

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/010598 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/08 (2006.01) *C08L 33/10* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068773
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 9 日(09.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-154704 2012 年 7 月 10 日(10.07.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS
CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東
京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩本 慎平(IWAMOTO, Shinpei); 〒
2540016 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号
三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa
(JP). 岡田 聡史(OKADA, Satoshi); 〒2540016 神奈
川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化
学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 池田
真一(IKEDA, Shinichi); 〒1258601 東京都葛飾区新
宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社 東
京テクノパーク内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木 6-1-0-1 六

本木ヒルズ森タワー 2 3 階 T M I 総合法律事
務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OXYGEN-ABSORBING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 酸素吸収性樹脂組成物

(57) Abstract: An oxygen-absorbing resin composition containing a copolymer polyolefin compound and a transition metal catalyst, wherein the copolymer polyolefin compound contains at least one species of constituent unit (a) selected from the group consisting of constituent units represented by general formula (1) and at least one species of constituent unit (b) comprising an indane ring selected from the group consisting of constituent units represented by general formulae (2) and (3).

(57) 要約: 共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物であって、前記共重合ポリオレフィン化合物が、一般式(1)で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位(a)と、一般式(2)および(3)で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも1種のインダン環を有する構成単位(b)と、を含有する共重合ポリオレフィン化合物である、酸素吸収性樹脂組成物。



WO 2014/010598 A1

明 細 書

発明の名称：酸素吸収性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、インダン環を有する共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 食品、飲料、医薬品、化粧品に代表される、酸素の影響を受けて変質あるいは劣化しやすい各種物品の酸素酸化を防止し、長期に保存する目的で、これらを収納した容器内の酸素除去を行う酸素吸収剤が使用されている。

[0003] 酸素吸収剤としては、酸素吸収能力、取り扱い易さ、安全性の点から、鉄粉を反応主剤とする酸素吸収剤が一般的に用いられている。しかし、この鉄系酸素吸収剤は、金属探知機に感応するために、異物検査に金属探知機を使用することが困難であった。また、鉄系酸素吸収剤を同封した包装体は、発火の恐れがあるために電子レンジによる加熱ができない。さらに、鉄粉の酸化反応には水分が必須であるため、被保存物が高水分系であるものでしか、酸素吸収の効果を発現することができない。

[0004] また、熱可塑性樹脂に鉄系酸素吸収剤を配合した酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層を有する多層材料で容器等を構成することにより、容器等のガスバリア性の向上を図ると共に、容器自体に酸素吸収性を付与した包装容器等の開発が行われている（特許文献1参照）。具体的には、酸素吸収性多層フィルムは、ヒートシール層及びガスバリア層が積層してなる従来のガスバリア性多層フィルムの中に、場合により熱可塑性樹脂からなる中間層を介して酸素吸収剤を分散した熱可塑性樹脂層である酸素吸収層を加え、外部からの酸素透過を防ぐ機能に容器内の酸素を吸収する機能を付与したものとして利用され、押出ラミネートや共押出ラミネート、ドライラミネート等の従来公知の製造方法を利用して製造されている。しかし、これも同様に、食品等の異物検査に使用される金属探知機に検知される、電子レンジによる加

熱ができない、被保存物が高水分系のものしか効果を発現しない、といった問題を有している。鉄粉等の酸素吸収剤を用いるものは、食品等の異物検知に使用される金属探知機に検知される、不透明性のため内部視認性が不足する、内容物をアルコール飲料とした場合に鉄を触媒とするアルコールの酸化反応によりアルデヒドが発生し、風味が低下するといった問題を有している。

[0005] 上記のような事情から、有機系の物質を反応主剤とする酸素吸収剤が望まれている。有機系の物質を反応主剤とする酸素吸収剤としては、アスコルビン酸を主剤とする酸素吸収剤が知られている（特許文献2参照）。

[0006] 一方、樹脂と遷移金属触媒からなる酸素捕捉特性を有する酸素吸収性樹脂組成物が知られている。例えば、酸化可能有機成分としてポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドと遷移金属触媒からなる樹脂組成物が知られている（特許文献3参照）。さらに、特許文献3には、樹脂組成物を成形して得られる包装材料等も例示されている。

[0007] また、酸素吸収に水分を必要としない酸素吸収性樹脂組成物として、炭素－炭素不飽和結合を有する樹脂と遷移金属触媒からなる酸素吸収性樹脂組成物が知られている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平9－234832号公報

特許文献2：特開昭51－136845号公報

特許文献3：特開2001－252560号公報

特許文献4：特開平05－115776号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献2に記載の酸素吸収剤は、そもそも酸素吸収性能が低く、また、被保存物が高水分系のものしか効果を発現しない、比較的高

価である、といった課題を有している。

[0010] また、特許文献3に記載の樹脂組成物は、遷移金属触媒を含有させキシレン基含有ポリアミド樹脂を酸化させることで酸素吸収機能を発現させるものであるため、酸素吸収後に樹脂の酸化劣化による高分子鎖の切断が発生し、包装容器そのものの強度が低下するといった課題を有している。さらに、この樹脂組成物は、未だ酸素吸収性能が不十分であり、被保存物が高水分系のものしか効果を発現しない、といった課題を有している。

[0011] さらに、特許文献4に記載の酸素吸収性樹脂組成物は、上記と同様に樹脂の酸化にともなう高分子鎖の切断により臭気成分となる低分子量の有機化合物が生成し、酸素吸収後に臭気が発生するという問題がある。

[0012] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、酸素吸収後の臭気発生がなく、優れた酸素吸収性能を有する、酸素吸収性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の別の目的は、低湿度から高湿度までの広範な湿度条件下で優れた酸素吸収性能を発現する、酸素吸収性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、少なくとも1種のインダン環を有する共重合ポリオレフィン化合物と遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

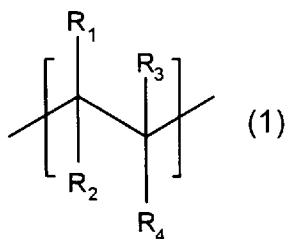
[0014] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

[1]

共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物であって、前記共重合ポリオレフィン化合物が、下記一般式(1)で表される構成単位；

[0015]

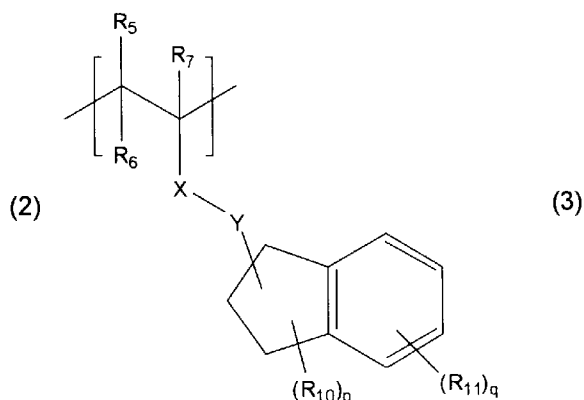
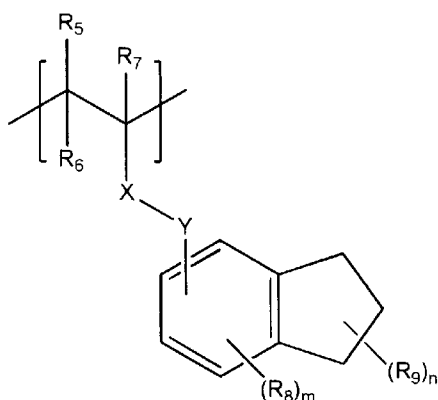
[化1]



[0016] (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して水素原子または第1の一価の置換基を示し、前記第1の一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。) からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位 (a) と、

下記一般式 (2) および (3) で表される構成単位；

[0017] [化2]



[0018] (式中、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して水素原子または第2の一価の置換基を示し、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、それぞれ独立して第3の一価の置換基を示し、前記第2の一価の置換基および前記第3の一価の置換基は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア

シル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも１種であり、これらはさらに置換基を有していてもよく、前記 R_8 、 R_9 、 R_{10} または R_{11} が複数存在する場合、複数の前記 R_8 、 R_9 、 R_{10} または R_{11} は、互いに同一であっても異なってもよい。 m は 0～3、 n は 0～5、 p は 0～4、 q は 0～4 の整数をそれぞれ示し、インダン環のベンジル位には少なくとも１つの水素原子が結合している。 X は $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ および $-(CHR)_s-$ からなる群より選択される二価の基を示し、 s は 0～12 の整数を示す。 Y は $-(CHR)_t-$ であって、 t は 0～12 の整数を示す。 R は水素原子、メチル基およびエチル基からなる群より選択される一価の化学種を示す。)

からなる群より選択される少なくとも１種のインダン環を有する構成単位 (b) と、を含有する共重合ポリオレフィン化合物である、酸素吸収性樹脂組成物。

[2]

前記遷移金属触媒が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、および銅からなる群より選択される少なくとも１種の遷移金属を含むものである、上記 [1] 記載の酸素吸収性樹脂組成物。

[3]

前記遷移金属触媒が、前記共重合ポリオレフィン化合物 100 質量部に対し、遷移金属量として 0.001～10 質量部含まれる、上記 [1] または [2] に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

[4]

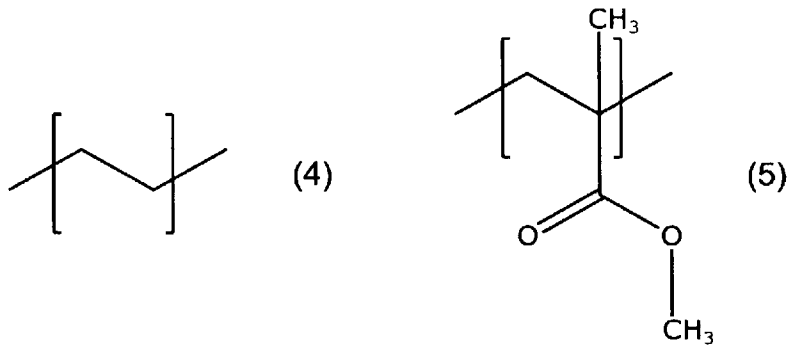
前記共重合ポリオレフィン化合物に含まれる、前記構成単位 (b) の含有割合に対する前記構成単位 (a) の含有割合が、モル比で 1～99/99～1 である、上記 [1]～[3] のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

[5]

前記構成単位 (a) が下記一般式 (4) および (5) で表される構成単位

;

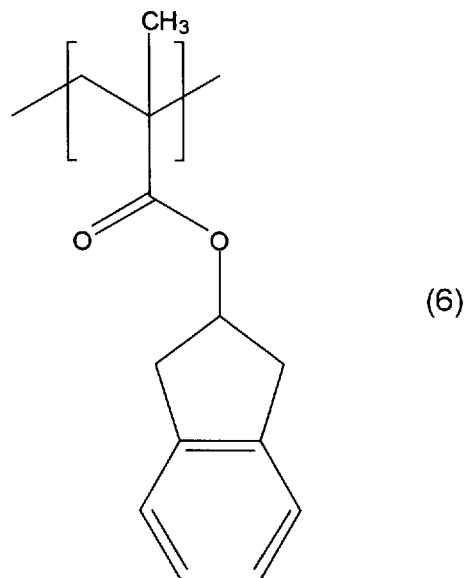
[0019] [化3]



[0020] からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位であり、

前記構成単位 (b) が下記一般式 (6) で表される構成単位；

[0021] [化4]



[0022] である、上記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の酸素吸収性樹脂組成物。

発明の効果

[0023] 本発明により、酸素吸収後の臭気発生がなく、優れた酸素吸収性能を有する、酸素吸収性樹脂組成物を提供することができる。また、低湿度から高湿度までの広範な湿度条件下で優れた酸素吸収性能を発現する酸素吸収性樹脂組成物を提供することができる。さらに、本発明の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収後も酸化による共重合ポリオレフィン化合物の分子鎖が切断され

ず、その構造を維持しているため、外観も良好に保持され、強度低下も抑制できる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0025] [酸素吸収性樹脂組成物]

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、上記一般式（１）で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種のエチレンまたは置換エチレン構成単位である構成単位（a）、および、上記一般式（２）または（３）で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種のインダン環を有する置換エチレン構成単位である構成単位（b）を含有する共重合ポリオレフィン化合物（以下、単に「インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物」ともいう）と遷移金属触媒とを少なくとも含有する。

[0026] <インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物>

本実施形態のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、上記一般式（１）で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種のエチレンまたは置換エチレン構成単位である構成単位（a）、および、上記一般式（２）および（３）で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種のインダン環を有する置換エチレン構成単位である構成単位（b）を含有する。

[0027] また、上記一般式（１）で表される構成単位（a）は、上記式（４）および（５）で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましく、上記一般式（２）で表される構成単位（b）は、上記式（６）で表される構成単位であることが好ましい。ここで、「構成単位を含有する」とは、化合物中に当該構成単位を１以上有することを意味する。かかる構成単位は、インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物中に繰り返し

単位として含まれていることが好ましい。インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、上記構成単位（a）と構成単位（b）とのランダムコポリマー、上記構成単位（a）と構成単位（b）とのブロックコポリマーのいずれであっても構わない。或いは、それらの構成単位の共重合の形態は、例えば、交互共重合、グラフト共重合等であってもよい。

[0028] また、インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、構成単位（a）、構成単位（b）以外の他の構成単位を含有してもよく、上記構成単位（a）と構成単位（b）と他の構成単位とのランダムコポリマー、上記構成単位（a）と構成単位（b）と他の構成単位とのブロックコポリマーのいずれであっても構わない。或いは、それらの構成単位の共重合の形態は、例えば、交互共重合、グラフト共重合等であってもよい。

[0029] 上記一般式（1）～（3）で表される構成単位において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} （「 $R_1 \sim R_{11}$ 」と表記する。以下同様。）で示す一価の置換基（第1の一価の置換基、第2の一価の置換基、および第3の一価の置換基）としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数が1～15、より好ましくは炭素数が1～6の直鎖状、分岐状または環状アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が2～6の直鎖状、分岐状または環状アルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、アルキニル基（好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が2～6のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（好ましくは炭素数が6～16、より好ましくは炭素数が6～10のアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基）、複素環基（好ましくは炭素数が1～12、より好ましくは炭素数が2～6の5員環或いは6員環の芳香族または非芳香族の複素環化合物から1個の水素原子を取り除くことによって得られる一価の基、例えば、1-ピラゾリル基、1-イミ

ダゾリル基、2-フリル基)、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数が1~10、より好ましくは炭素数が1~6の直鎖状、分岐状または環状アルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数が6~12、より好ましくは炭素数が6~8のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ基)、アシル基(ホルミル基を含む。好ましくは炭素数が2~10、より好ましくは炭素数が2~6のアルキルカルボニル基、好ましくは炭素数が7~12、より好ましくは炭素数が7~9のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基)、アミノ基(好ましくは炭素数が1~10、より好ましくは炭素数が1~6のアルキルアミノ基、好ましくは炭素数が6~12、より好ましくは炭素数が6~8のアニリノ基、好ましくは炭素数が1~12、より好ましくは炭素数が2~6の複素環アミノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは炭素数が1~10、より好ましくは炭素数が1~6のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基)、アリールチオ基(好ましくは炭素数が6~12、より好ましくは炭素数が6~8のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基)、複素環チオ基(好ましくは炭素数が2~10、より好ましくは炭素数が1~6の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基)、イミド基(好ましくは炭素数が2~10、より好ましくは炭素数が4~8のイミド基、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)等が例示されるが、これらに特に限定されない。

[0030] なお、上記の一価の置換基 $R_1 \sim R_{11}$ が水素原子を有する場合、その水素原子が置換基T(ここで、置換基Tは、上記の一価の置換基 $R_1 \sim R_{11}$ で説明したものと同義である。)でさらに置換されていてもよい。その具体例としては、ヒドロキシ基で置換されたアルキル基(例えば、ヒドロキシエチル基)、アルコキシ基で置換されたアルキル基(例えば、メトキシエチル基)、アリール基で置換されたアルキル基(例えば、ベンジル基)、第1級或いは第

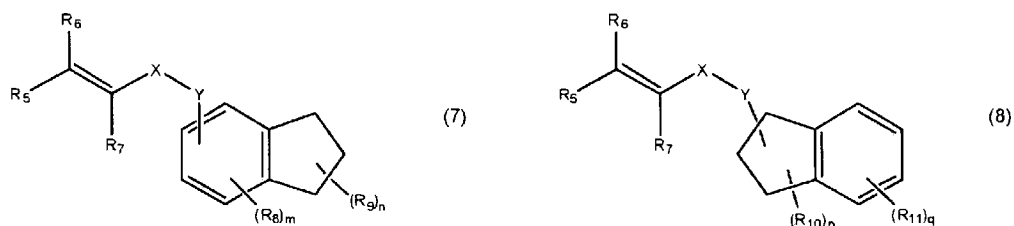
2級アミノ基で置換されたアルキル基（例えば、アミノエチル基）、アルキル基で置換されたアリール基（例えば、p-トリル基）、アルキル基で置換されたアリールオキシ基（例えば、2-メチルフェノキシ基）等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、上記の一価の置換基 $R_1 \sim R_{11}$ が一価の置換基Tを有する場合、上述した炭素数には、置換基Tの炭素数は含まれないものとする。例えば、ベンジル基は、フェニル基で置換された炭素数1のアルキル基と看做し、フェニル基で置換された炭素数7のアルキル基とは看做さない。また、上記の一価の置換基 $R_1 \sim R_{11}$ が置換基Tを有する場合、その置換基Tは複数あってもよい。

[0031] 上記一般式（2）または（3）で表される構成単位において、Xは、 $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ および $-(CHR)_s-$ からなる群から選択される二価の基を示し、sは0～12の整数を示す。Yは $-(CHR)_t-$ であって、tは0～12の整数を示す。Rは水素原子（ $-H$ ）、メチル基（ $-CH_3$ ）、およびエチル基（ $-C_2H_5$ ）からなる群から選択される一価の化学種を示す。

[0032] 本実施形態のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、インダン環を有するビニル化合物（I）と、他のビニル化合物（II）とを共重合することによって得られる。

[0033] 本実施形態で用いられるインダン環を有するビニル化合物（I）としては、例えば、下記一般式（7）または（8）で表される化合物からなる群より選択されるビニル化合物が挙げられる。インダン環を有するビニル化合物（I）は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0034] [化5]

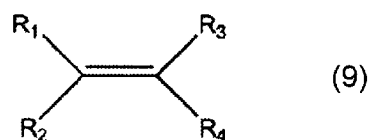


[0035] （式中、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して水素原子または第2の一価の置換基

を示し、 $R_8 \sim R_{11}$ は、それぞれ独立して第3の一価の置換基を示し、第2の一価の置換基および第3の一価の置換基は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基（前述の置換基Tに相当）を有していてもよく、 R_8 、 R_9 、 R_{10} または R_{11} が複数存在する場合、複数の R_8 、 R_9 、 R_{10} または R_{11} は、互いに同一であっても異なってもよい。 m は0～3、 n は0～5、 p は0～4、 q は0～4の整数をそれぞれ示し、インダン環のベンジル位には少なくとも1つの水素原子が結合している。 X は $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ および $-(CHR)_s-$ からなる群から選択される二価の基を示し、 s は0～12の整数を示す。 Y は $-(CHR)_t-$ であって、 t は0～12の整数を示す。 R は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択される一価の化学種を示す。）

[0036] 本実施形態で用いるビニル化合物（I I）としては、例えば、下記一般式（9）で表される化合物からなる群より選択されるビニル化合物が挙げられる。ビニル化合物（I I）は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] [化6]



[0038] （式中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して水素原子または第1の一価の置換基を示し、第1の一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキ

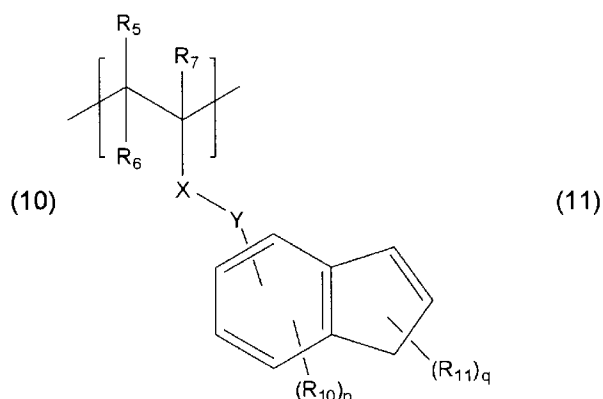
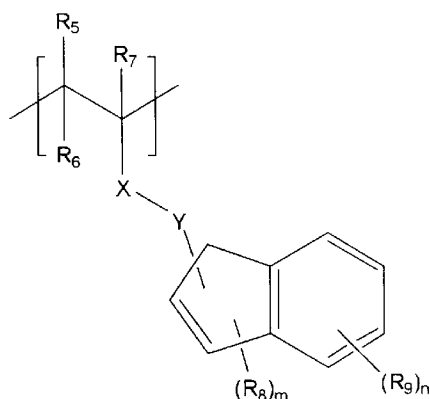
シ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基（前述の置換基Tに相当）を有していてもよい。）

[0039] 上記一般式（9）で表されるビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン等のシクロオレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン等の非共役ジエン；ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等の共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン等のスチレン類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、i-アミル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、ヒドロキシ

メチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、エタクリロニトリル、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、2-シアノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、 α -クロロ（メタ）アクリルアミド、エタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、2-ニトロエチル（メタ）アクリレート、3-ニトロプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよびそれに対応するメタクリレートを意味し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸およびそれに対応するメタクリル酸を意味する。

[0040] 本実施形態のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、上記構成単位（a）と、下記一般式（10）または（11）で表される構成単位からなる群より選択される少なくとも1種のインデン環を有する置換基を含有する置換エチレン構成単位（c）とを含有する共重合ポリオレフィン化合物を水素と反応させることによって得ることもできる。

[0041] [化7]



[0042] （式中、 $R_5 \sim R_7$ は、それぞれ独立して水素原子または第2の一価の置換基

を示し、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、それぞれ独立して第3の一価の置換基を示し、第2の一価の置換基および第3の一価の置換基は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基（前述の置換基Tに相当）を有していてもよく、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} が複数存在する場合、複数の R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、互いに同一であっても異なってもよい。 m は0～3、 n は0～4、 p は0～3、 q は0～4の整数をそれぞれ示し、 X は $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ および $-(CHR)_s-$ からなる群から選択される二価の基を示し、 s は0～12の整数を示す。 Y は $-(CHR)_t-$ であって、 t は0～12の整数を示す。 R は $-H$ 、 $-CH_3$ 、および $-C_2H_5$ からなる群から選択される一価の化学種を示す。）

[0043] 本実施形態のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物のさらに別の製造方法としては、側鎖に反応性官能基を有するポリオレフィン（III）と、インダン環を有する化合物（IV）とを反応させる方法が挙げられる。

[0044] 上記側鎖に反応性官能基を有するポリオレフィン（III）としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸重合体；ポリ（メタ）アクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸エステル重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニル酢酸等のポリ酢酸ビニル誘導体；エチレンー不飽和カルボン酸共重合体；エチレンー不飽和カルボン酸エステル共重合体；エチレンービニルアルコール共重合体；無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等の無水マレイン酸変性ポリオレフィン等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0045] 上記インダン環を有する化合物（IV）としては、上記側鎖に反応性官能

基を有するポリオレフィン（ⅠⅠⅠ）と結合しやすい官能基を有する化合物が好ましく、インダン環を有する、アルコール化合物、アミン化合物、カルボン酸化合物、酸無水物化合物、エポキシド化合物を例示することができる。これらは１種を単独でまたは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0046] 特に、上記側鎖に反応性官能基を有するポリオレフィン（ⅠⅠⅠ）として側鎖にエステル基を有するポリオレフィンを有機溶媒に溶解して得た溶液に、上記インダン環を有する化合物（ⅠⅤ）としてインダン環を有するアルコール化合物、およびエステル交換触媒を添加し、エステル交換反応により製造する方法が好ましい。

[0047] エステル交換反応は公知の方法で行うことができる。反応温度および反応時間はエステル交換反応が可能な範囲であれば特に限定されないが、反応温度は５０～３００℃、反応時間は１０分から２４時間が好ましい。エステル交換反応に用いられる有機溶媒は、重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン等が挙げられる。

[0048] エステル交換反応の別の方法としては、例えば、上記側鎖に反応性官能基を有するポリオレフィン（ⅠⅠⅠ）として側鎖にエステル基を有するポリオレフィンと、上記インダン環を有する化合物（ⅠⅤ）としてインダン環を有するアルコール化合物と、エステル交換触媒とを、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で溶融混練する方法が挙げられる。

[0049] エステル交換反応に用いられるエステル交換触媒としては、公知の物質を用いることが可能であり、例えば、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化ナトリウム、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、酸化チタン、塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化ハフニウム、塩化錫、およびチタン、ジルコニウム、錫のメタロセン錯体触媒等が挙げられる。これらは１種を単独でまたは２種を組み合わせる用いることができる。

- [0050] 本実施形態のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物に含まれる、上記構成単位 (b) の含有割合に対する上記構成単位 (a) の含有割合 ($(a) / (b)$) はモル比で $1 / 99 \sim 99 / 1$ とすることが好ましく、 $1 / 19 \sim 19 / 1$ とすることがより好ましく、 $1 / 9 \sim 9 / 1$ とすることが特に好ましい。ここで、 $(a) / (b)$ が上記範囲である場合、酸素吸収能力と樹脂の成形性等を両立することができる傾向にある。
- [0051] 本実施形態のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物のメルトマスフローレート (以下、「MFR」と表記する。) は特に限定されないが、成形性の面から、 190°C で $0.1 \sim 500 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ が好ましく、 $0.2 \sim 100 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ がより好ましい。なお、本明細書においては、特に断りがない限り、MFRは、JIS K 7210に準拠した装置を用いて、特定の温度において、荷重 2160 g の条件下で測定したときの値を意味し、「 $\text{g} / 10 \text{ 分}$ 」の単位で測定温度とともに表記する。
- [0052] 構成単位 (a) の好ましい具体例としては、上記式 (4) または (5) で表される構成単位が挙げられるが、これらに限定されない。ここで、構成単位 (a) が上記 (4) または (5) で表される構成単位を有している場合、原料化合物を安価に入手することができ、エステル交換反応によるインダン環の導入が容易となる傾向にある。
- [0053] 前記構成単位 (b) の好ましい具体例としては、上記式 (6) で表される構成単位が挙げられるが、これらに限定されない。ここで、構成単位 (b) が上記 (6) で表される構成単位を有している場合、原料化合物を安価に入手することができ、エステル交換反応によるインダン環の導入が容易となる傾向にあり、さらに、インダン環のベンジル位に2つの水素を有しているため、酸素吸収性能が高くなる傾向にある。
- [0054] 上記のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物の分子量は、所望する性能や取扱性等を考慮して適宜設定することができ、特に限定されない。一般的には、重量平均分子量 (M_w) が $1.0 \times 10^3 \sim 8.0 \times 10^5$ であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^5$ である。ま

た同様に、数平均分子量 (M_n) が $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ であることが好ましく、より好ましくは $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ である。なお、ここでいう分子量は、いずれもポリスチレン換算の値を意味する。なお、上記のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0055] 上述したインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物は、いずれも、インダン環のベンジル位に水素を有するものであり、後に詳述する遷移金属触媒と併用することでベンジル位の水素が引き抜かれ、これにより優れた酸素吸収能を発現する。

[0056] また、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収後の臭気発生が著しく抑制されたものである。その理由は明らかではないが、例えば以下の酸化反応機構が推測される。すなわち、上記のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物においては、まずインダン環のベンジル位にある水素が引き抜かれてラジカルが生成し、その後、ラジカルと酸素との反応によりベンジル位の炭素が酸化され、ヒドロキシ基またはケトン基が生成すると考えられる。そのため、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物においては、上記従来技術のような酸化反応による酸素吸収主剤の分子鎖の切断がなく、インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物の構造が維持され、臭気の原因となる低分子量の有機化合物が酸素吸収後に生成され難いためと推測される。

[0057] <遷移金属触媒>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物において用いられる遷移金属触媒としては、上記のインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物の酸化反応の触媒として機能し得るものであれば、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。

[0058] かかる遷移金属触媒の具体例としては、遷移金属の有機酸塩、ハロゲン化合物、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物等が挙げられる。ここで、遷移金属触媒に含まれる遷移金属としては、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、

亜鉛、ルテニウム、ロジウム等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅が好ましい。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、オクタノイック酸、ラウリン酸、ステアリン酸、アセチルアセトン、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、カプリン酸、ナフテン酸等が挙げられるが、これらに限定されない。遷移金属触媒は、上述した遷移金属と有機酸とを組み合わせたものが好ましく、遷移金属がマンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたは銅であるとより好ましく、マンガン、鉄、コバルトであるとさらに好ましく、有機酸が酢酸、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸またはナフテン酸であるとより好ましく、酢酸、ステアリン酸であるとさらに好ましく、それらの遷移金属のいずれかと有機酸のいずれかとの組み合わせが特に好ましい。なお、遷移金属触媒は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせることができる。

[0059] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物におけるインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒の含有割合は、使用するインダン環含有共重合ポリオレフィン化合物や遷移金属触媒の種類および所望の性能に応じて適宜設定することができ、特に限定されない。酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収量の観点から、遷移金属触媒の含有量は、インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物100質量部に対し、遷移金属量として0.001~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.002~2質量部、さらに好ましくは0.005~1質量部、なおもさらに好ましくは0.008~0.5質量部、特に好ましくは0.01~0.2質量部である。

[0060] インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒は、公知の方法で混合することができる。また、押出機を用いてこれらを混練することにより、より高い分散性を有する酸素吸収性樹脂組成物を得ることもできる。

[0061] <熱可塑性樹脂>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含有していてもよい。このとき、酸素吸収性樹脂組成物中における前記インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物と遷移金属触媒の含有形態は、特に限定されない。

[0062] 上記の酸素吸収性樹脂組成物の調製方法は、常法にしたがって行うことができ、特に限定されない。例えば、前記インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物と遷移金属触媒とを、熱可塑性樹脂に混合又は混練することで、酸素吸収性樹脂組成物を得ることができる。

[0063] 上記の熱可塑性樹脂としては、公知のものを適宜用いることができ、特に限定されないが、例えば、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、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、あるいはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン同士のランダム又はブロック共重合体等のポリオレフィン；無水マレイン酸グラフトポリエチレンや無水マレイン酸グラフトポリプロピレン等の酸変性ポリオレフィン；エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体やそのイオン架橋物(アイオノマー)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体等のエチレン-ビニル化合物共重合体；ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、 α -メチルスチレン-スチレン共重合体等のスチレン系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン12、ポリメタキシリレンアジパミド(MXD6)等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリトリメチレンテレフタレート(PTT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、グリコール変性ポリエチレンテレフタレート(PETG)、ポリエチレンサクシネート(PES)、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート等のポリエステル；ポリカーボネート；ポリエチ

レンオキサイド等のポリエーテル等あるいはこれらの混合物等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0064] これらの中でも、熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、エチレンービニルアルコール共重合体、植物由来樹脂及び塩素系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。さらに、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、エチレンービニルアルコール共重合体、及び塩素系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。以下、これらの好ましい熱可塑性樹脂について詳述する。

[0065] <ポリオレフィン>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリオレフィンとしては、例えば、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、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン等のポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー1等のオレフィン単独重合体；エチレンープロピレンランダム共重合体、エチレンープロピレンブロック共重合体、エチレンープロピレンーポリブテンー1共重合体、エチレンー環状オレフィン共重合体等のエチレンと α -オレフィンとの共重合体；エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等のエチレンー α ， β -不飽和カルボン酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エチル共重合体等のエチレンー α ， β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレンー α ， β -不飽和カルボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のその他のエチレン共重合体；環状オレフィン類開環重合体及びその水素添加物；環状オレフィン類ーエチレン共重合体；とこれらのポリオレフィンを無水マレイン酸等の酸無水物等でグラフト変性したグラフト変性ポリオレフィン等を挙げることができる。

[0066] <ポリエステル>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリエステルとしては、

例えば、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる１種又は２種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる１種又は２種以上とからなるもの、又はヒドロキシカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体からなるもの、又は環状エステルからなるもの等が挙げられる。エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に７０モル％以上をエチレンテレフタレート単位が占めるものであり、ガラス転移点（ T_g ）が５０～９０℃、融点（ T_m ）が２００～２７５℃の範囲にあるものが好適である。エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルとしてポリエチレンテレフタレートが耐圧性、耐熱性、耐熱圧性等の点で特に優れているが、エチレンテレフタレート単位以外にイソフタル酸やナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸とプロピレングリコール等のジオールからなるエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用できる。

[0067] ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、３－シクロブタンジカルボン酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２，５－ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸等に例示される飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等に例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、１，３－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、１，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、２，７－ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類、４，４’－ビフェニルジカルボン酸、４，４’－ビフェニルスルホンジカルボン酸、４，４’－ビフェニルエーテルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ p ， p ’－ジカ

ルボン酸、アントラセンジカルボン酸等に例示される芳香族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸等に例示される金属スルホネート基含有芳香族ジカルボン酸又はそれらの低級アルキルエステル誘導体等が挙げられる。

[0068] 上記のジカルボン酸のなかでも、得られるポリエステルの物理特性等の観点から、特に、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸類の使用が好ましい。なお、必要に応じて他のジカルボン酸を共重合してもよい。

[0069] これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸の具体例としては、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、及びこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

[0070] グリコールの具体例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等に例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル

、ビス（*p*-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（*p*-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 2-ビス（*p*-ヒドロキシフェニル）エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加されたグリコール等に例示される芳香族グリコールが挙げられる。

[0071] 上記のグリコールのなかでも、特に、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを主成分として使用することが好適である。

[0072] これらグリコール以外の多価アルコールの具体例としては、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオール等が挙げられる。

[0073] ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

[0074] 環状エステルの具体例としては、 ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチルー β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチド等が挙げられる。

[0075] 多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体の具体例としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物等が挙げられる。

[0076] 上述したものの中でも、主たる酸成分がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸類又はそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

[0077] なお、主たる酸成分がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であるポリエステルは、全酸成分に対してテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく

、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。同様に、主たる酸成分がナフタレンジカルボン酸類又はそのエステル形成性誘導体であるポリエステルは、ナフタレンジカルボン酸類又はそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

[0078] 上述したナフタレンジカルボン酸類又はそのエステル形成性誘導体の中でも、ジカルボン酸類において例示した1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

[0079] また、上述した主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。なお、ここでいうアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいてもよい。

[0080] 上記テレフタル酸／エチレングリコール以外の共重合成分は、透明性と成形性とを両立する観点から、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール及び2-メチル-1, 3-プロパンジオールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上であることが好ましく、イソフタル酸、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール及び1, 4-シクロヘキサジメタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種以上であることがより好ましい。

[0081] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリエステルの好ましい一例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリ

エステルである。より好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を80モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステルである。

[0082] また本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルである。より好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を80モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステルである。

[0083] また、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリエステルの好ましいその他の例としては、プロピレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、プロピレンナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、ブチレンナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、又はブチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルである。

[0084] 透明性と成形性との両立の観点から、特に好適なポリエステルとしては、ポリエステル全体の組み合わせとして、テレフタル酸／イソフタル酸／エチレングリコールの組み合わせ、テレフタル酸／エチレングリコール／1,4-シクロヘキサジメタノールの組み合わせ、テレフタル酸／エチレングリコール／ネオペンチルグリコールの組み合わせである。なお、当然ではあるが、上記のポリエステルは、エステル化（エステル交換）反応や重縮合反応中のエチレングリコールの二量化により生じるジエチレングリコールを少量（5モル%以下）含んでいてもよいことはいうまでもない。

[0085] また本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリエステルの好ましいその他の例としては、グリコール酸やグリコール酸メチルの重縮合もし

くは、グリコリドの開環重縮合にて得られるポリグリコール酸が挙げられる。なお、このポリグリコール酸は、ラクチド等の他成分が共重合されているものであってもよい。

[0086] <ポリアミド>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるポリアミドとしては、例えば、ラクタムもしくはアミノカルボン酸から誘導される単位を主構成単位とするポリアミドや、脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される単位を主構成単位とする脂肪族ポリアミド、脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸とから誘導される単位を主構成単位とする部分芳香族ポリアミド、芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される単位を主構成単位とする部分芳香族ポリアミド等が挙げられる。なお、ここでいうポリアミドは、必要に応じて、主構成単位以外のモノマー単位が共重合されたものであってもよい。

[0087] ラクタムもしくはアミノカルボン酸の具体例としては、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラアミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等が挙げられる。

[0088] 脂肪族ジアミンの具体例としては、炭素数2～12の脂肪族ジアミン或いはその機能的誘導体、脂環族のジアミン等が挙げられる。なお、脂肪族ジアミンは、直鎖状の脂肪族ジアミンであっても分岐を有する鎖状の脂肪族ジアミンであってもよい。このような直鎖状の脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、1-メチルエチレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。また、脂環族ジアミンの具体例としては、シクロヘキサレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等が挙

げられる。

[0089] また、脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、直鎖状の脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。とりわけ、炭素数4～12のアルキレン基を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸が好ましい。直鎖状脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸及びこれらの機能的誘導体等が挙げられる。また、脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等が挙げられる。

[0090] また、芳香族ジアミンの具体例としては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラ-ビス(2-アミノエチル)ベンゼン等が挙げられる。

[0091] また、芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

[0092] 具体的なポリアミドとしては、ポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド4,6、ポリアミド6,6、ポリアミド6,10、ポリアミド6T、ポリアミド9T、ポリアミド6IT、ポリメタキシリレンアジパミド(ポリアミドMXD6)、イソフタル酸共重合ポリメタキシリレンアジパミド(ポリアミドMXD6I)、ポリメタキシリレンセバカミド(ポリアミドMXD10)、ポリメタキシリレンドデカナミド(ポリアミドMXD12)、ポリ1,3-ビスアミノシクロヘキサナジパミド(ポリアミドBAC6)、ポリパラキシリレンセバカミド(ポリアミドPXD10)等がある。より好ましいポリアミドとしては、ポリアミド6、ポリアミドMXD6、ポリアミドMXD6Iが挙げられる。

[0093] また、前記ポリアミドに共重合されていてもよい共重合成分としては、少

なくとも一つの末端アミノ基、もしくは末端カルボキシル基を有する数平均分子量が2000～20000のポリエーテル、又は前記末端アミノ基を有するポリエーテルの有機カルボン酸塩、又は前記末端カルボキシル基を有するポリエーテルのアミノ塩を用いることもできる。その具体例としては、ビス（アミノプロピル）ポリ（エチレンオキシド）（数平均分子量が2000～20000のポリエチレングリコール）が挙げられる。

[0094] また、前記部分芳香族ポリアミドは、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3塩基以上の多価カルボン酸から誘導される構成単位を実質的に線状である範囲内で含有していてもよい。

[0095] <エチレンービニルアルコール共重合体>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられるエチレンビニルアルコール共重合体としては、エチレン含量が15～60モル%であり、且つ、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上のものが好適である。エチレン含量は、好ましくは20～55モル%であり、より好ましくは29～44モル%である。また、酢酸ビニル成分のケン化度は、好ましくは95モル%以上である。なお、エチレンビニルアルコール共重合体は、プロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド、無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等の少量のコモノマーをさらに含んでいてもよい。

[0096] <植物由来樹脂>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられる植物由来樹脂としては、原料として植物由来物質を含む樹脂であればよく、その原料となる植物は特に限定されない。植物由来樹脂の具体例としては、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂が挙げられる。また、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としては、例えば、ポリグリコール酸（PGA）、ポリ乳酸（PLA）等のポリ（ α -ヒドロキシ酸）；ポリブチレンサクシネート（PBS）、ポリエチレンサクシネート（PES）等のポリアルキレンアルカノエート等が挙げられる。

。

[0097] <塩素系樹脂>

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物に用いられる塩素系樹脂としては、構成単位に塩素を含む樹脂であればよく、公知の樹脂を用いることができる。塩素系樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、及び、これらと酢酸ビニル、マレイン酸誘導体、高級アルキルビニルエーテル等との共重合体等が挙げられる。

[0098] 上記の例示した熱可塑性樹脂の中でも、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ナイロン6（PA6）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）が、食品用包装材料として好ましく用いられる。

[0099] <各種添加剤>

ここで、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、上述した各成分以外に、本実施形態の効果を過度に損なわない範囲で、当業界で公知の各種添加剤を含有していてもよい。かかる任意の添加剤としては、例えば、乾燥剤、酸化チタン等の顔料、染料、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、安定剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレー、マイカ、シリカ等の充填剤、消臭剤等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

[0100] さらに、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収反応を促進させるために、必要に応じて、さらにラジカル発生剤や光開始剤を含有してもよい。ラジカル発生剤の具体例としては、各種のN-ヒドロキシイミド化合物が挙げられ、例えば、N-ヒドロキシコハクイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタルイミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタルイミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、3-スルホニル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-メトキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-メチル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-ヒドロキシ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-ニト

ローN-ヒドロキシフタルイミド、4-クロロローN-ヒドロキシフタルイミド、4-メトキシーN-ヒドロキシフタルイミド、4-ジメチルアミノN-ヒドロキシフタルイミド、4-カルボキシーN-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、4-メチルーN-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N-ジヒドロキシピロメリット酸ジイミド等が挙げられるが、これらに特に限定されない。また、光開始剤の具体例としては、ベンゾフェノンとその誘導体、チアジン染料、金属ポルフィリン誘導体、アントラキノン誘導体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、これらのラジカル発生剤及び光開始剤は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0101] インダン環含有共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒並びに必要なに応じて含有される熱可塑性樹脂や各種添加剤は、公知の方法で混合することができる。また、押出機を用いてこれらを混練することにより、より高い分散性を有する酸素吸収性樹脂組成物を得ることもできる。

[0102] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、単層の形で包装材料および包装容器として使用できるのは勿論のこと、酸素吸収性樹脂組成物からなる少なくとも一層と、他の樹脂からなる少なくとも一層の積層物の形で酸素吸収性多層包装材料および酸素吸収性多層包装容器として使用できる。一般に、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、容器等の外表面に露出しないように容器等の外表面よりも内側に設けるのが好ましく、また内容物との直接的な接触を避ける目的で、容器等の内表面より外側に設けるのが好ましい。このように、多層の少なくとも1つの中間層として、酸素吸収性樹脂組成物を用いることが好ましい。

[0103] また、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、フィルム状またはシート状として、少なくとも、ポリオレフィン樹脂を含有するシーラント層、酸素吸収性樹脂組成物を含有する酸素吸収層およびガスバリア性物質を含有するガスバリア層を有する酸素吸収性多層体として用いることができる。さらに、

得られた酸素吸収性多層体は、ガスバリア層の外層に紙基材を更に積層して、酸素吸収性紙容器として用いることができる。

[0104] 本実施形態のガスバリア層に用いるガスバリア性物質としては、ガスバリア性熱可塑性樹脂や、ガスバリア性熱硬化性樹脂、シリカ、アルミナ、アルミ等の各種蒸着フィルム、アルミ箔等の金属箔を用いることができる。ガスバリア性熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体、MXD6、ポリ塩化ビニリデン等が挙げられる。また、ガスバリア性熱硬化性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ガスバリア性エポキシ樹脂（三菱ガス化学株式会社製、商品名「マクシーブ」等）等）が挙げられる。

[0105] 酸素吸収性多層体の製造方法については、各種材料の性状、加工目的、加工工程等に応じて、共押出法、各種ラミネート法、各種コーティング法等の公知の方法を利用することができる。例えば、フィルムやシート状に成形する場合については、溶融させた樹脂組成物を、Tダイ、サーキュラーダイ等を通して押出機から押し出して製造する方法や、酸素吸収性フィルム若しくはシートに接着剤を塗布し、他のフィルムやシートと貼り合わせることで製造する方法が挙げられる。また、射出機を用い、溶融した樹脂を、多層多重ダイスを通して射出金型中に共射出または逐次射出することによって所定の形状の多層容器または容器製造用のプリフォームに成形することができる。プリフォームは、延伸温度に加熱し、軸方向に延伸するとともに、流体圧によって周方向にブロー延伸することにより、延伸ブローボトルを製造することができる。

[0106] 酸素吸収性多層体は、フィルム状に成形し、袋状や蓋材に加工して用いることができる。また、本実施形態の酸素吸収性多層体は、シート状に成形し、さらに、真空成形、圧空成形、プラグアシスト成形等の成形方法によりトレイ、カップ、ボトル、チューブ等の所定の形状の酸素吸収性多層容器に熱成形することができる。また、得られた袋状容器やカップ状容器に対して、80～100℃のボイル殺菌処理、100～135℃のセミレト殺菌処理、

レトルト殺菌処理、ハイレトルト殺菌処理を行うことができる。さらに、袋状容器に食品等の内容物を充填し、開封口を設け、電子レンジ加熱調理時にその開封口から蒸気を放出する、電子レンジ調理対応の易通蒸口付パウチとしても好ましく用いることができる。

[0107] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、粉体状、顆粒状、ペレット状、フィルム状又はその他の小片状に加工し、通気性包装材料に充填することにより、小袋状の酸素吸収剤包装体と使用しても使用することもできる。通気性包装材料としては、酸素吸収剤用途に用いられる包装材料であれば特に制限はないが、酸素吸収効果を十分に得るために、できるだけ通気性の高い包装材料を用いることが好ましい。そのような包装材料としては、例えば、和紙、洋紙、レーヨン紙等の紙類、パルプ、セルロース、合成樹脂からなる繊維等の各種繊維類を用いた不織布、プラスチックフィルム又はその穿孔物等、或いは炭酸カルシウム等を添加した後、延伸したマイクロポラスフィルム等、さらにはこれらから選ばれる2種以上を積層したもの等を挙げることができる。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリカーボネート等のフィルムと、シール層としてポリエチレン、アイオノマー、ポリブタジエン、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレンメタクリル酸コポリマー又はエチレン酢酸ビニルコポリマー等のフィルムとを積層接着した積層フィルム等が挙げられる。

[0108] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物又は酸素吸収性多層体は、包装容器の全体又は一部に含ませることで酸素吸収性容器とすることもできる。本実施形態の酸素吸収性容器は、容器内の酸素を吸収して、容器外から容器壁面を透過する或いは侵入する酸素がわずかでもある場合にはこの透過或いは侵入する酸素をも吸収して、保存する内容物品（被保存物）の酸素による変質等を防止することができる。

[0109] 本実施形態の酸素吸収性容器の形状は特に限定されず、収納、保存する物品に応じて適宜設定することができる。このような容器としては、パウチ、カップ、トレイ、ボトル等として好適に用いることができる。

- [0110] さらに、例えば、上記のフィルム状或いはシート状の酸素吸収性樹脂組成物又は酸素吸収性多層体を製袋することで、三方シール平袋、スタンディングパウチ、ガセット包装袋、ピロー包装袋、主室と副室とからなり主室と副室との間に易剥離壁を設けた多室パウチ、シュリンクフィルム包装等とすることができる。また、熱成形を施すことで、任意の形状の容器にすることもできる。
- [0111] より具体的には、上記のフィルム状或いはシート状の酸素吸収性樹脂組成物又は酸素吸収性多層体を、真空成形、圧空成形、プラグアシスト成形等の方法で成形することにより、トレイ、カップ、ボトル、チューブ、PTP（プレス・スルー・パック）等の所定の形状の酸素吸収性容器を作製することができる。また、射出機を用い、溶融した樹脂を、多層多重ダイスを通して射出金型中に共射出又は逐次射出することによって所定の形状の多層容器に一挙に成形することもできる。
- [0112] なお、フランジ部を有する熱成形容器を作製する場合には、そのフランジ部に易剥離機能を付与する特殊加工を施してもよい。また、上記の酸素吸収性樹脂組成物又は酸素吸収性多層体を容器の蓋材、トップシール等の部材として用いることで、これらの容器に酸素吸収機能を付与することができる。
- [0113] また、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物又は酸素吸収性多層体は、フィルム状又はシート状に成形して、ラベル、カード、パッキング等の形態の酸素吸収剤として用いることができる。
- [0114] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物又は酸素吸収性多層体を使用するにあたり、エネルギー線を照射して、酸素吸収反応の開始を促進したり、酸素吸収速度を高めたりすることができる。エネルギー線としては、例えば、可視光線、紫外線、X線、電子線、 γ 線等を利用可能である。照射エネルギー量は、用いるエネルギー線の種類に応じて、適宜選択することができる。
- [0115] 本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収に水分を必須としない、換言すれば被保存物の水分の有無によらず酸素吸収することができるため、被保存物の種類を問わず幅広い用途で 사용할 ことができる。とりわけ、酸

素吸収後の臭気の発生がないので、例えば、食品、調理食品、飲料、健康食品、医薬品等において特に好適に用いることができる。すなわち、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物およびこれを用いた積層体等の各種成形品は、低湿度から高湿度までの広範な湿度条件下（相対湿度0%～100%）での酸素吸収性能に優れ、かつ内容物の風味保持性に優れるため、種々の物品の包装に適している。

[0116] 被保存物の具体例としては、牛乳、ジュース、コーヒー、茶類、アルコール飲料等の飲料；ソース、醤油、めんつゆ、ドレッシング等の液体調味料；スープ、シチュー、カレー等の調理食品；ジャム、マヨネーズ等のペースト状食品；ツナ、魚貝等の水産製品；チーズ、バター、卵等の乳加工品或いは卵加工品；肉、サラミ、ソーセージ、ハム等の畜肉加工品；にんじん、じゃがいも、アスパラ、しいたけ等の野菜類；フルーツ類；卵；麺類；米、精米等の米類；豆等の穀物類；米飯、赤飯、もち、米粥等の米加工食品或いは穀物加工食品；羊羹、プリン、ケーキ、饅頭等の菓子類；粉末調味料、粉末コーヒー、コーヒー豆、茶、乳幼児用粉末ミルク、乳幼児用調理食品、粉末ダイエット食品、介護調理食品、乾燥野菜、おかき、せんべい等の乾燥食品（水分活性の低い食品）；接着剤、粘着剤、農薬、殺虫剤等の化学品；医薬品；ビタミン剤等の健康食品；ペットフード；化粧品、シャンプー、リンス、洗剤等の雑貨品；その他の種々の物品を挙げることができるが、これらに特に限定されない。特に、酸素存在下で劣化を起こしやすい被保存物、例えば、飲料ではビール、ワイン、日本酒、焼酎、果汁飲料、フルーツジュース、野菜ジュース、炭酸ソフトドリンク、茶類等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品類等、その他では医薬品、化粧品等の包装材に好適である。なお、水分活性とは、物品中の自由水含有量を示す尺度であって、0～1の数字で示されるものであり、水分のない物品は0、純水は1となる。すなわち、ある物品の水分活性 A_w は、その物品を密封し平衡状態に到達した後の空間内の水蒸気圧を P 、純水の水蒸気圧を P_0

、同空間内の相対湿度をRH（％）、とした場合、

$$A_w = P / P_0 = RH / 100$$

と定義される。

- [0117] なお、これらの被保存物の充填（包装）前後に、被保存物に適した形で、容器や被保存物の殺菌処理を施すことができる。殺菌方法としては、例えば、100℃以下での熱水処理、100℃以上の加圧熱水処理、130℃以上の超高温加熱処理等の加熱殺菌、紫外線、マイクロ波、ガンマ線等の電磁波殺菌、エチレンオキサイド等のガス処理、過酸化水素や次亜塩素酸等の薬剤殺菌等が挙げられる。

実施例

- [0118] 以下に実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

酸素吸収量の測定、外観及び臭気の評価は以下のとおりに行った。

- [0119] （１）酸素吸収量の測定

フィルムを袋内の相対湿度が100%および30%のアルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気500ccと共にそれぞれ1枚ずつ充填密封し、23℃下に保管して、密閉後3日間に吸収した酸素の総量を測定した。

- [0120] （２）外観

40℃下、相対湿度100%で1ヶ月間、保管した後のフィルムの外観を目視で確認した。

- [0121] （３）臭気の評価

酸素吸収量の測定と同様に、温度23℃、相対湿度100%もしくは30%にて30日間保管した後の密封袋を開封し、密封袋内の臭気を確認した。

臭気については、酸素吸収前後での臭気の変化の有無についてそれぞれ評価し、酸素吸収後に臭気の変化がなかった場合を、「臭気発生無し」と判断した。

- [0122] （合成例）

内容積 1000 mL の 4 つ口セパラブルフラスコに、エチレン-メタアクリル酸メチル共重合体（商品名「アクリフト WK 402」、住友化学株式会社製、MMA 含量 25 wt %）100 g、2-ヒドロキシヒドリンデン 84 g、デカリン 150 g、エステル交換触媒としてテトラブチルチタネート 0.2 g を仕込み、攪拌しながら窒素雰囲気下で反応液温を 210℃ まで昇温し、メタノールを留去しながら、3 時間反応を行った。メタノールの留去が終了した後、減圧を徐々に行い、デカリンを留去した。次いで、得られた反応粗生成物を、80℃ に加熱したトルエンに濃度 3~4 wt % になるよう溶解させた後、これを 40℃ 程度まで冷却し、メタノールを加え、再沈殿したインダン環を有する共重合ポリオレフィン化合物を濾過により回収した。得られた共重合ポリオレフィン化合物の NMR による分析結果は下記のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz CDCl_3) 2-ヒドロキシヒドリンデン部： 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)、メタアクリル酸メチル部： δ 3.65 (3H s)

[0123] 得られた共重合ポリオレフィン化合物の重量平均分子量と数平均分子量を GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した結果、重量平均分子量は 1.1×10^5 、数平均分子量は 3.7×10^4 であった。融点を DSC により測定した結果、融点は 72℃ であった。

[0124] （実施例 1）

共重合ポリオレフィン化合物 100 質量部に対し、コバルト量が 0.1 質量部となるようステアリン酸コバルトをドライブレンドした。これを直径 20 mm のスクリューを 2 本有する 2 軸押出機により、押出温度 220℃、スクリュー回転数 60 rpm、フィードスクリュー回転数 16 rpm、引き取り速度 1.0 m/min の条件で製膜し、幅 130 mm、厚み 90~100 μm の酸素吸収性フィルムを作製した。得られたフィルムを 100 mm $\times$ 100 mm の 1 枚のフィルムとして、酸素吸収量、外観、臭気の評価に用いた。得られた結果を表 1 に示す。

[0125] (実施例 2)

ステアリン酸コバルトをステアリン酸鉄に代えたこと以外は、実施例 1 と同様の方法によりフィルムを作製し、酸素吸収量、外観、臭気の評価に用いた。得られた結果を表 1 に示す。

[0126] (比較例 1)

共重合ポリオレフィン化合物を N-MXD6 (商品名「MXナイロン S 6011」、三菱ガス化学株式会社製) に代えたこと以外は、実施例 1 と同様の方法によりフィルムを作製し、酸素吸収量、外観、臭気の評価に用いた。得られた結果を表 1 に示す。

[0127] [表1]

	樹脂化合物	遷移金属触媒	酸素吸収量 ¹⁾		外観 ²⁾	臭気の発生	
			湿度 100%	湿度 30%		湿度 100%	湿度 30%
実施例1	共重合ポリオレフィン	ステアリン酸コバルト	14cc	20cc	形状保持	無し	無し
実施例2	共重合ポリオレフィン	ステアリン酸鉄	10cc	14cc	形状保持	無し	無し
比較例1	N-MXD6	ステアリン酸コバルト	3cc	0cc	崩壊	無し	無し

1) 試験開始から7日間に吸収した酸素の総量

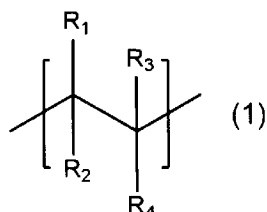
2) 40℃下、湿度100%で1ヶ月間保管後に評価

[0128] 実施例 1 及び 2 から明らかなように、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収後の臭気発生がなく、また、高湿度下および低湿度下のいずれにおいても、優れた酸素吸収性能を示した。また、酸素吸収後もフィルムの形状が保持され崩壊することがなかった。

請求の範囲

[請求項1] 共重合ポリオレフィン化合物および遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物であって、前記共重合ポリオレフィン化合物が、下記一般式（１）で表される構成単位；

[化1]

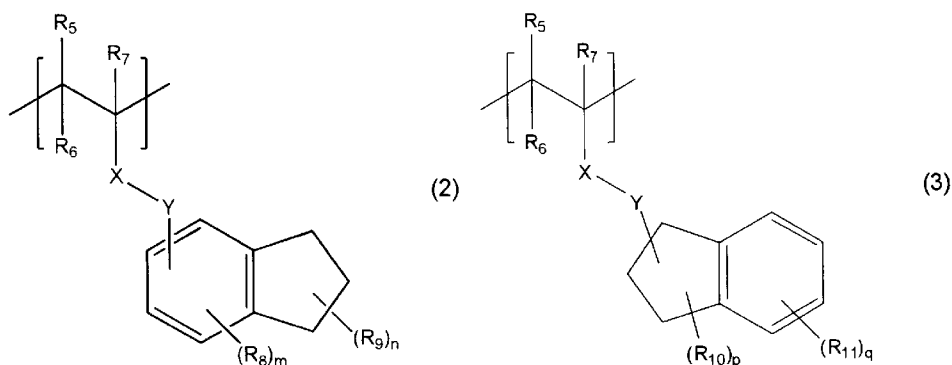


（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立して水素原子または第１の一価の置換基を示し、前記第１の一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも１種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。）

からなる群より選択される少なくとも１種の構成単位（a）と、

下記一般式（２）および（３）で表される構成単位；

[化2]



（式中、 R_5 、 R_6 および R_7 は、それぞれ独立して水素原子または第

2の一価の置換基を示し、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} は、それぞれ独立して第3の一価の置換基を示し、前記第2の一価の置換基および前記第3の一価の置換基は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基およびイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよく、前記 R_8 、 R_9 、 R_{10} または R_{11} が複数存在する場合、複数の前記 R_8 、 R_9 、 R_{10} または R_{11} は、互いに同一であっても異なってもよい。 m は0～3、 n は0～5、 p は0～4、 q は0～4の整数をそれぞれ示し、インダン環のベンジル位には少なくとも1つの水素原子が結合している。 X は $-(C=O)O-$ 、 $-(C=O)NH-$ 、 $-O(C=O)-$ 、 $-NH(C=O)-$ および $-(CHR)_s-$ からなる群より選択される二価の基を示し、 s は0～12の整数を示す。 Y は $-(CHR)_t-$ であって、 t は0～12の整数を示す。 R は水素原子、メチル基およびエチル基からなる群より選択される一価の化学種を示す。)

からなる群より選択される少なくとも1種のインダン環を有する構成単位(b)と、を含有する共重合ポリオレフィン化合物である、酸素吸収性樹脂組成物。

[請求項2] 前記遷移金属触媒が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、および銅からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属を含むものである、請求項1記載の酸素吸収性樹脂組成物。

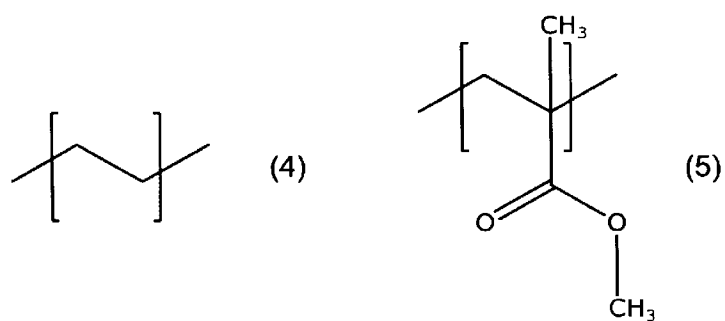
[請求項3] 前記遷移金属触媒が、前記共重合ポリオレフィン化合物100質量部に対し、遷移金属量として0.001～10質量部含まれる、請求項1または2に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

[請求項4] 前記共重合ポリオレフィン化合物に含まれる、前記構成単位(b)

の含有割合に対する前記構成単位（a）の含有割合が、モル比で1～99／99～1である、請求項1～3のいずれか一項に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

[請求項5] 前記構成単位（a）が下記一般式（4）および（5）で表される構成単位；

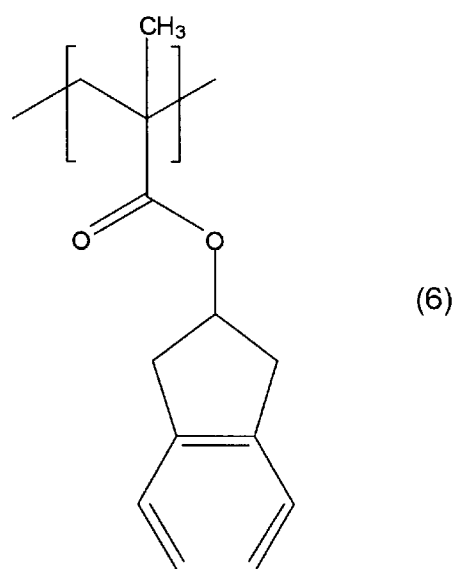
[化3]



からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位であり、

前記構成単位 (b) が下記一般式 (6) で表される構成単位；

[化4]



である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の酸素吸収性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/08(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L23/00-23/36, C08F8/00-8/50, C08L33/00-33/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-106866 A (Kuraray Co., Ltd.), 17 April 2001 (17.04.2001), claims 1 to 18; paragraphs [0001], [0009], [0045] to [0050], [0061] to [0064], [0271], [0272]; examples & JP 2001-106920 A & US 6599598 B1 & US 2003/0157283 A1 & EP 1033080 A2 & DE 60011160 D & DE 60011160 T & AU 2063500 A & CA 2299934 A & AU 775958 B & CN 1654536 A & CA 2299934 A1	1-5
Y	Kagaku Daijiten 1 Shukusatsuban, reduced-size edition 39th print, Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., 15 June 2006 (15.06.2006), 738	1-5

☒ 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 application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July, 2013 (24.07.13)

Date of mailing of the international search report
06 August, 2013 (06.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-146217 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), entire text & US 2003/0018114 A1 & EP 1314761 A1 & WO 2002/018496 A1 & DE 60134153 D & AU 8259701 A & CA 2389307 A & AU 779071 B & AT 396234 T	1-5
A	JP 2010-13638 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2011-136552 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 July 2011 (14.07.2011), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 4-298232 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 October 1992 (22.10.1992), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2011-152788 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2007-137975 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L23/08(2006.01)i, C08F8/00(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L23/00-23/36, C08F8/00-8/50, C08L33/00-33/26

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-106866 A（株式会社クラレ）2001.04.17, 請求項1～請求項18, 段落【0001】, 【0009】, 【0045】～【0050】, 【0061】～【0064】, 【0271】, 【0272】, 実施例 & JP 2001-106920 A & US 6599598 B1 & US 2003/0157283 A1 & EP 1033080 A2 & DE 60011160 D & DE 60011160 T & AU 2063500 A & CA 2299934 A & AU 775958 B & CN 1654536 A & CA 2299934 A1	1-5
Y	化学大辞典1縮刷版, 縮刷板第39刷, 共立出版株式会社, 2006.06.15, 738	1-5

☒ 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

2 4 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 5 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-146217 A (株式会社クラレ) 2002.05.22, 文献全体 & US 2003/0018114 A1 & EP 1314761 A1 & WO 2002/018496 A1 & DE 60134153 D & AU 8259701 A & CA 2389307 A & AU 779071 B & AT 396234 T	1-5
A	JP 2010-13638 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2010.01.21, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-136552 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2011.07.14, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 4-298232 A (凸版印刷株式会社) 1992.10.22, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-152788 A (株式会社クラレ) 2011.08.11, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-137975 A (大倉工業株式会社) 2007.06.07, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5