

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7600552号
(P7600552)

(45)発行日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(24)登録日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 3 2 B	27/18	G
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	B
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	H
C 0 9 D	5/00	(2006.01)	B 6 5 D	65/40	D
C 0 9 D	7/63	(2018.01)	C 0 9 D	5/00	Z

請求項の数 14 (全50頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-116472(P2020-116472)
 (22)出願日 令和2年7月6日(2020.7.6)
 (65)公開番号 特開2022-14245(P2022-14245A)
 (43)公開日 令和4年1月19日(2022.1.19)
 審査請求日 令和5年5月26日(2023.5.26)

(73)特許権者 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74)代理人 100127926
弁理士 結田 純次
 (74)代理人 100140132
弁理士 竹林 則幸
 (72)発明者 斉藤 文彦
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
 (72)発明者 勝又 しおり
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
 (72)発明者 濱野 美恵
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素吸収性コート積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、基材層と、酸素バリア層と、酸素吸収性コート層とを含む、酸素吸収性コート積層体であって、

該酸素バリア層は、金属箔、無機蒸着層付き樹脂フィルム、酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルム、バリア紙からなる群から選ばれる1種または2種以上を含み、

該バリア紙は、少なくとも、原紙と、酸素バリア樹脂層とを含む層構成を有し、該酸素バリア樹脂層が酸素吸収性コート層側に位置するように積層されており、

該酸素吸収性コート層は、酸素吸収性コート剤組成物から形成された層であり、

該酸素吸収性コート剤組成物は、少なくとも、酸素吸収性化合物と、酸化促進触媒とを含有し、

該酸素吸収性化合物は、1個または2個以上の不飽和五員環を有し、

該不飽和五員環を構成する5つの炭素原子間の何れかの結合は、炭素 - 炭素二重結合であり、

該不飽和五員環には、1価および/または2価以上の電子供与性の有機基1が結合し、

該不飽和五員環が1個の場合には、該五員環または該有機基1は、活性水素を有する官能基、または活性水素を有する官能基の活性水素が1価の有機基2に置換された基を有し、

該不飽和五員環が2個以上の場合には、該不飽和五員環同士は、各々の該五員環または該有機基1上の活性水素基の活性水素を置換する2価以上の有機基2を介して結合してお

10

20

り、

該不飽和五員環の構造、または該不飽和五員環と有機基 1 とからなる構造が、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上に由来するものであり、

該有機基 2 が、イソシアネート系化合物、または、イソシアネート系化合物および水酸基含有化合物に由来する構造部を含む、酸素吸収性コート積層体。

【請求項 2】

前記イソシアネート系化合物が、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である、

請求項 1 に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項 3】

前記水酸基含有化合物が、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である、

請求項 1 または 2 に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項 4】

前記有機基 2 が、架橋性官能基を有していない、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項 5】

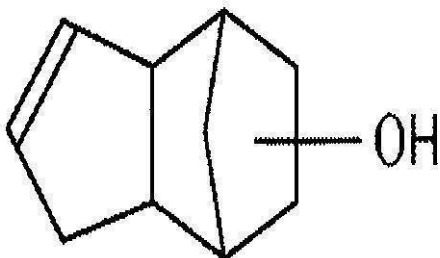
前記有機基 2 が、1 個または 2 個以上の架橋性官能基を有し、該架橋性官能基が、水酸基および/またはイソシアネート基である、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項 6】

前記酸素吸収性化合物が、下記式(1)~(4)で示される化合物からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上を含有する、

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【化 1】



(1)

10

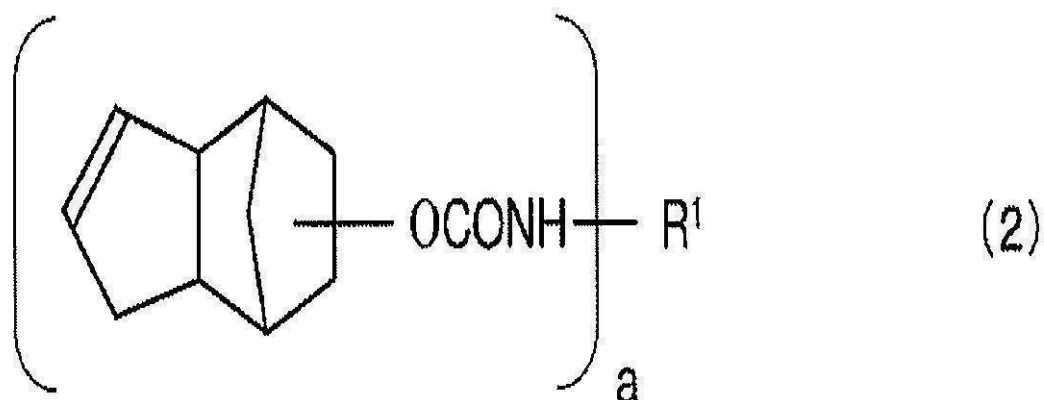
20

30

40

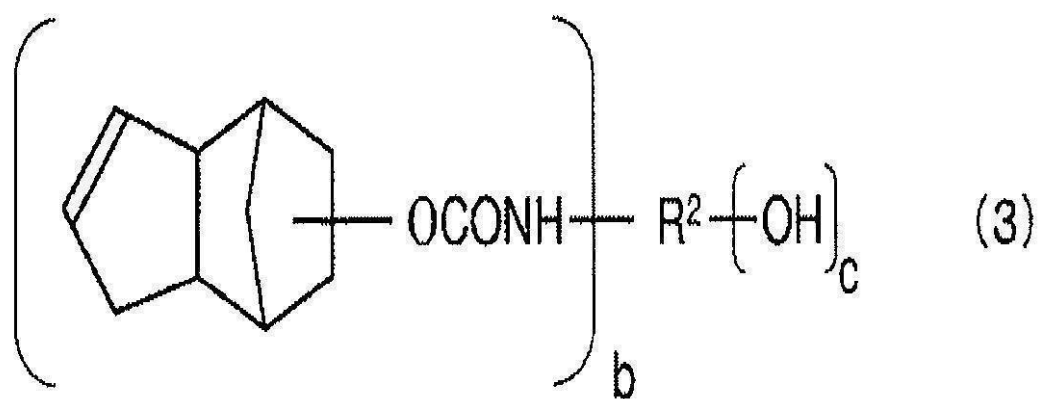
50

【化 2】



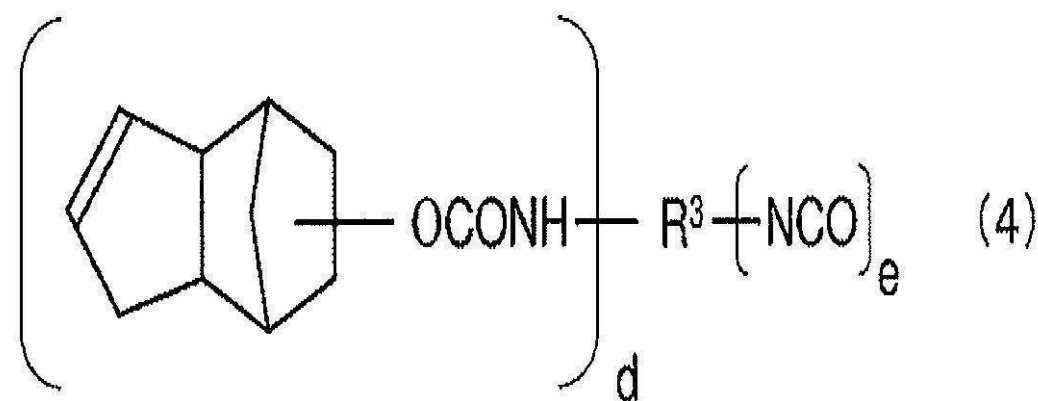
10

【化 3】



20

【化 4】



30

40

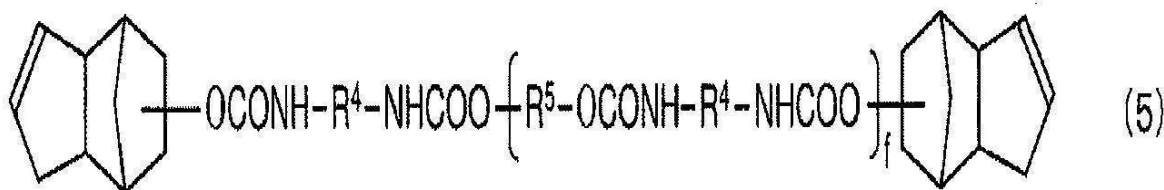
(式中、 $a \sim e$ は各々1以上の数であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の各々は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含み、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。)

【請求項 7】

50

前記酸素吸収性化合物が、下記式(5)で示される化合物を含有する、請求項1～3の何れか1項に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【化5】



(式中、fは0以上の数であり、R⁴とR⁵の各々は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含む有機基であり、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。)

【請求項8】

前記酸化促進触媒が、過酸化物、または遷移金属からなるカチオンを含む化合物である、請求項1～7の何れか1項に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項9】

前記の遷移金属からなるカチオンを含む化合物が、遷移金属からなるカチオンまたは錯体を放出可能な遷移金属化合物と、脂肪酸からなるアニオンまたは配位子とからなる金属石鹸である、

請求項8に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項10】

前記酸素吸収性コート剤組成物が、変性剤をさらに含有し、

該変性剤は、イソシアネート系化合物、および/または水酸基含有化合物を含有する、請求項1～9の何れか1項に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項11】

前記イソシアネート系化合物が、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる1種または2種以上である、

請求項10に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項12】

前記水酸基含有化合物が、ポリエステルポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、ポリアルキレンエーテルジオール、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオール、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテート系樹脂、スチレン-マレイン酸エステル系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂からなる群から選ばれる1種または2種以上を含む、

請求項10または11に記載の、酸素吸収性コート積層体。

【請求項13】

請求項1～12の何れか1項に記載の酸素吸収性コート積層体を用いて作製された、酸素吸収性コート包装材料。

【請求項14】

請求項13に記載の酸素吸収性コート包装材料を用いて作製された酸素吸収性コート包装体であって、

前記酸素バリア層は、前記酸素吸収性コート層よりも外側に位置する層である、酸素吸収性コート包装体。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、発生臭気が少なく、外部からの酸素ガスと水蒸気に対するバリア性及び内容物収容空間内の酸素を吸収することによって内容物の酸素による劣化を抑制し、保香性、耐ブロッキング性とのバランスに優れ、充填包装に適した、酸素吸収性コート積層体、および該酸素吸収性コート積層体から作製された、酸素吸収性コート包装材料、酸素吸収性コート包装体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、食品、医療、化成品、化粧品等の内容物の酸素による品質低下を抑制する包装方法として、酸素バリア性の高い包装材料を用いたり、内容物収容部を窒素ガス等の不活性ガスによってガス置換したり、還元鉄粉などが包装された脱酸素剤を同梱したりしてきた。

10

しかしながら、これらは性能が不十分であったり、包装コストが上昇したり、廃棄物としてのゴミが増えたり、水分がある環境下でしか性能が発揮できなかつたり、誤飲したりする問題点がある。

また、特許文献1には、酸素吸収性を有し、発生臭気の少ない樹脂を用いた包装材料が記載されているが、この樹脂は、極性溶媒に不溶かつ、活性水素基を有さないポリシクロドデセンであり、積層体からなる包装材料への接着剤原料等としては不適である。

さらに、特許文献2には、酸素吸収性を有する原料としてメチルテトラヒドロフタル酸を用いた樹脂からなる樹脂組成物が記載されているが、酸素吸収性が低く不安定という欠点を持つ。

20

特許文献3には、炭素-炭素二重結合を含む置換基を有する飽和五員環と、該飽和五員環間を連結する-C₂H=C₂H-基からなる繰り返し単位を有する熱可塑性樹脂の酸素吸収性樹脂が記載されているが、溶剤への溶解性が劣るために使いづらく、発生臭気が強い等の欠点を持つ。

紙基材を含むガスバリア性の包装材料としては、紙基材(以下、「原紙」とも記載する。)上に、水溶性高分子と無機層状化合物からなるガスバリア層を有するもの(特許文献4、特許文献5)、被覆層上に特定のビニルアルコール系重合体からなるバリア層を有するもの(特許文献5、6)などが開示され、紙基材を含む水蒸気バリア性の包装材料としては、合成樹脂ラテックス、ワックス及び無機微粒子からなる防湿層を有する包装用紙(特許文献7)が開示されている。

30

しかしながら、紙基材(原紙)にガスバリア性を有する樹脂と水蒸気バリア性を有する樹脂をラミネートや貼合した包装材料は、ラミネート可能な樹脂の種類などに制限があるため、様々な要求品質に対応できないといった問題があった。

一方、紙基材(原紙)にガスバリア性を有する樹脂、水蒸気バリア性を有する樹脂をコーティングすることによってガスバリア性と水蒸気バリア性とを付与した包装材料は、使用できる樹脂の種類などの制限が少ないため、様々な要求品質への対応は可能になる。しかしながら、ガスバリア性、水蒸気バリア性の両方を付与した包装材料、例えば、特許文献4あるいは特許文献5のガスバリア性を有する包装材料の上に、特許文献7の防湿層を設けた場合、良好な水蒸気バリア性は得られるもののガスバリア性が得られなくなる問題があった。また、特許文献7の水蒸気バリア層を有する防湿紙の上に、特許文献4あるいは特許文献5のガスバリア層を設けた場合においても、十分なガスバリア性と水蒸気バリア性の両立を得ることができなかつた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特許第5873770号公報

【文献】特許第5671816号公報

【文献】特許第6505699号公報

50

【文献】特開 2009 - 184138 号公報

【文献】特開 2003 - 094574 号公報

【文献】特許第 5331265 号公報

【文献】特開 2005 - 162213 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、発生臭気が多く、酸素ガスと水蒸気に対するバリア性に優れ、包装体の内容物収容部内の酸素を吸収して酸素濃度を下げて、内容物の酸素と湿気による劣化を抑制し、低臭気性、低酸素濃度化、低湿度化、保香性、充填包装性、耐ブロッキング性のバランスに優れた積層体、および該積層体を用いて作製した、包装材料、包装体を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上記課題を解決すべく、少なくとも、基材層と、酸素バリア層と、酸素吸収性コート層とを含む積層体が、上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、以下の点を特徴とする。

1. 少なくとも、基材層と、酸素バリア層と、酸素吸収性コート層とを含む、酸素吸収性コート積層体であって、

該酸素バリア層は、金属箔、無機蒸着層付き樹脂フィルム、酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルム、バリア紙からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上を含み、

20

該バリア紙は、少なくとも、原紙と、水蒸気バリア樹脂層と、酸素バリア樹脂層とを、この順で含む層構成を有し、該酸素バリア樹脂層が酸素吸収性コート層側に位置するように積層されており、

該酸素吸収性コート層は、酸素吸収性コート剤組成物から形成された層であり、

該酸素吸収性コート剤組成物は、少なくとも、酸素吸収性化合物と、酸化促進触媒とを含有し、

該酸素吸収性化合物は、1 個または 2 個以上の不飽和五員環を有し、

該不飽和五員環を構成する 5 つの炭素原子間の何れかの結合は、炭素 - 炭素二重結合であり、

30

該不飽和五員環には、1 価および / または 2 価以上の電子供与性の有機基 1 が結合し、

該不飽和五員環が 1 個の場合には、該五員環または該有機基 1 は、活性水素を有する官能基、または活性水素を有する官能基の活性水素が 1 価の有機基 2 に置換された基を有し、

該不飽和五員環が 2 個以上の場合には、該不飽和五員環同士は、各々の該五員環または該有機基 1 上の活性水素基の活性水素を置換する 2 価以上の有機基 2 を介して結合している、

酸素吸収性コート積層体。

2. 前記不飽和五員環の構造、または前記不飽和五員環と有機基 1 とからなる構造が、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上に由来するものである、

40

上記 1 に記載の、酸素吸収性コート積層体。

3. 前記有機基 2 が、イソシアネート系化合物、または、イソシアネート系化合物および水酸基含有化合物に由来する構造部を含む、

上記 1 または 2 に記載の、酸素吸収性コート積層体。

4. 前記イソシアネート系化合物が、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である、

上記 3 に記載の、酸素吸収性コート積層体。

50

5. 前記水酸基含有化合物が、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上である、
上記3または4に記載の、酸素吸収性コート積層体。

6. 前記有機基2が、架橋性官能基を有していない、
上記1~5の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

7. 前記有機基2が、1個または2個以上の架橋性官能基を有し、
該架橋性官能基が、水酸基および/またはイソシアネート基である、
上記1~5の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

8. 前記酸素吸収性化合物が、下記式(1)~(4)で示される化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上を含有する、
上記1~5の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

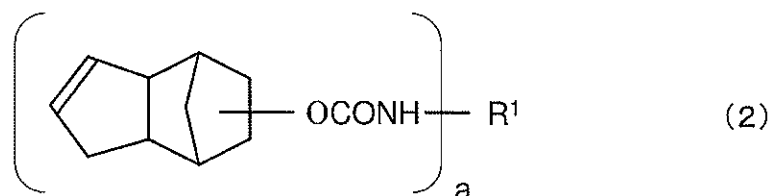
【化1】



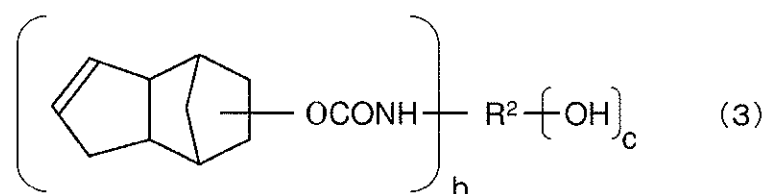
10

20

【化2】

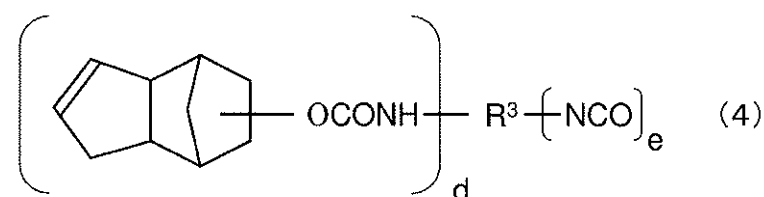


【化3】



30

【化4】



40

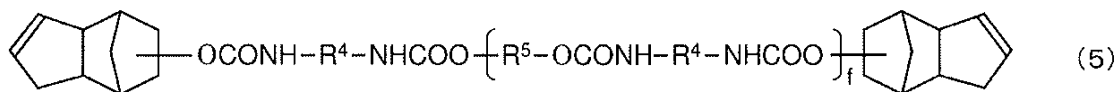
(式中、a~eは各々1以上の数であり、R¹、R²、R³の各々は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含み、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオ

50

ール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。))

9. 前記酸素吸収性化合物が、下記式(5)で示される化合物を含有する、上記1~5の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

【化5】



10

(式中、fは0以上の数であり、R⁴とR⁵の各々は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含む有機基であり、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。)

10. 前記酸化促進触媒が、過酸化物、または遷移金属からなるカチオンを含む化合物である、

上記1~9の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

20

11. 前記の遷移金属からなるカチオンを含む化合物が、遷移金属からなるカチオンまたは錯体を放出可能な遷移金属化合物と、脂肪酸からなるアニオンまたは配位子とからなる金属石鹸である、

上記1~10の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

12. 前記酸素吸収性コート剤組成物が、変性剤をさらに含有し、

該変性剤は、イソシアネート系化合物、および/または水酸基含有化合物を含有する、上記1~11の何れかに記載の、酸素吸収性コート積層体。

13. 前記イソシアネート系化合物が、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる1種または2種以上である、

30

上記12に記載の、酸素吸収性コート積層体。

14. 前記水酸基含有化合物が、ポリエステルポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、ポリアルキレンエーテルジオール、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオール、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテート系樹脂、スチレン-マレイン酸エステル系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂からなる群から選ばれる1種または2種以上を含む、

上記12または13に記載の、酸素吸収性コート積層体。

15. 上記1~14の何れかに記載の酸素吸収性コート積層体を用いて作製された、酸素吸収性コート包装材料。

40

16. 上記15に記載の酸素吸収性コート包装材料を用いて作製された酸素吸収性コート包装体であって、

前記酸素バリア層は、前記酸素吸収性コート層よりも外側に位置する層である、酸素吸収性コート包装体。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、発生臭気少なく、酸素ガスと水蒸気に対するバリア性に優れ、包まれた空間内の酸素を吸収して酸素濃度を下げて、内容物の酸素と湿気による劣化を抑制し、低臭気性、低酸素濃度化、低湿度化、保香性、充填包装性、耐ブロッキング性のバランスに優れた積層体、および該積層体を用いて作製した、包装材料、包装体を得ることがで

50

きる。

そして、本発明の積層体から作製される包装材料は、特に軟包装用途に適し、包装工程の短縮やコストの削減、包装体の軽量化を達成し、包装体は、従来同梱されていた脱酸素剤の同梱を必要としないことから、該脱酸素剤の誤飲事故を無くし、該脱酸素剤からなるゴミの低減を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の酸素吸収性コート積層体の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の酸素吸収性コート積層体の、別態様の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の酸素吸収性コート積層体の、さらに別態様の一例を示す断面図である。

10

【図4】本発明の酸素吸収性コート包装材料の一例を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明について以下に更に詳しく説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に特定されない。

なお、本発明においては、フィルムとシートは同義であるとする。

【0009】

<酸素吸収性コート積層体>

本発明の酸素吸収性コート積層体は、包装材料に用いられる積層体であり、少なくとも、基材層と、酸素バリア層と、酸素吸収性コート層とを、この順に積層した層構成を含んでいる。

20

酸素吸収性コート積層体（以下、コート積層体、積層体と略して記載する場合もある。）から作製された酸素吸収性コート包装材料（以下、酸素吸収性コート包装材料、包装材料と略して記載する場合もある。）が、酸素吸収性コート包装体（以下、包装体と略して記載する場合もある。）を形成する際には、酸素バリア層は、酸素吸収性コート層よりも包装体の外側に位置する。

酸素バリア層が酸素吸収性コート層よりも外側に位置することによって、外部から酸素吸収性コート包装体を通ずる酸素を低減し、酸素吸収性コート層が内容物収容部空間の酸素を吸収して酸素濃度を低減する効率を高めることができる。

【0010】

30

酸素吸収性コート積層体は、必要に応じて、他の種々の機能を有する層を含むことができる。

例えば、シーラント層や印刷層を有することができ、耐変形性、耐落下衝撃性、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件を充足する為の補強層を含むことができる。

また、酸素ガスバリア性を高めたり、水蒸気等に対するバリア性や充填包装する内容物の保香性を付与したり、内容物に変味や異臭等を生じないようにする為の機能層を有することもできる。

またさらに、上記の各層間、または各層内において、層間接着性を向上する為の接着樹脂層を含むことができる。

40

【0011】

[内容物]

上記において、内容物は、例えば、精肉、鮮魚、総菜、和菓子、洋菓子、チーズ、その他等を挙げることができる。

【0012】

<酸素吸収性コート積層体を構成する各層について>

酸素バリア層

酸素バリア層は、酸素吸収性コート積層体からなる包装材料を用いて包装体を作製した際に、包装体外部から包装体内部の内容物収容部への酸素の透過を抑制する層である。

包装体を作製した際に、酸素バリア層が酸素吸収性コート層よりも外側に位置している

50

ことによって、包装体外部からの酸素の浸透を抑制し、酸素吸収性コート層が包装体の内容物収納部空間の酸素を吸収して酸素濃度を低下する効果を高めることができる。

酸素バリア層には、様々な酸素バリア性素材を用いることができる。また、酸素に対してのみならず、水蒸気等に対するガスバリア性、太陽光等に対する遮光性、内容物に対する保香性等を有する酸素バリア性素材であってもよい。また、水蒸気等に対するガスバリア性、太陽光等に対する遮光性、内容物に対する保香性等を有するバリア性素材を併用してもよい。

【0013】

上記の酸素バリア性素材としては、具体的には、例えば、金属箔、無機蒸着層付き樹脂フィルム、酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルム、バリア紙からなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。無機蒸着層の無機化合物としては、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。

10

上記の中でも、特に、金属蒸着層付き樹脂フィルム、金属酸化物蒸着層付き樹脂フィルム、バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルムのいずれかであることが、酸素ガス、水蒸気、遮光性、保香性等のバリア性に優れ、容器の廃棄面において環境にやさしいという利点を有するため好ましい。

【0014】

[金属箔]

金属箔の具体例としては、アルミニウム箔が挙げられる。アルミニウム箔の厚さは、 $4\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ が好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上、 $12\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $9\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

20

【0015】

[無機蒸着層付き樹脂フィルム]

無機蒸着層を構成する無機化合物の具体例としては、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が好ましい。

上記の無機化合物を構成する金属元素の具体例としては、例えば、アルミニウム(A l)、珪素(S i)、マグネシウム(M g)、カルシウム(C a)、カリウム(K)、スズ(S n)、ナトリウム(N a)、ホウ素(B)、チタン(T i)、鉛(P b)、ジルコニウム(Z r)、イットリウム(Y)、亜鉛(Z n)、バナジウム(V)、バリウム(B a)、クロム(C r)等が挙げられる。

30

【0016】

無機化合物の具体例としては、上記の金属元素からなる金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が好ましく、またこれら以外に、酸化インジウム錫(I T O)、化学気相成長法等で作製された SiO_xC_y 膜などの複合的な無機化合物等も挙げられる。

さらに具体的な無機化合物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素等が挙げられる。これらの中でも、酸化ケイ素、酸化アルミニウムが好ましい。

【0017】

無機化合物の平均組成の表記は、例えば、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiO_xC_y 等のように MO_x 、 MO_xC_y (ただし、式中、Mは金属元素を表し、 x 、 y の値は、金属元素によってそれぞれ範囲がことなる。)で表される。金属酸化物の場合、 x の値の範囲は、ケイ素は、 $0\sim 2$ 、アルミニウムは、 $0\sim 1.5$ 、マグネシウムは、 $0\sim 1$ 、カルシウムは、 $0\sim 1$ 、カリウムは、 $0\sim 0.5$ 、スズは、 $0\sim 2$ 、ナトリウムは、 $0\sim 0.5$ 、ホウ素は、 $0\sim 1.5$ 、チタンは、 $0\sim 2$ 、鉛は、 $0\sim 1$ 、ジルコニウムは $0\sim 2$ 、イットリウムは、 $0\sim 1.5$ の範囲の値をとることができる。

40

上記の MO_x において、 $x=0$ の場合は金属であり、透明ではなく、また、 x の範囲の上限は、完全に酸化した場合の値である。

酸化珪素は x が $1.0\sim 2.0$ 、酸化アルミニウムは x が $0.5\sim 1.5$ の範囲の値のものを使用することができる。

酸素バリア層は、これらのバリア性素材材料の1種で形成されていてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、1層で構成され

50

ていてもよく、同一または異なる組成の多層によって構成されていてもよく、多層の場合には隣接して積層されていなくてもよい。

【0018】

上記の無機蒸着層を支持する樹脂フィルムには、基材層を構成する樹脂フィルムを用いることができるが、樹脂フィルム上に無機蒸着層を設けることから、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に強度を有して強靱であり、かつ、耐熱性を有する樹脂フィルムを用いることが好ましい。

【0019】

具体的には、本発明において、上記の無機蒸着層を支持する樹脂フィルムとしては、例えば、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）等のポリエステル系樹脂フィルム、各種ナイロン等のポリアミド系樹脂フィルム、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体（AS樹脂）、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリブデン樹脂フィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデンフィルム、アセタール系樹脂フィルム、フッ素系樹脂、その他等を使用することができる。

なお、本発明においては、ヒートシールや接着剤による接着が可能な、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、エチレン - ビニルアルコール共重合体、無延伸ポリプロピレン（CPP）、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等からなる樹脂フィルムであることが好ましい。

【0020】

無機蒸着層を形成する方法としては、上記のような無機化合物を原料として、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法クラスタリーオンビーム法等の物理気相成長法（Physical Vapor Deposition法、PVD法）、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition法、CVD法）等を利用して、樹脂フィルムの上に無機蒸着層を形成することができる。

【0021】

更に、具体的に説明すると、上記のPVD法では、例えば、巻き取り式蒸着機を使用し、真空チャンバーの中で、巻き出しロールから出た樹脂フィルムを蒸着チャンバーの中に入れ、ここで、るつぼで熱せられた蒸着源を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素吹き出し口より酸素等を噴出させながら、冷却したコーティングドラム上の樹脂フィルムの上に、マスクを介して無機蒸着層を形成し、次いで無機蒸着層が形成された樹脂フィルムを巻き取りロールに巻き取ることによって、本発明にかかる無機蒸着層付き樹脂フィルムを製造することができる。

【0022】

一方、上記のCVD法では、蒸着チャンバー内に配置された巻き出しロールから繰り出した樹脂フィルム面に、蒸着チャンバー内の冷却、電極ドラム周面上において、蒸着原料揮発供給装置から供給される例えばモノマーガスとしての有機珪素化合物、酸素ガス、不活性ガス等からなる混合ガスを導入し、プラズマによって酸化珪素の蒸着層が形成された樹脂フィルムを製造することができる。

【0023】

上記において、無機蒸着層の厚さは、十分な酸素バリア性を得るためには、30 ~ 3000 が好ましく、40 ~ 2500 がより好ましく、50 ~ 2000 がさらに好ましい。

更に詳しくは、上記のPVD法においては、酸化アルミニウムからなる無機蒸着層の厚さは、30 ~ 1000 が好ましく、50 ~ 500 位がより好ましい。

また、上記のCVD法においては、酸化珪素からなる無機蒸着層の厚さは、30 ~ 3000 が好ましく、100 ~ 300 がより好ましい。

なお、上記において、総じて、金属酸化物、無機物からなる無機蒸着層の場合は、無機蒸着層の厚さが上記範囲を超えると、無機蒸着層にクラック等が入りやすくなり、それによりバリア性が低下するという危険性があると共に、材料コストが高くなるという問題点であるので好ましくない。また、上記範囲未満であると、酸素バリア性を奏することが困難になり易いことから好ましくない。

【0024】

また、無機蒸着層付き樹脂フィルムは、温度40 および湿度100%RHの環境下でJIS K7129法に準拠して測定した水蒸気透過度が、好ましくは $3.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、より好ましくは $2.0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水蒸気透過度が上記数値範囲を満たせば、包装体外部から包装体内部の内容物収容部への水蒸気の侵入を十分に抑えることができる。

10

また、無機蒸着層付き樹脂フィルムは、温度23 および湿度90%RHの環境下でJIS K7126法に準拠して測定した酸素透過度が、好ましくは $3.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 以下であり、より好ましくは $1.0 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過度が上記数値範囲を満たせば、包装体外部から包装体内部の内容物収容部への酸素の侵入を十分に抑えることができる。

【0025】

20

上記の無機蒸着層の形成時には、 SiO_x プラズマ等の前処理により、蒸着対象の樹脂フィルムの表面を清浄化して、その表面に極性基やフリーラジカル等を発生させることによって、無機蒸着層と樹脂フィルムとの密着性を高くすることができる。

さらに、少なくとも2室以上の製膜室からなるプラズマ化学気相成長装置を使用して2層以上の無機蒸着層を連続的に積層させる場合、それぞれの層が高いガスバリア性を有するように蒸着することができることから、単層のそれよりも更に高いガスバリア性を得ることができ、更に、大気に開放せず連続的に蒸着することにより、クラックの発生原因となる異物、塵埃等が無機蒸着層間に混入することを防止することができ、かつ、そのガスバリア性が向上する。

更にまた、各蒸着層の組成を異なるものとすれば、無機蒸着層間が異なる不連続層であることから、酸素ガス、水蒸気等の透過をより効率的に抑制することができる。

30

【0026】

酸素バリア層を無機蒸着層付き樹脂フィルムで形成する場合には、接着樹脂層を介して、積層することができる。

そして、無機蒸着層付き樹脂フィルムを積層する際には、必要に応じて、他層との接着強度を強固にするために、無機蒸着層付き樹脂フィルムの表面に、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、グロー放電処理、サンドブラスト処理等のなどの物理的な表面処理や、化学薬品を用いた酸化処理などの化学的な表面処理を予め施して表面処理層を形成しておくこともできる。

【0027】

40

[酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルム]

酸素バリア性樹脂からなる酸素バリア性樹脂コーティング膜または酸素バリア性樹脂フィルムも、酸素バリア性材として用いることができ、同時に水蒸気等へのガスバリア性や保香性等を発揮することもできる。

酸素バリア性樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂(PVDC)、ポリエステル系樹脂(特に変性PET)、ポリアミド系樹脂(特にナイロンMXD6等の芳香族ポリアミド)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニルがおよそ79wt%~92wt%)を完全ケン化したエチレン含有率25モル%~50モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ(メタ)アクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂

50

、ポリカーボネート系樹脂、その他等のガスバリア性に富む樹脂を使用することができる。

酸素バリア性樹脂からなる樹脂フィルムに用いられる樹脂フィルムには、基材層を構成する樹脂フィルムを用いることができる。

酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜の厚さは、任意であるが、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

酸素バリア性樹脂からなる樹脂フィルムの厚さは、任意であるが、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0028】

酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜の形成方法には特に限定は無く、例えば、ロールコート法、スプレーコート法、スピコート法、ディッピング法、刷毛法、バーコート法、アプリケーション法等の従来公知の手段により、1回あるいは複数回塗布して、該樹脂コート膜を形成することができる。

酸素バリア性樹脂からなる樹脂フィルムの形成方法には特に制限は無く、例えば、Tダイ（共）押し出し法等によって形成された樹脂フィルムであってもよい。

そして、酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルムを積層する際には、接着樹脂層を介して、積層することができ、必要に応じて、他層との接着強度を強固にするために、酸素バリア性樹脂からなる樹脂コート膜または樹脂フィルムの表面に、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、グロー放電処理、サンドブラスト処理等のなどの物理的な表面処理や、化学薬品を用いた酸化処理などの化学的な表面処理を予め施して表面処理層を形成しておくこともできる。

【0029】

[バリア紙]

バリア紙は、ガスバリア性を有する紙材であり、少なくとも、原紙と、酸素バリア樹脂層とを含む層構成を有し、該酸素バリア樹脂層が酸素吸収性コート層側に位置するように積層されている。

そして、バリア紙は、少なくとも一方の表面に保護樹脂層をさらに有していることが好ましく、酸素バリア樹脂層側表面に保護樹脂層を有していることがより好ましい。

バリア紙は、該酸素バリア樹脂層がさらに水蒸気バリア層を兼ねることもでき、または、別個に水蒸気バリア層を、原紙と酸素バリア樹脂層との間にさらに含むことができる。

バリア紙中で、各層が上記の順で含まれることによって、水蒸気バリア樹脂層が原紙に含まれる水分の酸素バリア樹脂層への浸透を抑制し、該水分による酸素バリア樹脂層の劣化が抑えられ、バリア紙の酸素バリア性の劣化が抑えられる。

保護樹脂層は、空気中の水分などによる水蒸気バリア樹脂層およびガスバリア層の劣化を防ぐための層であり、またさらに、保護樹脂層を有することによって、バリア紙の酸素バリア性や水蒸気バリア性はさらに向上し、あるいは耐油性、耐溶剤性、耐熱性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐光性などを付与することができる。

原紙には、基材層を構成する紙基材を用いることができる。

バリア紙の水蒸気透過度は、 40 、相対湿度 $90 \pm 2\%$ において、 $10\ \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下が好ましく、酸素透過度は、 23 、相対湿度 0% において $3\ \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下が好ましく、 23 、相対湿度 85% において、 $3\ \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下が好ましい。

【0030】

(酸素バリア樹脂層)

酸素バリア樹脂層は、酸素の透過を抑制する層であり、酸素バリア樹脂組成物から形成され、塗工層であることが好ましい。

酸素バリア樹脂組成物は、少なくとも水溶性高分子を含有し、必要に応じて、酸素バリア性を向上するために、顔料、架橋剤、界面活性剤を、さらに含有することができる。

酸素バリア樹脂層中の顔料の含有量は、顔料と水溶性高分子の乾燥質量比は、 $1/100 \sim 1000/100$ が好ましい。該乾燥質量比が上記範囲外であると、酸素バリア性の改善効果が小さくなる虞がある。

10

20

30

40

50

架橋剤は水溶性高分子を架橋することによって、酸素バリア樹脂層を緻密にして酸素バリア性を向上することができる。

また、酸素バリア樹脂組成物は、必要に応じて、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を、さらに含有することができる。

【0031】

酸素バリア樹脂組成物を用いて酸素バリア樹脂層を形成する塗工方法については特に限定されるものではなく、公知の塗工装置及び塗工系で塗工することができる。例えば、塗工装置としてはブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リバースロールコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、サイズプレスコーター、ゲートロールコーターなどが挙げられる。また、塗工系としては、水等の溶媒を使用した水系塗工、有機溶剤等の溶媒を使用した溶剤系塗工などが挙げられる。

10

酸素バリア樹脂層を乾燥させる手法としては、公知の手法を用いることができ、例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ、シリンドラドライヤー等を用いた方法が挙げられる。

酸素バリア樹脂層の塗工量は、乾燥質量で 0.2 g/m^2 以上、 20 g/m^2 以下が好ましい。該塗工量が上記範囲よりも小さいと、酸素バリア樹脂層の厚みが不均一になり易く、十分な酸素バリア性が得られなくなる虞があり、上記範囲よりも大きいと、塗工時の乾燥負荷が大きくなる。

【0032】

酸素バリア樹脂層は1層で構成されていてもよく、同一または異なる組成の2層以上の多層で構成されていてもよい。酸素バリア樹脂層を2層以上の多層で構成する場合は、全層を合計した塗工量を上記範囲とすることが好ましい。

20

酸素バリア樹脂層の表面張力は、 10 mN/m 以上、 60 mN/m 以下が好ましく、 15 mN/m 以上、 50 mN/m 以下がより好ましい。酸素バリア樹脂層の表面張力が上記範囲であることによって、水蒸気バリア樹脂層との密着性が向上する。

また、水蒸気バリア樹脂層表面の濡れ張力と酸素バリア樹脂層の表面張力との差が、 $\pm 20 \text{ mN/m}$ であることが好ましい。該差が上記範囲であることによって、酸素バリア樹脂層と水蒸気バリア樹脂層との密着性が向上する。

酸素バリア樹脂層が水蒸気バリア層を兼ねる場合には、後述の水蒸気バリア組成物と同様の成分を酸素バリア樹脂組成物がさらに含有することによって、水蒸気バリア性を奏することができる。

30

【0033】

(水蒸気バリア層)

水蒸気バリア層は、水蒸気の透過を抑制する層であり、水蒸気バリア組成物から形成され、塗工層であることが好ましい。

水蒸気バリア組成物は、少なくとも水蒸気バリア樹脂および/または水蒸気バリア無機物(以下、両種の総称として、水蒸気バリア成分とも記載する)を含有し、必要に応じて、水蒸気バリア性を向上するために、顔料、架橋剤を、さらに含有することができる。また、水蒸気バリア性に問題がない程度であれば、水溶性高分子を含有してもよい。

水蒸気バリア層中の顔料の含有量は、顔料の乾燥質量で、 $30 \text{ 質量}\%$ 以上、 $95 \text{ 質量}\%$ 以下が好ましく、 $40 \text{ 質量}\%$ 以上、 $90 \text{ 質量}\%$ 以下がより好ましい。

40

顔料は、水蒸気バリア性を向上し、水蒸気バリア層と酸素バリア樹脂層との密着性を向上することができるが、架橋剤は、水蒸気バリア樹脂や水溶性高分子を架橋することによって、水蒸気バリア層を緻密にして水蒸気バリア性を向上することができる。

また、水蒸気バリア組成物は、必要に応じて、撥水剤、分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤、染料、蛍光染料等の通常使用される各種助剤を使用することができる。

【0034】

水蒸気バリア組成物を用いて水蒸気バリア層を形成する塗工方法については特に限定されるものではなく、公知の塗工装置及び塗工系で塗工することができる。例えば、塗工装置としてはブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、リ

50

バースロールコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、サイズプレスコーター、ゲートロールコーターなどが挙げられる。また、塗工系としては、水等の溶媒を使用した水系塗工、有機溶剤等の溶媒を使用した溶剤系塗工などが挙げられる。

水蒸気バリア層を乾燥させる手法としては、公知の手法を用いることができ、例えば、蒸気加熱ヒーター、ガスヒーター、赤外線ヒーター、電気ヒーター、熱風加熱ヒーター、マイクロウェーブ、シリンダードライヤー等を用いた方法が挙げられる。

水蒸気バリア組成物の塗工量は、乾燥質量で、 3 g/m^2 以上、 50 g/m^2 以下が好ましく、 5 g/m^2 以上 40 g/m^2 以下がより好ましく、 7 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下がさらに好ましい。該塗工量が上記範囲よりも小さいと、水蒸気バリア層の厚みが不均一になり易く、十分な水蒸気バリア性が得られなくなる虞があり、上記範囲よりも大きいと、塗工時の乾燥負荷が大きくなる。

10

【0035】

本発明において、水蒸気バリア層は1層で構成されていてもよく、同一または異なる組成の2層以上の多層で構成されていてもよい。水蒸気バリア層を2層以上の多層で構成する場合は、全層を合計した塗工量を上記範囲とすることが好ましい。

水蒸気バリア層表面の濡れ張力としては 10 mN/m 以上、 60 mN/m 以下が好ましく、 15 mN/m 以上、 50 mN/m 以下がより好ましい。水蒸気バリア層表面の濡れ張力が上記範囲であることによって、水蒸気バリア性が向上し、酸素バリア樹脂層との密着性が向上する。

【0036】

20

(保護樹脂層)

保護樹脂層は、樹脂を含有する層であり、1層であっても、同一または異なる組成の2層以上から構成されていてもよい。また、金属箔からなる層や、無機蒸着膜からなる層をさらに含んでいてもよい。

保護樹脂層に含有される樹脂としては、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン、アクリロニトリル・スチレン、ポリ(メタ)アクリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド(ナイロン)、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリ乳酸(PLA)、エステル化澱粉、酢酸セルロース、ポリブチレンサクシネート(PBS)、ポリブチレンサクシネートアジペート(PBSA)等が挙げられる。

30

保護樹脂層は、溶融(共)押出によって形成された押出層であってもよく、樹脂フィルムをドライラミネート法、サンドラミネート法等により接着して形成された貼合層であってもよい。

樹脂フィルムとしては、上記の樹脂の中でも、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等の樹脂を主成分としたものや、これらの樹脂を上記の樹脂からなる樹脂フィルムにコートした樹脂フィルムが好ましい。

あるいは、上記の樹脂からなる樹脂フィルムにアルミニウム等の各種金属からなる金属箔を貼合した金属箔付き樹脂フィルムや、上記の樹脂からなる樹脂フィルムにアルミニウム等の各種金属および/または酸化珪素や酸化アルミニウム等の無機酸化物を蒸着させた無機蒸着層付き樹脂フィルム等を用いることができる。

40

【0037】

(水蒸気バリア樹脂)

水蒸気バリア樹脂としては、スチレン、アルケン、(メタ)アクリル系モノマー、酢酸ビニル系モノマー、マレイン酸系モノマーからなる群から選ばれる1種または2種以上から合成される(共)重合体が好ましい。

具体的な水蒸気バリア樹脂としては、スチレン-ブタジエン共重合体系樹脂、スチレン-アクリル共重合体系樹脂系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、各種パラフィン(WAX)系化合物、ブタジエン-メチルメタクリレート共重合体系樹脂、酢酸ビニル-ブ

50

チルアクリレート共重合体系樹脂、アクリル酸 - メチルメタクリレート共重合体系樹脂、上記の樹脂原料に無水マレイン酸が加わった共重合体系樹脂、等が挙げられる。これらの中でも、スチレン - ブタジエン共重合体系樹脂が水蒸気バリア性の高さから好ましい。

上記の水蒸気バリア樹脂は、さらに、変性を目的として、各種のコモノマーを組み合わせて、乳化重合したものであってもよい。コモノマーの例として、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレートや、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸などの不飽和カルボン酸などが挙げられる。また、乳化剤としては、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸石鹼、アルキルアリルスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤を単独、またはノニオン性界面活性剤と組み合わせて用いることができる。目的によっては、両性またはカチオン性界面活性剤を用いても良い。

10

【0038】

(水蒸気バリア無機物)

該水蒸気バリア無機物としては、カオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、マイカ、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトからなる群から選ばれる1種または2種以上を用いることが好ましい。

【0039】

(水溶性高分子)

酸素バリア樹脂組成物および/または水蒸気バリア樹脂組成物に含有される水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン、多糖類、タンパク質類等が好ましい。

20

ポリビニルアルコール系樹脂の具体例としては、完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、エチレン共重合ポリビニルアルコール等が挙げられる。

多糖類としては、セルロース系樹脂、澱粉類が挙げられ、セルロース系樹脂の具体例としては、ルポキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられ、澱粉類の具体例としては、酸化澱粉、カチオン化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉等が挙げられる。

これらの中でも、ポリビニルアルコール系樹脂や、セルロース系樹脂が好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂がより好ましい。

30

【0040】

(顔料)

水蒸気バリア樹脂組成物および/または酸素バリア樹脂組成物に含有される顔料の粒子の形状は、扁平形状が好ましく、平均アスペクト比が10以上であることが好ましい。また、顔料粒子の体積基準50%粒子径(D50、以下、平均粒子径と記載する。)は、5 μ m以上のものを含有することが好ましい。

顔料を含有する層中では、水蒸気や酸素が顔料を迂回して透過しようとするが、顔料の粒子が、扁平であったり、高アスペクト比であったり、高含有率であってりすることによって、迂回する回数や移動距離が長くなり、水蒸気バリア性および/または酸素バリア性が向上する。

40

【0041】

そして、さらに、平均粒子径が5 μ m以下の顔料を併用することが、より好ましい。

平均粒子径が5 μ m以上の顔料と平均粒子径が5 μ m以下の顔料とを併用することによって、水蒸気バリア樹脂層中および/または酸素バリア樹脂層中の顔料の分布を最密充填に近づけて顔料の体積%を上げることができ、水蒸気バリア性および/または酸素バリア性を高めることができる。

このとき、平均粒子径が5 μ m以上の顔料と平均粒子径が5 μ m以下の顔料との乾燥重量比は、50/50~99/1であることが好ましい。

平均粒子径が5 μ m以下の顔料が上記範囲よりも少ないと、併用効果が発揮され難く、上記範囲よりも多いと、酸素や水蒸気の迂回回数と移動距離が小さくなるため、併用効果

50

が悪化しやすい。

なお、顔料を水溶性高分子中に配合する際には、顔料をスラリー化させて混合することが好ましい。

【0042】

顔料としては、カオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、マイカ、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料や、密実型、中空型、またはコアシェル型などの有機顔料などを、単独または2種類以上混合して使用することができる。上記の中でも、無機顔料が好ましい。

形状が扁平な顔料としては、カオリン、マイカ、タルクなどの無機顔料が好ましく、カオリンがより好ましい。

10

平均粒子径が5 μm以上且つアスペクト比が10以上の顔料と併用する平均粒子径が5 μm以下の顔料としては、カオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料および密実型、中空型、またはコアシェル型などの有機顔料などが挙げられる。これらの顔料の中でも、重質炭酸カルシウムが好ましい。

【0043】

(架橋剤)

水蒸気バリア樹脂組成物および/または酸素バリア樹脂組成物に含有される架橋剤の種類は特に限定されるものではなく、水蒸気バリア樹脂や水溶性高分子の種類に合わせて、多価金属塩、アミン化合物、アミド化合物、アルデヒド化合物、ヒドロキシ酸などを適宜選択して使用することができる。

20

ここで、多価金属塩は、多価金属イオンと各種イオン性物質とから形成されたものである。多価金属としては、例えば、銅、亜鉛、銀、鉄、カリウム、ナトリウム、ジルコニウム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム、チタン等が挙げられ、各種イオン性物質としては、例えば、炭酸イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、珪酸イオン、窒素酸化物、ホウ素酸化物等が挙げられる。

上記の中でも、多価金属塩が好ましく、硫酸カリウムアルミニウム(カリウムミョウバン)がより好ましい。特に、樹脂組成物がスチレンを含む共重合体を含む場合には、多価金属塩が好ましく、硫酸カリウムアルミニウム(カリウムミョウバン)がより好ましい。

30

【0044】

架橋剤の含有量は、塗工可能な塗料濃度や塗料粘度の範囲内であれば特に限定されないが、水蒸気バリア樹脂と水溶性高分子との合計量100質量部に対して、架橋剤は、1質量部以上、10質量部以下が好ましく、3質量部以上、5質量部以下がより好ましい。上記範囲よりも架橋剤が少ないと架橋剤の添加効果が十分に得られない虞があり、上記範囲よりも多いと粘度上昇が著しくなり、塗工が困難になり易い。

架橋剤を添加する際には、極性溶媒に架橋剤を溶解させてから添加することが好ましい。架橋剤を極性溶媒に溶解させると架橋剤と極性溶媒で結合を作るため、添加しても、該極性溶媒が蒸発するまでは直ちには水蒸気バリア樹脂や水溶性高分子との架橋反応が起こらないため、塗料の増粘を抑制することができる。

40

【0045】

(撥水剤)

撥水剤は、撥水作用によって、水蒸気バリア性を向上することができる。

具体的な撥水剤としては、アルカン化合物を主体とするパラフィン系撥水剤、カルナバやラノリンなどの動植物由来の天然油脂系撥水剤、シリコンまたはシリコン化合物を含有するシリコン含有系撥水剤、フッ素化合物を含有するフッ素含有系撥水剤などが挙げられる。これらの撥水剤を単独あるいは2種類以上混合して使用することができる。これらの中でも、パラフィン系撥水剤が好ましい。

50

撥水剤の含有量は特に限定されるものではないが、水蒸気バリア樹脂と水溶性高分子の合計 100 質量部に対して、撥水剤は 1 質量部以上 100 質量部以下が好ましい。撥水剤の含有量が上記範囲よりも少ないと水蒸気バリア性の向上効果が十分に得られない虞があり、上記範囲よりも多いと、撥水剤を含有する水蒸気バリア樹脂層上に他層を形成する際に、均一に形成し難くなってしまふ虞がある。

【0046】

(界面活性剤)

界面活性剤は、酸素バリア樹脂組成物および/または水蒸気バリア樹脂組成物のレベリング性を向上し、形成される層の均一性を向上し、層間密着性を向上させることによって、水蒸気バリア性や酸素バリア性を向上することができる。

10

界面活性剤のイオン性は制限されるものはなく、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれの種類でも、1種または2種類以上を組み合わせて使用することができる。

具体的な界面活性剤としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、アセチレン基を有するアセチレン系界面活性剤、アセチレン基と2つの水酸基を有するアセチレンジオール系界面活性剤、アルキル基とスルホン酸を有するアルキルスルホン酸系界面活性剤、エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アミン系界面活性剤、アルキルエーテル系界面活性剤、フェニルエーテル系界面活性剤、硫酸エステル系界面活性剤、フェノール系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でも、アセチレンジオール系界面活性剤が好ましい。

20

【0047】

酸素吸収性コート層

酸素吸収性コート層は、酸素吸収性コート剤組成物を用いて形成される層である。

【0048】

《酸素吸収性コート剤組成物》

酸素吸収性コート剤組成物は、少なくとも、酸素吸収性化合物と酸化促進触媒とを含有する酸素吸収性コート剤組成物である。

酸素吸収性コート剤組成物は、必要に応じて、さらに、変性剤、希釈溶剤、各種添加物等を含有することができる。

酸素吸収性コート剤組成物は、印刷インキバインダーとして用いることもできる。

30

【0049】

酸素吸収性コート剤組成物は、既存のコート剤組成物に酸素吸収性化合物を添加してもよく、酸素吸収性化合物を樹脂成分として酸素吸収性コート剤組成物を調製してもよい。

ここで、既存のコート剤組成物は、1液性のコート剤組成物であってもよく、2液性のコート剤組成物であってもよい。

酸素吸収性コート剤組成物は、1種または2種以上の酸素吸収性化合物を含有することができる。

酸素吸収性コート剤組成物および/または上記の既存のコート剤組成物は、硬化性であってもよく、非硬化性であってもよい。硬化性の場合には、熱硬化性、光硬化性、電子線硬化性等の何れであってもよい。

40

酸素吸収性化合物は、既存のコート剤組成物に含有される成分と反応するものであってもよく、反応しないものであってもよい。また、酸素吸収性化合物同士で反応するものであってもよい。

上記の反応の有無や反応の種類に応じて、酸素吸収性化合物として、官能基を有さないもの、(共)重合可能な官能基を有するもの、主剤または硬化剤として反応可能な官能基を有するものの、1種または2種以上を選択して用いることができる。

【0050】

具体的には、例えば、イソシアネート系化合物と水酸基含有化合物とを含有する2液性のウレタン系コート剤組成物に、官能基を有さない酸素吸収性化合物および/または官能基を有する酸素吸収性化合物を添加することができる。この場合には、官能基としては、

50

イソシアネート基および/または水酸基が好ましい。

また例えば、酸素吸収性コート剤組成物の主剤と硬化剤との組み合わせを、イソシアネート系化合物と水酸基を有する酸素吸収性化合物との組み合わせにしたり、水酸基含有化合物とイソシアネート基を有する酸素吸収性化合物との組み合わせにしたり、水酸基を有する酸素吸収性化合物とイソシアネート基を有する酸素吸収性化合物との組み合わせにしたりして、酸素吸収性コート剤組成物を調製することができる。

酸素吸収性コート剤組成物は、ウレタン系酸素吸収性コート剤組成物であることが好ましい。

【0051】

酸素吸収性コート剤組成物中の固形分の含有量は、特に制限は無いが、20質量%以上、100質量%以下が好ましい。

10

【0052】

酸素吸収性コート剤組成物中の酸化促進触媒を除く固形分中の、酸素吸収性化合物の含有量は、30質量%以上、100質量%以下が好ましい。上記範囲よりも少ないと、酸素吸収性が不十分になる虞がある。100質量%の場合とは、酸素吸収性化合物がコート剤組成物の樹脂成分として使用可能な場合であり、単独で十分なコート性を有していたり、単独で硬化可能な官能基を有していたり、主剤となる官能基を有する酸素吸収性化合物と硬化剤となる官能基を有する酸素吸収性化合物とを混合して用いる場合である。

【0053】

酸素吸収性コート剤組成物中の酸化促進触媒の含有量は、全固形分に対して10ppm以上、6000ppm以下が好ましい。

20

含有量が上記範囲よりも少ないと、酸素吸収性が不十分になる場合があり、含有量が上記範囲よりも多いと、酸素吸収性が不安定になり易く、包装体を作製する前に酸素吸収性が消費されてしまい、包装体内容物包装体作製後の酸素による劣化抑制効果が損なわれる虞がある。

【0054】

[酸素吸収性化合物]

本発明の酸素吸収性化合物は、酸素吸収性を有し、発生臭気が多くなく、単体で用いることができ、樹脂や樹脂組成物に混合して用いることもできる。

本発明の酸素吸収性化合物は、1個または2個以上の不飽和五員環を有する、不飽和五員環含有化合物であって、該不飽和五員環を構成する5つの炭素原子間の何れかの結合は、炭素-炭素二重結合であり、該不飽和五員環には、1価および/または2価以上の電子供与性の有機基1が結合している。

30

該不飽和五員環が1個の場合には、該五員環または該有機基1は、活性水素を有する官能基、または活性水素を有する官能基の活性水素が1価の有機基2に置換された基を有し、該不飽和五員環が2個以上の場合には、該不飽和五員環同士は、各々の該有機基1上の活性水素基の活性水素を置換する2価以上の有機基2を介して結合している。

1分子中の該不飽和五員環が2個以上の場合には、該不飽和五員環同士は、各々の該五員環または有機基1上の活性水素を有する官能基の活性水素が、2価以上の有機基2に置換された構造を介して結合している。

40

1分子中に存在する不飽和五員環、有機基1、有機基2の各々は、1種または2種以上であってもよく、個数は1個または2個以上であってもよい。また、1個の該不飽和五員環に結合している有機基1は、1個であっても2個以上であってもよい。さらにまた、酸素吸収性化合物は、上記のような、1分子中に存在する不飽和五員環、有機基1、有機基2の各々の種類や個数が異なる2種以上の構造の分子の混合物であってもよい。

【0055】

有機基1が該不飽和五員環に電子を供与することによって、該不飽和五員環が有する炭素-炭素二重結合部分の電子密度が高まり、酸素との反応性が高まり、酸素吸収性が高まる。

該不飽和五員環には、電子吸引性基が結合していないことが好ましい。電子吸引性基が

50

結合していることによって、該不飽和五員環が有する炭素 - 炭素二重結合部分の電子密度が低くなり、酸素との反応性が低下し、酸素吸収性が低下する。

酸素吸収性化合物の具体的な分子構造としては、例えば、1個の該不飽和五員環と1価または2価の有機基1とが結合したものの、1個の該不飽和五員環と1価または2価の有機基1と1価の有機基2とがこの順で結合したものの、2個の該不飽和五員環が2価の有機基1および2価の有機基2を介して結合したものの、3個の該不飽和五員環が2価の有機基1および3価の有機基2を介して結合したものの等が挙げられる。

【0056】

また、酸素吸収性化合物は、架橋性官能基を有していなくてもよいが、有することもできる。

架橋性官能基は、有機基2の由来となった化合物が有していた官能基であってもよく、化学的修飾によって加えられた官能基であってもよい。

酸素吸収性化合物が架橋性官能基を有していることによって、酸素吸収性化合物を樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、酸素吸収性化合物は該樹脂や該樹脂組成物との相溶性が高まったり、該樹脂や該樹脂組成物の架橋構造の一部になったりして、該樹脂や該樹脂組成物または該樹脂組成物硬化物からブリードし難くなることによって、該樹脂や該樹脂組成物中の酸素吸収性化合物の含有量を高めることができる。

架橋性官能基の具体例としては、脂肪族水酸基、芳香族水酸基、イソシアネート基、アミノ基、エポキシ基、(メタ)アクリル基等が挙げられる。これらの中でも、イソシアネート基、脂肪族水酸基が好ましい。

架橋性官能基を有する場合の、酸素吸収性化合物が有する架橋性官能基の個数は、1分子中に、1個または2個以上が好ましい。また、1分子中に含まれる架橋性官能基は1種でもよく、2種以上であってもよい。

架橋性官能基の官能基当量は、特に制限は無いが、500~20000が好ましく、1000~15000がより好ましく、1500~10000がさらに好ましい。

【0057】

酸素吸収性化合物の数平均分子量は、100~10000が好ましく、200~5000がより好ましく、300~2500がさらに好ましい。数平均分子量が上記範囲よりも小さいと、樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、析出し易い。数平均分子量が上記範囲よりも大きいと、樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、混合物の粘度が高くなるために希釈溶剤を多量に含有する必要が生じ易く、厚いフィルムや層を得難く、塗工適性が悪化し易い。

【0058】

また、本発明の酸素吸収性化合物の酸素吸収作用は、加熱や触媒の添加によって促進することができる。

【0059】

(不飽和五員環)

酸素吸収性化合物が有する不飽和五員環は、炭素 - 炭素二重結合を不飽和五員環内に有する。ここで、該炭素 - 炭素二重結合は、不飽和五員環を構成する5つの炭素原子間の何れかの結合であり、1つの不飽和五員環内で1個であってもよく、2個であってもよい。

炭素 - 炭素二重結合部が、空気中の酸素分子と反応して酸素分子を取り込むことによって、酸素吸収性化合物は酸素吸収性を発揮する。

上記のような不飽和五員環または電子供与性の有機基1が結合している不飽和五員環の由来となる化合物としては、例えば、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、およびこれらの誘導体が挙げられる。酸素吸収性化合物は、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する不飽和五員環を有することができる。

酸素吸収性化合物中の不飽和五員環濃度は、特に制限は無いが、1質量%以上、70質量%以下が好ましく、5質量%以上、60質量%以下がより好ましい。上記範囲よりも低いと酸素吸収性が不十分になりやすく、上記範囲よりも高い酸素吸収性化合物を得ることは困難であり、諸物性とのバランスが悪くなり易い。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

(電子供与性の有機基 1)

有機基 1 の具体例としては、例えば、アルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基等が挙げられる。これらの中でも、環状アルキレン基が好ましく、該不飽和五員環とともに脂肪族二環式アルキレン基を構成するものがより好ましい。

環状アルキレン基の具体例としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。これらの中でも、シクロペンチレン基がより好ましい。

【 0 0 6 1 】

(電子吸引性の有機基)

電子吸引性基の具体例としては、例えば、フェニル基、フェニレン基、カルボニル基、ハロゲン等が挙げられる。

これらの電子吸引性基のみが不飽和五員環に結合したインデン、クマロンは、該不飽和五員環が有する炭素 - 炭素二重結合部分の電子密度が低くなり、酸素との反応性が低下し、酸素吸収性が低い。

【 0 0 6 2 】

(活性水素を有する官能基)

活性水素を有する官能基は化学反応的に活性である。

具体的な活性水素を有する官能基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、脂肪族水酸基、芳香族水酸基、イミノ基、カルボキシル基、ウレタン基、尿素基等が挙げられ、中でも、1級アミノ基、2級アミノ基、脂肪族水酸基、芳香族水酸基が好ましく、脂肪族水酸基がより好ましい。

【 0 0 6 3 】

(有機基 2)

有機基 2 は、上記五員環または有機基 1 上の活性水素を有する官能基の活性水素を置換し、上記五員環または有機基 1 に結合している、1 価および / または 2 価以上の基である。

1 分子中の該不飽和五員環が 2 個以上の場合には、該不飽和五員環同士は、活性水素を有する官能基の活性水素が 2 価以上の有機基 2 に置換された構造を介して結合している。

具体例としては、例えば、有機基 1 上の活性水素を有する官能基と、有機基 2 の由来となる構造部を有するイソシアネート系化合物のイソシアネート基とが反応して、活性水素が有機基 2 に置換されてウレタン基によって結合することができる。

有機基 2 が結合していることによって酸素吸収性化合物は 1 分子中に 2 個以上の該不飽和五員環を有することができ、さらには、樹脂や樹脂組成物に混合されて混合物を調製した際の相溶性、分散性、反応性が高まったりすることができる。またさらには、該混合物や該混合物の硬化物を柔らかく調整することができる。

【 0 0 6 4 】

有機基 2 は、脂肪族基であってもよく、芳香族基であってもよく、脂肪族基と芳香族基の両方を有していてもよい。

酸素吸収性化合物の 1 分子中に存在する有機基 2 は、1 種であっても 2 種以上であってもよい。

有機基 2 は、イソシアネート系化合物および / または水酸基含有化合物に由来する構造部を含む基であることが好ましい。ここで、イソシアネート系化合物および / または水酸基含有化合物に由来する構造部とは、イソシアネート系化合物と水酸基含有化合物との反応生成物に由来する構造部の場合も含まれる。

【 0 0 6 5 】

(イソシアネート系化合物)

上記の有機基 2 の由来となるイソシアネート系化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシア

10

20

30

40

50

ネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、およびこれらのトリメチロールプロパンアダクトや、ビュレット体、アロファネート体、イソシアヌレート体（三量体）、さらにはこれらの各種誘導体等が挙げられる。これらの中でも、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット体が好ましい。

本発明においては、これらのイソシアネート系化合物からなる群から選ばれる1種または2種以上を、上記の1価および/または2価以上の炭化水素基の構造部の由来として用いることができる。2種以上を用いる場合、酸素吸収性化合物の同一分子内に2種が用いられていてもよく、異なる1種を有する酸素吸収性化合物の分子が混合されたものであってもよい。

10

【0066】

イソシアネート系化合物の数平均分子量は、100～10000が好ましく、160～5000がより好ましい。数平均分子量が上記範囲よりも小さいと、樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、析出し易い。数平均分子量が上記範囲よりも大きいと、樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、混合物の粘度が高くなるために希釈溶剤を多量に含有する必要が生じ易く、厚いフィルムや層を得難く、塗工適性が悪化し易い。

【0067】

（水酸基含有化合物）

水酸基含有化合物は、上記の有機基2の由来となる化合物であり、水酸基を2個以上有する。

20

水酸基含有化合物としては、例えば、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ（メタ）アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオール、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテート系樹脂、スチレン-マレイン酸エステル系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステルポリオール、ポリ（メタ）アクリル酸エステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオール、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、セルロースアセテート系樹脂、スチレン-マレイン酸エステル系共重合体、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂からなる群から選ばれる1種または2種以上を含むものが好ましい。

30

上記の水酸基化合物は、水酸基を有する原料を用いて（共）重合することで、または上記の樹脂を水酸基含有化合物によって変性することで、水酸基を有するものである。

水酸基含有化合物は、臭気発生を防ぐために、主骨格の脂肪族鎖に二重結合を有していないものや、水酸基が2個のものが好ましい。末端に水酸基を有するものが入手しやすいものが多いという点では好ましいが、末端に有する必要は無い。

本発明においては、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を、上記の有機基2の由来となる水酸基含有化合物として用いることができる。2種以上を用いる場合は、酸素吸収性化合物の同一分子内に2種が用いられていてもよく、異なる1種を有する酸素吸収性化合物の分子が混合されたものであってもよい。

40

水酸基含有化合物の数平均分子量は、500～10000が好ましく、750～5000がより好ましく、1000～3000がさらに好ましい。数平均分子量が上記範囲よりも小さいと、樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、析出し易い。数平均分子量が上記範囲よりも大きいと、樹脂や樹脂組成物に混合した場合に、混合物の粘度が高くなるために希釈溶剤を多量に含有する必要が生じ易く、厚いフィルムや層を得難く、塗工適性が悪化し易い。

【0068】

・多価アルコール類

多価アルコール類は水酸基を2個以上有するモノマーである。

多価アルコール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1

50

、3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 12 - オクタデカンジオール、2, 2' - オキシジエタノール等のジオール類や、グリセリン、マンニトール、ソルビトール等が挙げられる。

上記の中でも、酸素吸収性の面からエチレングリコールが好ましい。

【0069】

・ポリオレフィンポリオール

ポリオレフィンポリオールは、2個以上の水酸基を有するポリオレフィン系樹脂である。

ポリオレフィンポリオールの具体例としては、主骨格が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、ポリイソブレン、水添ポリイソブレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - (メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン - (メタ)アクリル酸共重合体、エチレン - プロピレン共重合体等のポリオレフィンであり、且つ水酸基を有するものが挙げられる。

これらの中でも、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、水添ポリイソブレンを主骨格としたものが、特に好ましい。

【0070】

・ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールは、2個以上の水酸基を有するポリエーテル系樹脂である。

ポリエーテルポリオールは、例えば、上記の多価アルコール類やポリオレフィンポリオールを脱水縮合させて得られ、主骨格にポリエーテル構造を有し、且つ水酸基を有する。

ポリエーテルポリオールの具体例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレンエーテルジオール、ポリプロピレンエーテルジオール、ポリブチレンエーテルジオール等のポリアルキレンエーテルジオールや、グリセリン変性ポリエーテルポリオール類等が挙げられる。これらの中でも、ポリアルキレンエーテルジオールが好ましく、ポリプロピレンエーテルジオールが特に好ましい。

【0071】

・ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールは、2個以上の水酸基を有するポリエステル系樹脂である。

ポリエステルポリオールは、例えば、各種多価カルボン酸またはその誘導体と、上記の多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール等とのエステル化反応によって得られ、主骨格にポリエステル構造を有し、且つ水酸基を有する。

多価カルボン酸の具体例としては、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、シュウ酸、マロン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸、グルタル酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、トリメリット酸等が挙げられ、これらの多価カルボン酸の誘導体としては、エステル化物、酸無水物、アシル化物等が挙げられる。

上記の中でも、結晶性を下げるため、2種類以上の多価アルコール類と、2種類以上の多価カルボン酸類を併用したポリエステルポリオールが好ましい。

【0072】

・ポリカーボネートポリオール

ポリカーボネートポリオールは、2個以上の水酸基を有するポリカーボネート系樹脂である。

ポリカーボネートは主骨格中にポリオール由来部を有するが、このポリオール由来部は、上記の多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等に由来するものであってもよい。

これらの中でも、結晶性を下げるため、2種類以上の多価アルコールを併用したポリカーボネートポリオールが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

・ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール

ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオールは、2個以上の水酸基を有する、(メタ)アクリル酸エステル(共)重合体である。

ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオールは、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレートや、1個の(メタ)アクリル酸またはその誘導体と1個のジオールとから合成された水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル等の水酸基含有モノマーを用いて、該水酸基含有モノマー同士で重合、または水酸基を有さない(メタ)アクリル酸エステルと共重合させることによって得ることができる。

水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルを合成する際のジオールには、上記のジオール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール等を用いることができる。

これらの中でも、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを用いたポリ(メタ)アクリル酸エステル共重合体が好ましい。

10

【 0 0 7 4 】

・フェノキシ樹脂

フェノキシ樹脂は、多価フェノール化合物と多価エポキシ化合物とを反応させて得られる樹脂であり、芳香族水酸基とエポキシ基とが反応した結合部に、脂肪族水酸基が生成した構造を有している。

フェノキシ樹脂としては、ビスフェノール類とジグリシジルエーテル化ビスフェノール類とを反応させて得たものが入手しやすく一般的である。

多価フェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールF等が挙げられ、多価エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルやビスフェノールFジグリシジルエーテル等が挙げられる。

これらの中でも、ビスフェノールAを用いたフェノキシ樹脂が好ましい。

フェノキシ樹脂の末端は、芳香族水酸基であっても、エポキシ基であってもよい。

20

【 0 0 7 5 】

・ウレタン鎖伸長ポリオール

ウレタン鎖伸長ポリオールは、上記の水酸基含有化合物を、ウレタン鎖によって伸長して得られた、2個以上の水酸基を有するポリオールである。

ウレタン鎖伸長ポリオールは、例えば、上記各種水酸基含有化合物を、上記のイソシアネート系化合物と重合反応させて、ウレタン鎖伸長して得ることができる。また、必要に応じて、ジアミン類やアミノアルコール類を併用して重合してもよい。

上記の中でも、両末端に水酸基を有する上記各種水酸基含有化合物とジイソシアネート系化合物とを反応させて得られるウレタン鎖伸長ポリオールが好ましい。

30

【 0 0 7 6 】

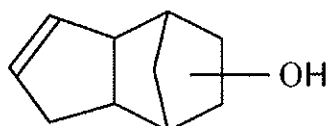
(酸素吸収性化合物の具体例)

以下に、具体的な酸素吸収性化合物を例示する。

式(1)で示される3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンオールと、式(1-b)で示される3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンアミンと、式(1-c)で示される3a, 4, 5, 6, 7, 7a-ヘキサヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン-1-オールは、1個の不飽和五員環と1個の有機基1と、1個の有機基1が活性水素を有する官能基として水酸基またはアミノ基を有する酸素吸収性化合物の1例である。

40

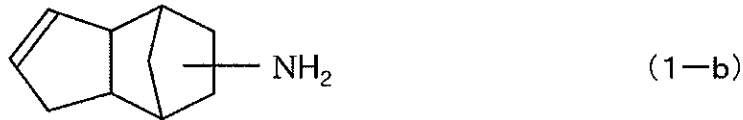
【化6】



(1)

50

【化 7】



【化 8】



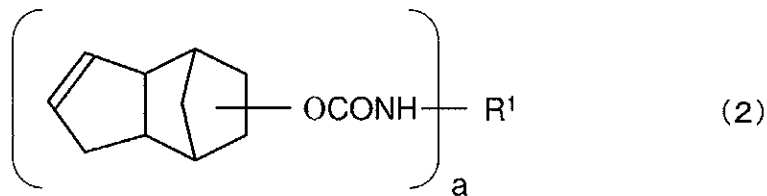
10

【0077】

式(2)で示される酸素吸収性化合物は、例えば、式(1)で示される酸素吸収性化合物の有機基1上の活性水素を有する官能基である水酸基と、有機基2の由来となるイソシアネート系化合物である $R^1(NCO)_a$ のイソシアネート基とが反応して、該水酸基の活性水素が置換されて、 a 個の不飽和五員環及び有機基1が R^1 を介して結合して得ることができる酸素吸収性化合物である。

20

【化 9】



30

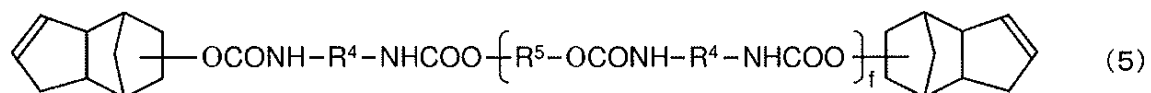
(式中、 a は1以上の数であり、 R^1 は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含み、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。)

【0078】

式(5)で示される酸素吸収性化合物は、式(2)において、 $a = 2$ であり、且つ、 R^1 が、例えば、イソシアネート系化合物 $OCN-R^4-NCO$ と、水酸基含有化合物 $HO-R^5-OH$ とに由来し、両者が反応して生成した構造部を含む基である場合の、酸素吸収性化合物である。

40

【化 10】



(式中、 f は0以上の数であり、 R^4 と R^5 の各々は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含む有機基であり、さらに、多価アル

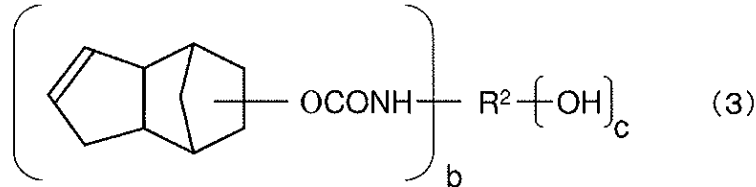
50

コール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。))

【0079】

式(3)で示される酸素吸収性化合物は、式(2)において、例えば、R¹がイソシアネート系化合物と水酸基含有化合物とに由来し、両者が反応して生成した構造部を含み、且つ、過剰分の水酸基が残留または化学的修飾によって水酸基を含む場合の、酸素吸収性化合物である。

【化11】

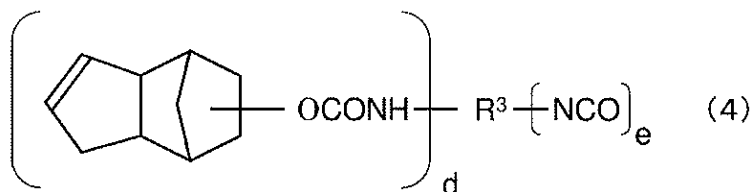


(式中、bとcの各々は1以上の数であり、R²は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含み、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。)

【0080】

式(4)で示される酸素吸収性化合物は、式(2)において、例えば、R¹がイソシアネート系化合物と水酸基含有化合物とに由来し、両者が反応して生成した構造部を含み、且つ、過剰分のイソシアネート基が残留または化学的修飾によってイソシアネート基を含む場合の、酸素吸収性化合物である。

【化12】



(式中、dとeの各々は1以上の数であり、R³は、炭素数1以上の有機基であり、少なくともアルキレンおよび/またはフェニレン構造を含み、さらに、多価アルコール類、ポリオレフィンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルポリオール、フェノキシ樹脂、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールからなる群から選ばれる1種または2種以上に由来する構造を含むことができる。)

【0081】

[酸化促進触媒]

酸化促進触媒は、酸素吸収性化合物が酸素分子を吸収して酸化される作用を促進する化合物である。

酸化促進触媒としては、過酸化物や、遷移金属からなるカチオンを含む化合物が挙げられる。

該過酸化物の具体例としては、過酸化水素等が挙げられる。

遷移金属からなるカチオンを含む化合物は、遷移金属原子のカチオンまたは錯体を放出

10

20

30

40

50

可能な遷移金属含有化合物と、脂肪酸からなるアニオンまたは配位子とからなる金属石鹸が好ましい。

遷移金属としては、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル、銅、等が好ましく、アニオンまたは配位子としては、ステアリン酸、ナフテン酸、オクチル酸、アセチルアセトナト等からなるアニオンまたは配位子が好ましい。

酸化促進触媒としては、上記の遷移金属からなる群から選ばれた1種又は2種以上の遷移金属からなるカチオンと、上記の長鎖脂肪酸からなる群から選ばれた1種又は2種以上の脂肪酸からなるアニオンとを組み合わせることで形成された金属石鹸を用いることができる。具体的な化合物としては、オクチル酸コバルト、アセチルアセトンコバルト(II)、アセチルアセトンコバルト(III)、アセチルアセトンマンガン(III)、アセチルアセトン鉄(III)等が挙げられる。

10

【0082】

[変性剤]

変性剤は、酸素吸収性化合物が官能基を有する場合に、酸素吸収性化合物と反応する官能基を有する化合物であり、各種の反応性のモノマーや樹脂を用いることができる。

変性剤を酸素吸収性コート剤組成物に含有することによって、酸素吸収性化合物を酸素吸収性コート剤組成物中の他の成分に結合させたり、酸素吸収性コート剤組成物中の酸素吸収性化合物の含有率を調節したり、酸素吸収性コート剤組成物の硬化物の硬さを調節したりすることができる。

【0083】

20

例えば、酸素吸収性化合物が水酸基またはイソシアネート基を有する場合には、イソシアネート系化合物および/または水酸基含有化合物からなる変性剤を用いることができる。

酸素吸収性コート剤組成物がウレタン系である場合には、酸素吸収性コート剤組成物の当量比 NCO/OH は、0.5以上、8以下が好ましい。上記範囲よりも小さいと、酸素吸収性コート剤組成物の硬化が不十分になって、十分なラミネート強度(接着強度)が得られない虞があり、上記範囲よりも大きいと、酸素吸収性コート剤組成物のポットライフが短くなり過ぎる虞がある。

【0084】

(変性剤用のイソシアネート系化合物)

変性剤用のイソシアネート系化合物は、酸素吸収性化合物の合成時に用いられたイソシアネート系化合物を用いることができ、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、およびこれらのウレタン鎖伸長イソシアネートの何れも用いることができる。また、酸素吸収性コート剤組成物が硬化する為に、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものが好ましい。但し、酸素吸収性コート剤組成物の十分な効果を阻害しない範囲内で1分子中に1個のイソシアネート基を有するイソシアネート系化合物を併用することもできる。

30

1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート系化合物としては、特に、ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット体が特に好ましい。

【0085】

具体的なイソシアネート系化合物としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、およびこれらのトリメチロールプロパンアダクトや、ピュレット体、アロファネート体、イソシアヌレート体(三量体)、さらにはこれらの各種誘導体等が挙げられる。これらの中でも、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット体が好ましい。

40

【0086】

(変性剤用の水酸基含有化合物)

50

変性剤用の水酸基含有化合物は、酸素吸収性化合物の合成時に用いられた水酸基含有化合物を用いることができ、芳香族水酸基含有化合物、脂肪族水酸基含有化合物、およびこれらのウレタン鎖伸長ポリオールの内何れも用いることができる。また、酸素吸収性コート剤組成物が硬化する為に、1分子中に2個以上の水酸基を有するものが好ましい。但し、酸素吸収性コート剤組成物の十分な効果を阻害しない範囲内で1分子中に1個の水酸基を有する水酸基含有化合物を併用することもできる。

1分子中に2個以上の水酸基を有する水酸基含有化合物としては、芳香族水酸基含有化合物、脂肪族水酸基含有化合物系の何れも使用でき、アルコール系であっても、フェノール系であってもよい。

1分子中に2個以上の水酸基を有する水酸基含有化合物としては、特に、ポリアルキレンエーテルジオール、ポリアルキレンエーテルジオールのウレタン鎖伸長ポリオールが特に好ましい。

【0087】

[希釈溶剤]

希釈溶剤は、酸素吸収性化合物と酸化促進触媒を均一に溶解または分散し、酸素吸収性コート剤組成物が均一になり、塗工適性があれば特に制限無く、例えばエステル系希釈溶剤、ケトン系希釈溶剤、炭化水素系希釈溶剤等を用いることができる。

エステル系希釈溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられ、ケトン系希釈溶剤の具体例としてはメチルエチルケトン等が挙げられ、炭化水素系希釈溶剤の具体例としてはトルエン等が挙げられる。これらの中でも、酢酸エチルが使い易く、好ましい。

【0088】

[各種添加剤]

酸素吸収性コート剤組成物は、必要に応じて各種添加剤を含有することができる。

例えば、硬化促進剤、ポットライフを長くする為の硬化調整剤、酸素吸収性コート剤組成物の保管時や使用時および包装体に内容物を収容する以前での酸素吸収性低下を抑制する為の酸化防止剤、付着助剤、粘着性付与剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、消泡剤、着色顔料や、体質顔料も添加できる。

【0089】

(硬化促進剤)

硬化促進剤としては、酸素吸収性コート剤組成物の硬化反応を促進するものであれば特に制限無く用いることができる。

具体的な硬化促進剤としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネートなど金属含有化合物や、1,8-ジアザ-ピシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザピシクロ(4,3,0)ノネン-5、トリエタノールアミンのような3級アミンなどが挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0090】

(硬化調整剤)

酸素吸収性コート剤組成物は、含有する酸化促進触媒によって、ポットライフが短縮してしまう場合に、硬化調整剤を併用してポットライフを長くすることができる。

具体的な硬化調整剤としては、リン酸類が好ましく、例えば、正リン酸、メタリン酸、ポリリン酸やそれらのエステル誘導体が挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

反応調整剤の添加量は、酸素吸収性コート剤組成物の樹脂成分に対して、200ppm以上、400ppm以下が好ましい。上記範囲よりも少ないとポットライフを長くする効果が得られ難く、上記範囲よりも多いと、酸素吸収性コート剤組成物の硬化を阻害してしまう虞がある。

【0091】

10

20

30

40

50

(酸化防止剤)

酸素吸収性コート剤組成物の保存時や使用時、さらには酸素吸収性コート剤組成物を用いて作製された包装体が内容物を収容する以前の工程において、酸素吸収性の劣化を抑制して、内容物収容後の酸素吸収性を高く保持するために、酸素吸収性コート剤組成物は、酸化防止剤を含むことができる。

具体的な酸化防止剤としては、フェノール系、ラクトン系、チオエーテル系、没食子酸系、アスコルビン酸、エリソルビン酸、カテキン、ジブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール、クエン酸、ブチルヒドロキシアニソール、亜リン酸エステル、ヒンダードアミン、芳香族アミン系などが挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

また、熱や光を酸素吸収性発現のトリガーとして用いることを想定した場合は、アスコルビン酸、トコフェロールなどの耐熱性、耐光性の低い酸化防止剤を用いることが好ましく、フェノール系などの高耐熱性、高耐光性の酸化防止剤を用いることは好ましくない。

酸化防止剤の添加量は、酸素吸収性化合物に対して10ppm以上、10000ppm以下が好ましい。上記範囲よりも少ないと、酸化防止効果が不十分になり易く、上記範囲よりも多いと、酸素吸収性が低下してしまう虞がある。

【0092】

(付着助剤)

接着力を補助する為の付着助剤としては、シランカップリング剤が好ましい。

シランカップリング剤としては、
 - グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジアルコキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、
 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、
 N-(
 - アミノエチル)-
 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、
 N-(
 - アミノエチル)-
 - アミノプロピルメチルジアルコキシシラン、
 N-ブチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリアルコキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、
 -メルカプトプロピルメチルジアルコキシシランが挙げられ、アルコキシ基としてはメトキシ基またはエトキシ基が好ましく、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0093】

(粘着付与剤)

粘着付与剤としては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ロジン、ロジングリセリンエステル、テルペン、アルキルフェノールなどが挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0094】

(レベリング剤)

レベリング剤としては、アクリルポリマー系、変性シリコーン系、アセチレンジオール系などが挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0095】

(紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系、ヒンダードアミン系などが挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0096】

(消泡剤)

消泡剤としては、界面活性剤、ポリエーテル変性シリコーンオイルなどが挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0097】

(着色顔料)

10

20

30

40

50

着色顔料としては、アンスラキノン、ジケトピロロピロール、ペリレンマルーン、カーボンブラック、ジオキサジン、ペリレン、ベンズイミダゾロン、イソインドリノン、イソインドリン、フタロシアニン系、インダンスレンなどの有機系顔料や、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、アゾメチン銅錯体、酸化チタン、酸化珪素などの無機系顔料が挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0098】

(体質顔料)

体質顔料とは、増量剤として用いられ、着色力や光沢、強度、使用感などの調整剤として用いられ、白色ないし無色の顔料である。

具体例としては、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化カルシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、ゼオライト、タルクなどの無機系顔料が挙げられ、これらからなる群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

10

【0099】

《酸素吸収性コート剤組成物の調製方法》

酸素吸収性コート剤組成物は、酸素吸収性化合物、酸化促進触媒、必要に応じて、さらに、変性剤、希釈剤、各種添加物等の全構成成分を混合することにより製造することができる。あるいは、酸素吸収性化合物、酸化促進触媒、そして、必要に応じて、さらに、変性剤、希釈剤、各種添加物等を、既存のコート剤組成物に混合することにより製造することができる。

20

上記の混合を行う方法や、各成分を混合する際の順序は、特に限定されず、一般的なコート剤組成物を調製する方法や混合順序を適用することができる。

具体的な混合方法としては、溶剤に溶解させて混合する方法や、熔融混練する方法が挙げられる。この時、溶解性や分散性を上げるために加熱温度を調整することが好ましい。

【0100】

《酸素吸収性コート剤組成物の使用方法》

酸素吸収性コート剤組成物の使用方法には特に限定は無く、一般的なコート剤としての使用方法を適用できる。

例えば、ロールコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ディッピング法、刷毛法、パーコート法、アプリケーション法等の従来公知の手段により、1回あるいは複数回塗布して、コート層を形成することができる。

30

酸素吸収性コート剤組成物を用いてコート層を形成する際、その塗工量は、 $2 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$ が好ましく、 $3 \sim 7 \text{ g} / \text{m}^2$ がより好ましい。上記範囲よりも少ないと十分な酸素吸収性が得られない虞があり、上記範囲よりも多くても酸素吸収性はさほど変化せず、コストデメリットにつながる為、好ましくない。

【0101】

酸素吸収性コート剤組成物を用いてコート層を形成して得られた積層体は、通常、20以上、50以下で、2日間以上、5日間以下のエージングを施すことが好ましい。

尚、エージングする際は、積層体の酸素吸収性を低下させない為に、できるだけ低温、または不活性ガス雰囲気下でエージングすることが好ましい。

40

作製された積層体を保管する際も、積層体の酸素吸収性を低下させない為に、10以下、または不活性ガス雰囲気下で保管することが好ましい。

【0102】

《コート可能な対象物について》

酸素吸収性コート剤組成物がコート可能な対象物については、特に限定はなく、例えば、樹脂成形品、樹脂フィルム、紙、金属、金属箔、無機蒸着膜面、無機酸化物蒸着膜面へのコートが可能である。

【0103】

樹脂フィルムの樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポ

50

リエステル系樹脂、各種ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (A S 樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 樹脂)、ポリブテン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ジアリルフタレート系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、アセタール系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

紙の具体例としては、例えば、強サイズ性の晒または未晒の、紙層用の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、コート紙、加工紙、ミルク原紙、バリアコート紙等の紙基材、その他等が挙げられる。

10

金属箔の具体例としては、アルミニウム箔、銅箔、ステンレス箔等が挙げられる。

無機蒸着層の無機物の具体例としては、アルミニウムが挙げられる。

無機酸化物蒸着層の無機酸化物の具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化インジウム錫、酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化バリウム、酸化クロム等、窒化珪素、炭化珪素等が挙げられる。これらの中でも、シリカ、アルミナが好ましい。

【 0 1 0 5 】

シーラント層

20

シーラント層は、1層で構成されていてもよく、組成が同一または異なる2層以上の多層構成であってもよい。

シーラント層は、酸素吸収性コート包装体を形成する際にヒートシールする為の層であることから、ヒートシール性を有する樹脂を含むことが好ましい。

また、シーラント層は、積層体の面全体に積層されていてもよく、面の一部、例えば、ヒートシールされる部分にのみ積層されたパートコートまたはパートラミネートであってもよい。

【 0 1 0 6 】

シーラント層は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、任意の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、樹脂フィルムの成形加工性や生産性、各種の物性を調製するために一般に使用される種々の樹脂用添加剤、例えばアンチプロッキング剤、スリップ剤、酸化防止剤、顔料、流動制御材、難燃剤、充填剤、紫外線吸収剤、界面活性剤等が挙げられる。

30

シーラント層の厚さは、1 μm 以上、150 μm 以下が好ましく、5 μm 以上、70 μm 以下がより好ましい。シーラント層がヒートシール剤を用いたパートコートの場合には、5 μm 以上、7 μm 以下がさらに好ましい。

【 0 1 0 7 】

[ヒートシール性を有する樹脂]

ヒートシール性を有する樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂や、ポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸またはその無水物を使用して、グラフト重合または共重合によって酸変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂を使用することができる。これらの樹脂は、単独または複数を組み合わせて使用できる。

40

上記の樹脂の中でも、ポリオレフィン系樹脂を用いることが、密着性や製造コスト等の観点から好ましく、ポリオレフィン系樹脂の中でも、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等が特に好ましい。

【 0 1 0 8 】

(ポリオレフィン系樹脂)

ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン、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、直鎖状 (線状) 低密度ポリエチレン、メタ

50

ロセン触媒を使用して重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、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、アイオノマー樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、メチルペンテン（共）重合体、ブテン（共）重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、ポリノルボネン等の環状オレフィン（共）重合体等が挙げられる。共重合体は、ランダムもしくはブロック共重合体であってもよい。

【0109】

ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィンの合成に用いられたモノマーの骨格によって、例えば、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂に分類され、共重合体であってもよい。本発明においては、各種の総称として「系樹脂」を付記して、例えば、各種のポリエチレンの総称としてポリエチレン系樹脂とも表記する。

10

そして、エチレン、プロペン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、1-ヘキセン等の α -オレフィンを原料に用いて重合して製造されるポリオレフィンは、それぞれ、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブチレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリヘキセン系樹脂等と呼ばれる。

重合方法としては、例えば、低密度ポリエチレン用には高圧法が、直鎖状低密度ポリエチレン用には低圧重合法（チーグラール・ナッタ触媒を用いた気相重合法またはメタロセン触媒を用いた液相重合法）、スラリー法、溶液法、気相重合法等の重合方法が一般的である。

20

【0110】

ヒートシール性を有するポリオレフィン系樹脂や酸変性ポリオレフィン系樹脂の原料ポリオレフィン系樹脂には、植物由来のポリオレフィン系樹脂を用いることができる。但し、化石燃料由来のポリオレフィン系樹脂を併用してもよい。

植物由来のポリオレフィン系樹脂を用いることによって、環境負荷を低減することができる。

植物由来樹脂は、併用する化石燃料由来樹脂の物性や、積層体の使用条件に応じて、適した密度やMFRのものを選択することができる。

シーラント層中の、植物由来のポリオレフィン系樹脂の含有率は、40質量%以上、100質量%以下であることが好ましい。上記範囲よりも小さいと、環境負荷低減効果が低くなってしまう。

30

シーラント層が多層構成の場合には、シーラント層は、植物由来のポリオレフィン系樹脂を含有する層と、植物由来のポリオレフィン系樹脂を含有しない層があってもよい。例えば、積層体の最表面になる外部表面の層は、植物由来のポリオレフィン系樹脂を含有しないことが好ましい。さらにまた、シーラント層が3層以上の多層構成の場合には、シーラント層の両表面の層は植物由来のポリオレフィン系樹脂を含まず、内部の層が植物由来のポリオレフィン系樹脂を含むことが好ましい。

【0111】

化石燃料由来ポリオレフィン系樹脂と植物由来ポリオレフィン系樹脂の分類は、ポリオレフィン系樹脂は、原料モノマーの由来によって決定される。

40

（化石燃料由来ポリオレフィン系樹脂）

本発明において、化石燃料由来ポリオレフィン系樹脂とは、植物由来の原料モノマーを用いず、従来どおり、化石燃料から得られるナフサを熱分解して得られる原料モノマーを用いたポリオレフィン系樹脂である。

（植物由来ポリオレフィン系樹脂）

本発明において、「植物由来」とは、植物原料に由来する炭素を含むことを意味し、例えば、植物から得られる化合物を原料として製造されることを意味する。

植物由来ポリオレフィン系樹脂の製造方法としては、例えば、先ず、慣用の方法にしたがって、サトウキビ、トウモロコシ、サツマイモ等の植物から得られる糖液や澱粉を、酵母等の微生物により発酵させてバイオエタノールを製造し、これを触媒存在下で加熱し、

50

分子内脱水反応等によりエチレン、並びに α -オレフィン（1-ブテン、1-ヘキセン等）を得る。

次いで、これらを重合の原料モノマーとして用いて、化石燃料由来ポリオレフィン系樹脂の製造と同様にして、慣用の触媒の存在下で重合させることにより、植物由来ポリオレフィン系樹脂を製造することができる。重合時の触媒や重合方法は、化石燃料由来ポリオレフィン系樹脂と同様である。

重合の原料モノマーの一部や共重合モノマーには、必要に応じて、化石燃料由来のものを併用することもできる。

【0112】

[シーラント層の形成方法]

シーラント層の形成方法は、特に限定されず、従来から公知の、シーラント層の積層方法を適用することができる。

シーラント層用の1層または2層以上からなるシーラントフィルムを予め作製しておき、該シーラントフィルムを、接着剤等を介して積層体を構成する他層と接着して積層してもよい。シーラントフィルムの作製法としては、1種または2種以上の樹脂組成物を熔融押出して、インフレーション法によってフィルム化したり、T-ダイ成形等を用いたエクストルージョン法によってロール上に熔融押しおよび狭窄してフィルム化したりしてもよい。

【0113】

ここで、作製したシーラントフィルムの片面をコロナ処理しておいて、該コロナ処理面を積層対象側に対向させて接着して積層することが好ましい。

または、シーラント層を形成するための樹脂組成物を熔融し、熔融（共）押出して、積層対象層上に流して、フィードブロック法あるいはマルチマニホールド法を用いたT-ダイ成形等を用いたエクストルージョン法によって積層体を構成する他層の上に1層または多層からなるシーラント層を積層してもよい。

さらにまたは、水系または有機溶剤系の溶剤を含有するヒートシール剤を積層対象層上に塗布、乾燥して、1層または多層からなるシーラント層を形成してもよい。

何れの方法においても、同一または異なる組成の樹脂組成物を用いて、（共）熔融押しや塗布・乾燥によって、多層のシーラントフィルムの作製や、シーラント層の形成を行うことができる。シーラント層が面全体ではなく面の一部に積層される場合には、上記のヒートシール剤を用いたパートコートが好ましい。

【0114】

基材層

基材層の素材には、機械的、物理的、化学的、その他等において優れた性質を有し、特に、強度を有して強靱であり、かつ耐熱性を有する一般的な公知公用の素材を使用することができる。具体的には、各種の、樹脂フィルムおよび/または紙基材を使用することができる。樹脂フィルムと紙基材との併用もできる。

基材層は、1層で構成されていても、同じ又は異なる組成の任意の積層手段によって積層された2層以上の多層で構成されていてもよい。

基材層の厚さは、当業者が適宜に設定することができるが、積層体に適切な強度や腰を付与する目的から、基材層の厚さは、 $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $15 \sim 25\ \mu\text{m}$ が更に好ましい。

基材層は、予め酸素バリア層と一体化されていてもよく、例えば、無機蒸着層付きの樹脂フィルムや、酸素バリア層付き紙基材等のバリア紙であってもよい。

【0115】

(樹脂フィルム)

樹脂フィルムを構成する具体的な樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート（PBT）やポリエチレンナフタレート（PNT）等のポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂（低密度ポリエチレン（LDPE）や直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）等）やポリプロピレン系樹脂やポリブテン系樹脂や環状

10

20

30

40

50

ポリオレフィン樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリアラミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスルホン系樹脂やポリフェニレンスルフィド系樹脂やポリエーテルスルホン系樹脂等のスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (A S 樹脂) やアクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 樹脂) 等のニトリル系樹脂、ポリ (メタ) アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアリールフタレート樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、その他等の強靱な熱可塑性樹脂を用いて作製された樹脂フィルムが挙げられる。

【 0 1 1 6 】

そして、上記の樹脂フィルムは、未延伸フィルム、あるいは一軸方向または二軸方向に延伸した延伸フィルム等のいずれのものでも使用することができる。

なお、本発明においては、ヒートシールや接着剤による接着が可能で、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、エチレン - ビニルアルコール共重合体フィルム、無延伸ポリプロピレン (C P P) 、低密度ポリエチレン (L D P E) フィルム、直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) フィルム等が好ましく、二軸延伸 P E T フィルム、二軸延伸ナイロンフィルムが特に好ましく用いられる。

【 0 1 1 7 】

(紙基材)

紙基材 (原紙) には、各種公知のものを用いることができ、例えば、強サイズ性の晒または未晒の紙、純白ロール紙、上質紙、中質紙、塗工紙、片艶紙、クラフト紙、片艶クラフト紙、晒クラフト紙、グラシン紙、板紙、加工紙、白板紙、ライナー、ミルク原紙、バリアコート紙等の各種の紙を使用することができる。

紙基材は、坪量が 25 g / m^2 以上、 400 g / m^2 以下のものが好ましく、 30 g / m^2 以上 110 g / m^2 以下のものがより好ましい。坪量がこの範囲内であると、食品などの包装材料、容器、カップなど、包装用途に好適であり、特に軟包装材料用途に好適である。

紙基材は、これらの紙を複数層重ねてラミネートしたものであってもよい。

【 0 1 1 8 】

また、隣接する層との接着性向上のため、紙基材の表面は、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、グロー放電処理、サンドブラスト処理等のなどの物理的な表面処理や、化学薬品を用いた薬品処理、酸化処理などの化学的な表面処理が施されていてもよい。

薬品処理で用いられる具体的な薬剤としては、酸化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、酵素変性澱粉、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、表面サイズ剤、耐水化剤、保水剤、増粘剤、滑剤などが挙げられ、これらを単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【 0 1 1 9 】

上記の各種薬剤には、顔料を混合して用いることができる。

顔料としてはカオリン、クレー、エンジニアードカオリン、デラミネーテッドクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、マイカ、タルク、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、珪酸、珪酸塩、コロイダルシリカ、サチンホワイトなどの無機顔料や、密実型、中空型、またはコアシェル型などの有機顔料などを、単独または2種類以上混合して用いることができる。

紙基材の表面処理の方法は特に限定されるものではないが、ロッドメタリングサイズプレス、ポンド式サイズプレス、ゲートロールコーター、スプレーコーター、ブレードコーター、カーテンコーターなど公知の塗工装置を用いることができる。

【 0 1 2 0 】

紙基材の製造 (抄紙) 方法は特に限定されるものではなく、公知の長網フォーマー、オントップハイブリッドフォーマー、ギャップフォーマーマシン等を用いて、酸性抄紙、中

10

20

30

40

50

性抄紙、アルカリ抄紙方式で抄紙して紙基材を製造することができる。

紙基材は、パルプから作製され、填料、各種助剤等を含有していてもよい。

パルプとしては、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBKP）、広葉樹未漂白クラフトパルプ（LUP）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBKP）、針葉樹未漂白パルプ（NUP）、サルファイトパルプなどの化学パルプ、ストーングラインドパルプ、サーモメカニカルパルプなどの機械パルプ、脱墨パルプ、古紙パルプなどの木材繊維、ケナフ、竹、麻などから得られた非木材繊維などを用いることができ、1種を単独で用いても、2種以上を適宜混合して用いてもよい。

これらの中でも、異物混入が少なく、経時変色少なく、白色度が高くて印刷時の面感が良好な理由から、木材繊維の化学パルプ、機械パルプを用いることが好ましく、化学パルプを用いることがより好ましい。

10

【0121】

填料としては、公知の填料を使用することができる。具体例としては、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、ゼオライト、合成樹脂填料等が挙げられる。

各種添加剤としては、硫酸バンドや各種のアニオン性、カチオン性、ノニオン性あるいは、両性の歩留まり向上剤、濾水性向上剤、紙力増強剤や内添サイズ剤等の抄紙用内添助剤を必要に応じて使用することができる。さらに、染料、蛍光増白剤、pH調整剤、消泡剤、ピッチコントロール剤、スライムコントロール剤等も必要に応じて添加することができる。

20

【0122】

さらに、必要に応じて、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離形性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料等のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができ、その添加量としては、他の性能に悪影響を与えない範囲で目的に応じて、任意に添加することができる。

【0123】

印刷層

印刷層は、装飾、内容物の表示、賞味期間の表示、製造者、販売者等の表示、その他等の表示や美感の付与のために、例えば、文字、数字、図形、記号、絵柄、模様等の意匠パターンを視覚的に示すものであり、所望の意匠パターンを形成することができる。

30

印刷層は、従来公知の印刷インキを用いて、例えば、紙基材層の包装体の外側になる表面に設けることができる。印刷の方式は特に限定されるものではなく、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等の従来公知の方式を用いることができる。印刷層は、被印刷面の全面に設けてもよく、あるいは一部に設けてもよい。

印刷層を視認できるように、包装体の形成時に、印刷層が最外層になるか、印刷層よりも外側になる層が透明であることが好ましい。

【0124】

接着樹脂層

酸素吸収性コート積層体を構成する各層の間には、接着樹脂層やアンカーコート層を含むことができる。

40

接着樹脂層は、例えば、接着性の樹脂組成物を溶融押出する（共）押し出しラミネーション法、Tダイ（共）押し出し法等によって形成された層（押出樹脂層）であってもよく、ドライラミネート接着剤を用いたドライラミネーションによって形成された層（ドライラミネート層）であってもよい。

【0125】

そして、必要に応じて、積層された押出樹脂層である接着樹脂層の表面に、コロナ放電処理、オゾン処理、プラズマ処理、グロー放電処理、サンドブラスト処理等のなどの物理的な表面処理や、化学薬品を用いた酸化処理などの化学的な表面処理を施してもよい。

上記の接着性の樹脂組成物に含有される樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂

50

や、ポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸またはその無水物を使用して、グラフト重合または共重合によって酸変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂を使用することができる。これらの樹脂は、単独または複数を組み合わせて使用できる。

【0126】

ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン、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、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、メタロセン触媒を使用して重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリプロピレン、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、アイオノマー樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、メチルペンテン(共)重合体、ブテン(共)重合体、ポリイソプレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、ポリノルボネン等の環状オレフィン(共)重合体等が挙げられる。共重合体は、ランダムもしくはブロック共重合体であってもよい。

ポリオレフィン系樹脂は、ポリオレフィンの合成に用いられたモノマーの骨格によって、例えば、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂に分類され、共重合体であってもよい。本発明においては、各種の総称として「系樹脂」を付記して、例えば、各種のポリエチレンの総称としてポリエチレン系樹脂とも表記する。

そして、エチレン、プロペン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、1-ヘキセン等の α -オレフィンを原料に用いて重合して製造されるポリオレフィンは、それぞれ、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブチレン系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリヘキセン系樹脂等と呼ばれる。

【0127】

接着樹脂層は、本発明の特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、難燃化剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を含むことができる。

接着樹脂層の厚みは、特に制限されるものではないが、押出樹脂である場合には、5 μ m以上、60 μ m以下であることが好ましく、ドライラミネート接着剤の場合には、0.1 g/m²以上、20 g/m²以下であることが好ましい。接着樹脂層の厚みを上記数値範囲とすることで、安定した接着強度を有することができる。

また、ドライラミネートによって形成される接着樹脂層を構成するドライラミネート用接着剤としては、具体的には、2液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエステルウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エポキシ系接着剤、ゴム系接着剤、その他等を使用することができる。

【0128】

アンカーコート層は、アンカーコート剤を塗布して乾燥させることにより形成される層であり、隣接する層間の密着性を向上することができる。

アンカーコート剤としては、耐熱温度が135℃以上である任意の樹脂、例えばビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレンイミン等からなるアンカーコート剤が挙げられる。

上記の中でも、特に、主剤として1分子中に2個以上のヒドロキシル基を有するポリアクリル系又はポリメタクリル系樹脂(ポリオール)を含有し、硬化剤としてイソシアネート化合物を含有する、硬化性のアンカーコート剤が好ましい。

また、シランカップリング剤を併用してもよく、耐熱性を高めるために硝化綿を併用してもよい。

アンカーコート層の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、0.05 μ m以上、1 μ m以下が好ましい。

【 0 1 2 9 】

機能層

機能層としては、充填包装する内容物中に含まれる香料成分等の吸着が少なく保香性等に富み、更に、変味、異臭等を生じない性質を有し、かつ、押し出し成形が可能である樹脂からなる層や、遮光性素材からなる層（遮光層）が挙げられる。酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性を有していてもよい。

【 0 1 3 0 】

上記の樹脂としては、具体的には、例えば、ポリアクリル系樹脂、ポリメタクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリメタクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂若しくはそのエチレン成分および/またはテレフタレート成分の一部を他のジまたはそれ以上の多価アルコール成分またはジカルボン酸成分で共重合ないし変性した樹脂あるいはポリエチレンナフタレート系樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化物、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、その他等の樹脂を使用することができる。

10

【 0 1 3 1 】

上記の樹脂の中でも、保香性を有すると共に酸素ガスあるいは水蒸気等に対するバリア性を有する樹脂を使用することが好ましく、具体的には、例えば、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化物、ポリアミド系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、または、ポリエステル系樹脂等からなる保香性、バリア性等に富む樹脂を使用することが好ましい。

20

【 0 1 3 2 】

遮光層は、内容物へ紫外線および/または可視光が到達してしまうことを防止するために設けられる層である。

遮光層は、酸化チタン等を主成分とするホワイトインキ、カーボンブラック等を主成分とするブラックインキ、アルミペーストを主成分とするグレーインキ、顔料や染料等を加えて遮光化した着色剤着色樹脂フィルム、金属箔、金属蒸着膜等を用いて形成することができる。

なお、上記したように、バリア層としてアルミニウム箔等の金属箔を使用する場合は、バリア層が遮光層を兼ねることができる。

これらの遮光性素材は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【 0 1 3 3 】

遮光層の厚さは、ホワイトインキやブラックインキやグレーインキを用いた場合には、4 μm 以上、12 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以上、9 μm 以下であることがより好ましい。

アルミニウム箔の場合には5 μm ~ 30 μm が好ましく、金属蒸着膜の場合には50 ~ 3000 が好ましく、100 ~ 1000 がより好ましく、着色剤着色樹脂フィルムの場合には、5 μm ~ 300 μm が好ましく、10 μm ~ 100 μm がより好ましい。

【 0 1 3 4 】

補強層

補強層は、積層体に、機械的強度、耐変形性、耐落下衝撃性、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等を付与する層である。

40

補強層は、押し出し成膜またはインフレーション成膜された樹脂フィルムや、樹脂コート膜、合成紙等のいずれから形成されていてもよい。

【 0 1 3 5 】

補強層に含有される樹脂には、具体的には、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、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル - 塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル

50

系樹脂、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル - スチレン共重合体 (A S 系樹脂)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (A B S 系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、セルロース、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂を用いることができる。

【 0 1 3 6 】

本発明においては、補強層にポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。

ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリブチレンナフタレート (P B N)、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート (P C T) 等が挙げられる。

10

【 0 1 3 7 】

また、上記の樹脂フィルムは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。

補強層は、バリア性向上を目的として、蒸着膜が設けられていてもよく、また、本発明の特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、難燃化剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を含むことができる。

補強層の厚さは、特に制限は無いが、5 μ m以上、500 μ m以下が好ましく、10 μ m以上、200 μ m以下がより好ましい。

20

【 0 1 3 8 】

酸素吸収性コート積層体の作製方法について

上記のような材料を使用して、酸素吸収性コート積層体を製造する方法について説明する。下記に示した作製方法は1例であって、本発明を限定するものではない。

酸素吸収性コート積層体を構成する各層の積層は、通常の包装材料を製造するとき使用するラミネートする方法、例えば、ウェットラミネーション法、ドライラミネーション法、無溶剤型ドライラミネーション法、押し出しラミネーション法、Tダイ共押し出し成形法、共押し出しラミネーション法、インフレーション法、その他等の任意の方法で行うことができる。

本発明の酸素吸収性コート積層体には、化学的機能、電気的機能、磁氣的機能、力学的機能、摩擦 / 磨耗 / 潤滑機能、光学的機能、熱的機能、生体適合性等の表面機能等の付与を目的として、二次加工を施すことも可能である。

30

二次加工の例としては、エンボス加工、塗装、接着、印刷、メタライジング (めっき等)、機械加工、表面処理 (帯電防止処理、コロナ放電処理、プラズマ処理、フォトリソミズム処理、物理蒸着、化学蒸着、コーティング、等) 等が挙げられる。また、本発明の積層体に、ラミネート加工 (ドライラミネートや押し出しラミネート)、製袋加工、およびその他の後処理加工を施すこともできる。

【 0 1 3 9 】

そして、上記の積層を行う際に、必要ならば、例えば、コロナ処理、オゾン処理等の前処理を各層の表面に施すことができる。また、例えば、イソシアネート系 (ウレタン系)、ポリエチレンイミン系、ポリブタジエン系、有機チタン系等のアンカーコーティング剤、あるいはポリウレタン系、ポリアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、ポリ酢酸ビニル系、セルロース系、その他等のラミネート用接着剤等のアンカーコート剤等を任意に使用することができる。

40

【 0 1 4 0 】

基材層、酸素バリア層、酸素吸収性コート層の形成や積層の順序は任意でよい。

以下に、酸素吸収性コート積層体の作製方法の例を示す。

例えば、酸素吸収性コート積層体が、基材層 / 酸素バリア層 / 酸素吸収性コート層という層構成を有し、基材層 / 酸素バリア層が無機蒸着層付き樹脂フィルムからなる場合については、無機蒸着層付き樹脂フィルムの無機蒸着層面に、酸素吸収性コート剤を塗布・乾

50

燥して、酸素吸収性コート積層体を得ることができる。

例えば、酸素吸収性コート積層体が、基材層／酸素バリア層／酸素吸収性コート層という層構成を有し、基材層／酸素バリア層が、バリア紙（層構成：原紙／水蒸気バリア樹脂層／酸素バリア樹脂層）からなる場合については、先ず、バリア紙の酸素バリア樹脂層側表面にコロナ処理を施し、次に、該コロナ処理面に、酸素吸収性コート剤を塗布・乾燥して、酸素吸収性コート積層体を得ることができる。

【0141】

さらに、上記で得た酸素吸収性コート積層体の酸素吸収性コート層面に、ヒートシール剤をパートコートにて塗布・乾燥して、基材層／酸素バリア層／酸素吸収性コート層／シラント層という層構成を有する、酸素吸収性コート積層体を得ることができる。

10

上記で得た酸素吸収性コート積層体には、必要に応じてエージング処理を行ってもよい。このようにして、酸素吸収性コート積層体を得ることができる。

【0142】

<酸素吸収性コート包装材料>

酸素吸収性コート包装材料は、酸素吸収性コート積層体から作製された包装材料である。

酸素吸収性コート包装材料は、必要に応じて、種々の機能を有する層をさらに含んでいてもよい。

【0143】

<酸素吸収性コート包装体>

酸素吸収性コート包装体は、酸素吸収性コート包装材料から作製された包装体である、また、様々な形状デザインや印刷装飾によって付加価値を付与することができる。

20

酸素吸収性コート包装体においては、酸素バリア層は、酸素吸収性コート層よりも外側に位置している。

【0144】

一実施形態において、本発明の酸素吸収性コート包装体はパウチであってよい。パウチはボトルと比較して少ない材料で作製可能であり、省資源化に有効である。

パウチの形状の具体例としては、基本的な形状の、平面的な平パウチや、袋の底が例えば四角く広がって自立できるガゼット型パウチがあり、詰め替え用パウチ、レトルト用パウチ、電子レンジ用パウチ、液体小袋用パウチ、バッグインボックス用パウチ、輸液バッグ用パウチ、スティック包装用パウチ、スパウトが袋の上部の中央または上部の角に付いたスパウト付きパウチ、等が挙げられる。ヒートシールによって封止することで気密性を有することができ、チャックやスパウトをつけて内容物の出し入れや保管の利便性を高めることができる。

30

【0145】

酸素吸収性コート包装体の作製方法について

酸素吸収性コート包装体の一実施形態である酸素吸収性コート包装袋は、例えば、以下の方法により形成することができる。下記に挙げた例は、本発明の酸素吸収性コート包装体の作製方法の一例を示したに過ぎないものであり、これによって本発明が限定されるものではない。

酸素吸収性コート包装袋の一実施形態である酸素吸収性コートパウチは、例えば、酸素吸収性コート包装材料を二つ折にするか、又は酸素吸収性コート包装材料を2枚用意し、そのシラント層の面を対向させて重ね合わせ、さらにその周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型（ピローシール型）、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型等のヒートシール形態によりヒートシールして、種々の形状に作製することができる。

40

上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、パーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール、火炎シール等の公知の方法で行うことができる。

【0146】

以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

50

【実施例】

【0147】

以下の実施例および比較例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0148】

<原料>

実施例で用いた主な原料は下記の通りである。

[酸素吸収性化合物用原料]

・水酸基末端ポリイソプレン1：出光興産株式会社製、Poly ip。数平均分子量2500。

・ポリカーボネートジオール1：旭化成ケミカルズ株式会社製、デュラノール T5651。数平均分子量1000。

・酸素吸収性化合物1：3a, 4, 5, 6, 7, 7a - ヘキサヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1H - インデン - 6 - オール。

・酸化促進触媒溶液1：ホープ製薬株式会社製、オクトープAE。オクチル酸コバルト4%酢酸エチル溶液。

・酸化促進触媒溶液2：ホープ製薬株式会社製、アセトープMn(III)。酸化促進触媒であるアセチルアセトンマンガン(III)の10%酢酸エチル溶液。

・汎用コート剤1：ロックペイント株式会社製特殊変性ポリエステル樹脂塗料、プロタッチ ホワイト077-0204。固形分49.5質量%。

・汎用コート剤2：ロックペイント株式会社製アクリルシリコン樹脂塗料、クリスタルロック UVガードクリヤー、159-0150。固形分47.2質量%。

【0149】

[シーラント層]

・ヒートシール剤：大日精化工業(株)製、セイカダイン1900w。EVAと塩素化PPを含有する水性パートコート剤。

[基材層、酸素バリア層]

・透明蒸着PETフィルム1：大日本印刷株式会社製IB-PET。片面透明アルミナ蒸着PETフィルム。12μm厚。

・バリア紙1：日本製紙株式会社製シールドプラス。坪量66g/m²。層構成は、原紙/水蒸気バリア樹脂層/酸素バリア樹脂層/保護樹脂層。原紙の坪量は50g/m²。該水蒸気バリア樹脂層はカオリンを含む塗工層。酸素バリア層は、水溶性高分子としてポリビニルアルコールを含有。

【0150】

<原料の溶液調製>

(ポリオール1の合成とポリオール溶液1の調製)

窒素導入管、攪拌機、精留塔、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加え、攪拌しながら内温180~200で脱水縮合反応を進行させた。

エチレングリコール	70.0質量部
ネオペンチルグリコール	140.0質量部
1, 6 - ヘキサンジオール	190.0質量部
イソフタル酸	300.0質量部
テレフタル酸	300.0質量部

反応液固形分の酸価が15mg KOH/gになったところで、窒素を吹き込みながら、200~240でさらに脱水反応を進行させた。

反応液固形分の酸価が10mg KOH/g以下になったところで、内圧を30 Torrに減圧して引き続き反応を進行させた。

反応液固形分の酸価が0.1mg KOH/g以下になったところで、反応を終了させて、室温まで冷却して、ポリオール1を得た。

得られたポリエステルポリオールであるポリオール1の数平均分子量は8000であっ

10

20

30

40

50

た。

次いで、ポリオール 1 を酢酸エチルに溶解して、固形分 60 質量%に調製して、ポリオール溶液 1 を得た。

【0151】

(ポリオール 2 の合成とポリオール溶液 2 の調製)

窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を仕込み、攪拌しながら加熱し、6 時間還流反応を行った。

ポリカーボネートジオール 1	100.0 質量部	
1,6-ヘキサンジオール	50.1 質量部	
イソホロンジイソシアネート	118.5 質量部	10
酢酸エチル	138.0 質量部	

赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収が完全に消失していることを確認し合成を終了させ、冷却して、ポリオール 2 を得た。

得られたウレタン鎖伸長ポリエステル・ポリカーボネートポリオールであるポリオール 2 の数平均分子量は 8000 であった。

次いで、ポリオール 2 を酢酸エチルに溶解して、固形分 60 質量%に調製して、ポリオール溶液 2 を得た。

【0152】

(ポリオール 3 の合成とポリオール溶液 3 の調製)

窒素導入管、攪拌機、精留塔、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加え、攪拌しながら内温 180 ~ 200 で脱水縮合反応を進行させた。

エチレングリコール	70.0 質量部	
ネオペンチルグリコール	140.0 質量部	
1,6-ヘキサンジオール	190.0 質量部	
イソフタル酸	300.0 質量部	
テレフタル酸	300.0 質量部	

反応液固形分の酸価が 15 mg KOH / g になったところで、窒素を吹き込みながら、200 ~ 240 でさらに脱水反応を進行させた。

反応液固形分の酸価が 10 mg KOH / g 以下になったところで、内圧を 30 Torr に減圧して引き続き反応を進行させた。

反応液固形分の酸価 3 mg KOH / g 以下になったところで、反応を終了させて、反応を終了させて、室温まで冷却して、ポリオール 3 を得た。

得られたポリエステルポリオールであるポリオール 3 の数平均分子量は 2000 であった。

次いで、ポリオール 3 を酢酸エチルに溶解して、固形分 60 質量%に調製して、ポリオール溶液 3 を得た。

【0153】

(ポリイソシアネート溶液 1 の調製)

窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加えて攪拌し、固形分 60 質量%のポリイソシアネート溶液 1 を得た。

ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレット体	100.0 質量部	
酢酸エチル	66.7 質量部	40

【0154】

【表 1】

		単位	ポリオール 溶液			ポリイソ シアネート 溶液
			1	2	3	1
反応液 配合	エチレングリコール	質量部	70.0		70.0	
	ネオペンチルグリコール	質量部	140.0		140.0	
	1, 6-ヘキサジオール	質量部	190.0	50.1	190.0	
	ポリカーボネートジオール1	質量部		100.0		
	イソフタル酸	質量部	300.0		300.0	
	テレフタル酸	質量部	300.0		300.0	
	イソホロンジイソシアネート	質量部		118.5		
	ヘキサメチレンジイソシアネートの ビューレット体	質量部				100.0
	酢酸エチル	質量部		138.0		66.7
	合計	質量部	1000.0	406.6	1000.0	166.7
追加 配合	酢酸エチル	質量部	666.7	41.0	666.7	0.0
	合計	質量部	1666.7	447.6	1666.7	166.7
特徴	溶液中固形分	質量%	60.0	60.0	60.0	60.0
	数平均分子量	-	8000	8000	2000	479

10

【0155】

< 酸素吸収性化合物の合成と酸素吸収性化合物溶液の調製 >

20

[酸素吸収性化合物 2]

まず、窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加え、攪拌しながら内温 80 ~ 90 で 8 時間反応を行った。

酸素吸収性化合物 1 100.0 質量部

イソホロンジイソシアネート 74.0 質量部

赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収が完全に消失していることを確認して合成を終了させ、冷却して、酸素吸収性化合物 2 を得た。

そして、酸素吸収性化合物 2 を酢酸エチルに溶解して固形分 80 質量%の、酸素吸収性化合物溶液 2 を調製した。

【0156】

30

[酸素吸収性化合物 3]

まず、窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加え、攪拌しながら内温 80 ~ 90 で 8 時間反応を行った。

酸素吸収性化合物 1 100.0 質量部

ポリイソシアネート溶液 1 212.5 質量部

アミン当量法による反応液固形分中の NCO 基の含有量がほぼ 0.64 質量%になったことを確認して合成を終了させ、冷却して、溶媒を除去して、酸素吸収性化合物 3 を得た。

そして、酸素吸収性化合物 3 を酢酸エチルに溶解して固形分 60 質量%の、酸素吸収性化合物溶液 3 を調製した。

【0157】

40

[酸素吸収性化合物 4]

まず、窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加え、攪拌しながら内温 80 ~ 90 で 8 時間反応を行った。

酸素吸収性化合物 1 100.0 質量部

ポリオール溶液 1 2000.0 質量部

イソホロンジイソシアネート 111.2 質量部

赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収が完全に消失していることを確認して合成を終了させ、冷却して、溶媒を除去して、酸素吸収性化合物 4 を得た。

そして、酸素吸収性化合物 4 を酢酸エチルに溶解して固形分 60 質量%の、酸素吸収性化合物溶液 4 を調製した。

50

【 0 1 5 8 】

[酸素吸収性化合物 5] (ポリオール以外 NP-2497 酸素吸収性化合物 4 と同様)

先ず、窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、下記原料を加え、攪拌しながら内温 80 ~ 90 で 8 時間反応を行った。

酸素吸収性化合物 1	100.0 質量部
ポリオール溶液 3	682.3 質量部
ポリイソシアネート溶液 1	265.6 質量部

赤外吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収が完全に消失していることを確認して合成を終了させ、冷却して、溶媒を除去して、酸素吸収性化合物 5 を得た。

そして、酸素吸収性化合物 5 を酢酸エチルに溶解して固形分 60 質量% の、酸素吸収性化合物溶液 5 を調製した。

【 0 1 5 9 】

酸素吸収性化合物 2 ~ 5 を合成した際の反応液の仕込み組成を表 2 にまとめた。

また、酸素吸収性化合物溶液 2 ~ 5 の仕込み組成を表 3 にまとめた。

【 0 1 6 0 】

【表 2】

	原料名	単位	酸素吸収性化合物				
			2	3	4	5	
酸素 吸収性 化合物 反応液	原料 配合	酸素吸収性化合物 1	質量部	100.0	100.0	100.0	100.0
		ポリオール溶液 1	質量部			2000.0	
		ポリオール溶液 3	質量部				682.3
		ポリイソシアネート溶液 1	質量部		212.5		265.6
		イソホロンジイソシアネート	質量部	74.0		111.2	
		合計	質量部	174.0	312.5	2211.2	1047.9
	反応液中の固形分含有率		質量%	100.0	72.8	63.8	63.8
	固形分 配合比	酸素吸収性化合物 1	質量%	57.5	44.0	7.1	15.0
		ポリオール 1	質量%			85.0	
		ポリオール 3	質量%				61.2
		ヘキサメチレンジイソシアネートの ビュレット体	質量%		56.0		23.8
		イソホロンジイソシアネート	質量%	42.5		7.9	
合計		質量%	100.0	100.0	100.0	100.0	
特徴	反応液の仕込み当量比 NCO/OH		-	1.00	1.20	1.04	0.93
	酸素吸収性 化合物	有する官能基	-	無し	NCO基	NCO基	OH基
		不飽和五員環濃度	質量%	25.3	19.4	3.1	6.6

【 0 1 6 1 】

【表 3】

	原料名	単位	酸素吸収性化合物溶液			
			2	3	4	5
酸素吸収性 化合物溶液 の配合	酸素吸収性化合物 2	質量部	300			
	酸素吸収性化合物 3	質量部		300		
	酸素吸収性化合物 4	質量部			300	
	酸素吸収性化合物 5	質量部				300
	酢酸エチル	質量部	75	200	200	200
	合計	質量部	375	500	500	500
特徴	溶液中の酸素吸収性 化合物含有率	質量%	80.0	60.0	60.0	60.0

【 0 1 6 2 】

< 酸素吸収性コート剤組成物の調製 >

(酸素吸収性コート剤組成物 A 1 の調製)

下記原料を室温で混合し、酸素吸収性コート剤組成物を得た。

酸素吸収性化合物溶液 2 100.0 質量部
 汎用コート剤 1 192.0 質量部
 酸化促進触媒溶液 1 1.1 質量部

【0163】

(酸素吸収性コート剤組成物 A 2 ~ A 9、B 1 の調製)

表 4、5 の配合に従って、酸素吸収性コート剤組成物 A 1 と同様に操作して酸素吸収性コート剤組成物を得た。

【0164】

【表 4】

		単位	酸素吸収性コート剤組成物					
			A1	A2	A3	A4	A5	
コート剤 組成物 配合	酸素吸収性化合物溶液 2	質量部	100.0	100.0				
	酸素吸収性化合物溶液 3	質量部			100.0	100.0	100.0	
	酸素吸収性化合物溶液 4	質量部						
	酸素吸収性化合物溶液 5	質量部						
	汎用コート剤 1	質量部	192.0		192.0			
	汎用コート剤 2	質量部		201.0		201.0		
	ポリオール溶液 1	質量部					158.0	
	ポリオール溶液 2	質量部						
	水酸基末端ポリイソプレン 1	質量部						
	ポリイソシアネート溶液 1	質量部						
	酸化促進触媒溶液 1	質量部	1.10	1.10	1.00	1.00	1.00	
酸化促進触媒溶液 2	質量部							
	合計	質量部	293.1	302.1	293.0	302.0	259.0	
原料 固形分 組成	酸素吸収性化合物 2	質量%	45.7	45.7				
	酸素吸収性化合物 3	質量%			38.7	38.7	38.7	
	酸素吸収性化合物 4	質量%						
	酸素吸収性化合物 5	質量%						
	汎用コート剤 1 固形分	質量%	54.3		61.3			
	汎用コート剤 2 固形分	質量%		54.2		61.2		
	ポリオール 1	質量%					61.2	
	ポリオール 2	質量%						
	水酸基末端ポリイソプレン 1	質量%						
	ヘキサメチレンジイソシアネートの ビュレット体	質量%						
	酸化促進触媒 1	ppm	251	252	258	258	258	
	酸化促進触媒 2	ppm						
	合計	質量%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
特徴	酸素吸収性コート剤組成物中の固形分	質量%	59.7	57.9	52.9	51.3	59.8	
	固形分中 含有率 酸素吸収性化合物	質量%	45.7	45.7	38.7	38.7	38.7
	 不飽和脂環構造	質量%	25.9	25.1	19.9	19.3	22.5

【0165】

10

20

30

40

50

【表 5】

	単位	酸素吸収性コート剤組成物				比較例 B1	
		A6	A7	A8	A9		
コーティング剤 組成物 配合	酸素吸収性化合物溶液 2	質量部	100.0				
	酸素吸収性化合物溶液 3	質量部					
	酸素吸収性化合物溶液 4	質量部		100.0			
	酸素吸収性化合物溶液 5	質量部			250.0	250.0	
	汎用コート剤 1	質量部					
	汎用コート剤 2	質量部					
	ポリオール溶液 1	質量部					
	ポリオール溶液 2	質量部	158.0				
	水酸基末端ポリイソプレン1	質量部				100.0	
	ポリイソシアネート溶液 1	質量部			25.0	25.0	
	酸化促進触媒溶液 1	質量部	1.10	0.38	1.00	0.40	
	酸化促進触媒溶液 2	質量部				2.00	
合計	質量部	259.1	100.4	276.0	277.0	100.4	
原料 固形分 組成	酸素吸収性化合物 2	質量%	45.8				
	酸素吸収性化合物 3	質量%					
	酸素吸収性化合物 4	質量%		100.0			
	酸素吸収性化合物 5	質量%			90.9	90.9	
	汎用コート剤 1 固形分	質量%					
	汎用コート剤 2 固形分	質量%					
	ポリオール 1	質量%					
	ポリオール 2	質量%	54.2				
	水酸基末端ポリイソプレン1	質量%				100.0	
	ヘキサメチレンジイソシアネートの	質量%			9.1	9.1	
	酸化促進触媒 1	ppm	252	253	242	160	
	酸化促進触媒 2	ppm				1211	
合計	質量%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
特徴	酸素吸収性コート剤組成物中の固形分	質量%	67.5	59.8	59.8	59.6	99.6
	固形分中	質量%	45.8	100.0	90.9	90.9	0.0
	含有率	質量%	29.3	9.3	17.9	17.8	0.0

【0166】

上記で作製した酸素吸収性コート剤組成物を用いて以下の実施例を実施し、酸素吸収性コート積層体の作製及び評価を行った。

[実施例 1]

透明蒸着PETフィルム1の無機蒸着層面に、酸素吸収性コート剤A1を、乾燥塗布量が5.0g/m²になるように塗布・乾燥して、酸素吸収性コート層を形成した。

次に、酸素吸収性コート層表面にパートコート（シール部）にてヒートシール剤1を塗布、乾燥して、シーラント層を形成し、酸素吸収性コート積層体を得て、各種評価を行った。

層構成：透明蒸着PETフィルム1（基材層：PETフィルム（12μm）/無機蒸着層：透明アルミナ）/酸素吸収性コート層（5.0g/m²）/シーラント層（パートコート、6μm）

【0167】

[実施例 2～9、比較例 1、2]

表6の記載に従って、実施例1の酸素吸収性接着剤組成物A1を、酸素吸収性接着剤組成物A2～A9、B1、汎用コート剤1の何れかに変えた以外は、実施例1と同様に操作して、酸素吸収性コート積層体を得て、同様に評価した。

【0168】

[実施例 10]

基材層および酸素バリア層用の透明蒸着PETフィルム1をバリア紙1に変えて、酸素バリア面側に酸素吸収性コーティング剤を積層したこと以外は、実施例1と同様に操作して酸素吸収性コート積層体を得て、同様に評価した。

層構成：バリア紙1（66g/m²、原紙/水蒸気バリア樹脂層/酸素バリア樹脂層/保護樹脂層）/酸素吸収性コート層（5.0g/m²）/シーラント層（パートコート、6μm）

)

【0169】

[実施例11]

シーラント層を形成しなかったこと以外は、実施例1と同様に操作して、酸素吸収性コート積層体を得て、同様に評価した。

層構成：透明蒸着PETフィルム1（基材層：PETフィルム（12 μ m）/無機蒸着層：透明アルミナ）/酸素吸収性コート層（5.0g/m²）

【0170】

[比較例3]

酸素吸収性接着剤A1を、汎用コート剤1に変えた以外は、実施例10と同様に操作して酸素吸収性コート積層体を得て、同様に評価した。

10

【0171】

20

30

40

50

【表 6】

	単位	実施例										比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3				
酸素 吸収性 コート 積層体	基材層/ 酸素バリア層	透明蒸着PETフィルム1 (下面蒸着面)																	
	酸素吸収性 コート積層 体	バリア紙1 (下面酸素バリア層側)	バリア紙1 (下面酸素バリア層側)																
		酸素吸収性 コート積層 体	A1	5															
			A2	5															
			A3	5															
			A4	5															
			A5	5															
			A6	5															
			A7	5															
			A8	5															
A9			5																
B1			5																
シールド層 (パートコート)	汎用コート剤1	5																	
評価結果	ヒートシールド剤1	6																	
	酸素吸収量	250	250	130	130	130	130	130	130	250	250	75	92	65	249	250	248	0	0
	臭気官能評価	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1
耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	

10

20

30

40

【0172】

<結果まとめ>

全実施例の酸素吸収性コート積層体は、優れた耐ブロッキング性と酸素吸収量と低臭気性とのバランスを示した。

一方、比較例の積層体は、耐ブロッキング性と酸素吸収量と低臭気性の何れかが劣った結果を示した。

【0173】

<評価方法>

【0174】

50

[酸素吸収量]

内容量 106cc のガラス瓶の内部に、酸素センサーチップ (Precision Sensing 社製非破壊酸素センサーチップ) と上記で作製した酸素吸収性コート積層体を封入した。

そして、封入直後と、25 の恒温槽にて保管 14 日後の酸素濃度を測定し、試験用フィルムの酸素吸収量を算出した。酸素濃度は、Presence 社製非破壊酸素濃度測定計 (FIBOX 4 OXYGEN METER) を用いて測定した。

【 0175 】

< 臭気性 >

酸素吸収量の測定後のガラス瓶内部の空気の臭いを嗅ぎ、以下の基準で臭気を判定した。尚、シーラント層由来の臭気は除いて判定した。

10

評価基準：

- 0：無臭
- 1：かすかな臭気
- 2：弱い臭い
- 3：中程度の臭い
- 4：強い臭い

【 0176 】

[耐ブロッキング性]

同じ酸素吸収性コート積層体を 2 枚用意し、異なる面が対向するように重ねて、テスター産業株式会社製永久歪試験機 (定荷重式) を用いて、115N の荷重をかけて 40 で 24 時間静置し、2枚の酸素吸収性コート積層体間のブロッキングの有無を確認した。

20

評価基準：

- ：ブロッキング無し
- ×：ブロッキング有り

【 符号の説明 】

【 0177 】

- 1：酸素吸収性コート積層体、酸素吸収性コート包装材料
- 2：基材層
- 2a：バリア紙
- 2b：紙基材層
- 3：酸素バリア層
- 3a：水蒸気バリア樹脂層
- 3b：酸素バリア樹脂層
- 4：酸素吸収性コート層
- 5：シーラント層

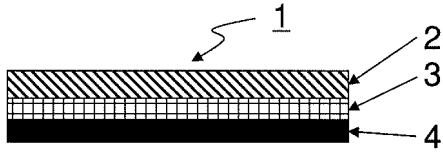
30

40

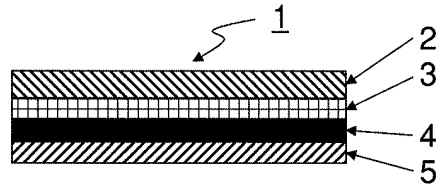
50

【図面】

【図 1】

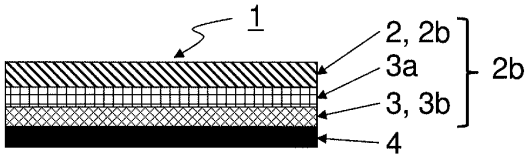


【図 2】

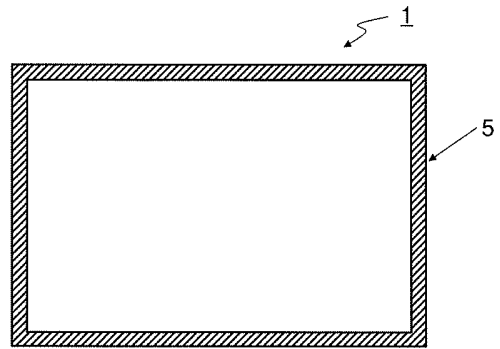


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 7/63
C 0 8 L 101/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
	C 0 8 L 101/00

大日本印刷株式会社内

審査官 脇田 寛泰

(56)参考文献

特開2006-131699(JP,A)
 特開2008-308625(JP,A)
 特開2015-009196(JP,A)
 特開2005-008699(JP,A)
 特開2020-040320(JP,A)
 特開2003-268310(JP,A)
 特開2005-230756(JP,A)
 特開2022-014232(JP,A)
 特開2010-222711(JP,A)
 国際公開第2023/104646(WO,A1)
 国際公開第2023/078594(WO,A1)
 国際公開第2022/238449(WO,A1)
 中国特許出願公開第113355162(CN,A)
 特開2020-132680(JP,A)
 特開2003-253131(JP,A)
 特開2015-9196(JP,A)
 特開2006-111795(JP,A)
 国際公開第2004/018564(WO,A1)
 国際公開第2023/132020(WO,A1)
 特開2022-14237(JP,A)
 特開2022-14232(JP,A)
 特開2022-14239(JP,A)
 特開2022-14242(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
 B 6 5 D 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 6
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0