铜。此外,作为有机酸,例如,可以列举出醋酸、丙酸、辛酸、月桂酸、硬脂酸、乙酰丙酮、二甲基二硫代氨基甲酸、棕榈酸、2-乙基己酸、新癸酸、亚油酸、妥尔油酸、油酸、癸酸、环烷酸等,并不限定于它们。过渡金属催化剂优选组合上述的过渡金属与有机酸的物质,过渡金属更优选为锰、铁、钴、镍或铜,进一步优选为锰、铁、钴,有机酸更优选为醋酸、硬脂酸、2-乙基己酸、油酸或环烷酸,进一步优选为醋酸、硬脂酸,特别优选这些过渡金属的任一种与有机酸的任一种的组合。需要说明的是,过渡金属催化剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0080] 本实施方式的吸氧性树脂组合物中的含茛满环的共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂的含有比例可以根据使用的含茛满环的共聚聚烯烃化合物、过渡金属催化剂的种类以及期望的性能而适宜设定,没有特别限定。从吸氧性树脂组合物的吸氧量的观点出发,过渡金属催化剂的含有量相对于100质量份含茛满环的共聚聚烯烃化合物,以过渡金属量计优选为0.001~10质量份、更优选为0.002~2质量份、进一步优选为0.005~1质量份,需要说明的是,还进一步优选为0.008~0.5质量份、特别优选为0.01~0.2质量份。

[0081] 含茛满环的共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂可以用公知的方法进行混合。此外,使用挤出机,对它们进行混炼,从而也可以得到具有更高的分散性的吸氧性树脂组合物。

[0082] <热塑性树脂>

[0083] 本实施方式的吸氧性树脂组合物也可以含有热塑性树脂。此时,吸氧性树脂组合物中的前述含茛满环的共聚聚烯烃化合物与过渡金属催化剂的含有方式没有特别限定。

[0084] 上述的吸氧性树脂组合物的制备方法可以利用常规方法来进行没有特别限定。例如,通过将前述含茛满环的共聚聚烯烃化合物与过渡金属催化剂在热塑性树脂中进行混合或者混炼,从而可以得到吸氧性树脂组合物。

[0085] 作为上述的热塑性树脂,可以适宜使用公知的物质,没有特别限定,例如,可以列举出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、线状超低密度聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、聚-4-甲基-1-戊烯、或者亚乙基、亚丙基、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等 α -烯烃彼此的无规或者嵌段共聚物等聚烯烃;马来酸酐接枝聚乙烯、马来酸酐接枝聚丙烯等酸改性聚烯烃;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-氯化乙烯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、其离子交联物(离聚物)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物等乙烯-乙烯基化合物共聚物;聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、 α -甲基苯乙烯-苯乙烯共聚物等苯乙烯系树脂;聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚乙烯基化合物;尼龙6、尼龙66、尼龙610、尼龙12、聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)等聚酰胺;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、二醇改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)、聚丁二酸乙二醇酯(PES)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚乳酸、聚乙醇酸、聚己内酯、聚羟基链烷酸酯等聚酯;聚碳酸酯;聚环氧乙

烷等聚醚等或者它们的混合物等。需要说明的是,热塑性树脂可以单独使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0086] 它们之中作为热塑性树脂,优选为选自由聚烯烃、聚酯、聚酰胺、乙烯-乙烯醇共聚物、源自植物的树脂以及氯系树脂组成的组中的至少 1 种。进而,优选为选自由聚烯烃、聚酯、聚酰胺、乙烯-乙烯醇共聚物、以及氯系树脂组成的组中的至少 1 种。以下,对于这些优选热塑性树脂进行详细叙述。

[0087] < 聚烯烃 >

[0088] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚烯烃,例如,可以列举出低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线状低密度聚乙烯、线状超低密度聚乙烯等聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚-4-甲基-1-戊烯等烯烃均聚物;乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯-聚丁烯-1 共聚物、乙烯-环状烯烃共聚物等乙烯与 α -烯烃的共聚物;乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物等乙烯- α , β -不饱和羧酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸乙酯共聚物等乙烯- α , β -不饱和羧酸酯共聚物、乙烯- α , β -不饱和羧酸共聚物的离子交联物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等其它乙烯共聚物;环状烯烃类开环聚合物以及其氢化物;环状烯烃类-乙烯共聚物;和将这些聚烯烃用马来酸酐等酸酐等接枝改性的接枝改性聚烯烃等。

[0089] < 聚酯 >

[0090] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚酯,例如,可以列举出选自包括二羧酸在内的多元羧酸以及它们的酯形成性衍生物中的 1 种或者 2 种以上与包括二醇在内的多元醇中的 1 种或者 2 种以上形成的聚酯、或者由羟基羧酸以及它们的酯形成性衍生物形成的聚酯、或者由环状酯形成的聚酯等。对于对苯二甲酸乙二醇酯系热塑性聚酯,对苯二甲酸乙二醇酯单元占酯重复单元的大部分,通常为 70 摩尔%以上,玻璃化转变温度 (T_g) 为 50 ~ 90°C、熔点 (T_m) 处于 200 ~ 275°C 的范围是合适的。作为对苯二甲酸乙二醇酯系热塑性聚酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯在耐压性、耐热性、耐热压性等方面特别优异,也可以使用除对苯二甲酸乙二醇酯单元以外还包含少量由间苯二甲酸、萘二甲酸等二羧酸与丙二醇等二醇形成的酯单元的共聚聚酯。

[0091] 作为二羧酸的具体例子,可以列举出草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、十四烷二羧酸、十六烷二羧酸、3-环丁烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、2,5-降冰片烷二羧酸、二聚酸等为例的饱和脂肪族二羧酸或者它们的酯形成性衍生物;以富马酸、马来酸、衣康酸等为例的不饱和脂肪族二羧酸或者它们的酯形成性衍生物;以邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸等萘二甲酸类、4,4'-联苯基二羧酸、4,4'-联苯基磺基二羧酸、4,4'-联苯基醚二羧酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-p, p'-二羧酸、蒽二羧酸等为例的芳香族二羧酸或者它们的酯形成性衍生物;以间苯二甲酸-5-磺酸钠、对苯二甲酸-2-磺酸钠、间苯二甲酸-5-磺酸锂、对苯二甲酸-2-磺酸锂、间苯二甲酸-5-磺酸钾、对苯二甲酸-2-磺酸钾等为例的含金属磺酸盐基的芳香族二羧酸或者它们的低级烷基酯衍生物等。

[0092] 上述的二羧酸之中,从所得到的聚酯的物理特性等观点出发,尤其优选使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸类。需要说明的是,根据需要也可以将其它的二羧酸共聚。

[0093] 作为除这些二羧酸以外的多元羧酸的具体例子,可以列举出乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、均苯四酸、偏苯三酸、均苯三酸、3,4,3',4'-联苯基四羧酸以及它们的酯形成性衍生物等。

[0094] 作为二醇的具体例子,可以列举出以乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己二甲醇、1,3-环己二甲醇、1,4-环己二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等为例的脂肪族二醇;以氢醌、4,4'-二羟基双酚、1,4-双(β -羟基乙氧基)苯、1,4-双(β -羟基乙氧基苯基)砒、双(p-羟苯基)醚、双(p-羟苯基)砒、双(p-羟苯基)甲烷、1,2-双(p-羟苯基)乙烷、双酚A、双酚C、2,5-萘二醇、对这些二醇加成环氧乙烷得到的二醇等为例的芳香族二醇。

[0095] 上述的二醇之中,特别合适将乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己二甲醇作为主要成分来使用。

[0096] 作为除这些二醇以外的多元醇的具体例子,可以列举出三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、己三醇等。

[0097] 作为羟基羧酸的具体例子,可以列举出乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、羟基醋酸、3-羟基丁酸、对羟基苯甲酸、对(2-羟基乙氧基)苯甲酸、4-羟基环己羧酸、或者它们的酯形成性衍生物等。

[0098] 作为环状酯的具体例子,可以列举出 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 β -甲基- β -丙内酯、 δ -戊内酯、乙交酯、丙交酯等。

[0099] 作为多元羧酸、羟基羧酸的酯形成性衍生物的具体例子,可以列举出它们的烷基酯、酰氯、酸酐等。

[0100] 上述物质之中,主要的酸成分为对苯二甲酸或者其酯形成性衍生物或者萘二甲酸类或者其酯形成性衍生物,主要的二醇成分为亚烷基二醇的聚酯是优选的。

[0101] 需要说明的是,对于主要酸成分为对苯二甲酸或者其酯形成性衍生物的聚酯,优选相对于全部酸成分,以总计计含有70摩尔%以上的对苯二甲酸或者其酯形成性衍生物,更优选为含有80摩尔%以上的聚酯、进一步优选为含有90摩尔%以上的聚酯。同样地,对于主要酸成分为萘二甲酸类或者其酯形成性衍生物的聚酯,优选以总计计含有70摩尔%以上的萘二甲酸类或者其酯形成性衍生物的聚酯,更优选为含有80摩尔%以上的聚酯、进一步优选为含有90摩尔%以上的聚酯。

[0102] 上述的萘二甲酸类或者其酯形成性衍生物之中,优选二羧酸类中例示的1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、或者它们的酯形成性衍生物。

[0103] 此外,上述主要的二醇成分为亚烷基二醇的聚酯,优选相对于全部二醇成分,以总计计含有70摩尔%以上的亚烷基二醇的聚酯,更优选为含有80摩尔%以上的聚酯、进一步为优选含有90摩尔%以上的聚酯。需要说明的是,在此,所谓的亚烷基二醇也可以在分子链中包含取代基、脂环结构。

[0104] 从兼顾透明性与成型性的观点出发,除上述对苯二甲酸/乙二醇以外的共聚成分优选为选自由间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、二乙二醇、新戊二醇、1,4-环己二甲醇、1,2-丙

烷二醇、1,3-丙烷二醇以及2-甲基-1,3-丙烷二醇组成的组中的至少1种以上,更优选为选自间苯二甲酸、乙二醇、新戊二醇以及1,4-环己二甲醇组成的组中的至少1种以上。

[0105] 本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚酯的优选的一个例子是由主要的重复单元为对苯二甲酸乙二醇酯构成的聚酯。更优选为包含70摩尔%以上的对苯二甲酸乙二醇酯单元的线状聚酯、进一步优选为包含80摩尔%以上的对苯二甲酸乙二醇酯单元的线状聚酯,特别优选包含90摩尔%以上的对苯二甲酸乙二醇酯单元的线状聚酯。

[0106] 此外,本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚酯的优选另一例子是由主要的重复单元为2,6-萘二甲酸乙二醇酯构成的聚酯。更优选为包含70摩尔%以上的2,6-萘二甲酸乙二醇酯单元的线状聚酯、进一步优选为包含80摩尔%以上的2,6-萘二甲酸乙二醇酯单元的线状聚酯、特别优选为包含90摩尔%以上的2,6-萘二甲酸乙二醇酯单元的线状聚酯。

[0107] 此外,作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚酯的优选的另一例子,为包含70摩尔%以上的对苯二甲酸丙二醇酯单元的线状聚酯、含70摩尔%以上的萘二甲酸丙二醇酯单元的线状聚酯、包含70摩尔%以上的1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯单元的线状聚酯、包含70摩尔%以上的萘二甲酸丁二醇酯单元的线状聚酯、或者包含70摩尔%以上的对苯二甲酸丁二醇酯单元的线状聚酯。

[0108] 从兼顾透明性与成型性的观点出发,作为特别合适的聚酯,作为聚酯整体的组合,为对苯二甲酸/间苯二甲酸/乙二醇的组合、对苯二甲酸/乙二醇/1,4-环己二甲醇的组合、对苯二甲酸/乙二醇/新戊二醇的组合。需要说明的是,上述的聚酯当然也可以含有少量(5摩尔%以下)的通过酯化(酯交换)反应、缩聚反应中的乙二醇的二聚所产生的二乙二醇。

[0109] 此外,作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚酯的优选的其它的例子,可以列举出通过乙醇酸、乙醇酸甲酯的缩聚或者、乙交酯的开环缩聚得到的聚乙醇酸。需要说明的是,该聚乙醇酸也可以共聚有丙交酯等其它成分。

[0110] < 聚酰胺 >

[0111] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的聚酰胺,例如,可以列举出:以由内酰胺或者氨基酸衍生的单元为主结构单元的聚酰胺、以由脂肪族二胺和脂肪族二羧酸衍生的单元为主结构单元的脂肪族聚酰胺、以由脂肪族二胺和芳香族二羧酸衍生的单元为主结构单元的部分芳香族聚酰胺、以由芳香族二胺和脂肪族二羧酸衍生的单元为主结构单元的部分芳香族聚酰胺等。需要说明的是,在此所谓的聚酰胺根据需要也可以是共聚有除主结构单元以外的单体单元。

[0112] 作为内酰胺或者氨基酸的具体例子,可以列举出 ϵ -己内酰胺、月桂内酰胺等内酰胺类,氨基己酸、氨基十一烷酸等氨基酸类,对氨基甲基苯甲酸这样的芳香族氨基酸等。

[0113] 作为脂肪族二胺的具体例子,可以列举出碳数2~12的脂肪族二胺或者其功能性衍生物、脂环族的二胺等。需要说明的是,脂肪族二胺可以是直链状的脂肪族二胺也可以是具有分支的链状的脂肪族二胺。作为这样的直链状的脂肪族二胺的具体例子,可以列举出乙二胺、1-甲基乙二胺、1,3-丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺等

脂肪族二胺等。此外,作为脂环族二胺的具体例子,可以列举出环己烷二胺、1,3-双(氨基)环己烷、1,4-双(氨基)环己烷等。

[0114] 此外,作为脂肪族二羧酸的具体例子,可以列举出直链状的脂肪族二羧酸、脂环族二羧酸等。尤其,优选具有碳数4~12的亚烷基的直链状脂肪族二羧酸。作为直链状脂肪族二羧酸,可以列举出己二酸、癸二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二聚酸以及它们的功能性衍生物等。此外,作为脂环族二羧酸,可以列举出1,4-环己烷二羧酸、六氢化对苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸等。

[0115] 此外,作为芳香族二胺的具体例子,可以列举出间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、对双(2-氨基乙基)苯等。

[0116] 此外,作为芳香族二羧酸的具体例子,可以列举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸以及其功能性衍生物等。

[0117] 作为具体的聚酰胺,存在聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺4,6、聚酰胺6,6、聚酰胺6,10、聚酰胺6T、聚酰胺9T、聚酰胺6IT、聚己二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD6)、间苯二甲酸共聚聚己二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD6I)、聚癸二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD10)、聚十二烷二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD12)、聚1,3-二(氨基)环己烷己二酰二胺(聚酰胺BAC6)、聚癸二酰对苯二甲胺(聚酰胺PXD10)等。作为更优选的聚酰胺,可以列举出聚酰胺6、聚酰胺MXD6、聚酰胺MXD6I。

[0118] 此外,作为可以与前述聚酰胺共聚的共聚成分,也可以使用具有至少一个末端氨基、或者末端羧基的数均分子量为2000~20000的聚醚、或者前述具有末端氨基的聚醚的有机羧酸盐、或者前述具有末端羧基的聚醚的氨盐。作为其具体例子,可以列举出双(氨基)聚(环氧乙烷)(数均分子量为2000~20000的聚乙二醇)。

[0119] 此外,前述部分芳香族聚酰胺也可以在实质上为线性的范围内含有由偏苯三酸、均苯四酸等3元以上的多元羧酸衍生的结构单元。

[0120] < 乙烯-乙烯醇共聚物 >

[0121] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的乙烯乙烯醇共聚物,乙烯含量为15~60摩尔%、且醋酸乙烯酯成分的皂化度为90摩尔%以上的乙烯乙烯醇共聚物是合适的。乙烯含量优选为20~55摩尔%、更优选为29~44摩尔%。此外,醋酸乙烯酯成分的皂化度优选为95摩尔%以上。需要说明的是,乙烯乙烯醇共聚物还可以含有丙烯、异丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯、 α -十八烯等 α -烯烃、不饱和羧酸或者其盐、部分烷基酯、完全烷基酯、腈、酰胺、酐、不饱和磺酸或者其盐等少量的共聚单体。

[0122] < 源自植物的树脂 >

[0123] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的源自植物的树脂,只要包含源于原料植物的物质的树脂即可,对作为其原料的植物没有特别限定。作为源自植物的树脂的具体例子,可以列举出脂肪族聚酯系生物降解性树脂。此外,作为脂肪族聚酯系生物降解性树脂,例如,可以列举出聚乙醇酸(PGA)、聚乳酸(PLA)等聚(α -羟酸);聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚丁二酸乙二醇酯(PES)等聚亚烷基链烷酸酯等。

[0124] < 氯系树脂 >

[0125] 作为本实施方式的吸氧性树脂组合物中所使用的氯系树脂,只要是结构单元中包

含氯的树脂即可,可以使用公知的树脂。作为氯系树脂的具体例子,可以列举出聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、以及它们与醋酸乙烯酯、马来酸衍生物、高级烷基乙烯基醚等的共聚物等。

[0126] 上述的例示的热塑性树脂之中,线状低密度聚乙烯(LLDPE)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、尼龙6(PA6)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)优选用作食品用包装材料。

[0127] <各种添加剂>

[0128] 在此,本实施方式的吸氧性树脂组合物在不过度地损害本实施方式的效果的范围内,除上述的各成分以外还可以含有在本领域公知的各种添加剂。作为所述的任意的添加剂,例如,可以列举出干燥剂、氧化钛等颜料、染料、抗氧化剂、增滑剂、抗静电剂、稳定剂等添加剂、碳酸钙、粘土、云母、硅石等填充剂、除臭剂等,并不限定于它们。

[0129] 进而,本实施方式的吸氧性树脂组合物为了促进吸氧反应,根据需要可以进一步含有自由基引发剂、光引发剂。作为自由基引发剂的具体例子,可以列举出各种N-羟酰亚胺化合物,例如,可以列举出N-羟基琥珀酰亚胺、N-羟基马来酰亚胺、N,N'-二羟基环己烷四羧酸二酰亚胺、N-羟基邻苯二甲酰亚胺、N-羟基四氯邻苯二甲酰亚胺、N-羟基四溴邻苯二甲酰亚胺、N-羟基六氢化邻苯二甲酰亚胺、3-磺酰基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、3-甲氧基羰基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、3-甲基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、3-羟基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-硝基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-氯-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-甲氧基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-二甲基氨基-N-羟基邻苯二甲酰亚胺、4-羰基-N-羟基六氢化邻苯二甲酰亚胺、4-甲基-N-羟基六氢化邻苯二甲酰亚胺、N-羟基氯桥酸酰亚胺、N-羟基腐植酸酰亚胺、N-羟基偏苯三酸酰亚胺、N,N'-二羟基均苯四酸二酰亚胺等,并不限定于它们。此外,作为光引发剂的具体例子,可以列举出二苯甲酮及其衍生物、噻嗪染料、金属卟啉衍生物、蒽醌衍生物等,并不限定于它们。需要说明的是,这些自由基引发剂以及光引发剂可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0130] 含茚满环的共聚聚烯烃化合物以及过渡金属催化剂以及根据需要含有的热塑性树脂、各种添加剂可以以公知的方法混合。此外,使用挤出机,对它们进行混炼,从而也可以得到具有更高的分散性的吸氧性树脂组合物。

[0131] 本实施方式的吸氧性树脂组合物可以以单层的形式用作包装材料以及包装容器,也可以以由吸氧性树脂组合物形成的至少一层、和由其它树脂形成的至少一层的层叠物的形式用作吸氧性多层包装材料以及吸氧性多层包装容器。通常,本实施方式的吸氧性树脂组合物优选不在容器等的外表面露出地设置在容器等的外表面的内侧,此外为了避免与内容物的直接的接触,优选设置在容器等内表面的外侧。如此,优选作为多层的至少1个中间层使用吸氧性树脂组合物。

[0132] 此外,本实施方式的吸氧性树脂组合物可以以薄膜状或片状用作至少具有含有聚烯烃树脂的密封层、含有吸氧性树脂组合物的吸氧层以及含有气体阻隔性物质的气体阻隔层的吸氧性多层体。进而,所得到的吸氧性多层体可以在气体阻隔层的外层进一步层叠纸基材、用作吸氧性纸容器。

[0133] 作为本实施方式的气体阻隔层中使用的气体阻隔性物质,可以使用气体阻隔性热塑性树脂、气体阻隔性热固化性树脂、硅石、氧化铝、铝等各种蒸镀薄膜、铝箔等金属箔。作为气体阻隔性热塑性树脂没有特别限定,例如,可以列举出乙烯-乙烯醇共聚物、MXD6、聚

偏二氯乙烯等。此外,作为气体阻隔性热固化性树脂没有特别限定,例如,可以列举出气体阻隔性环氧树脂(Mitsubishi Gas Chemical Company 制造,商品名“MAXIV”等)。

[0134] 对于吸氧性多层体的制造方法,可以根据各种材料的性状、加工目的、加工工序等,利用共挤出法、各种层压法、各种涂布法等公知的方法。例如,在成型为薄膜、片状时,可以列举出将熔融的树脂组合物通过 T 口模、圆形口模等由挤出机挤出来制造的方法,通过在吸氧性薄膜或片上涂布粘接剂、与其它的薄膜、片贴合来制造的方法。此外,使用注射机使熔融树脂通过多层多重模具向注射模中进行共注射或逐次注射从而可以成型为规定的形状的多层容器或容器制造用的预成型坯。预成型坯可以加热至拉伸温度、沿轴方向进行拉伸、并通过流体压力沿圆周方向进行吹塑拉伸,从而制造拉伸吹塑瓶。

[0135] 吸氧性多层体可以成型为薄膜状、加工为袋状、盖材料来使用。此外,本实施方式的吸氧性多层体可以成型为片状,进而利用真空成型、压空成型、模塞助压成型(plug-assist forming)等成型方法,热成型为盘、杯、瓶、管等规定形状的吸氧性多层容器。此外,对于所得到的袋状容器、杯状容器,可以进行 80 ~ 100℃ 的煮沸杀菌处理、100 ~ 135℃ 的低温蒸煮杀菌处理、蒸煮杀菌处理、高温蒸煮杀菌处理。进而,也可以在袋状容器中填充食品等内容物,设置开封口,作为带有微波炉调理对应的易通蒸口的袋而优选使用,在微波炉加热调理时蒸汽从该开封口放出。

[0136] 本实施方式的吸氧性树脂组合物加工为粉体状、颗粒状、粒料状、薄膜状或者其它的小片状,填充到通气性包装材料中,从而也可以作为小袋状的吸氧剂包装体来使用。作为通气性包装材料,只要是吸氧剂用途中所使用的包装材料则没有特别制限,为了充分得到吸氧效果,优选尽量使用通气性高的包装材料。作为这样的包装材料,例如可以列举出:日本纸、机制纸、人造绢纸等纸类;使用由纸浆、纤维素、合成树脂形成的纤维等各种纤维类的无纺布;塑料薄膜或者其穿孔物等、或者添加碳酸钙等之后、拉伸的微孔薄膜等;进而将选自这些的 2 种以上层叠而成的材料等。作为塑料薄膜,例如可以列举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚丙烯、聚碳酸酯等薄膜与作为密封层的聚乙烯、离聚物、聚丁二烯、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物或者乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等薄膜层叠粘接成的层叠薄膜等。

[0137] 本实施方式的吸氧性树脂组合物或者吸氧性多层体可以通过包含于包装容器的整体或者一部从而制成吸氧性容器。本实施方式的吸氧性容器吸收容器内的氧,即使存在少量从容器外透过或者侵入容器壁面的氧时,也能吸收该透过或者侵入的氧,从而防止保存的内容物品(被保存物)的由氧造成的变质等。

[0138] 本实施方式的吸氧性容器的形状没有特别限定,可以根据收纳、保存的物品适宜设定。作为这样的容器,可以适宜地作为袋、杯、托盘、瓶等。

[0139] 进而,例如,通过将上述的薄膜状或者片状的吸氧性树脂组合物或者吸氧性多层体制袋,可以制成三边密封平袋、自立袋、折边包装袋、枕式包装袋、包括主室和副室的、在主室和副室之间设置易剥离壁的多室袋、收缩薄膜包装等。此外,通过实施热成型,从而可以制成任意形状的容器。

[0140] 更具体而言,将上述的薄膜状或者片状的吸氧性树脂组合物或者吸氧性多层体通过真空成型、压空成型、模塞助压成型等方法进行成型,从而可以制成托盘、杯、瓶、管、PTP (press-through pack) 等规定的形状的吸氧性容器。此外,可以使用注射机将熔融的树

脂通过多层多重模具向注射模中共注射或者逐次注射从而一次性地制成规定的形状的多层容器。

[0141] 需要说明的是,在制作具有凸缘部的热成型容器时,也可以对该凸缘部实施赋予易剥离功能的特殊加工。此外,通过将上述吸氧性树脂组合物或者吸氧性多层体用作容器的盖材料、顶盖密封等部材,从而可以赋予这些容器吸氧功能。

[0142] 此外,本实施方式的吸氧性树脂组合物或者吸氧性多层体成型为薄膜状或者片状,可以用作标签、卡片、垫片等方式的吸氧剂。

[0143] 使用本实施方式的吸氧性树脂组合物或者吸氧性多层体时,照射能量射线,可以促进吸氧反应开始、或提高吸氧速度。作为能量射线,例如,可以利用可见光线、紫外线、X射线、电子射线、 γ 射线等。照射能量量可以根据使用的能量射线的种类适宜选择。

[0144] 本实施方式的吸氧性树脂组合物在氧吸收时水分不是必须的,换言之,无论被保存物是否有水分,都可以进行吸氧,因此无论被保存物为何种种类,可以用于广泛的用途。尤其,由于吸氧后不产生臭味,因此尤其可以适用于例如食品、调理食品、饮料、健康食品、医药品等。即,本实施方式的吸氧性树脂组合物以及使用其的层叠体等各种成型品在从低湿度到高湿度的广泛的湿度条件下(相对湿度0%~100%)的吸氧性能优异、并且内容物的风味保持性优异,因此适于各种物品的包装。

[0145] 作为被保存物的具体例子,可列举出:牛奶、果汁、咖啡、茶类、酒精饮料等饮料;沙司、酱油、冷面汁、调味汁等液体调味料;汤、炖菜、咖喱等料理食品;果酱、蛋黄酱等膏状食品;金枪鱼、鱼类和贝类等水产品;奶酪、黄油、蛋等乳加工品或者蛋加工品;肉、意大利腊肠、香肠、火腿等畜肉加工品;胡萝卜、土豆、芦笋、香菇等蔬菜类;水果类;蛋;面类;米、精米等米类;豆等谷物类;米饭、红小豆米饭、糯米、米粥等米加工食品或者谷物加工食品;羊羹、布丁、蛋糕、馒头等糕点类;粉末调味料、粉末咖啡、咖啡豆、茶、婴幼儿用奶粉、婴幼儿用料理食品、粉末减肥食品、护理料理食品、干燥蔬菜、年糕片、煎饼等干燥食品(水分活性低的食品);粘接剂、粘合剂、农药、杀虫剂等化学品;医药品;维生素剂等健康食品;宠物食品;化妆品、洗发水、护发素、洗涤剂杂货品;其它各种的物品,但并不限于此。尤其,在氧气存在下容易引起劣化的被保存物例如,作为饮料为啤酒、葡萄酒、日本酒、烧酒、果汁饮料、果汁、蔬菜汁、碳酸软饮料、茶类等、作为食品为水果、坚果、蔬菜、肉制品、幼儿食品、咖啡、果酱、蛋黄酱、番茄酱、食用油、调味汁、沙司类、咸烹海味类、乳制品类等;作为其它的医药品、化妆品等的包装材是适宜的。需要说明的是,水分活性表示物品中的自由水含有量的尺度,用0~1的数字表示,无水分物品为0、纯水为1。即,对于某种物品的水分活性 A_w ,将该物品密封并达到平衡状态之后的空间内的水蒸汽压定义为 P 、将纯水的水蒸汽压定义为 P_0 、将同空间内的相对湿度定义为 $RH(\%)$ 时,

[0146] $A_w = P/P_0 = RH/100$ 。

[0147] 需要说明的是,可以在这些被保存物的填充(包装)前后,以适合被保存物的形式实施容器、被保存物的杀菌处理。作为杀菌方法,例如,可以列举出:在100℃以下的热水处理、100℃以上的加压热水处理、130℃以上的超高温加热处理等加热杀菌,紫外线、微波、 γ 射线等电磁波杀菌、环氧乙烷等气体处理,过氧化氢、次氯酸等药剂杀菌等。

[0148] 实施例

[0149] 以下通过实施例以及比较例对本发明进行更详细地说明,本发明不受以下的实施

例的任何限定。

[0150] 吸氧量的测定、外观以及臭味的评价如以下进行。

[0151] (1) 吸氧量的测定

[0152] 在袋内的相对湿度为 100% 以及 30% 的由铝箔层叠薄膜形成的气体阻隔袋中与 500cc 空气一同填充密封各一张薄膜, 在 23℃ 下保管, 测定密闭后 3 天吸收的氧的总量。

[0153] (2) 外观

[0154] 用目视确认在 40℃ 下, 相对湿度 100% 下保管 1 个月之后的薄膜的外观。

[0155] (3) 臭味的评价

[0156] 与吸氧量的测定同样地, 将在温度 23℃、相对湿度 100% 或者 30% 下保管 30 天之后的密封袋开封, 确认密封袋内的臭味。

[0157] 对于臭味, 分别对于吸氧前后有无臭味的变化进行评价, 将在吸氧后没有臭味的变化时判断为“无臭味产生”。

[0158] (合成例)

[0159] 在内容积 1000mL 的 4 口可拆式烧瓶中投入 100g 乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(商品名“ACRYFT WK402”、住友化学株式会社制造, MMA 含量 25wt%)、84g 2-羟基茚满(hydroxyhydrindene)、150g 萘烷、0.2g 作为酯交换催化剂的四丁基钛酸盐, 边搅拌边在氮气气氛下将反应液升温至 210℃, 边蒸馏去除甲醇边进行 3 小时反应。甲醇的蒸馏去除终止之后, 缓慢地进行减压, 蒸馏去除萘烷。接着, 将所得到的反应粗生成物溶解到加热到 80℃ 的甲苯中以使浓度为 3~4wt% 之后, 将其冷却至 40℃ 左右, 加入甲醇, 将再沉淀的具有茚满环的共聚聚烯烃化合物过滤从而回收。基于所得到的共聚聚烯烃化合物的 NMR 的分析结果如下所述。

[0160] ^1H -NMR(400MHz CDCl_3) 2-羟基茚满部: δ 7.16-7.22(4H m)、5.49-5.51(1H m)、2.94-2.98(2H dd)、3.28-3.33(2H dd)、甲基丙烯酸甲酯部: δ 3.65(3H s)

[0161] 对所得到的共聚聚烯烃化合物的重均分子量与数均分子量利用 GPC(凝胶渗透色谱法)进行测定, 结果重均分子量为 1.1×10^5 、数均分子量为 3.7×10^4 。通过 DSC 测定熔点, 结果熔点为 72℃。

[0162] (实施例 1)

[0163] 相对于 100 质量份共聚聚烯烃化合物, 干混以钴量为 0.1 质量份的硬脂酸钴。利用具有 2 根直径 20mm 的螺杆的双轴挤出机将其在挤出温度 220℃、螺杆转速 60rpm、给料螺杆转速 16rpm、牵引速度 1.0m/min 的条件下进行制膜, 制作宽 130mm、厚度 90~100 μm 的吸氧性薄膜。将所得到的薄膜制成 100mm $\times$ 100mm1 枚的薄膜, 用于吸氧量、外观、臭味的评价。将所得到的结果示出于表 1。

[0164] (实施例 2)

[0165] 将硬脂酸钴替代为硬脂酸铁, 除此以外, 通过与实施例 1 同样的方法制作薄膜, 用于吸氧量、外观、臭味的评价。将所得到的结果示出于表 1。

[0166] (比较例 1)

[0167] 将共聚聚烯烃化合物替代为 N-MXD6(商品名“MX 尼龙 S6011”、Mitsubishi Gas Chemical Company 制造), 除此以外, 通过与实施例 1 同样的方法制作薄膜, 用于吸氧量、外观、臭味的评价。将所得到的结果示出于表 1。

[0168] 表 1

[0169]

	树脂化合物	过渡金属催化剂	吸氧量 ¹⁾		外观 ²⁾	臭味的产生	
			湿度 100%	湿度 30%		湿度 100%	湿度 30%
实施例1	共聚聚烯烃	硬脂酸钴	14cc	20cc	保持形状	没有	没有
实施例2	共聚聚烯烃	硬脂酸铁	10cc	14cc	保持形状	没有	没有
比较例1	N-MXD6	硬脂酸钴	3cc	0cc	崩坏	没有	没有

[0170] 1) 自试验开始 7 天吸收的氧的总量

[0171] 2) 在 40℃下、湿度 100%下保管 1 个月后评价

[0172] 由实施例 1 以及 2 明确,本实施方式的吸氧性树脂组合物在吸氧后不产生臭味,此外,在高湿度下以及低湿度下均表现出优异的吸氧性能。此外,吸氧后也保持薄膜的形状不崩坏。