

(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
2010年12月23日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/147097 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/00 (2006.01) C08L 77/06 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01) B65D 81/26 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060073
- (22) 国際出願日: 2010年6月15日(15.06.2010)
- (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 2009-141894 2009年6月15日(15.06.2009) JP
特願 2009-158685 2009年7月3日(03.07.2009) JP
特願 2009-174971 2009年7月28日(28.07.2009) JP
特願 2009-209326 2009年9月10日(10.09.2009) JP
特願 2009-233550 2009年10月7日(07.10.2009) JP
特願 2009-257827 2009年11月11日(11.11.2009) JP
特願 2009-262021 2009年11月17日(17.11.2009) JP
特願 2009-262022 2009年11月17日(17.11.2009) JP
特願 2009-267589 2009年11月25日(25.11.2009) JP
特願 2009-268840 2009年11月26日(26.11.2009) JP
特願 2009-272161 2009年11月30日(30.11.2009) JP
特願 2009-272163 2009年11月30日(30.11.2009) JP
特願 2009-273462 2009年12月1日(01.12.2009) JP
特願 2009-276434 2009年12月4日(04.12.2009) JP
特願 2010-107212 2010年5月7日(07.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加柴 隆史(KASHIBA, Takashi) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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). 岩本 慎平(IWAMOTO, Shinpei) [JP/JP]; 〒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). 増田 章宏(MASUDA, Akihiro) [JP/JP]; 〒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). 道場 清智(MICHIBA, Kiyonori) [JP/JP]; 〒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).

- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 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, 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, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: 酸素吸収樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a resin composition having excellent oxygen absorption performance, high resin strength and good resin processability. Specifically disclosed is an oxygen-absorbing resin composition comprising a polyolefin resin, a transition metal catalyst and a polyamide resin that is obtained by polycondensing an aromatic diamine with a dicarboxylic acid, characterized in that the terminal amino group concentration of said polyamide resin is not more than 30 $\mu\text{eq/g}$ and the sum of the contents of said transition metal catalyst and said polyamide resin is 15-60 wt% relative to the total amount of the oxygen-absorbing resin composition.

(57) 要約: 酸素吸収性能、樹脂強度、樹脂加工性に優れた樹脂組成物を提供する。ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒及び芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド樹脂を含む酸素吸収樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が30 $\mu\text{eq/g}$ 以下であり、且つ該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が酸素吸収樹脂組成物の総量に対して15～60重量%であることを特徴とする酸素吸収樹脂組成物。

WO 2010/147097 A1

明 細 書

発明の名称：酸素吸収樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、優れた酸素吸収性能を示し、且つ、樹脂の酸化劣化による強度低下、臭気発生のない酸素吸収樹脂組成物、酸素吸収樹脂組成物の製造方法及び酸素吸収多層体と該多層体を熱成形してなる酸素吸収多層容器に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、包装容器としては、金属缶、ガラス瓶、各種プラスチック包装等の容器が知られていたが、包装容器内の酸素による品質劣化が問題となっていた。このため、近年、脱酸素包装技術の一つとして、熱可塑性樹脂に鉄系脱酸素剤等を配合した酸素吸収樹脂組成物からなる酸素吸収層を配した多層材料で容器を構成し、容器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機能を付与した包装容器の開発が行われている。例えば、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、押し出しラミネートや共押し出しラミネート、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（特許文献 1 参照）。

一方、ポリマーからなり、酸素捕捉特性を有する組成物では、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からなる樹脂組成物が知られており、酸素捕捉機能を有する樹脂組成物やその樹脂組成物を成形して得られる酸素吸収剤、包装材料、包装用多層積層フィルムの例示もある（特許文献 2～8 参照）。また、これらの酸素吸収多層体をバリア容器の蓋材とし、バリア容器と密封し、内容物の酸化劣化を防止する

技術も知られている。

[0003] しかしながら、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、不透明性の問題により内部視認性が不足する、さらに、鉄粉の混入により風味が損なわれるアルコール等の飲料への使用ができない、といった課題を有していた。また、鉄粉の酸化反応を利用しているため、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かった。

一方、遷移金属触媒を含有させ、ポリアミド樹脂等を酸化させ酸素吸収機能を発現させる樹脂組成物は、キシリレン基含有ポリアミド樹脂が酸化するため、樹脂の酸化劣化による強度低下が発生し、包装容器そのものの強度が低下するという問題を有している。

ポリアミド樹脂と遷移金属触媒にて酸化反応を示すものとして、メタキシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合によって得られるポリアミドである、MXD6の例示があるが、MXD6に遷移金属を混合した系では、酸素吸収樹脂組成物として使用し、被保存物を良好に保存するには、酸素吸収能力が低い場合があった。また遷移金属を混合した際にMXD6の酸化分解による粘度低下があり、加工性低下の問題があった。更に、MXD6に遷移金属を混合した系は、通常、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと表記する）等のポリエステル樹脂やナイロン6等の比較的高融点の樹脂とのブレンドが使用されていた。

[0004] また、液体薬品を内容物とする輸液容器は、管等を直接容器に接続して使用するため、実際に使用されるまでの間に容器が汚染されるのを防止すべく、合成樹脂のフィルムから成る外包体に充填された状態で取り扱われている。輸液容器は衛生性等の面から酸素を透過する樹脂から成っているため、酸素による内容液の変質を防止するには、外包体はガスバリア性を有していることが必要である。しかし、密封後の外包体内には多少なりとも酸素が存在し、且つバリア性外包体を使用しても時間と共に透過してくる酸素による内容液の変質をも防止する必要がある。このため従来は、低酸素濃度で輸液容

器を充填するだけでなく、外包体内に酸素吸収剤を輸液容器と一緒に入れて、この酸素吸収剤により残存酸素と更に透過酸素の吸収を行い、外包体内の酸素の量を低レベルに維持し輸液容器の内容液の変質を防止していた（特許文献1参照）。

しかしながら、遷移金属触媒を含有させ、ポリアミド樹脂等を酸化させ酸素吸収機能を発現させる樹脂組成物は、キシリレン基含有ポリアミド樹脂が酸化するため、樹脂の酸化劣化による強度低下が発生し、包装容器そのものの強度が低下するという問題を有している。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平9－234832号公報
特許文献2：特開平5－140555号公報
特許文献3：特開2001－252560号公報
特許文献4：特開2003－341747号公報
特許文献5：特開2005－119693号公報
特許文献6：特開2001－179090号公報
特許文献7：特開2002－256208号公報
特許文献8：特公平5－33632号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、酸素吸収性能、樹脂強度、樹脂加工性に優れた樹脂組成物、及び該酸素吸収樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

本発明の目的は、酸素吸収性能、樹脂強度、樹脂加工性、外観に優れ、内容物を視認可能な酸素吸収多層体及び酸素吸収多層容器を提供することにある。

本発明の目的は、酸素吸収性能、樹脂強度、酸素吸収層とガスバリア層との層間強度、樹脂加工性に優れた酸素吸収多層体及び酸素吸収性容器を提供

することにある。

本発明の目的は、輸液容器の内容物を劣化させることなく長期保存でき、透明性を有する酸素吸収多層体を用いた輸液容器内容物の保存方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、特定のポリアミドと遷移金属にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れた酸素吸収樹脂組成物、その製造方法、該酸素吸収樹脂組成物を用いた酸素吸収多層体及び酸素吸収性容器を得ることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、

[1] ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒及び芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下であり、且つ該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が酸素吸収樹脂組成物の総量に対して $15 \sim 60$ 重量%であることを特徴とする酸素吸収樹脂組成物、

[2] 熱可塑性樹脂からなるシーラント層、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、及びポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層からなる酸素吸収多層体であって、該ポリアミド樹脂が、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であり、且つ酸素吸収樹脂層中の該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が $15 \sim 60$ 重量%であることを特徴とする酸素吸収多層体、

[0009] [3] 遷移金属の含有量がポリオレフィン樹脂に対して $200 \sim 5000 \text{ ppm}$ である上記[1]記載の酸素吸収樹脂組成物の製造方法であって、ポリオレフィン樹脂及び遷移金属触媒を含むマスターバッチと、ポリアミド樹脂とを溶融混練する酸素吸収樹脂組成物の製造方法、

〔４〕上記〔２〕記載の酸素吸収多層体を熱成形してなる酸素吸収多層容器、

〔５〕少なくとも、紙基材、ガスバリア層、上記〔２〕記載の酸素吸収樹脂層及び熱可塑性樹脂内層をこの順に積層した積層材を製函してなる酸素吸収多層容器、及び

〔６〕輸液容器内容物を、内側から順に熱可塑性樹脂からなる酸素透過層、少なくとも、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、およびポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも３層が積層されてなる酸素吸収多層体を全部または一部に使用した酸素吸収性容器内に保存する輸液容器内容物の保存方法であって、該ポリアミド樹脂が、少なくとも芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であり、且つ酸素吸収樹脂層中の該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が $15 \sim 60$ 重量％である輸液容器内容物の保存方法、に関する。

発明の効果

[0010] 本発明により、高い酸素吸収性能を有し、ポリアミド樹脂の酸化による強度劣化もほとんどみられない酸素吸収樹脂組成物、及び該酸素吸収樹脂組成物の製造方法を提供できる。

本発明により、高い酸素吸収性能と高い成形加工性を有し、ポリアミド樹脂の酸化による強度劣化もほとんどみられない酸素吸収樹脂組成物を提供できる。

本発明により、高い酸素吸収性能と高い成形加工性と透明性を有し、ポリアミド樹脂の酸化による強度劣化もほとんどみられない酸素吸収多層体及び酸素吸収多層容器を提供できる。

[0011] 本発明により、高い酸素吸収性能を有し、ポリアミド樹脂の酸化による強度劣化もほとんどみられず、加工性、被保存物の保存性に優れた酸素吸収性紙容器を提供できる。

本発明により、高い酸素吸収性能を有し、ポリアミド樹脂の酸化による強度劣化もほとんどみられない、内容物視認性を有する酸素吸収性容器を用いた、輸液容器内容物の保存方法を提供できる。しかも、輸液容器内容物を劣化させることなく長期保存を可能とする。

発明を実施するための形態

[0012] [酸素吸収樹脂組成物]

本発明の酸素吸収樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒及び芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下であり、且つ該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が酸素吸収樹脂組成物の総量に対して15～60重量%であることを特徴とするものである。

[0013] (ポリアミド樹脂A)

酸素吸収樹脂組成物の酸素吸収性能は、酸素吸収能を有する遷移金属を添加したポリアミド樹脂が多い方が、良好と考えられるが、驚くべきことに、ポリアミド樹脂及び遷移金属をポリオレフィン樹脂と混合し、一定の比率でブレンドした際に高い酸素吸収能力を示すことを見出した。

[0014] 本発明におけるポリアミド樹脂は、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合で得られ、末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下のものである（以下、「ポリアミド樹脂A」ということがある）。芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合は、芳香族ジアミンとジカルボン酸を溶融させる溶融重合や、ポリアミド樹脂のペレットなどを減圧下、加熱する固相重合などにより進行させることができる。

[0015] 本発明においては、ポリアミド樹脂Aを作製する際の芳香族ジアミンは、オルソキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミンが挙げられるが、酸素吸収性能の観点から、メタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンから選ばれる少なくとも一種が好ましく用いられ、メタキシリレンジアミンが更に好ましく用いられる。メタキシリレンジア

ミンとパラキシリレンジアミンは混合したものも好ましく用いられる。さらに性能に影響しない範囲で、各種脂肪族ジアミンや芳香族ジアミンを共重合成分として組み込んでもよい。パラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとを混合する場合のそれぞれの含有割合（mol%）はパラキシリレンジアミン：メタキシリレンジアミン＝20～60：80～40が好ましく、25～50：75～50が特に好ましい。

[0016] ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、イソフタル酸、マロン酸等が挙げられる。これらの中でも、酸素吸収性能の観点でアジピン酸、セバシン酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、また、性能に影響しない程度で、各種脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸を共重合成分として組み込んでもよい。ポリアミド樹脂Aは、パラキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン又はこれらの混合物と、アジピン酸及びセバシン酸の混合物との重縮合物や、アジピン酸及びイソフタル酸の混合物との重縮合物がより好ましく用いられる。

[0017] 本発明においては、前記ジカルボン酸は、酸素吸収性能の観点から、アジピン酸とセバシン酸とをモル比（アジピン酸／セバシン酸）で好ましくは3／7～7／3の割合で、より好ましくは4／6～6／4の割合で含有し、かつ芳香族ジアミンがメタキシリレンジアミンを、ジカルボン酸1モルに対し、好ましくは0.985～0.997モルの割合で、より好ましくは0.990～0.995モルの割合で含有することが好ましい。同様の観点から、前記ジアミンとアジピン酸とセバシン酸とを重縮合する場合のモル比は、上記ジアミン：セバシン酸：アジピン酸＝0.985～0.997：0.3～0.7：0.7～0.3が好ましく、0.988～0.995：0.4～0.6：0.6～0.4が特に好ましい。また、上記メタキシリレンジアミンなどのジアミンとアジピン酸とイソフタル酸とを重縮合する場合のモル比は、上記ジアミン：アジピン酸：イソフタル酸＝0.985～0.997：0.70～0.97：0.30～0.03が好ましく、0.988～0.995：0.80～0.95：0.20～0.05が更に好ましい。

[0018] 本発明におけるポリアミド樹脂Aとは、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が $30\mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であるが、末端アミノ基濃度が $25\mu\text{eq/g}$ 以下であると酸素吸収性能が向上するため好ましく、 $20\mu\text{eq/g}$ 以下であると酸素吸収性能がさらに向上するため、より好ましい。このように酸素吸収性能は、末端アミノ基濃度の低下に伴って向上する傾向があり、出来るだけ当該濃度を低下させることが好ましいが、経済合理性を考慮するとその下限値は $5\mu\text{eq/g}$ 以上とすることが好ましい。なお、末端アミノ基濃度が $30\mu\text{eq/g}$ より高いと、良好な酸素吸収性能を得ることができない。

[0019] ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度を $30\mu\text{eq/g}$ 以下にするためには、

1) 芳香族ジアミンとジカルボン酸のモル比を調整して重縮合を実施する方法

2) ポリアミド樹脂をカルボン酸と反応させて末端アミノ基を封止する方法

3) ポリアミド樹脂を固相重合する方法

等の方法を実施することが好ましく、これらの方法は、単独で若しくは組み合わせて実施することができる。特に、1)と3)、2)と3)の方法を組み合わせて実施すると、酸素吸収性能やフィルム作製時の成形性がより優れたポリアミド樹脂が得られるため、好ましい。以下、これらの方法について説明する。

[0020] 1) 芳香族ジアミンとジカルボン酸のモル比を調整して重縮合を実施する方法においては、ジカルボン酸を芳香族ジアミンに対して過剰に用いることとし、具体的には、芳香族ジアミンとジカルボン酸のモル比（芳香族ジアミン／ジカルボン酸）を $0.985\sim 0.997$ とすることが好ましく、特に $0.988\sim 0.995$ とすることが好ましい。該モル比が 0.985 を下回ると、ポリアミド樹脂の重合度が上昇しづらくなることがあるため好ましくない。

[0021] 2) ポリアミド樹脂をカルボン酸と反応させて末端アミノ基を封止する方法においては、ポリアミド樹脂の末端アミノ基とカルボン酸を反応させて、末端アミノ基濃度を調整する。すなわち、本発明においては、ポリアミド樹脂をカルボン酸により末端封止して、末端アミノ基濃度を $30 \mu\text{eq/g}$ 以下とすることが好ましい。本発明のカルボン酸には、1 以上のカルボキシル基を有する化合物の他、その無水物も含まれ、ポリアミド樹脂の末端アミノ基の末端封止剤として用いられる。

[0022] 本発明において、末端封止とは、ポリアミド樹脂の末端アミノ基とカルボン酸を反応させてアミド結合を生じせしめることによって、末端アミノ基濃度を低減させることを意味する。用いるカルボン酸には特に制限がないが、その反応性の高さからカルボン酸無水物が好ましく、具体的には無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水安息香酸、無水プロピオン酸、無水カプロン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水酢酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、などが例示できる。また、ポリアミド樹脂とカルボン酸は、例えば、熔融重合時に添加する方法や、熔融重合によって得られたポリアミド樹脂に対してカルボン酸を添加後、熔融混練する方法によって反応させることが出来、中でも、ポリアミド樹脂の重合度を上げる事が出来るという理由から熔融混練が好ましい。

[0023] 上記カルボン酸の添加量は、理論的には、ポリアミド樹脂中の末端アミノ基濃度と等量であればよいが、一般的にはカルボン酸の揮発性や反応性によって異なり、ポリアミド樹脂中に存在する末端アミノ基濃度に対して、0.2～5.0 当量の添加が好ましく、0.5～3.5 当量の添加がより好ましい。この場合、添加量が上記の範囲を外れる場合と比較して、ポリアミド樹脂 A の末端アミノ基濃度を低減させることができるとともに、粘度の低下による樹脂加工性の悪化や酸素吸収能の低下を防止することができる。

[0024] 3) ポリアミド樹脂を固相重合する方法においては、熔融重合によって得られたポリアミド樹脂をさらに固相重合反応に供することによって、末端ア

ミノ基濃度を調整する。固相重合はポリアミド樹脂のペレットを減圧下、加熱することによって進行する。固相重合時の圧力は、 100 torr (13.33 kPa) 以下とすることが好ましく、 30 torr (4.00 kPa) 以下とすることがより好ましい。また、固相重合時の温度は、 130°C 以上必要で、 150°C 以上がより好ましく、且つポリアミド樹脂の融点より 10°C 以上低くすることが好ましく、 15°C 以上低くすることがより好ましい。固相重合時間は、3時間以上とすることが好ましい。固相重合を実施することによって、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が低下する他、分子量が上昇し、また、粘度を調整することができる。

[0025] 本発明のポリアミド樹脂Aには、結晶性の低いものが好ましく用いられる。具体的には、半結晶化時間が 150 秒以上の結晶性の低いものや、DSCでの融点測定時に融点ピークが見られないものが好ましい。ポリアミド樹脂Aの半結晶化時間が 150 秒以上であると、より高い酸素吸収性能が得られる。

[0026] また、ポリアミド樹脂Aは、ポリオレフィン樹脂との加工性や酸素吸収性能を考慮すると、融点やガラス転移温度（以下、 T_g と表記する）が低いものが好ましく用いられる。ポリアミド樹脂Aの融点は、 200°C 以下が好ましく、さらに 190°C 以下または融点を持たないものが特に好ましい。 T_g は、 90°C 以下が好ましく、 80°C 以下が特に好ましい。

[0027] ポリアミド樹脂Aの酸素透過係数は、 $0.2 \sim 1.5\text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) が好ましく、 $0.3 \sim 1.0\text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) がより好ましい。酸素透過係数が $0.2 \sim 1.5\text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であると、ポリアミド樹脂Aとポリオレフィン樹脂をブレンドした際により高い酸素吸収性能が得られる。

[0028] ポリアミド樹脂Aとポリオレフィン樹脂を混合した際、加工性を考慮すると、ポリアミド樹脂Aのメルトフローレート（以下、MFRと表記する）は、 200°C で、 $3 \sim 20\text{ g} / 10\text{ 分}$ 、 240°C で、 $4 \sim 25\text{ g} / 10\text{ 分}$ のも

のが好ましく用いられる。この場合、ポリオレフィン樹脂のMFRとポリアミド樹脂AのMFRの差が $\pm 20 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、好ましくは $\pm 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ を示す温度にて、樹脂加工すると、混練状態が良好となり、フィルム、シートとした場合、外観に問題のない加工品を得ることができる。ポリアミド樹脂AのMFRは、例えば分子量を調節して調整できる。分子量を調節する方法としては、重合進行剤としてリン系化合物を添加する方法や、ポリアミド樹脂Aを熔融重合後、固相重合する方法が、好適な方法として例示できる。なお、本明細書でいうMFRは、特に断りがない限り、JIS K7210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当該樹脂のMFRであり、「 $\text{g} / 10 \text{ 分}$ 」の単位で測定温度と共に表記される。

[0029] ポリアミド樹脂Aは、芳香族ジアミンとジカルボン酸を熔融状態で重合させる熔融重合や、ポリアミド樹脂のペレットなどを減圧下で加熱する固相重合などにより、合成することができる。特に、ポリアミド樹脂Aは、熔融重合の後、固相重合の2段階を経る方法で合成することが好ましい。ポリアミド樹脂Aの数平均分子量は、好ましくは 18000 以上、より好ましくは 19000 以上、更に好ましくは 20000 以上であり、また、好ましくは 27000 以下、より好ましくは 26000 以下、より好ましくは 25000 以下、更に好ましくは 24000 以下である。すなわち、ポリアミド樹脂Aの数平均分子量は、 $18000 \sim 27000$ が好ましく、 $19000 \sim 26000$ がより好ましく、 $20000 \sim 26000$ が更に好ましい。

[0030] (ポリオレフィン樹脂)

本発明の酸素吸収樹脂組成物に含有されるポリオレフィン樹脂とは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるポリエチレン等の各種ポリエチレン類、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、プロピレンホモポリマー、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体等のポリプロピレン類を、単独で、または組み合わせ

て使用することができる。これら、ポリオレフィン樹脂の中でも、酸素吸収性能の観点では、酸素透過係数が $80 \sim 200 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) が好ましく、この範囲の酸素透過係数を有するポリオレフィン樹脂を使用すると、良好な酸素吸収性能が得られる。酸素吸収性能やフィルム加工性から、ポリオレフィン樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるポリエチレン等の各種ポリエチレン類やプロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体等の各種ポリプロピレン類が更に好ましく用いられる。これらポリオレフィン樹脂には、必要に応じて、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、熱可塑性エラストマーを添加してもよい。

[0031] また、ポリアミド樹脂Aとの混合性を考慮すると、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂を添加することが好ましい。無水マレイン酸変性物の添加量は、ポリオレフィン樹脂に対し、 $1 \sim 30 \text{ wt} \%$ が好ましく、 $3 \sim 15 \text{ wt} \%$ が特に好ましい。

[0032] また、ポリオレフィン樹脂には、酸化チタン等の着色顔料、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、消臭剤等を添加しても良い。特に、製造中に発生した端材をリサイクルし、再加工するためには、酸化防止剤を添加することが好ましい。

[0033] (遷移金属触媒)

本発明に使用される遷移金属触媒としては、第一遷移元素、例えばFe、Mn、Co、Cu、の化合物が挙げられる。また、遷移金属の有機酸塩、塩化物、燐酸塩、亜燐酸塩、次亜燐酸塩、硝酸塩などの単独、または、それらの混合物等も遷移金属触媒の一例として挙げられる。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、ステアリン酸な

どC₂～C₂₂の脂肪族アルキル酸の塩、あるいは、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロフタル酸、など2塩基酸の塩、ブタンテトラカルボン酸の塩、安息香酸、トリイック酸、*o*-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメシン酸など芳香族カルボン酸塩の単独、または、混合物が挙げられる。遷移金属触媒の中でも、Coの有機酸塩が酸素吸収性の観点から、好ましく、安全性や加工性からステアリン酸Coが特に好ましい。

[0034] (酸素吸収樹脂組成物)

酸素吸収樹脂組成物中におけるポリアミド樹脂Aに対する該触媒中の全遷移金属の濃度は、10ppm～5000ppm、好ましくは50ppm～3000ppmであることが好ましい。この場合、添加量が上記の範囲を外れる場合と比較して、ポリアミド樹脂Aの酸素吸収性能を高めることができるとともに、粘度の低下による樹脂加工性の悪化を防止することが出来る。

また、酸素吸収樹脂組成物中における遷移金属触媒を含んだポリアミド樹脂Aの含有量は15～60重量%であり、17～60重量%が好ましく、20～60重量%が更に好ましく、25～50重量%が特に好ましい。酸素吸収樹脂組成物中の遷移金属触媒を含んだポリアミド樹脂Aの含有量が、15重量%を下回ったり、60重量%を超えた場合は、酸素吸収能力が低くなる。また、60重量%を超えると、ポリアミド樹脂Aの酸化による樹脂劣化が生じ、強度低下等の問題が発生する。

[0035] 本発明におけるポリアミド樹脂Aには、安定化剤等を適宜添加してもよい。特に、リン化合物は、安定化剤として好ましく用いられ、具体的には、ジ亜リン酸塩が好ましい。リン化合物は、ポリアミド樹脂Aが安定し、酸素吸収性能に影響するため、200ppm以下が好ましく、特に100ppm以下が好ましい。

[0036] 本発明の酸素吸収樹脂組成物は、樹脂組成物として酸素吸収剤材料として用いることができる。すなわち、ペレット状またはシート状の酸素吸収樹脂組成物を通気性包装材料に充填し、小袋状脱酸素剤と使用しても良い。ペレ

ット状とする際は、酸素との接触を保つため、粉碎し粉末状とすることが好ましい。また、シート状とする際は、延伸して、ポリアミド樹脂Aとポリオレフィン樹脂の海島状の層間に空隙を設けることが好ましい。延伸する際のポリオレフィン樹脂としては、高密度ポリエチレンが好ましく用いられる。

[0037] [酸素吸収樹脂組成物の製造方法]

本発明の酸素吸収樹脂組成物の製造に際しては、遷移金属触媒はポリアミド樹脂Aに添加し、その後、ポリオレフィン樹脂と混合することが好ましい。

遷移金属触媒をポリアミド樹脂に添加するには、例えば、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合で得られるポリアミドに、1) カルボン酸により末端封止後、遷移金属触媒を添加、2) 遷移金属触媒を添加後、カルボン酸により末端封止、3) 遷移金属触媒とカルボン酸を同時に加える、等の方法により実施されることが好ましく、いずれの方法でも良好な酸素吸収性能が得られる。

[0038] 本発明の酸素吸収樹脂組成物を製造する別の方法としては、ポリオレフィン樹脂及び遷移金属触媒を含むマスターバッチと、ポリアミド樹脂とを熔融混練する酸素吸収樹脂組成物の製造方法が好ましく挙げられる。

遷移金属触媒はポリオレフィン樹脂に混練し、マスターバッチを製造し、その後、ポリアミド樹脂Aと熔融混合し、酸素吸収樹脂組成物とする。遷移金属触媒は、ポリオレフィン樹脂に対する該触媒中の全遷移金属の濃度が、好ましくは200ppm～5000ppm、より好ましくは300ppm～3000ppmとなるように添加する。この場合、添加量が上記の範囲を外れる場合と比較して、ポリアミド樹脂Aの酸素吸収性能を高めることができる。また、5000ppmを超える場合、マスターバッチを製造することが困難となる場合があったり、均一な性状を有するものを製造できなくなる場合がある。もし、遷移金属触媒をポリアミド樹脂Aに添加した場合には、ポリアミド樹脂Aの粘度低下による樹脂加工性の悪化が生じる。

[0039] 上記方法における酸素吸収樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量は、

15～60重量%が好ましく、17～60重量%がより好ましく、20～50重量%が、特に好ましい。酸素吸収樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が、上記範囲内であれば、酸素吸収能力が高くなる。また、ポリアミド樹脂Aの酸化による樹脂劣化が抑制され、強度低下等の問題が生じない。

本発明に使用するマスターバッチを使用し、ポリアミド樹脂Aとともにポリオレフィン樹脂と熔融混練し、所望のポリアミド樹脂Aおよび含有量所望の遷移金属濃度としても良い。

[0040] [酸素吸収多層体]

本発明の酸素吸収樹脂組成物は、フィルム状、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あるいは酸素透過層、酸素吸収樹脂組成物を含有する酸素吸収層及びガスバリア性物質を含有するガスバリア層の酸素吸収多層体として用いることが好ましい。

本発明は、熱可塑性樹脂からなるシーラント層あるいは酸素透過層、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、及びポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層からなる酸素吸収多層体であって、該ポリアミド樹脂が、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が $30\mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であり、且つ酸素吸収樹脂層中の該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が15～60重量%であることを特徴とする酸素吸収多層体に関する。

[0041] すなわち、本発明の酸素吸収多層体は、熱可塑性樹脂からなるシーラント層あるいは酸素透過層、酸素吸収樹脂層、ガスバリア層の少なくとも3層がこの順に積層してなり、酸素吸収樹脂層に前記本発明の酸素吸収樹脂組成物を含有する、酸素吸収多層体である。また、本発明の多層体は、シーラント層あるいは酸素透過層を内側として、容器の本体や蓋、包装材料の全部又は一部を構成する用途にも使用できる。酸素吸収多層体の各層及び各組成物について、以下、詳細を説明する。

[0042] (シーラント層あるいは酸素透過層)

シーラント層あるいは酸素透過層に用いる熱可塑性樹脂とは、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるポリエチレン等の各種ポリエチレン類、ポリスチレン、ポリメチルペンテン、プロピレンホモポリマー、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーエチレンランダム共重合体等のポリプロピレン類などのポリオレフィン樹脂を、単独で、または組み合わせて使用することができる。これらポリオレフィン樹脂には、必要に応じて、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、熱可塑性エラストマーを添加してもよい。熱可塑性樹脂のメルトフローレート（以下、MFRと表記する）は、多層体の加工性を考慮すると、200℃で、1～35 g／10分、240℃で、2～45 g／10分のものが好ましく用いられる。なお、本明細書でいうMFRは、特に断りがない限り、JIS K7210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当該樹脂のMFRであり、「g／10分」の単位で測定温度と共に表記される。

[0043] また、シーラント層あるいは酸素透過層に用いるポリオレフィン樹脂などの熱可塑性樹脂には、酸化チタン等の着色顔料、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、安定剤、滑剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレー、マイカ、シリカ等の充填剤、消臭剤等を添加しても良い。特に、製造中に発生した端材をリサイクルし、再加工するためには、酸化防止剤を添加することが好ましい。

また、シーラント層あるいは酸素透過層の厚みは、該層が酸素吸収樹脂層との隔離層となるため、少ない方が好ましいが、特に、2～50 μm が好ましく、5～30 μm が特に好ましい。この場合、厚みが上記範囲を外れる場合に比べて、酸素吸収樹脂組成物の酸素を吸収する速度をより高めることができるとともに加工性が損なわれることを防止することができる。

[0044] (酸素吸収樹脂層)

本発明において、酸素吸収樹脂層は前述の酸素吸収樹脂組成物からなり、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂A、遷移金属触媒等については、酸素吸収樹脂組成物の説明において述べた通りである。酸素吸収樹脂層のポリオレフィン樹脂は、樹脂の加工性、酸素透過層との密着性を考慮すると、シーラント層あるいは酸素透過層のポリオレフィン樹脂と同種のものが、好ましく用いられる。酸素吸収性能の観点では、酸素透過係数が $80 \sim 200 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) が好ましく、この範囲の酸素透過係数を有するポリオレフィン樹脂を使用すると、良好な酸素吸収性能が得られる。

[0045] 酸素吸収樹脂層の厚みは、特に制限はないが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この場合、厚みが上記範囲を外れる場合に比べて、酸素吸収樹脂層が酸素を吸収する性能をより高めることができるとともに加工性や経済性が損なわれることを防止することができる。また、酸素透過層の厚みは、酸素透過層が酸素吸収樹脂層との隔離層となるため、少ない方が好ましいが、特に、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この場合、厚みが上記範囲を外れる場合に比べて、酸素吸収樹脂層の酸素を吸収する速度をより高めることができるとともに加工性が損なわれることを防止することができる。

[0046] 脱酸素性多層体の加工性を考慮すると、シーラント層あるいは酸素透過層と酸素吸収樹脂層の厚み比が、 $1 : 0.5 \sim 1 : 3$ にあることが好ましく、 $1 : 1.5 \sim 1 : 2.5$ が特に好ましい。さらにまた、加工性を考慮すると、ガスバリア層と酸素吸収樹脂層との層間に、ポリオレフィン樹脂からなる中間層を介在することが好ましい。この中間層の厚みは、加工性から、酸素透過層の厚みとほぼ同一とすることが好ましい。この場合、加工によるバラツキを考慮すると、厚み比が $\pm 10\%$ 以内であれば、同一とする。

[0047] 本発明の酸素吸収多層体における酸素吸収樹脂層には、少なくともポリオレフィン樹脂、変性ポリエチレン樹脂、遷移金属触媒およびポリアミド樹脂

を含有することが好ましく、該酸素吸収樹脂層中の該変性ポリエチレン樹脂の含有量は2～30重量%である。

[0048] 本発明において使用される上記変性ポリエチレン樹脂とは、ポリエチレン樹脂のうち少なくとも一部が不飽和カルボン酸又はその酸無水物によりグラフト変性されたポリエチレン樹脂を意味する。変性ポリエチレン樹脂としては、ポリエチレン樹脂を、アクリル酸、マレイン酸、メタクリル酸、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で変性したものが例示できる。ポリアミド樹脂Aとの混合性、隣接する層との密着性やポリオレフィン樹脂との混合性を考慮すると、無水マレイン酸変性ポリエチレン樹脂が特に好ましい。

[0049] 酸素吸収樹脂層中に変性ポリエチレン樹脂を添加すると、酸素吸収多層体とした際に、酸素吸収樹脂層と隣接する層との密着性（層間強度）が向上し、結果として袋等に製袋加工した際のシール強度も向上する。酸素吸収樹脂層中の変性ポリエチレン樹脂の含有量は、2～30重量%が好ましく、5～20重量%が特に好ましい。変性ポリエチレン樹脂の含有量が2重量%以上であると、層間強度向上の効果が優れ、30重量%以下であると、酸素吸収性能に優れ、フィルムの臭気や端材のリサイクルに悪影響を及ぼすことがない。変性ポリエチレン樹脂のMFRは、フィルムの加工性を考慮すると、200℃で、3～25g/10分、240℃で、4～35g/10分のものが好ましく用いられる。

[0050] （中間層）

本発明の酸素吸収多層体は、加工性を考慮して、ポリオレフィン樹脂からなるシーラント層、少なくとも、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒及びポリアミド樹脂を含有する前記酸素吸収樹脂層、ポリオレフィン樹脂からなる中間層並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも4層がこの順に積層されてなるものであることが好ましい。上記酸素吸収樹脂層とガスバリア層の間に中間層を設けることにより多層体のラミネート強度が向上する。

[0051] 本発明におけるガスバリア性物質を含有するガスバリア層と酸素吸収樹脂層間のポリオレフィン樹脂を含有する中間層には、相溶性を考慮して、シーラント層と同様に、酸素吸収層に用いたポリオレフィン樹脂と同様のものを用いることが好ましい。この中間層は、酸素吸収樹脂層から遊離する遷移金属触媒が原因で発生する、ガスバリア層との層間強度の低下を防ぐことができる。この中間層の厚みは、加工性の観点から、シーラント層厚みとほぼ同一とすることが好ましいが、特に、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。この場合、加工によるバラツキを考慮すると、厚み比が $\pm 10\%$ 以内であれば、同一とする。

フィルム、シートに加工する際、加工性を考慮すると、シーラント層と酸素吸収層と中間層の厚み比が、 $1 : 0.5 : 1 \sim 1 : 3 : 1$ にあることが好ましく、 $1 : 1 : 1 \sim 1 : 2.5 : 1$ が特に好ましい。

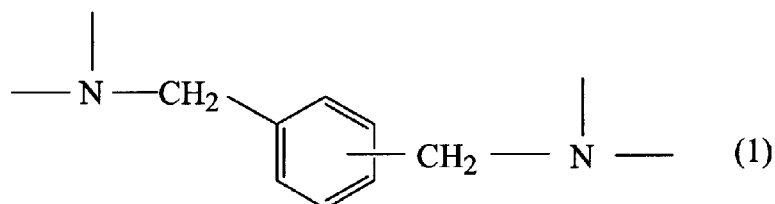
[0052] (ガスバリア層)

本発明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出来る。ガスバリア性熱可塑性樹脂としては、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、アミンーエポキシ硬化剤等が例示できる。また、ガスバリア性熱硬化性樹脂としては、ガスバリア性エポキシ樹脂、例えば、三菱ガス化学（株）製「マクシーブ」等が例示できる。

[0053] 本発明は、少なくとも、前記シーラント層、前記酸素吸収樹脂層、エポキシ樹脂硬化物層及び外層がこの順に積層されてなる酸素吸収多層体であって、該エポキシ樹脂硬化物層がエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物が硬化して得られ、下記（１）式に示される骨格構造を40重量%以上含有するエポキシ樹脂硬化物からなる酸素吸収多層体に関する。

[0054]

[化1]



[0055] 本発明の酸素吸収多層体において、エポキシ樹脂硬化物層はエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするエポキシ樹脂組成物が硬化して得られるエポキシ樹脂硬化物からなるものであり、該エポキシ樹脂硬化物中に上記（１）式の骨格構造が４０重量％以上、好ましくは４５重量％以上、より好ましくは５０重量％以上含有されることを特徴としている。エポキシ樹脂硬化物中に上記（１）式の骨格構造が高いレベルで含有されることにより、高いガスバリア性が発現する。本発明によれば、酸素透過係数 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) 以下の酸素バリア性を有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。以下に、エポキシ樹脂組成物の主成分であるエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂硬化剤について説明する。

[0056] 本発明におけるエポキシ樹脂は、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物または複素環式化合物のいずれであってもよいが、高いガスバリア性の発現を考慮した場合には芳香族部位を分子内に含むエポキシ樹脂が好ましく、上記（１）式の骨格構造を分子内に含むエポキシ樹脂がより好ましい。具体例としては、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、パラアミノフェノールから誘導されたグリシジルアミノ基および／またはグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＡから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールＦから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂、フェノールノボラックから誘導された

グリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。中でもメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂およびレゾルシノールから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂が好ましい。

[0057] 更に、ビスフェノールFから誘導されたグリシジルオキシ基を有するエポキシ樹脂やメタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することがより好ましく、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂を主成分として使用することが特に好ましい。

[0058] また、柔軟性や耐衝撃性、耐湿熱性などの諸性能を向上させるために、上記の種々のエポキシ樹脂を適切な割合で混合して使用することもできる。

前記エポキシ樹脂は、アルコール類、フェノール類またはアミン類とエピハロヒドリンの反応により得られる。例えば、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂は、メタキシリレンジアミンにエピクロロヒドリンを付加させることで得られる。メタキシリレンジアミンは4つのアミノ水素を有するので、モノー、ジー、トリーおよびテトラグリシジル化合物が生成する。グリシジル基の数はメタキシリレンジアミンとエピクロロヒドリンとの反応比率を変えることで変更することができる。例えば、メタキシリレンジアミンに約4倍モルのエピクロロヒドリンを付加反応させることにより、主として4つのグリシジル基を有するエポキシ樹脂が得られる。

[0059] 前記エポキシ樹脂は、各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対し過剰のエピハロヒドリンを水酸化ナトリウム等のアルカリ存在下、20～140℃、好ましくはアルコール類、フェノール類の場合は50～120℃、アミン類の場合は20～70℃の温度条件で反応させ、生成するアルカ

リハロゲン化物を分離することにより合成される。

生成したエポキシ樹脂の数平均分子量は各種アルコール類、フェノール類およびアミン類に対するエピハロヒドリンのモル比により異なるが、約80～4000であり、約200～1000であることが好ましく、約200～500であることがより好ましい。

[0060] 本発明におけるエポキシ樹脂硬化剤は、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、または複素環式化合物のいずれであってもよく、ポリアミン類、フェノール類、酸無水物、またはカルボン酸類などの一般に使用され得るエポキシ樹脂硬化剤を使用することができる。これらのエポキシ樹脂硬化剤は、ラミネートフィルムの使用用途およびその用途における要求性能に応じて選択することが可能である。

具体的には、ポリアミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族アミン；メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香環を有する脂肪族アミン；1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、イソフォロンジアミン、ノルボルナンジアミンなどの脂環式アミン；ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミンなどの芳香族アミンが挙げられる。また、これらを原料とするエポキシ樹脂、ポリアミン類とモノグリシジル化合物との変性反応物、ポリアミン類とエピクロルヒドリンとの変性反応物、ポリアミン類と炭素数2～4のアルキレンオキシドとの変性反応物、ポリアミン類と少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応により得られたアミドオリゴマー、ポリアミン類、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物、および一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応により得られたアミドオリゴマーもエポキシ樹脂硬化剤として使用できる。

[0061] フェノール類としてはカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンなどの多価フェノール、およびレゾール型フェノール樹脂などが挙げられる。

また、酸無水物またはカルボン酸類としてはドデセニル無水コハク酸、ポ

リアジピン酸無水物などの脂肪族酸無水物、（メチル）テトラヒドロ無水フタル酸、（メチル）ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂環式酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族酸無水物、およびこれらのカルボン酸などが使用できる。

[0062] 高いガスバリア性の発現を考慮した場合には、芳香族部位を分子内に含むエポキシ樹脂硬化剤が好ましく、上記（１）式の骨格構造を分子内に含むエポキシ樹脂硬化剤がより好ましい。

具体的にはメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン、およびこれらを原料とするエポキシ樹脂またはモノグリシジル化合物との反応生成物、炭素数２～４のアルキレンオキシドとの反応生成物、エピクロロヒドリンとの反応生成物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物、これらのポリアミン類との反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物と、一価のカルボン酸および／またはその誘導体との反応生成物などを使用することがより好ましい。

[0063] 高いガスバリア性および良好な接着性を考慮した場合には、エポキシ樹脂硬化剤として、下記の（Ａ）および（Ｂ）の反応生成物、または（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の反応生成物を用いることが特に好ましい。

（Ａ）メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミン

（Ｂ）ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物

（Ｃ）炭素数１～８の一価カルボン酸および／またはその誘導体

[0064] 前記（Ｂ）ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも１つのアシル基を有する多官能性化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸などのカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミ

ド、酸無水物、酸塩化物などが挙げられ、特にアクリル酸、メタクリル酸およびそれらの誘導体が好ましい。

[0065] また、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、グリコール酸、安息香酸などの炭素数1～8の一価のカルボン酸およびそれらの誘導体、例えばエステル、アミド、酸無水物、酸塩化物などを上記多官能性化合物と併用して開始ポリアミンと反応させてもよい。反応により導入されるアミド基部位は高い凝集力を有しており、エポキシ樹脂硬化剤中に高い割合でアミド基部位が存在することにより、より高い酸素バリア性および良好な接着強度が得られる。

[0066] 前記(A)および(B)、または(A)、(B)および(C)の反応モル比は、(A)に含有されるアミノ基の数に対する(B)に含有される反応性官能基の数の比、または(A)に含有されるアミノ基の数に対する(B)および(C)に含有される反応性官能基の合計数の比として、0.3～0.97の範囲が好ましい。0.3より少ない比率では、エポキシ樹脂硬化剤中に十分な量のアミド基が生成せず、高いレベルのガスバリア性および接着性が発現しない。また、エポキシ樹脂硬化剤中に残存する揮発性分子の割合が高くなり、得られる硬化物からの臭気発生の原因となる。また、エポキシ基とアミノ基の反応により生成する水酸基の硬化反応物中における割合が高くなるため、高湿度環境下での酸素バリア性が著しく低下する要因となる。一方、0.97より高い範囲ではエポキシ樹脂と反応するアミノ基の量が少なくなり優れた耐衝撃性や耐熱性などが発現せず、また各種有機溶剤あるいは水に対する溶解性も低下する。得られる硬化物の高いガスバリア性、高い接着性、臭気発生の抑制および高湿度環境下での高い酸素バリア性を特に考慮する場合には、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比が0.6～0.97の範囲がより好ましい。より高いレベルの接着性の発現を考慮した場合には、本発明におけるエポキシ樹脂硬化剤中に、該硬化剤の全重量を基準として、少なくとも6重量%のアミド基が含有されることが好ましい。

[0067] 基材に対する高い密着性の発現を考慮した場合には、例えばエポキシ樹脂

硬化剤であるメタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、該ポリアミンとの反応によりアミド基部位を形成しオリゴマーを形成し得る、少なくとも1つのアシル基を有する多官能性化合物との反応生成物の反応比を、ポリアミン成分に対する多官能性化合物のモル比で0.6～0.97、好ましくは0.8～0.97、特に好ましくは0.85～0.97の範囲とし、反応生成物であるオリゴマーの平均分子量を高くしたエポキシ樹脂硬化剤を使用することが好ましい。

より好ましいエポキシ樹脂硬化剤は、メタキシリレンジアミンと、アクリル酸、メタクリル酸および／またはそれらの誘導体との反応生成物である。ここで、メタキシリレンジアミンに対するアクリル酸、メタクリル酸および／またはそれらの誘導体の反応モル比は0.8～0.97の範囲が好ましい。

[0068] 本発明におけるエポキシ樹脂硬化物の主成分であるエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の配合割合については、一般にエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤との反応によりエポキシ樹脂硬化物を作製する場合の標準的な配合範囲であってよい。具体的には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が0.5～5.0の範囲である。0.5より少ない範囲では残存する未反応のエポキシ基が、得られる硬化物のガスバリア性を低下させる原因となり、また5.0より多い範囲では残存する未反応のアミノ基が、得られる硬化物の耐湿熱性を低下させる原因となる。得られる硬化物のガスバリア性および耐湿熱性を特に考慮する場合には、0.8～3.0の範囲がより好ましく、0.8～2.0の範囲が特に好ましい。

[0069] また、得られる硬化物の高湿度環境下での高い酸素バリア性の発現を考慮した場合には、エポキシ樹脂中のエポキシ基の数に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素数の比が0.8～1.4の範囲が好ましい。

一方、熱成形容器のように熱成形する場合には、1.6～5.0の範囲が好ましく、2.0～4.5の範囲がより好ましい。

[0070] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を

損なわない範囲で、ポリウレタン系樹脂組成物、ポリアクリル系樹脂組成物、ポリウレア系樹脂組成物等の熱硬化性樹脂組成物を混合してもよい。

[0071] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物には各種材料に塗布時の表面の湿潤を助けるために、必要に応じてシリコンあるいはアクリル系化合物といった湿潤剤を添加しても良い。適切な湿潤剤としては、ビック・ケミー社から入手しうるBYK 331、BYK 333、BYK 347、BYK 348、BYK 354、BYK 380、BYK 381などがある。これらを添加する場合には、エポキシ樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～2.0重量%の範囲が好ましい。

[0072] また、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物層のガスバリア性、耐衝撃性、耐熱性などの諸性能を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機充填剤を添加しても良い。

フィルムの透明性を考慮した場合には、このような無機フィラーが平板状であることが好ましい。これらを添加する場合には、エポキシ樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～10.0重量%の範囲が好ましい。

[0073] さらに、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物層の基材に対する接着性を向上させるために、エポキシ樹脂組成物の中にシランカップリング剤、チタンカップリング剤などのカップリング剤を添加しても良い。カップリング剤としては、一般に市販されているものが使用できるが、中でもチッソ（株）、東レ・ダウコーニング（株）、信越化学工業（株）等から入手しうるN-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N，N'-ビス[[3-トリメトキシシリル]プロピル]エチレンジアミン等のアミノ系シランカップリング剤、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロ

ロピルトリエトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリロキシ系シランカップリング剤、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート系シランカップリング剤等の本発明のガスバリア性樹脂組成物と反応しうる有機官能基を有するものが望ましい。これらを添加する場合には、エポキシ樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%~5.0重量%の範囲が好ましい。なお、基材がシリカ、アルミナなどの各種無機化合物を蒸着させたフィルムの場合は、シランカップリング剤がより好ましい。

[0074] 本発明における外層としては、例えば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などのポリエステル系フィルム；ナイロン6、ナイロン6,6、メタキシレンアジパミド（N-MXD6）などのポリアミド系フィルム；低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系フィルム；ポリアクリロニトリル系フィルム；ポリ（メタ）アクリル系フィルム；ポリスチレン系フィルム；ポリカーボネート系フィルム；エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）系フィルム；ポリビニルアルコール系フィルム；カートンなどの紙類；アルミや銅などの金属箔が挙げられる。また、これらの基材として用いられる各種材料にポリ塩化ビニリデン（PVDC）樹脂やポリビニルアルコール樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体けん化物系樹脂、アクリル系樹脂などの各種ポリマーによるコーティングを施したフィルム；シリカ、アルミナ、アルミなどの各種無機化合物あるいは金属を蒸着させたフィルム；無機フィラーなどを分散させたフィルム；酸素捕捉機能を付与したフィルムなどを使用できる。

[0075] 本発明におけるエポキシ樹脂硬化物は好適な基材への密着性能に加え、高いガスバリア性を有する事を特徴としており、低湿度条件から高湿度条件に至る広い範囲において高いガスバリア性を示す。このことから、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物を使用したガスバリアフィルムは、PVDCコート

層やポリビニルアルコール（PVA）コート層、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）フィルム層、メタキシリレンアジパミドフィルム層、アルミナやシリカなどを蒸着した無機蒸着フィルム層などの一般に使用されているガスバリア性材料を使用することなく非常に高いレベルのガスバリア性が発現する。また、無機蒸着フィルムを外層とした際、不意の折り曲げによるガスバリア性の著しい劣化に関し、エポキシ樹脂硬化物を使用することにより、そのガスバリア性の劣化度合いを著しく低減させることもできる。

[0076] また、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）系フィルム、ポリビニルアルコール系フィルム、ポリビニルアルコールコートフィルム、無機フィラーを分散させたポリビニルアルコールコートフィルム、メタキシレンアジパミド（N-MXD6）フィルムなどのガスバリア性フィルムは、高温湿度条件下では、そのガスバリア性が低下するという欠点があるが、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物を使用し、これらのガスバリア性フィルムを外層として作製することにより、この欠点を解消することができる。

[0077] さらに、本発明におけるエポキシ樹脂硬化物は、靱性、耐湿熱性に優れることから、耐衝撃性、耐煮沸処理性、耐レトルト処理性などに優れたガスバリアフィルムが得られる。

[0078] 本発明におけるエポキシ樹脂組成物の塗布液を調製する際に塗布液の泡立ちを抑えるために、塗布液の中に、シリコンあるいはアクリル系化合物といった消泡剤を添加しても良い。適切な消泡剤としては、ビック・ケミー社から入手しうるBYK019、BYK052、BYK065、BYK066N、BYK067N、BYK070、BYK080、などがあげられるが、特にBYK065が好ましい。また、これら消泡剤を添加する場合には、塗布液中のエポキシ樹脂組成物の全重量を基準として0.01重量%～3.0重量%の範囲が好ましく、0.02重量%～2.0重量%がより好ましい。

[0079] 本発明におけるガスバリア性樹脂として、熱可塑性樹脂をガスバリア層に用いる際の厚みは、5～200 μ mが好ましく、10～100 μ mが特に好

ましい。また、ガスバリア性樹脂として、前述のエポキシ樹脂硬化物のような熱硬化性樹脂をガスバリア性接着剤層に使用する場合は、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ が特に好ましい。厚みが上記範囲内である場合、これを外れる場合に比べて、ガスバリア性や接着性をより高めることができるとともに乾燥性や均一な厚みのガスバリア層の形成性等加工性や経済性が損なわれることを防止することができる。

[0080] (その他の層)

本発明においては、例えば、ガスバリア層の破損やピンホールを防ぐために、ガスバリア層の内側や外側に熱可塑性樹脂からなる保護層を設けることが好ましい。保護層に用いる樹脂としては、前述のエポキシ樹脂硬化物の外層を構成する樹脂のほか、例えば、高密度ポリエチレン等のポリエチレン類、プロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体等のポリプロピレン類、ナイロン6、ナイロン6,6等のポリアミド類、さらに、PET等のポリエステル類及びこれらの組合せが挙げられる。

[0081] (酸素吸収多層体)

本発明の酸素吸収多層体は、少なくとも、前記シーラント層あるいは酸素透過層、酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア層の3層からなり、好ましくは酸素吸収樹脂層とガスバリア層の間に更に中間層を有し、必要に応じ前記その他の層を有するものである。酸素吸収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などの公知の方法を利用することができる。例えば、フィルムやシートの成形については、Tダイ、サーキュラーダイ等を通して溶融させた樹脂組成物を付属した押出機から押し出して製造する方法や、酸素吸収フィルムも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ある。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に一挙に成形することができる。

[0082] [酸素吸収多層容器]

本発明の酸素吸収多層容器は、前記酸素吸収多層体を熱成形してなるものである。

得られた酸素吸収多層体は、フィルムとして作製し、袋状、蓋材に加工して用いることができる。また、シートとして作製し、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、PTP（プレス・スルー・パック）等の所定の形状の酸素吸収多層容器に熱成形することができる。更に、得られた酸素吸収多層容器は、80～100℃のボイル処理、100～135℃のセミレトルト、レトルト、ハイレトルト処理を行うことができる。また、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に好ましく用いることができる。

[0083] 本発明の酸素吸収多層体及び酸素吸収多層容器をシーラント層あるいは酸素透過層を内側として密封用包装容器の一部または全部に使用することにより、容器外からわずかに侵入する酸素の他、容器内の酸素を吸収して、酸素による容器内収納物の変質等を防止することができる。

[0084] 前記酸素吸収多層体は、ガスバリア層の外層に紙基材を積層して、酸素吸収紙容器として用いることができる。

本発明は、少なくとも、紙基材、ガスバリア層、本発明の酸素吸収樹脂層及び熱可塑性樹脂内層をこの順に積層した積層材を製函してなる酸素吸収多層容器に関する。

紙基材の外層には必要に応じて、熱可塑性樹脂外層を配してもよい。前記記載の熱可塑性樹脂内層と熱融着させ、密封することもできる。

紙基材と積層して紙容器の加工性は、ガスバリア層の内側部が60μm以下とすることが好ましく、50μm以下が特に好ましい。ガスバリア層より内部の厚みが大きくなると、紙基材を積層し、容器形状に成形する際、容器への加工性に問題が生じる。

[0085] 紙基材としては、紙容器を構成する基材となるものであり、賦型性、耐屈曲性、剛性、腰、強度等を持たせるものであり、例えば強サイズ性の晒又は未晒の紙基材、あるいは純白ロール紙、クラフト紙、板紙、加工紙等を使用できる。紙基材としては、坪量80～600 g/m²のもの、好ましくは、坪量100～450 g/m²のものが好ましい。また、紙基材には文字、図柄、記号、絵柄、模様等の印刷を施してもよい。

[0086] 酸素吸収性紙容器は、ゲーベルトップ型、ブリック型、フラットトップ型等、種々の紙容器とすることができる。

本酸素吸収性紙容器は、例えば、牛乳、乳製品、ジュース、コーヒー、アルコール飲料や炭酸飲料、しょうゆ、めんつゆ、だし等の液体調味料、さらには、化学品、医薬品、洗剤等に好適に用いることができる。

[0087] 本発明は、また、本発明の酸素吸収多層体からなる蓋材と、熱可塑性樹脂内層、ガスバリア層及び熱可塑性樹脂外層の少なくとも3層がこの順に積層されてなるガスバリア成形容器からなり、該シーラント層と該熱可塑性樹脂内層とをヒートシールにより接合してなる酸素吸収密封容器に関する。

[0088] 本発明の酸素吸収密封容器において蓋材を構成する酸素吸収多層体は、本発明の酸素吸収多層体であり、シーラント層あるいは酸素透過層、酸素吸収樹脂層、ガスバリア層の少なくとも3層がこの順に積層してなり、酸素吸収樹脂層が少なくとも、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が30 μeq/g以下であるポリアミド樹脂Aと遷移金属触媒とポリオレフィン樹脂とを含有する。

本発明の酸素吸収密封容器を構成するガスバリア成形容器は、容器外側から、熱可塑性樹脂外層、バリア層、熱可塑性樹脂内層の少なくとも3層がこの順に積層されてなるガスバリア性の成形容器である。

[0089] ガスバリア成形容器を構成する熱可塑性樹脂外層及び熱可塑性樹脂内層には、熱可塑性樹脂が用いられる。用いられる熱可塑性樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、メタロセン触媒によるポリエチレン等

の各種ポリエチレン類、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、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、ポリメチルペンテン、プロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、メタロセン触媒によるポリプロピレン等の各種ポリプロピレン類、熱可塑性エラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等を、単独で、または組み合わせて使用することができる。

[0090] ガスバリア成形容器を構成するガスバリア層には、ガスバリア性物質が用いられる。ガスバリア性物質としては、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ナイロンMXD6、ポリ塩化ビニリデンおよびアルミが例示される。レトルトやボイル殺菌等の80℃以上の加熱処理を行う場合は、ナイロンMXD6が特に好ましく用いられる。ナイロンMXD6に非結晶性ナイロンを混合したナイロンMXD6樹脂組成物を使用してもよい。

[0091] 本発明の酸素吸収密封容器は、前記酸素吸収多層体からなる蓋材と、上記ガスバリア成形容器からなり、該蓋材のシーラント層と該成形容器の熱可塑性樹脂内層とをヒートシールにより接合して得られるものであり、フランジ部への鉄粉付着のないという効果を奏するものである。

[0092] 本発明の酸素吸収多層容器は、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、粉末調味料、粉末コーヒー、コーヒー豆、米、茶、豆、おかき、せんべい等の乾燥食品や医薬品、ビタミン剤等の健康食品に好適に使用することができる。その他、本発明にて得られた、酸素吸収多層容器は従来の鉄粉を使用した酸素吸収樹脂組成物と異なり、鉄の存在のため保存できないアルコール飲料や炭酸飲料、酢酸含有食品用途等や、容器を滅菌するための過酸化水素殺菌する用途に好適に用いることができる。

[0093] その他、被保存物としては、精米、米飯、赤飯、もち等の米加工類、スープ、シチュー、カレー等の調理食品、フルーツ、羊羹、プリン、ケーキ、饅頭等の菓子類、ツナ、魚貝等の水産製品、チーズ、バター等の乳加工品、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、卵を挙げることができる。

[0094] [輸液容器内容物の保存方法]

本発明は、輸液容器内容物を、内側から順に熱可塑性樹脂からなる酸素透過層、少なくとも、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、およびポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層が積層されてなる酸素吸収多層体を全部または一部に使用した酸素吸収性容器内に保存する輸液容器内容物の保存方法であって、該ポリアミド樹脂が、少なくとも芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であり、且つ酸素吸収樹脂層中の該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が15～60重量%である輸液容器内容物の保存方法に関する。

[0095] 輸液容器は、例えば、耐湿性、衛生性等の観点からポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類から成り立っている。これらの樹脂は耐湿性、衛生性には優れるもののガスバリア性に劣るものである。本発明の酸素吸収多層体は、ガスバリア性に優れ、しかも酸素吸収多層体内の残存酸素を有効に低減させることができるものであるので、輸液容器内容物が酸素により変質するおそれのある内容液が充填されたものであっても、内容液を変質することなく保存することができる。

[0096] 酸素により変質のおそれがある内容液としては、Ｌ－イソロイシン、Ｌ－ロイシン、Ｌ－リジン、Ｌ－メチオニン、Ｌ－フェニルアラニン、Ｌ－トレオニン、Ｌ－バリン、Ｌ－チロシン、Ｌ－トリプトファン、Ｌ－アルギニン、Ｌ－ヒスチジン、Ｌ－アラニン、Ｌ－アスパラギンサン、アミノ酢酸、Ｌ－プロリン、Ｌ－セリン等のアミノ酸成分を含有する輸液剤や、その他、糖分、脂質類、ビタミン類、を含有する輸液剤の他、塩酸ドブタミン、塩酸ドパミン等の心臓脈管剤およびそれらの含有調整剤を例示される。

[0097] 輸液容器内容物は、内側から順に、熱可塑性樹脂からなる酸素透過層、ポリアミド樹脂Aと遷移金属触媒とポリオレフィン樹脂とを含有する酸素吸収

樹脂層及びガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層が積層されてなる酸素吸収多層体を全部または一部に使用してなる酸素吸収性容器内に密封し、これを保存する。これにより、容器外からわずかに侵入する酸素の他、容器内の酸素を吸収して、酸素による輸液容器内容物の変質等を防止することができる。また、透明性を有する部材を使用することで、包装容器を開封することなく、内容物の確認が可能となり、取り扱い性の良い包装容器となる。また、本発明の酸素吸収多層体を全部または一部に使用した酸素吸収性容器を輸液容器として用い、輸液容器内容物を保存することも可能である。

実施例

[0098] 以下に実施例と比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、本実施例及び比較例において、各種物性値は以下の測定方法及び測定装置により測定した。

[0099] (T_gの測定方法)

T_gは、JIS K7122に準拠して測定した。測定装置は(株)島津製作所製「DSC-60」を使用した。

[0100] (融点の測定方法)

融点は、ISO11357に準拠して、DSC融解ピーク温度を測定した。測定装置は(株)島津製作所製「DSC-60」を使用した。

[0101] (数平均分子量の測定方法)

数平均分子量は、GPC-LALLSにて測定した。測定装置は昭和電工(株)製「Shodex GPC-2001」を使用した。

[0102] (MFRの測定方法)

各樹脂のMFRは、JIS K7210に準拠した装置((株)東洋精機製作所製「メルトインデックサ」)を用いて、特定の温度において、荷重2160gの条件下で測定し、温度と共にその値を記載した(単位:「g/10分」)。なお、JIS K7210に準拠してMFRを測定した場合はその旨、特に記載した。

[0103] (酸素透過係数の測定方法)

酸素透過係数は、MOCON社製「OX-TRAN-2/21」を使用し、 $23^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$ 、セル面積 50 cm^2 の条件下で測定した。

[0104] (末端アミノ基濃度の測定方法)

試料0.5 g を 30 mL のフェノール/エタノール = $4/1$ (体積比) に溶解させ、メタノール 5 mL 加え、滴定液として 0.01 規定の塩酸にて自動滴定装置 (平沼製作所製「COM-2000」) にて滴定した。試料を加えず滴定した同様の操作をブランクとし、下記式より末端アミノ基濃度を算出した。

$$\text{末端アミノ基濃度 } (\mu\text{eq/g}) = (A - B) \times f \times 10 / C$$

(A ; 滴定量 (mL)、B ; ブランク滴定量 (mL)、f ; 規定液のファクター、C ; 試料量 (g))。

[0105] (末端カルボキシル基濃度の測定方法)

試料0.5 g を 30 mL のベンジルアルコールに溶解させ、メタノール 10 mL 加え、滴定液として 0.01 規定の水酸化ナトリウム溶液にて自動滴定装置 (平沼製作所製「COM-2000」) にて滴定した。試料を加えず滴定した同様の操作をブランクとし、下記式より末端カルボキシル基濃度を算出した。

$$\text{末端カルボキシル基濃度 } (\mu\text{eq/g}) = (A - B) \times f \times 10 / C$$

(A ; 滴定量 (mL)、B ; ブランク滴定量 (mL)、f ; 規定液のファクター、C ; 試料量 (g))。

[0106] (半結晶化時間の測定方法)

各温度にて、ペレットを溶融させ、各温度にて樹脂を結晶化させた場合、すべてが結晶化する時間を結晶化時間といい、結晶化 50% 到達時間を半結晶化時間という。半結晶化時間の測定は、脱偏光強度法により行った。即ち、溶融したサンプルペレットに光を照射し、サンプルペレットの結晶化とともに、光の透過量が減少して安定した時点を結晶化とし、その時間を結晶化時間とし、光の透過量が 50% に到達した時間を半結晶化時間とした。なお

、結晶化時間及び半結晶化時間は、測定温度で異なるが、以下の記載においては、各温度の半結晶化時間の内、最も半結晶化時間の短いものを「半結晶化時間」として記載した。また、結晶化時間及び半結晶化時間の測定にはコタキ製「ポリマー結晶化速度測定装置MK-701型」を使用した。

[0107] (ポリアミド樹脂の熔融重合による合成条件)

反応缶内でジカルボン酸を170℃にて加熱し、熔融した後、内容物を攪拌しながら、芳香族ジアミンをジカルボン酸とのモル比が約1:1となるように徐々に連続的に滴下し、かつ温度を240℃まで上昇させた。滴下終了後、260℃に昇温し、反応を継続した。反応終了後、反応缶内を窒素にて微加圧し、穴を有するダイヘッドからストランドを押出し、ペレタイザーでペレット化した。

[0108] (ポリアミド樹脂の固相重合による合成条件)

上記の方法で熔融重合して得られたペレットを加熱装置付き回転式タンブラーに仕込み、回転させながらタンブラー内を1 torr以下まで減圧した後、窒素で常圧にする操作を3回行った。その後、タンブラーを回転させながら装置内を30 torr以下としながら加熱し、装置内が150℃以上になるよう調整し、その温度で所定時間、反応させた。その後、60℃まで冷却し、ポリアミド樹脂を得た。

[0109] (シール強度測定法)

JIS Z1526に準拠して、引張試験機にて測定した。

[0110] (熱融着強度測定法)

JIS Z1526に準拠して、引張試験機にて測定した。

[0111] [酸素吸収樹脂組成物]

(実施例1A)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.992：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド1Aと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時

間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド1Aは、Tg73℃、融点184℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度17.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシ基濃度91.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は23500、240℃のMFRは11.0 g/10分であった。また、得られたポリアミド1A単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34 $\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ (23℃・60%RH)であった。

[0112] ポリアミド1Aに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度400 ppmとなるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド1Aにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Aと表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「カーネルKF380」、MFR4.0 g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、240℃のMFR8.7 g/10分、250℃のMFR10.0 g/10分、以下LLDPEと表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1A：LLDPE=35：65の重量比で、240℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて厚さ50 μm の単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを得、フィルムの外観を観察したところ、そのフィルムの外観は、良好であった。そのフィルムを10×10mmの2枚のフィルムとし、該フィルムを袋内の湿度が30%、及び100%のアルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気300 ccと共にそれぞれ2枚ずつ充填密封し、23℃下に保管して、密閉後7日間に吸収した酸素の総量を測定した。また、一方で、40℃下、湿度100%で1ヶ月間、保管した後のフィルムの伸び率を測定した。これらの結果を表2Aに示した。

[0113] （実施例2A）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1A：LLDPE=55：45とした以外は実施例1Aと同様にフィルムを製造して、

該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0114] (実施例 3 A)

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 A : LLDPE = 25 : 75 とした以外は実施例 1 A と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0115] (実施例 4 A)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0.991 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 A と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 205℃、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 2 A は、T g 84℃、融点 237℃、半結晶化時間は 25 秒、末端アミノ基濃度 19.8 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 68.6 μ e q / g、数平均分子量は 23000 であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃の MFR を測定し、250℃における MFR は、14.4 g / 10 分であった。得られたポリアミド 2 A 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 c c · mm / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60%RH) であった。

[0116] 以後、溶融混練時の温度を 250℃とした以外は実施例 1 A と同様にして、ポリアミド 2 A へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 A と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0117] (実施例 5 A)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 7 : 3 で混合し、こ

これらのジアミンとアジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸 0.2 wt % 添加し、二軸押出機にて 285℃ で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 3 A と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 277℃ とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 3 A は、Tg 87℃、融点 255℃、半結晶化時間は 18 秒、末端アミノ基濃度 25.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 65.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18500 であった。また、250℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、260℃ の MFR を測定し、260℃ における MFR は、29.8 g / 10 分であった。得られたポリアミド 3 A 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.13 cc · mm / (m² · 日 · atm) (23℃ · 60%RH) であった。

[0118] 以後、熔融混練時の温度を 265℃ とした以外は実施例 1 A と同様にして、ポリアミド 3 A へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 A と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。なお、該フィルムはやや外観悪く、スジ状のムラが観察された。これらの結果を表 2 A に示した。

[0119] (実施例 6 A)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸とを、0.991 : 0.8 : 0.2 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 A と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 215℃、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 4 A は、Tg 92℃、融点 230℃、半結晶化時間は 250 秒、末端アミノ基濃度 14.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 67.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 23000 であ

った。240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、17.4 g/10分であった。得られたポリアミド4 A単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.07 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH) であった。

[0120] 以後、溶融混練時の温度を250℃とした以外は実施例1 Aと同様にして、ポリアミド4 Aへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1 Aと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2 Aに示した。

[0121] (実施例7 A)

メタキシリレンジアミンとセバシン酸を0.994 : 1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド5 Aと表記する)。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間とした。このポリアミド5 Aは、Tg 61℃、融点190℃、半結晶化時間は150秒、末端アミノ基濃度24.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度57.2 μeq/g、数平均分子量は17200、240℃のMFRは65.4 g/10分であった。得られたポリアミド5 A単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、1.58 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH) であった。

[0122] 以後、実施例1 Aと同様にして、ポリアミド5 Aへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1 Aと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2 Aに示した。

[0123] (実施例8 A)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸とを、0.998 :

0.95 : 0.05の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド6Aと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は215℃、重合時間は20時間とした。このポリアミド6Aは、Tg 92℃、融点230℃、半結晶化時間は250秒、末端アミノ基濃度28.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度61.8 μeq/g、数平均分子量は24200、240℃のMFRは10.1 g/10分であった。得られたポリアミド6A単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.08 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH)であった。

[0124] 以後、実施例1Aと同様にして、ポリアミド6Aへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1Aと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Aに示した。

[0125] (実施例9A)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.998 : 0.6 : 0.4の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は150℃、重合時間は8時間とした。その後、無水フタル酸0.2 wt%添加し、二軸押出機にて250℃で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド7Aと表記する）。このポリアミド7Aは、Tg 70℃、融点157℃、半結晶化時間は18秒、末端アミノ基濃度15.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度51.6 μeq/g、数平均分子量は23000、240℃のMFRは11.4 g/10分であった。得られたポリアミド7A単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数

を求めたところ酸素透過係数は、 $0.74 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0126] 以後、実施例 1 A と同様にして、ポリアミド 7 A へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 A と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0127] (実施例 10 A)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を $0.992 : 0.3 : 0.7$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 8 A と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 160°C 、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 8 A は、 T_g 78°C 、融点 194°C 、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 $19.5 \mu\text{eq} / \text{g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $81.2 \mu\text{eq} / \text{g}$ 、数平均分子量は 24500、 240°C の MFR は $10.5 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。また、得られたポリアミド 8 A 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.21 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0128] 以後、実施例 1 A と同様にして、ポリアミド 8 A へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 A と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0129] (実施例 11 A)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を $0.992 : 0.7 : 0.3$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミ

ド９Ａと表記する）。なお、滴下時間は２時間、溶融重合の反応時間は１時間、固相重合時の装置内圧力は１ｔｏｒｒ以下、重合温度は１６０℃、重合時間は４時間とした。ポリアミド９Ａは、Ｔｇ６５℃、融点１７０℃、半結晶化時間は２０００秒以上、末端アミノ基濃度１９．２μeq／g、末端カルボキシ基濃度８０．０μeq／g、数平均分子量は２５２００、２４０℃のＭＦＲは１０．１g／１０分であった。また、得られたポリアミド９Ａ単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、０．６８cc・mm／（m²・日・atm）（２３℃・６０％RH）であった。

[0130] 以後、実施例１Ａと同様にして、ポリアミド９Ａへのステアリン酸コバルトの添加、ＬＬＤＰＥとの溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例１Ａと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表２Ａに示した。

[0131] （実施例１２Ａ）

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１：ＬＬＤＰＥ＝１７：８３とした以外は実施例１Ａと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表２Ａに示した。

[0132] （比較例１Ａ）

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ａ：ＬＬＤＰＥ＝８０：２０とした以外は実施例１Ａと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表２Ａに示した。

[0133] （比較例２Ａ）

ＬＬＤＰＥと溶融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ａのみのフィルムとした以外は、実施例１Ａと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表２Ａに示した。

[0134] (比較例 3 A)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 A : LLDPE = 10 : 90 とした以外は、実施例 1 A と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0135] (比較例 4 A)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0.998 : 1 の割合のモル比で使用し、固相重合を行わなかった点以外は実施例 4 A と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 10 A と表記する）。このポリアミド 10 A は、 T_g 78°C、融点 237°C、半結晶化時間は 27 秒、末端アミノ基濃度 39.1 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 70.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 17800 であった。また、240°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250°C の MFR を測定し、250°C における MFR は 51.0 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 10 A 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.09 cc · mm / (m² · 日 · atm) (23°C · 60% RH) であった。

[0136] 以後、実施例 4 A と同様にして、ポリアミド 10 A へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 A と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 A に示した。

[0137] (比較例 5 A)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0.999 : 1 の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を 2 時間とした以外は実施例 4 A と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 11 A と表記する）。このポリアミド 11 A は、 T_g 78°C、融点 237°C、半結晶化時間は 25 秒、末端アミノ基濃度 34.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキ

シル基濃度 $58.6 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 21800 であった。また、 240°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 250°C の MFR を測定し、 250°C における MFR は、 18.9 g/10分 であった。得られたポリアミド 11A 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^\circ\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$) であった。

[0138] 以後、実施例 4A と同様にして、ポリアミド 11A へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1A と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2A に示した。

以下、上記得られたポリアミド 1A ～ 11A の各々の詳細を表 1A に示し、各実施例、比較例の結果を表 2A に示す。

[0139]

[表1]

表 1A

	末端アミノ基 濃度($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$)
ポリアミド1A	17.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	O (4時間)	x	11.0 (240℃)	0.34
ポリアミド2A	19.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(1.0)	O (4時間)	x	14.4 (250℃)	0.09
ポリアミド3A	25.8	MXDA(0.7) PXDA(0.3)	アジピン酸(1.0)	x	O	29.8 (260℃)	0.13
ポリアミド4A	14.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.8) イソフタル酸(0.2)	O (4時間)	x	17.4 (250℃)	0.07
ポリアミド5A	24.8	MXDA (0.994)	セバシン酸(1.0)	x	x	65.4 (240℃)	1.58
ポリアミド6A	28.8	MXDA (0.998)	アジピン酸(0.95) イソフタル酸(0.05)	O (20時間)	x	10.1 (240℃)	0.08
ポリアミド7A	15.8	MXDA (0.998)	セバシン酸(0.6) アジピン酸(0.4)	O (8時間)	O	11.4 (240℃)	0.74
ポリアミド8A	19.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	O (4時間)	x	10.5 (240℃)	0.21
ポリアミド9A	19.2	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	O (4時間)	x	10.1 (240℃)	0.68
ポリアミド10A	39.1	MXDA (0.998)	アジピン酸(1.0)	x	x	51.0 (250℃)	0.09
ポリアミド11A	34.8	MXDA (0.999)	アジピン酸(1.0)	O (2時間)	x	18.9 (250℃)	0.09

MXDA:メタキシレンジアミン, PXDA:パラキシレンジアミン

1) O内の数値は各成分のモル比を示す。

2) O:固相重合を実施した。(O)内は重合時間を示す。x:固相重合を実施しなかった。

3) O:末端アミノ基の封止を実施した。x:末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で末端伸フィルムを製し、23℃・60%RHにて測定した。

[0140]

[表2]

表 2A

	組成物		フィルム			
	ポリアミド (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾	外観	酸素吸収量 ²⁾		伸び率 ³⁾
				湿度 100%	湿度 30%	
実施例1A	ポリアミド1A (17.5 μ eq/g)	35:65	良好	27cc	7.8cc	80%
実施例2A	ポリアミド1A (17.5 μ eq/g)	55:45	良好	25cc	6.6cc	40%
実施例3A	ポリアミド1A (17.5 μ eq/g)	25:75	良好	24cc	7.0cc	82%
実施例4A	ポリアミド2A (19.8 μ eq/g)	35:65	良好	11cc	1.0cc	74%
実施例5A	ポリアミド3A (25.8 μ eq/g)	35:65	やや 劣る	13cc	0.2cc	75%
実施例6A	ポリアミド4A (14.8 μ eq/g)	35:65	良好	17cc	1.5cc	77%
実施例7A	ポリアミド5A (24.8 μ eq/g)	35:65	やや 劣る	6cc	1.4cc	62%
実施例8A	ポリアミド6A (28.8 μ eq/g)	35:65	良好	14cc	1.1cc	74%
実施例9A	ポリアミド7A (15.8 μ eq/g)	35:65	良好	28cc	8.0cc	79%
実施例10A	ポリアミド8A (19.5 μ eq/g)	35:65	良好	21cc	6.1cc	78%
実施例11A	ポリアミド9A (19.2 μ eq/g)	35:65	良好	20cc	5.8cc	78%
実施例12A	ポリアミド1 (17.5 μ eq/g)	17:83	良好	18cc	3.8cc	88%
比較例1A	ポリアミド1A (17.5 μ eq/g)	80:20	良好	6cc	0.8cc	15%
比較例2A	ポリアミド1A (17.5 μ eq/g)	100:0	良好	4cc	0.3cc	フィルム 崩壊
比較例3A	ポリアミド1A (17.5 μ eq/g)	10:90	良好	3cc	0.2cc	84%
比較例4A	ポリアミド10A (39.1 μ eq/g)	35:65	不良	4cc	0.1cc	63%
比較例5A	ポリアミド11A (34.8 μ eq/g)	35:65	良好	4cc	0.1cc	61%

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

2) 試験開始から7日間に吸収した酸素の総量

3) 40℃下、湿度100%で1ヶ月間保管後に測定

[0141] 実施例1A～11Aから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、高湿度下、低湿度下いずれにおいても良好な酸素吸収性能を示し、かつ酸素吸収後のフィルム弾性を保持した樹脂組成物であった。

[0142] これに対し、樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が60重量%を超

過した比較例 1 A 及び 2 A においては、フィルム弾性が顕著に悪化した。また、ポリオレフィン樹脂を含有しなかった比較例 2 A 及び樹脂組成物中のポリアミド樹脂 A の含有量が 15 重量%未満であった比較例 3 A においては、酸素吸収性能が不十分であった。特に、比較例 1 A ~ 3 A、実施例 1 A ~ 3 A、12 A との比較からも明らかなように、樹脂組成物中のポリアミド樹脂 A の含有量が多ければ、必ずしも良好な酸素吸収性能が得られるわけではなかった。

[0143] 一方、実施例 4 A と比較して、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくするとともに、固相重合を行わなかった比較例 4 A や、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくするとともに、固相重合時間を短縮した比較例 5 A においては、得られたポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。また、比較例 4 A においてはフィルムの外観も悪化した。

[0144] (実施例 12 A)

実施例 1 A で得られた酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層を LLDPE とした、2 種 3 層フィルム 1 (厚み; $10 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m}$) を、幅 800mm で、 120m/分 で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZE は 74% であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤 (製品名; 東洋モートン (株) 製「TM251/CATER88」) を用いて、PET (製品名; 東洋紡績 (株) 製「E5100」、12) / 接着剤 (3) / アルミ箔 (9) / 接着剤 (3) / ナイロン (製品名; 東洋紡績 (株) 製「N1202」、15) / 接着剤 (3) / LLDPE (10) / 酸素吸収樹脂組成物 (20) / LLDPE (10) の酸素吸収多層フィルムを得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ (単位: μm) を意味する。また、以下の実施例でも特別な断りがない限り、同様の表記をする。

本酸素吸収多層フィルムを用いて、 $3 \times 3 \text{cm}$ の三方シール袋を作製し、水分活性 0.35 のビタミン C の粉末を 10g 充填し、密封後、 23°C 下に

て保存した。1ヶ月保存後の袋内酸素濃度及び外観を調査した所、袋内酸素濃度は、0.1%以下であり、ビタミンC錠剤の外観は、良好に保持されていた。

[0145] (実施例13A)

実施例12Aと同様にして2種3層フィルム1を作製し、これを用いて低密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製「ミラソン18SP」）による押し出しラミネートにて、晒クラフト紙（坪量340g/m²）／ウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251／CAT-RT88」、3）／アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12）／ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「EL-557A／B」、0.5）／低密度ポリエチレン（20）／LLDPE（10）／酸素吸収樹脂組成物（20）／LLDPE（10）の酸素吸収多層紙基材を得た。この基材を、1リットル用のゲーベルトップ型の紙容器に成形した。容器の成形性は良好であった。この紙容器に、日本酒を充填し、密封後、23℃下にて保存した。1ヶ月後の風味及び紙容器内の酸素濃度は、0.1%以下であり、日本酒の風味は良好に保持されていた。

[0146] (実施例14A)

LLDPEに代えてエチレン－プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテック FG3DC」、230℃のMFR9.5g/10分、240℃のMFR10.6g/10分、以下PPと表記する）を使用した以外は実施例1Aと同様にして酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をLLDPEに代えてPPとした以外は実施例12Aと同様にして、2種3層フィルム2（厚み；15μm/30μm/15μm）を作製した。得られたフィルムのHAZEは64%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251／CAT-RT88」）を用いて、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12

）／接着剤（３）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N 1 2 0 2」、
1 5）／接着剤（３）／P P（1 5）／酸素吸収樹脂組成物（3 0）／P P
（1 5）の酸素吸収多層フィルムを得た。本酸素吸収多層フィルムを用いて、
1 0 × 2 0 c mの三方シール袋を作製し、その一部に直径 2 m mの円状の
通蒸口を設け、その通蒸口をラベルシールにて周辺を仮着した。その袋に、
ニンジン、肉を含んだクリームシチューを充填し、密封後、1 2 4℃、3 0
分のレトルト調理、加熱殺菌した後、2 3℃下にて保存した。袋内部のシチ
ューを視認することができた。1 ヶ月後、袋をそのまま電子レンジにて約 4
分加熱し、約 3 分後には、袋が膨張し、仮着したラベルシール部が剥がれ、
通蒸口から蒸気が出ることを確認した。調理終了後、クリームシチューの風
味、ニンジンの色調を調査した所、ニンジンの外観は、良好に保持され、ク
リームシチューの風味は良好であった。

[0147] （比較例 6 A）

平均粒径 2 0 μ m の鉄粉と塩化カルシウムを 1 0 0 : 1 の割合で混合し、
L L D P E と 3 0 : 7 0 の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A
A を得た。鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A A をコア層とし、実施例 1 2 A と同
様に 2 種 3 層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が
発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ 4 0 μ m の L L D P E
に酸素吸収層として、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A A を厚さ 2 0 μ m で押出
ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得
た。このラミネートフィルムを実施例 1 3 A 同様に晒クラフト紙と積層し、
晒クラフト紙（坪量 3 4 0 g / m²）／ウレタン系ドライラミネート用接着剤
（製品名；東洋モートン（株）製「T M 2 5 1 / C A T - R T 8 8」、3）
／アルミナ蒸着 P E T フィルム（製品名；凸版印刷（株）製「G L - A E H」
、1 2）／ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「E L - 5
5 7 A / B」、0. 5）／低密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製
「ミラソン 1 8 S P」、2 0）／鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A A（2 0）／
L L D P E（4 0）の酸素吸収多層紙基材からなるゲーベルトップ型紙容器

を作製しようとしたが、厚みが厚く、紙容器の角を作製することが困難であった。容器作製速度を落とし、不良品を排除してようやく容器得た。以下、実施例 13A と同様に、日本酒の保存試験を行ったが、開封時アルデヒド臭が発生しており、風味は著しく低下した。

[0148] (比較例 7A)

LLDPE に代えて PP を使用した以外は比較例 6A と同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 BA を得た。また同じく、LLDPE に代えて PP を使用した以外は比較例 6A と同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 BA (20) / PP (40) のラミネートフィルムを作製後、酸素吸収層面をコロナ放電処理した。以下実施例 14A と同様にして、アルミナ蒸着 PET (製品名; 凸版印刷 (株) 製「GL-AEH」、12) / 接着剤 (3) / ナイロン (製品名; 東洋紡績 (株) 製「N1202」、15) / 接着剤 (3) / 鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 BA (20) / PP (40) の酸素吸収多層フィルムを得た。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて実施例 14A と同様の試験をした結果、風味は良好に保持されていたが、内容物は視認できず、電子レンジ加熱時に、表面に気泡状のムラが発生した。

[0149] 実施例 12A ~ 14A から明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、紙容器への加工性に優れ、アルコール飲料の保存や、電子レンジ加熱調理の際、通蒸口をとりつけても良好な保存容器となった。また、内部視認性も有しており、内容物の色調等を確認することができた。

[0150] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属触媒にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、低湿度、高湿度いずれにおいても酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収樹脂組成物であった。

[0151] (実施例 1B)

メタキシリレンジアミン : アジピン酸 : イソフタル酸を 0.992 : 0.93 : 0.07 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した (以下、当該ポリアミド樹脂をポ

リアミド1Bと表記する)。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は195℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド1Bは、T g 92℃、融点は、228℃、半結晶化時間は160秒、末端アミノ基濃度12.1 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシ基濃度66.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は26200、240℃のMFRが18 g/10分であった。また、得られたポリアミド1B単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.07 $\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ (23℃・60%RH)であった。

[0152] ポリアミド1Bに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度400 ppmとなるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド1Bにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物(以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Bと表記する)に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン(製品名; 日本ポリエチレン(株)製「カーネルKF380」、MFR4.0 g/10分(JIS K7210に準拠して測定)、240℃のMFR8.7 g/10分、250℃のMFR10.0 g/10分、以下LLDPEと表記する)を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1B:LLDPE=35:65の重量比で、240℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて厚さ50 μm の単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを得、フィルムの外観を観察したところ、そのフィルムの外観は、良好であった。そのフィルムを10×10mmの2枚のフィルムとし、該フィルムを袋内の湿度が100%に調湿し、アルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気300 ccと共にそれぞれ2枚ずつ充填密封し、23℃下、湿度100%で保管して、保管開始から7日間の酸素吸収量を調査した。また、保管開始から1ヶ月後のフィルムの伸び率を調査した。これらの結果を表1Bに示した。

[0153] (実施例2B)

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1B:LL

D P E = 5 5 : 4 5 とした以外は実施例 1 B と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 B に示した。

[0154] (実施例 3 B)

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 B : L L D P E = 2 5 : 7 5 とした以外は実施例 1 B と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 B に示した。

[0155] (比較例 1 B)

固相重合を行わなかったこと以外は、実施例 1 B と同様にポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 B と表記する）。このポリアミド 2 B は、T g 9 0 °C、融点 2 2 9 °C、半結晶化時間は 1 4 8 秒、末端アミノ基濃度 4 3 . 5 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 6 6 . 6 μ e q / g、数平均分子量は 1 7 9 9 2 であった。また、2 4 0 °Cでは、2 4 0 °Cの M F R を測定し、2 4 . 4 g / 1 0 分であった。得られたポリアミド 2 B 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0 . 0 7 c c · m m / (m ² · 日 · a t m) (2 3 °C · 6 0 % R H) であった。

[0156] 以後、実施例 1 B と同様にして、ポリアミド 2 B へのステアリン酸コバルトの添加、L L D P E との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 B と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 B に示した。

[0157] (比較例 2 B)

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 B : L L D P E = 8 0 : 2 0 とした以外は実施例 1 B と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 B に示した。

[0158] (比較例 3 B)

LLDPEと熔融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 Bのみのフィルムとした以外は、実施例 1 Bと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 Bに示した。

[0159] [表3]

表 1B

	ポリアミド	組成物	フィルム	
	末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	熔融 混練比 ¹⁾	酸素吸収量 ²⁾	伸び率 ³⁾
実施例1B	12.1	35:65	18cc	80%
実施例2B	12.1	55:45	19cc	40%
実施例3B	12.1	25:75	16cc	60%
比較例1B	43.5	35:65	3cc	80%
比較例2B	12.1	80:20	12cc	15%
比較例3B	12.1	100:0	10cc	フィルム崩壊

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィンの重量

2) 試験開始から7日間に吸収した酸素の総量

3) 40℃下、湿度100%で1ヶ月間保管後に測定

[0160] 実施例 1 B～3 Bから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、良好な酸素吸収性能を示し、かつ酸素吸収後のフィルム弾性を保持した樹脂組成物であった。一方で、ポリアミド樹脂のアミノ基濃度が $30\mu\text{eq/g}$ を超過した比較例 1 Bでは酸素吸収性能が乏しくなり、樹脂組成物中にポリアミド樹脂を過剰に配合した比較例 2 B及び 3 Bではフィルム弾性が悪化した。

[0161] (実施例 4 B)

実施例 1 Bで得られた酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をLLDPEとした、2種3層フィルム 1 (厚み; $10\mu\text{m}/20\mu\text{m}/10\mu\text{m}$) を、幅 800mmで、120m/分で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは74%であった。得た2種3層フィルム 1 を用いて、低密度ポリエチレン (製品名; 三井化学 (株

）製「ミラソン１８ＳＰ」）による押し出しラミネートにて、晒クラフト紙（坪量３４０ｇ／ｍ²）／ウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251／CAT-RT88」、３）／アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、１２）／ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「EL-557A／B」、０．５）／低密度ポリエチレン（２０）／LLDPE（１０）／酸素吸収樹脂組成物（２０）／LLDPE（１０）の酸素吸収多層紙基材を得た。この基材を、１リットル用のゲーベルトップ型の紙容器に成形した。容器の成形性は良好であった。この紙容器に、日本酒を充填し、密封後、２３℃下にて保存した。１ヶ月後の風味及び紙容器内の酸素濃度は、０．１％以下であり、日本酒の風味は良好に保持されていた。

[0162] （実施例５Ｂ）

LLDPEに代えてエチレン－プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテック FG3DC」、２３０℃のMFR 9.5 g／１０分、２４０℃のMFR 10.6 g／１０分、以下PPと表記する）を使用した以外は実施例１Ｂと同様にして酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をLLDPEに代えてPPとした以外は実施例４Ｂと同様にして、２種３層フィルム２（厚み；１５μm／３０μm／１５μm）を作製した。得られたフィルムのHAZEは６４％であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251／CAT-RT88」）を用いて、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、１２）／接着剤（３）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、１５）／接着剤（３）／PP（１５）／酸素吸収樹脂組成物（３０）／PP（１５）の酸素吸収多層フィルムを得た。本酸素吸収多層フィルムを用いて、１０×２０cmの三方シール袋を作製し、その一部に直径２mmの円状の通蒸口を設け、その通蒸口をラベルシールにて周辺を仮着した。その袋に、ニンジン、肉を含んだパスタソースを充填し、密封後、１２４℃、３０分のレ

トルト調理、加熱殺菌した後、23℃下にて保存した。袋内部のシチューを視認することができた。1ヶ月後、袋をそのまま電子レンジにて約4分加熱し、約3分後には、袋が膨張し、仮着したラベルシール部が剥がれ、通蒸口から蒸気が出ることを確認した。調理終了後、パスタソースの風味、ニンジンの色調を調査した所、ニンジンの外観は、良好に保持されていた。

[0163] (比較例4B)

平均粒径20 μ mの鉄粉と塩化カルシウムを100:1の割合で混合し、LLDPEと35:65の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物ABを得た。鉄粉系酸素吸収樹脂組成物ABをコア層とし、実施例4Bと同様に2種3層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ40 μ mのLLDPEに酸素吸収層として、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物ABを厚さ20 μ mで押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを実施例5B同様に晒クラフト紙と積層し、晒クラフト紙(坪量340g/m²) /ウレタン系ドライラミネート用接着剤(製品名; 東洋モートン(株) 製「TM251/CAT-RT88」、3) /アルミナ蒸着PETフィルム(製品名; 凸版印刷(株) 製「GL-AEH」、12) /ウレタン系アンカーコート剤(東洋モートン(株) 製「EL-557A/B」、0.5) /低密度ポリエチレン(製品名; 三井化学(株) 製「ミラソン18SP」、20) /鉄粉系酸素吸収樹脂組成物AB(20) /LLDPE(40)の酸素吸収多層紙基材からなるゲーベルトップ型紙容器を作製しようとしたが、厚みが厚く、紙容器の角を作製することが困難であった。容器作製速度を落とし、不良品を排除してようやく容器得た。以下、実施例4Bと同様に、日本酒の保存試験を行ったが、開封時アルデヒド臭が発生しており、風味は著しく低下した。

[0164] (比較例5B)

LLDPEに代えてPPを使用した以外は比較例4Bと同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BBを得た。また同じく、LLDPEに代えてPPを

使用した以外は比較例 4 B と同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 B B (2 0) / P P (4 0) のラミネートフィルムを作製後、酸素吸収層面をコロナ放電処理した。以下実施例 6 B と同様にして、アルミナ蒸着 P E T (製品名 ; 凸版印刷 (株) 製「 G L - A E H」、1 2) / 接着剤 (3) / ナイロン (製品名 ; 東洋紡績 (株) 製「 N 1 2 0 2」、1 5) / 接着剤 (3) / 鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 B B (2 0) / P P (4 0) の酸素吸収多層フィルムを得た。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて実施例 5 B と同様の試験をした結果、風味は良好に保持されていたが、内容物は視認できず、電子レンジ加熱時に、表面に気泡状のムラが発生した。

[0165] 実施例 4 B ~ 5 B から明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、紙容器への加工性に優れ、アルコール飲料の保存や、電子レンジ加熱調理の際、通蒸口をとりつけても良好な保存容器となった。また、内部視認性も有しており、内容物の色調等を確認することができた。

[0166] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、低湿度、高湿度における酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収樹脂組成物であった。

[0167] (実施例 1 C)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 7 : 3 で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を 0. 9 9 3 : 1 の割合のモル比で使用し、前記溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した (以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 C と表記する) 。ただし、滴下時間は 2 時間、溶融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 2 7 7 ° C とし、反応時間は 3 0 分とした。このポリアミド 1 C は、T g 8 7 ° C、融点 2 5 9 ° C、半結晶化時間は 1 8 秒、末端アミノ基濃度 1 5. 8 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 6 6. 8 μ e q / g、数平均分子量は 2 1 5 0 0 であった。また、M F R 2 8 0 ° C の M F R を測定し、2 8 0 ° C における M F R は、1 2. 8 g / 1 0 分であった。得られたポリアミド 1 C 単体で未延伸フ

ィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.13 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0168] ポリアミド 1 C に遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度 400 ppm となるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド 1 C にサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C と表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名：日本ポリエチレン（株）製「カーネル KF380」、 $\text{MFR } 4.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ （JIS K7210 に準拠して測定）、 240°C の $\text{MFR } 8.7 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、 250°C の $\text{MFR } 10.0 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ 、以下 LLDPE と表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C : LLDPE = 35 : 65 の重量比で、 280°C にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて厚さ $50 \mu\text{m}$ の単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを得、フィルムの外観を観察したところ、そのフィルムの外観は、良好であった。そのフィルムを $10 \times 10 \text{ mm}$ の 2 枚のフィルムとし、該フィルムを袋内の湿度を 100% としてアルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気 300 cc と共にそれぞれ 2 枚ずつ充填密封し、 23°C 下に保管して、密閉後 7 日間に吸収した酸素の総量を測定した。また、一方で、 40°C 下、湿度 100% で 1 ヶ月間、保管した後のフィルムの伸び率を測定した。これらの結果を表 1 C に示した。

[0169] （実施例 2 C）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C : LLDPE = 55 : 45 とした以外は実施例 1 C と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 C に示した。

[0170] （実施例 3 C）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C : LLDPE = 25 : 75 とした以外は実施例 1 C と同様にフィルムを製造して、

該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 C に示した。

[0171] (比較例 1 C)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C : LLDPE = 80 : 20 とした以外は実施例 1 C と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 C に示した。

[0172] (比較例 2 C)

LLDPE と熔融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C のみのフィルムとした以外は、実施例 1 C と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 C に示した。

[0173] (比較例 3 C)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 C : LLDPE = 10 : 90 とした以外は実施例 1 C と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 C に示した。

[0174] (比較例 4 C)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 7 : 3 で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を 0.999 : 1 の割合のモル比で使用し、固相重合を行わずポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 C と表記する）。このポリアミド 2 C は、T_g 78℃、融点 237℃、半結晶化時間は 27 秒、末端アミノ基濃度 39.1 μeq/g、末端カルボキシル基濃度 70.2 μeq/g、数平均分子量は 17800 であった。250℃における MFR は、51 g/10 分であった。

以後、熔融混練時の温度を 250℃ とした以外は実施例 1 C と同様にして、ポリアミド 2 C へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また

、実施例 1 C と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 1 C に示した。

[0175] [表4]

表 1C

	ポリアミド	組成物	フィルム		
	末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	熔融 混練比 ¹⁾	外観	酸素吸収量 ²⁾	伸び率 ³⁾
実施例1C	15.8	35:65	良好	25cc	80%
実施例2C	15.8	55:45	良好	16cc	40%
実施例3C	15.8	25:75	良好	19cc	82%
比較例1C	15.8	80:20	良好	6cc	15%
比較例2C	15.8	100:0	良好	4cc	フィルム崩壊
比較例3C	15.8	10:90	良好	3cc	84%
比較例4C	39.1	35:65	劣る	4cc	61%

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィンの重量

2) 試験開始から7日間に吸収した酸素の総量

3) 40℃下、湿度100%で1ヶ月間保管後に測定

[0176] 実施例 1 C ～ 3 C から明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、良好な酸素吸収性能を示し、かつ酸素吸収後のフィルム弾性を保持した樹脂組成物であった。

[0177] これに対し、樹脂組成物中のポリオレフィン樹脂の含有量が 60 重量%を超過した比較例 1 C 及び 2 C 並びに同含有量が 15 重量%未満であった比較例 3 C においては、酸素吸収性能が不十分であった。特に、比較例 1 C 及び 2 C と実施例 1 C 乃至 3 C との比較からも明らかなように、樹脂組成物中のポリアミド樹脂 A の含有量が多ければ、必ずしも良好な酸素吸収性能が得られるわけではなかった。

[0178] 一方、実施例 1 C と比較して、固相重合を行わなかった比較例 4 C は、末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。また、比較例 4 C においてはフィルムの外観も悪化した。

[0179] (実施例 4 C)

第 1 ～ 第 4 押出機、フィードブロック、T ダイ、冷却ロール、シート引取

機からなる4種6層多層シート成形装置を用い、各押出機から、第1押出機；ポリプロピレン1、第2押出機；実施例1Cで作成した酸素吸収樹脂、第3押出機；MXD6（製品名；三菱ガス化学製 S7007、以下、MXD6と記す）、および第4押出機；ポリプロピレン系接着性樹脂（製品名；三菱化学製 モディックP604V）、を押し出し、酸素吸収多層シートを得た。該多層シートの構成は、内層より、ポリプロピレン1（100）／酸素吸収樹脂層（100）／接着層（15）／MXD6層（30）／接着層（15）／ポリプロピレン1（250）である。共押出による多層シートは厚みムラ等のない外観良好な多層シートであった。

[0180] 次いで、得られた多層シートについて、真空成形機を用いて、内層を内側にし、カップ状容器（内容積70cc、表面積120cm²）に熱成形加工した。得られた酸素吸収多層容器は厚みムラなく外観良好であった。この容器にツナ60gを入れ、PETフィルム（製品名；東洋紡製 E5102）、アルミ箔、無延伸ポリプロピレンフィルム（製品名；オカモト製 アロマーUT21）をウレタン系接着剤（製品名；東洋モートン TM251）でドライラミネートしたガスバリア性フィルム（PETフィルム（12）／接着剤（3）／アルミ箔（7）／接着剤（3）／無延伸ポリプロピレンフィルム（60））をトップフィルムとして用い、密封し、充填した包装体容器を125℃・25分のレトルト処理を行い、25℃・60%RHの条件下に保存し、3ヶ月目の容器内酸素濃度を測定後に開封し、ツナの風味および色調を確認した。容器内酸素濃度は0.1%以下に保持され、ツナの色調、風味ともに良好であった。

[0181] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、低湿度、高湿度いずれにおいても酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収樹脂組成物であった。

[0182] （実施例1D）

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.994：1.000の割合の

モル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド１Ｄと表記する）。なお、滴下時間は２時間、熔融重合の反応時間は１時間、固相重合時の装置内圧力は１ｔｏｒｒ以下、重合温度は２０５℃、重合時間は４時間とした。このポリアミド１Ｄは、Ｔｇ８４℃、融点２３７℃、半結晶化時間は２５秒、末端アミノ基濃度１４．８μeq／g、末端カルボキシル基濃度５８．６μeq／g、数平均分子量は２３５００であった。また、２４０℃では、融点付近であるため、ＭＦＲが測定できず、２５０℃のＭＦＲを測定し、２５０℃におけるＭＦＲは、１２．４g／１０分であった。得られたポリアミド１Ｄ単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、０．０９cc・mm／（m²・日・atm）（２３℃・６０％RH）であった。

- [0183] ポリアミド１Ｄに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度４００ppmとなるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド１Ｄにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ｄと表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「カーネルKF380」、ＭＦＲ４．０g／１０分（ＪＩＳ Ｋ７２１０に準拠して測定）、２４０℃のＭＦＲ８．７g／１０分、２５０℃のＭＦＲ１０．０g／１０分、以下ＬＬＤＰＥと表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ｄ：ＬＬＤＰＥ＝３５：６５の重量比で、２５０℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて厚さ５０μmの単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを得、フィルムの外観を観察したところ、そのフィルムの外観は、良好であった。そのフィルムを１０×１０mmの２枚のフィルムとし、該フィルムを袋内の湿度が１００％に調湿し、アルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気３００ccと共にそれぞれ２枚ずつ充填密封し、２３℃下、湿度１００％で保管して、保管開始から７日間の酸素吸収量を調

査した。また、保管開始から１ヶ月後のフィルムの伸び率を調査した。これらの結果を表１Ｄに示した。

[0184] （実施例２Ｄ）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ｄ：ＬＬＤＰＥ＝５５：４５とした以外は実施例１Ｄと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表１Ｄに示した。

[0185] （実施例３Ｄ）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ｄ：ＬＬＤＰＥ＝２５：７５とした以外は実施例１Ｄと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表１Ｄに示した。

[0186] （比較例１Ｄ）

固相重合を行わなかったこと以外は、実施例１Ｄと同様にポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド２Ｄと表記する）。このポリアミド２Ｄは、末端アミノ基濃度４３．５μeq/g、末端カルボキシル基濃度６６．６μeq/g、数平均分子量は１７２００であった。また、２５０℃のＭＦＲを測定し、３２．４g/１０分であった。得られたポリアミド２Ｄ単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、０．０９cc・mm/(m²・日・atm)（２３℃・６０％RH）であった。

[0187] 以後、熔融混練時の温度を２５０℃とした以外は実施例１Ｄと同様にして、ポリアミド２Ｄへのステアリン酸コバルトの添加、ＬＬＤＰＥとの熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例１Ｄと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表１Ｄに示した。

[0188] （比較例２Ｄ）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド１Ｄ：ＬＬ

DPE=80:20とした以外は実施例1Dと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表1Dに示した。

[0189] (比較例3D)

LLDPEと熔融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Dのみのフィルムとした以外は、実施例1Dと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表1Dに示した。

[0190] (実施例4D)

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1D:LLDPE=15:85とした以外は実施例1Dと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表1Dに示した。

[0191] [表5]

表 1D

	ポリアミド樹脂	組成物	フィルム		
	末端アミノ基 濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	熔融 混練比 ¹⁾	外観	酸素吸 収量 ²⁾	伸び率 ³⁾
実施例1D	14.8	35:65	良好	15cc	80%
実施例2D	14.8	55:45	良好	10cc	40%
実施例3D	14.8	25:75	良好	12cc	82%
実施例4D	14.8	15:85	良好	9cc	81%
比較例1D	43.5	35:65	劣る	5cc	78%
比較例2D	14.8	80:20	良好	4cc	5%
比較例3D	14.8	100:0	良好	3cc	フィルム 崩壊

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

2) 試験開始から7日間に吸収した酸素の総量

3) 40℃下、湿度100%で1ヶ月間保管後に測定

[0192] 実施例 1 D ~ 4 D から明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、良好な酸素吸収性能を示し、かつ酸素吸収後のフィルム弾性を保持した樹脂組成物であった。一方で、ポリアミド樹脂のアミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過した比較例 1 D では酸素吸収性能が乏しくなり、樹脂組成物中にポリアミド樹脂を過剰に配合した比較例 2 D 及び 3 D では、酸素吸収量が低い上に、フィルム弾性が悪化した。

[0193] (実施例 5 D)

実施例 1 D で得られた酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層を LLDPE とした、2 種 3 層フィルム 1 (厚み; $10 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m}$) を、幅 800mm で、 120m/分 で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZE は 24% であった。得た 2 種 3 層フィルム 1 を用いて、低密度ポリエチレン (製品名; 三井化学 (株) 製「ミラソン 18SP」) による押し出しラミネートにて、晒クラフト紙 (坪量 340g/m^2) / ウレタン系ドライラミネート用接着剤 (製品名; 東洋モートン (株) 製「TM251/CAT-RT88」、3) / アルミナ蒸着 PET フィルム (製品名; 凸版印刷 (株) 製「GL-AEH」、12) / ウレタン系アンカーコート剤 (東洋モートン (株) 製「EL-557A/B」、0.5) / 低密度ポリエチレン (20) / LLDPE (10) / 酸素吸収樹脂組成物 (20) / LLDPE (10) の酸素吸収多層紙基材を得た。この基材を、1 リットル用のゲーベルトップ型の紙容器に成形した。容器の成形性は良好であった。この紙容器に、焼酎を充填し、密封後、 23°C 下にて保存した。1 ヶ月後の風味及び紙容器内の酸素濃度は、 0.1% 以下であり、焼酎の風味は良好に保持されていた。

[0194] (実施例 6 D)

LLDPE に代えてエチレン-プロピレンブロック共重合体 (製品名; 日本ポリプロ (株) 製「ノバテック FG3DC」、 230°C の MFR 9.5g/10分 、 240°C の MFR 10.6g/10分 、以下 PP と表記する) を使用した以外は実施例 1 D と同様にして酸素吸収樹脂組成物を得た。次の

で、該酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をLLDPEに代えてPPとした以外は実施例5Dと同様にして、2種3層フィルム2（厚み；15 μm ／30 μm ／15 μm ）を作製した。得られたフィルムのHAZEは34%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251／CAT-RT88」）を用いて、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／PP（15）／酸素吸収樹脂組成物（30）／PP（15）の酸素吸収多層フィルムを得た。本酸素吸収多層フィルムを用いて、10×20cmの三方シール袋を作製し、その一部に直径2mmの円状の通蒸口を設け、その通蒸口をラベルシールにて周辺を仮着した。その袋に、ニンジン、肉を含んだパスタソースを充填し、密封後、124℃、30分のレトルト調理、加熱殺菌した後、23℃下にて保存した。袋内部のパスタソースを視認することができた。1ヶ月後、袋をそのまま電子レンジにて約4分加熱し、約3分後には、袋が膨張し、仮着したラベルシール部が剥がれ、通蒸口から蒸気が出ることを確認した。調理終了後、パスタソースの風味、ニンジンの色調を調査した所、ニンジンの外観は、良好に保持されていた。

[0195] （比較例4D）

平均粒径20 μm の鉄粉と塩化カルシウムを100：1の割合で混合し、LLDPEと35：65の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物ADを得た。鉄粉系酸素吸収樹脂組成物ADをコア層とし、実施例5Dと同様に2種3層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ40 μm のLLDPEに酸素吸収層として、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物ADを厚さ20 μm で押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを実施例5D同様に晒クラフト紙と積層し、晒クラフト紙（坪量340 g/m^2 ）／ウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251／CAT-RT88」、3）／ア

ルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12）／ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「EL-557A/B」、0.5）／低密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製「ミラソン18SP」、20）／鉄粉系酸素吸収樹脂組成物AD（20）／LLDPE（40）の酸素吸収多層紙基材からなるゲーベルトップ型紙容器を作製しようとしたが、厚みが厚く、紙容器の角を作製することが困難であった。容器作製速度を落とし、不良品を排除してようやく容器を得た。以下、実施例5Dと同様に、焼酎の保存試験を行ったが、開封時アルデヒド臭が発生しており、風味は著しく低下した。

[0196] （比較例5D）

LLDPEに代えてPPを使用した以外は比較例4Dと同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BDを得た。また同じく、LLDPEに代えてPPを使用した以外は比較例4Dと同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BD（20）／PP（40）のラミネートフィルムを作製後、酸素吸収層面をコロナ放電処理した。以下実施例6Dと同様にして、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BD（20）／PP（40）の酸素吸収多層フィルムを得た。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて実施例6Dと同様の試験をした結果、風味は良好に保持されていたが、内容物は視認できず、電子レンジ加熱時に、表面に気泡状のムラが発生した。

[0197] 実施例5D～6Dから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、紙容器への加工性に優れ、アルコール飲料の保存や、電子レンジ加熱調理の際、通蒸口をとりつけても良好な保存容器となった。また、内部視認性も有しており、内容物の色調等を確認することができた。

本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、低湿度、高湿度における酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や

用途に適用できる酸素吸収樹脂組成物であった。

[0198] (実施例 1 E)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.996 : 0.4 : 0.6 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は $33.6 \mu\text{eq/g}$ であった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して 1.5 当量添加後、二軸押出機にて 200°C で熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 E と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 160°C 、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 1 E は、 T_g 73°C 、融点 184°C 、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 $21.5 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $64.0 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 22200、 240°C の MFR が 15.0 g/10 分 であった。また、得られたポリアミド 1 E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.34 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0199] ポリアミド 1 E に遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度 400 ppm となるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド 1 E にサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 E と表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「ハーモレックス NC564A」、MFR 3.5 g/10 分 （JIS K7210 に準拠して測定）、 240°C の MFR 7.5 g/10 分 、 250°C の MFR 8.7 g/10 分 、以下 LLDPE と表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 E : LLDPE = 35 : 65 の重量比で、 240°C にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて厚さ $50 \mu\text{m}$ の単層の酸素吸収樹脂組

成物からなるフィルムを得、フィルムの外観を観察したところ、そのフィルムの外観は、良好であった。そのフィルムを $10 \times 10 \text{ mm}$ の2枚のフィルムとし、該フィルムを袋内の湿度が30%、及び100%のアルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気300ccと共にそれぞれ2枚ずつ充填密封し、23℃下に保管して、密閉後7日間に吸収した酸素の総量を測定した。また、一方で、40℃下、湿度100%で1ヶ月間、保管した後のフィルムの伸び率を測定した。これらの結果を表2Eに示した。

[0200] (実施例2E)

無水フタル酸に代えて末端封止剤として無水コハク酸を使用した以外は実施例1Eと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド2Eと表記する）。ポリアミド1Eは、Tg 73℃、融点184℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度 $22.0 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $63.8 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は21800、240℃のMFRが 16.1 g/10分 であった。また、得られたポリアミド2単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.34 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ (23℃・60%RH)であった。

[0201] 以後、実施例1Eと同様にして、ポリアミド2Eへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1Eと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Eに示した。

[0202] (実施例3E)

無水フタル酸に代えて末端封止剤として無水トリメリット酸を使用した以外は実施例1Eと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド3Eと表記する）。ポリアミド3Eは、Tg 73℃、融点184℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度 $21.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $65.0 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量

は22000、240℃のMFRが15.5g/10分であった。また、得られたポリアミド3E単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34cc・mm/(m²・日・atm)(23℃・60%RH)であった。

[0203] 以後、実施例1Eと同様にして、ポリアミド3Eへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1Eと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Eに示した。

[0204] (実施例4E)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.999：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は35.8μeq/gであった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して0.2当量添加後、二軸押出機にて200℃で熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド4Eと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1torr以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド4Eは、Tg73℃、融点184℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度29.2μeq/g、末端カルボキシル基濃度52.8μeq/g、数平均分子量は24000、240℃のMFRが11.2g/10分であった。また、得られたポリアミド4E単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34cc・mm/(m²・日・atm)(23℃・60%RH)であった。

[0205] 以後、実施例1Eと同様にして、ポリアミド4Eへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1Eと同様にして、該フィルムの

酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 E に示した。

[0206] (実施例 5 E)

無水フタル酸の添加量を、固相重合後の末端アミノ基濃度に対して 4.0 当量とした以外は実施例 4 E と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した。(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 5 E と表記する)。ポリアミド 5 E は、 T_g 73°C、融点 184°C、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 13.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 53.8 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 19700、240°C の MFR が 35.0 g/10 分であった。また、得られたポリアミド 5 E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34 $\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ (23°C・60%RH) であった。

[0207] 以後、実施例 1 E と同様にして、ポリアミド 5 E へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1 E と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 E に示した。

[0208] (実施例 6 E)

無水フタル酸の添加量を、固相重合後の末端アミノ基濃度に対して 5.0 当量とした以外は実施例 4 E と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した。(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 6 E と表記する)。ポリアミド 6 E は、 T_g 73°C、融点 184°C、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 11.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 52.8 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18100、240°C の MFR が 50.1 g/10 分であった。また、得られたポリアミド 6 E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34 $\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ (23°C・60%RH) であった。

[0209] 以後、実施例 1 E と同様にして、ポリアミド 6 E へのステアリン酸コバル

トの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1Eと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Eに示した。

[0210] (実施例7E)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を1.0：0.3：0.7の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は37.7 $\mu\text{eq/g}$ であった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して1.5当量添加後、二軸押出機にて220℃で熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド7Eと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr 以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド7Eは、 T_g 78℃、融点199℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度19.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度50.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は23800、240℃のMFRが14.1 g/10分 であった。また、得られたポリアミド7E単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.21 $\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ （23℃・60%RH）であった。

[0211] 以後、実施例1Eと同様にして、ポリアミド7Eへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例1Eと同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Eに示した。

[0212] (実施例8E)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を1.001：0.7：0.3の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合

を行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は $38.3 \mu\text{eq/g}$ であった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して 1.5 当量添加後、二軸押出機にて 200°C で熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 8E と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 160°C 、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 8E は、 T_g 66°C 、融点 160°C 、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 $20.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $52.2 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 21500 、 240°C の MFR が 16.5 g/10分 であった。また、得られたポリアミド 8E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.68\text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ （ $23^\circ\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$ ）であった。

[0213] 以後、実施例 1E と同様にして、ポリアミド 8E へのステアリン酸コバルトの添加、 LLDPE との熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1E と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2E に示した。

[0214] （実施例 9E ）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド $1\text{E}:\text{LLDPE}=55:45$ とした以外は実施例 1E と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2E に示した。

[0215] （実施例 10E ）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド $1\text{E}:\text{LLDPE}=25:75$ とした以外は実施例 1E と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2E に示した。

[0216] (実施例 11E)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 7 : 3 の割合のモル比で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は $43.4 \mu\text{eq/g}$ であった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して 1.5 当量添加後、二軸押出機にて 285°C で熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 9E と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 277°C とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 9E は、 T_g 87°C 、融点 259°C 、半結晶化時間は 17 秒、末端アミノ基濃度 $27.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $64.3 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18000 であった。また、 260°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 270°C の MFR を測定し、 270°C における MFR は、 30.3 g/10 分 であった。得られたポリアミド 9E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.13 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0217] 以後、熔融混練時の温度を 270°C とした以外は実施例 1E と同様にして、ポリアミド 9E へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との熔融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1E と同様にして、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2E に示した。

[0218] (比較例 1E)

無水フタル酸を添加せず、末端封止を行わなかったこと以外は実施例 4E と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 10E と表記する）。ポリアミド 10E は、 T_g 73°C 、融点 184°C 、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 $35.8 \mu\text{eq/g}$

g、末端カルボキシル基濃度 $49.7 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 24300 、 240°C の MFR が $10.0 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。また、得られたポリアミド 10E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.34 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^\circ\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$) であった。

[0219] 以後、実施例 1E と同様に、ポリアミド 10E へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1E と同様に、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2E に示した。

[0220] (比較例 2E)

無水フタル酸の添加量を、固相重合後の末端アミノ基濃度に対して 0.1 当量とした以外は実施例 4E と同様に、ポリアミド樹脂を合成した。(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 11E と表記する)。ポリアミド 11E は、 T_g 73°C 、融点 184°C 、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 $31.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $49.7 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 24000 、 240°C の MFR が $10.6 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。また、得られたポリアミド 11E 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.34 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^\circ\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$) であった。

[0221] 以後、実施例 1E と同様に、ポリアミド 11E へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを製造した。また、実施例 1E と同様に、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2E に示した。

[0222] (比較例 3E)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1E : LLDPE = $80 : 20$ とした以外は実施例 1E と同様にフィルムを製造して、該

フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 E に示した。

[0223] (比較例 4 E)

LLDPE と溶融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 E のみのフィルムとした以外は、実施例 1 E と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 E に示した。

[0224] (比較例 5 E)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 9 E : LLDPE = 10 : 90 とした以外は、実施例 1 E と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 E に示した。

以下、上記得られたポリアミド 1 E ~ 11 E の各々の詳細を表 1 E に示し、各実施例、比較例の結果を表 2 E に示す。

[0225]

[表6]

表 1E

	末端封止剤	末端封止剤 添加量 (当量)	末端アミノ基 濃度 ¹⁾ ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ²⁾	ジカルボン酸 ²⁾	固相重合 ³⁾	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)
ポリアミド1E	無水フタル酸	1.5	21.5	MXDA (0.996)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	15.0 (240℃)
ポリアミド2E	無水コハク酸	1.5	22.0	MXDA (0.996)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	16.1 (240℃)
ポリアミド3E	無水トリメリット酸	1.5	21.8	MXDA (0.996)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	15.5 (240℃)
ポリアミド4E	無水フタル酸	0.2	29.2	MXDA (0.999)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	11.2 (240℃)
ポリアミド5E	無水フタル酸	4.0	13.5	MXDA (0.999)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	35.0 (240℃)
ポリアミド6E	無水フタル酸	5.0	11.5	MXDA (0.999)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	50.1 (240℃)
ポリアミド7E	無水フタル酸	1.5	19.5	MXDA (1.0)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	○ (4時間)	14.1 (240℃)
ポリアミド8E	無水フタル酸	1.5	20.8	MXDA (1.001)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	○ (4時間)	16.5 (240℃)
ポリアミド9E	無水フタル酸	1.5	27.8	MXDA(0.7) PXDA(0.3)	アジピン酸(1.0)	×	30.3 (270℃)
ポリアミド10E	(末端封止実施せず)		35.8	MXDA (0.999)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	10.0 (240℃)
ポリアミド11E	無水フタル酸	0.1	31.8	MXDA (0.999)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	10.6 (240℃)

MXDA:メタキシリンジアミン, PXDA:パラキシリンジアミン

1) 末端アミノ基封止後の末端アミノ基濃度

2) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

3) ()内は重合時間を示す。 ×:固相重合を実施しなかった。

[0226]

[表7]

表 2E

	組成物		フィルム			
	ポリアミド (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾	外観	酸素吸収量 ²⁾		伸び率 ³⁾
				湿度 100%	湿度 30%	
実施例1E	ポリアミド1E (21.5 μ eq/g)	35:65	良好	32cc	8.5cc	81%
実施例2E	ポリアミド2E (22.0 μ eq/g)	35:65	良好	30cc	7.8cc	77%
実施例3E	ポリアミド3E (21.8 μ eq/g)	35:65	良好	28cc	7.0cc	75%
実施例4E	ポリアミド4E (29.2 μ eq/g)	35:65	良好	20cc	4.0cc	77%
実施例5E	ポリアミド5E (13.5 μ eq/g)	35:65	やや劣る	17cc	3.1cc	70%
実施例6E	ポリアミド6E (11.5 μ eq/g)	35:65	不良	12cc	1.0cc	68%
実施例7E	ポリアミド7E (19.5 μ eq/g)	35:65	良好	21cc	6.5cc	78%
実施例8E	ポリアミド8E (20.8 μ eq/g)	35:65	良好	20cc	5.8cc	77%
実施例9E	ポリアミド1E (21.5 μ eq/g)	55:45	良好	31cc	7.1cc	60%
実施例10E	ポリアミド1E (21.5 μ eq/g)	25:75	良好	25cc	6.0cc	86%
実施例11E	ポリアミド9E (27.8 μ eq/g)	35:65	やや劣る	12cc	1.2cc	77%
比較例1E	ポリアミド10E (35.8 μ eq/g)	35:65	良好	6cc	0.1cc	80%
比較例2E	ポリアミド11E (31.8 μ eq/g)	35:65	良好	9cc	0.7cc	78%
比較例3E	ポリアミド1E (21.5 μ eq/g)	80:20	良好	7cc	0.6cc	10%
比較例4E	ポリアミド1E (21.5 μ eq/g)	100:0	良好	8cc	0.2cc	フィルム 崩壊
比較例5E	ポリアミド9E (27.8 μ eq/g)	10:90	やや劣る	2cc	0.1cc	83%

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量): ポリオレフィン樹脂の重量

2) 試験開始から7日間に吸収した酸素の総量

3) 40℃下、湿度100%で1ヶ月間保管後に測定

[0227] 実施例1E～11Eから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、高湿度下、低湿度下いずれにおいても良好な酸素吸収性能を示し、かつ酸

素吸収後のフィルム弾性を保持した樹脂組成物であった。

[0228] これに対し、末端封止剤の添加量が0.5当量未満であった比較例1E及び2Eにおいては、得られたポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30\mu\text{eq/g}$ を超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。

また、樹脂組成物中のポリオレフィン樹脂の含有量が60重量%を超過した比較例3E及び4E並びに同含有量が15重量%未満であった比較例5Eにおいては、酸素吸収性能が不十分であった。特に、比較例3E乃至5Eと実施例1E、9E、10E及び11Eとの比較からも明らかなように、樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が多ければ、必ずしも良好な酸素吸収性能が得られるわけではなかった。

[0229] (実施例12E)

実施例1Eで得られた酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をLLDPEとした、2種3層フィルム1（厚み； $10\mu\text{m}/20\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ ）を、幅1000mmで、120m/分で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは77%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD817/CATER-RT86L-60」）を用いて、PET（製品名；東洋紡績（株）製「E5100」、12）/接着剤（3）/アルミ箔（9）/接着剤（3）/ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）/接着剤（3）/LLDPE（10）/酸素吸収樹脂組成物（20）/LLDPE（10）の酸素吸収多層フィルムを得た。

本酸素吸収多層フィルムを用いて、 $4\times 4\text{cm}$ の三方シール袋を作製し、水分活性0.35のビタミンCの粉末を10g充填し、密封後、 23°C 下にて保存した。1ヶ月保存後の袋内酸素濃度及び外観を調査した所、袋内酸素濃度は、0.1%以下であり、ビタミンC錠剤の外観は、良好に保持されていた。

[0230] (実施例13E)

実施例12Eと同様にして2種3層フィルム1を作製し、これを用いて低

密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製「ミラソン１８ＳＰ」）による押し出しラミネートにて、晒クラフト紙（坪量３４０ｇ／ｍ²）／ウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「ＡＤ８１７／ＣＡＴ－ＲＴ８６Ｌ－６０」、３）／アルミナ蒸着ＰＥＴフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「ＧＬ－ＡＲＨ－Ｆ」、１２）／ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「ＥＬ－５５７Ａ／Ｂ」、０．５）／低密度ポリエチレン（２０）／ＬＬＤＰＥ（１０）／酸素吸収樹脂組成物（２０）／ＬＬＤＰＥ（１０）の酸素吸収多層紙基材を得た。この基材を、１リットル用のゲーベルトップ型の紙容器に成形した。容器の成形性は良好であった。この紙容器に、米焼酎を充填し、密封後、２３℃下にて保存した。１ヶ月後の風味及び紙容器内の酸素濃度は、０．１％以下であり、米焼酎の風味は良好に保持されていた。

[0231] （実施例１４Ｅ）

ＬＬＤＰＥに代えてエチレン－プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテック ＦＧ３ＤＣ」、２３０℃のＭＦＲ９．５ｇ／１０分、２４０℃のＭＦＲ１０．６ｇ／１０分、以下ＰＰと表記する）を使用した以外は実施例１Ｅと同様にして酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をＬＬＤＰＥに代えてＰＰとした以外は実施例１２Ｅと同様にして、２種３層フィルム２（厚み；１５μｍ／３０μｍ／１５μｍ）を作製した。得られたフィルムのＨＡＺＥは６４％であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「ＡＤ８１７／ＣＡＴ－ＲＴ８６Ｌ－６０」）を用いて、アルミナ蒸着ＰＥＴ（製品名；凸版印刷（株）製「ＧＬ－ＡＲＨ」、１２）／接着剤（３）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「Ｎ１２０２」、１５）／接着剤（３）／ＰＰ（１５）／酸素吸収樹脂組成物（３０）／ＰＰ（１５）の酸素吸収多層フィルムを得た。本酸素吸収多層フィルムを用いて、１０×２０ｃｍの三方シール袋を作製し、その一部に直径２ｍｍの円状の通蒸口を設け、その通蒸口をラベルシールにて周辺を仮着した。そ

の袋に、ニンジン、肉を含んだカレーを充填し、密封後、 124°C 、30分のレトルト調理、加熱殺菌した後、 23°C 下にて保存した。袋内部のシチューを視認することができた。1ヶ月後、袋をそのまま電子レンジにて約4分加熱し、約3分後には、袋が膨張し、仮着したラベルシール部が剥がれ、通蒸口から蒸気が出ることを確認した。調理終了後、カレーの風味、ニンジンの色調を調査した所、ニンジンの外観は、良好に保持され、カレーの風味は良好であった。

[0232] (比較例 6 E)

平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の鉄粉と塩化カルシウムを $100:1$ の割合で混合し、LLDPE と $30:70$ の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A E を得た。鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A E をコア層とし、実施例 12 E と同様に 2 種 3 層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の LLDPE に酸素吸収層として、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A E を厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ で押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを実施例 13 E 同様に晒クラフト紙と積層し、晒クラフト紙 (坪量 340 g/m^2) / ウレタン系ドライラミネート用接着剤 (製品名; 東洋モートン (株) 製「AD817/CAT-RT86L-60」、3) / アルミナ蒸着 PET フィルム (製品名; 凸版印刷 (株) 製「GL-A RH」、12) / ウレタン系アンカーコート剤 (東洋モートン (株) 製「EL-557A/B」、0.5) / 低密度ポリエチレン (製品名; 三井化学 (株) 製「ミラソン 18SP」、20) / 鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A E (20) / LLDPE (40) の酸素吸収多層紙基材からなるゲーベルトップ型紙容器を作製しようとしたが、厚みが厚く、紙容器の角を作製することが困難であった。容器作製速度を落とし、不良品を排除してようやく容器を得た。以下、実施例 13 E と同様に、米焼酎の保存試験を行ったが、開封時アルデヒド臭が発生しており、風味は著しく低下した。

[0233] (比較例 7 E)

LLDPEに代えてPPを使用した以外は比較例6Eと同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BEを得た。また同じく、LLDPEに代えてPPを使用した以外は比較例6Eと同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BE（20）／PP（40）のラミネートフィルムを作製後、酸素吸収層面をコロナ放電処理した。以下実施例14Eと同様にして、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-ARH」、12）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／鉄粉系酸素吸収樹脂組成物BE（20）／PP（40）の酸素吸収多層フィルムを得た。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて実施例14Eと同様の試験をした結果、風味は良好に保持されていたが、内容物は視認できず、電子レンジ加熱時に、表面に気泡状のムラが発生した。

[0234] 実施例12E～14Eから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、紙容器への加工性に優れ、アルコール飲料の保存や、電子レンジ加熱調理の際、通蒸口をとりつけても良好な保存容器となった。また、内部視認性も有しており、内容物の色調等を確認することができた。

[0235] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、低湿度、高湿度いずれにおいても酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収樹脂組成物であった。

[0236] [酸素吸収樹脂組成物の製造方法]

（実施例1F）

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.993：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド1Fと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は160℃、重合時間は5時間とした。ポリアミド1Fは、Tg 73℃、融点184℃、半結晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度15.6 μeq/g、末端カル

ボキシル基濃度 64.3 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 25000、240°C の MFR が 10.6 g/10 分であった。これらの結果を表 1 F に示した。

[0237] 続いて、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；宇部丸善ポリエチレン（株）製「ユメリット 4040 F」、MFR 4.0 g/10 分（JIS K7210 に準拠して測定）、240°C の MFR 7.9 g/10 分、250°C の MFR 8.7 g/10 分、以下 LLDPE 1 と表記する）と、遷移金属触媒としてステアリン酸コバルトをコバルト濃度 1000 ppm となるよう二軸押出機にて、熔融した LLDPE 1 にサイドフィードにて添加し、マスターバッチ 1 を得た。このとき LLDPE 1 の粘度の低下を認めなかった。

[0238] このマスターバッチ 1 とポリアミド 1 F を、マスターバッチ 1：ポリアミド 1 F = 75：25 の重量比で、240°C にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて厚さ 50 μm の単層の酸素吸収樹脂組成物からなるフィルムを得、フィルムの外観を観察したところ、そのフィルムの外観は良好であった。そのフィルムを 10 mm × 10 mm の 2 枚のフィルムとし、該フィルムを袋内の湿度が 30%、及び 100% のアルミ箔積層フィルムからなるガスバリア袋に、空気 300 cc とともに充填密封し、23°C 下に保管して、密封後 7 日間に吸収した酸素の総量を測定した。また、一方で、40°C 下、湿度 100% で 1 ヶ月間保管した後のフィルムの伸び率を測定した。これらの結果を表 2 F に示した。

[0239] （実施例 2 F）

熔融混練時の重量比を、マスターバッチ 1：ポリアミド 1 F = 85：15 とした以外は実施例 1 F と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 F に示した。

[0240] （実施例 3 F）

熔融混練時の重量比を、マスターバッチ 1：ポリアミド 1 F = 45：55 とした以外は実施例 1 F と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 F に

示した。

[0241] (実施例 4 F)

LLDPE 1 にステアリン酸コバルトをコバルト濃度が 400 ppm となるよう添加し、マスターバッチ 2 を得た。このとき LLDPE 1 の粘度の低下を認めなかった。次いで、このマスターバッチ 2 とポリアミド 1 F を、マスターバッチ 2 : ポリアミド 1 F = 75 : 25 の重量比で熔融混練し、実施例 1 F と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 F に示した。

[0242] (実施例 5 F)

LLDPE 1 にステアリン酸コバルトをコバルト濃度が 2000 ppm となるよう添加し、マスターバッチ 3 を得た。このとき LLDPE 1 の粘度の低下を認めなかった。次いで、このマスターバッチ 3 とポリアミド 1 F を、マスターバッチ 3 : ポリアミド 1 F = 75 : 25 の重量比で熔融混練し、実施例 1 F と同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 F に示した。

[0243] (実施例 6 F)

メタキシリレンジアミン : アジピン酸 : イソフタル酸を、0.991 : 0.85 : 0.15 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 F と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 205 °C、重合時間は 5 時間とした。このポリアミド 2 F は、Tg 94 °C、融点 226 °C、半結晶化時間 770 秒、末端アミノ基濃度 11.1 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 70.1 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 24600 であった。240 °C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250 °C の MFR を測定し、250 °C における MFR は、14.5 g / 10 分であった。これらの結果を表 1 F に示した。

[0244] 以後、熔融混練温度を 250 °C とした以外は、実施例 1 F と同様にして、

フィルムを製造し、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 F に示した。

[0245] (実施例 7 F)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を 0.993 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 3 F と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 205℃、重合時間は 5 時間とした。このポリアミド 3 F は、T g 84℃、融点 237℃、半結晶化時間は 25 秒、末端アミノ基濃度 12.2 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 68.5 μ e q / g、数平均分子量は 24800 であった。また、240℃では、融点付近であるため、M F R が測定できず、250℃の M F R を測定し、250℃における M F R は、13.4 g / 10 分であった。これらの結果を表 1 F に示した。

[0246] 以後、熔融混練温度を 250℃とした以外は、実施例 1 F と同様にして、フィルムを製造し、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表 2 F に示した。

[0247] (実施例 8 F)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 85 : 15 で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸を 0.2 w t % 添加し、二軸押出機にて 270℃で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 F と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、熔融重合においてジアミン混合物滴下終了後の重合温度は 270℃とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 4 F は、T g 83℃、融点 254℃、半結晶化時間 24 秒、末端アミノ基濃度 22.2 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 69.2 μ e q / g、数平均分子量は 19000 であった。また、260℃では、融点付近であるため、M

FRが測定できず、270℃のMFRを測定し、270℃におけるMFRは、34.6 g/10分であった。これらの結果を表1Fに示した。

[0248] 以後、熔融混練温度を270℃とした以外は、実施例1Fと同様にして、フィルムを製造し、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Fに示した。

[0249] (比較例1F)

熔融混練時の重量比を、マスターバッチ1：ポリアミド1F=90：10とした以外は実施例1Fと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Fに示した。

[0250] (比較例2F)

熔融混練時の重量比を、マスターバッチ1：ポリアミド1F=10：90とした以外は実施例1Fと同様にフィルムを製造して、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Fに示した。

[0251] (比較例3F)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を1：1の割合のモル比で使用した以外は、実施例7Fと同様にしてポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド5Fと表記する）。このポリアミド5Fは、Tg 84℃、融点237℃、半結晶化時間25秒、末端アミノ基濃度38.9 μeq/g、末端カルボキシル基濃度40.8 μeq/g、数平均分子量は25100であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、12.8 g/10分であった。これらの結果を表1Fに示した。

[0252] 以後、実施例7Fと同様にして、マスターバッチ1と熔融混練した後、フィルムを製造し、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Fに示した。

[0253] (比較例4F)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.993：1の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を2時間とした以外は実施例7Fと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド6Fと表記する）。このポリアミド6Fは、 T_g 84℃、融点237℃、半結晶化時間25秒、末端アミノ基濃度31.1 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度84.1 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は17400であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、39.2 g/10分であった。これらの結果を表1Fに示した。

[0254] 以後、実施例7Fと同様にして、マスターバッチ1と溶融混練した後、フィルムを製造し、該フィルムの酸素吸収量の測定・伸び率の測定・外観の観察を行った。これらの結果を表2Fに示した。

[0255]

[表8]

表 1F

	末端アミノ基 濃度 (μ eq/g)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR (g/10分)
ポリアミド1F	15.6	MXDA (0.993)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	有り (5時間)	無し	10.6 (240°C)
ポリアミド2F	11.1	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.85) イソフタル酸(0.15)	有り (5時間)	無し	14.5 (250°C)
ポリアミド3F	12.2	MXDA (0.993)	アジピン酸(1.0)	有り (5時間)	無し	13.4 (250°C)
ポリアミド4F	22.2	MXDA(0.85) PXDA(0.15)	アジピン酸(1.0)	無し	有り	34.6 (270°C)
ポリアミド5F	38.9	MXDA (1.0)	アジピン酸(1.0)	有り (5時間)	無し	12.8 (250°C)
ポリアミド6F	31.1	MXDA (0.993)	アジピン酸(1.0)	有り (2時間)	無し	39.2 (250°C)

MXDA: メタキシリレンジアミン, PXDA: パラキシリレンジアミン

1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

2) 有り: 固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。 無し: 固相重合を実施しなかった。

3) 有り: 末端アミノ基の封止を実施した。 無し: 末端アミノ基の封止を実施しなかった。

[0256]

[表9]

表 2F

	マスターバッチ		ポリアミド (末端アミノ基濃度)	熔融 混練比 ¹⁾	Co濃度 (ppm)	フィルム			
	No.	Co濃度 (ppm)				外観	酸素吸収量 ²⁾		伸び率 ³⁾
							湿度 100%	湿度 30%	
実施例1F	1	1000	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	75:25	750	◎	25cc	6.8cc	83%
実施例2F	1	1000	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	85:15	850	◎	22cc	6.0cc	90%
実施例3F	1	1000	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	45:55	450	◎	24cc	6.3cc	65%
実施例4F	2	400	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	75:25	300	◎	23cc	6.1cc	81%
実施例5F	3	2000	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	75:25	1500	◎	24cc	6.2cc	79%
実施例6F	1	1000	ポリアミド2F (11.1 μeq/g)	75:25	750	◎	17cc	3.5cc	83%
実施例7F	1	1000	ポリアミド3F (12.2 μeq/g)	75:25	750	◎	15cc	3.1cc	80%
実施例8F	1	1000	ポリアミド4F (22.2 μeq/g)	75:25	750	◎~○	10cc	2.8cc	81%
比較例1F	1	1000	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	90:10	900	◎	4cc	0.5cc	98%
比較例2F	1	1000	ポリアミド1F (15.6 μeq/g)	10:90	100	○	3cc	0.5cc	16%
比較例3F	1	1000	ポリアミド5F (38.9 μeq/g)	75:25	750	◎	3cc	0.3cc	80%
比較例4F	1	1000	ポリアミド6F (31.1 μeq/g)	75:25	750	△	4cc	0.4cc	81%

1) マスターバッチ重量:ポリアミド樹脂の重量、ただし比較例4は、LLDPE重量:Co添加ポリアミド1の重量

2) 試験開始から7日間に吸収した酸素の量

3) 40℃下、湿度100%RHで1ヶ月間保管後に測定

[0257] 実施例1F～8Fから明らかなように、本発明の製造法により得られた酸素吸収樹脂組成物は、高湿度下、低湿度下いずれにおいても良好な酸素吸収性能を示し、かつ酸素吸収後のフィルム弾性を保持した樹脂組成物であった。

これに対し、樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が15重量%未満であった比較例1F、及び60重量%を超過した比較例2Fにおいては、酸素吸収性能が不十分であった。また比較例2Fではフィルム弾性が悪化した。

[0258] 一方、実施例7Fと比較して、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくした比較例3Fや、固相重合時間を短縮した比較例4Fにおいては、得られたポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が30 μ eq/gを超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。また、比較例4Fにおい

てはフィルムの外観も悪化した。

[0259] (実施例 9 F)

実施例 1 F で得られた酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層を直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；ダウケミカル社製「ELITE 5220 G」、MFR 3.5 g/10 分（JIS K7210 に準拠して測定）、240℃の MFR 8.4 g/10 分、250℃の MFR 9.1 g/10 分、以下 LLDPE 2 と表記する）とした 2 種 3 層フィルム（厚み；15 μm/30 μm/15 μm）を、幅 800 mm で、100 m/分 で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムロールにコブ等の偏肉はなく、外観は良好で、HAZE は 20% であった。コロナ放電処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD-817/CATER-RT86L-60」）を用いて、シリカ蒸着 PET フィルム（製品名；三菱樹脂（株）製「テックバリア T」、12）/接着剤（3）/ナイロンフィルム（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）/接着剤（3）/LLDPE 2（15）/酸素吸収樹脂（30）/LLDPE 2（15）の酸素吸収多層フィルムを得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ（単位：μm）を意味する。

[0260] 次いで、LLDPE 2 側を内面にして 3 cm × 5 cm の三方シール袋を作製し、水分活性 0.35 のビタミン C の粉末を 15 g 充填し、密封後、23℃ 下に保存した。2 ヶ月保存後の袋内酸素濃度及び外観を袋外部から調査したところ、袋内酸素濃度は 0.1% 以下であり、ビタミン C 粉末の外観は良好に保持されていた。

[0261] (実施例 10 F)

LLDPE 1 に替えて、エチレン-プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテック PP BC3HF」、230℃の MFR 8.5 g/10 分、240℃の MFR 10.8 g/10 分、250℃の MFR 12.1 g/10 分、以下 PP と表記する）を使用した以外は実施例 1 F と同様に酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、スキン層を LLDPE 2 に

替えてPPとした以外は実施例9Fと同様にして、2種3層フィルム（厚み； $20\mu\text{m}/30\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ ）を作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは80%であった。コロナ放電処理面側にウレタン系ドライミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251/CAT-RT88」）を用いて、アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AHF」、12）／接着剤（3）／ナイロンフィルム（15）／接着剤（3）／PP（20）／酸素吸収樹脂（30）／PP（20）の酸素吸収多層フィルムを得た。

[0262] 次いで、PP側を内面にして、 $13\text{cm}\times 18\text{cm}$ の三方シール袋を作製し、その袋に、ニンジン、じゃがいも、たまねぎ、肉を含んだカレーを充填し、 $127^{\circ}\text{C}\cdot 30$ 分のレトルト処理をし、 23°C 下に保存した。6ヵ月保存後の内容物の色調を袋外部から調査したところ、外観は良好に保持されていた。開封し、カレーの風味を調査したところ、風味は良好に保持されていた。

[0263] （比較例7F）

平均粒径 $20\mu\text{m}$ の鉄粉と塩化カルシウムを100：1の割合で混合し、PPと30：70の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物Fを得た。この鉄粉系酸素吸収樹脂組成物Fをコア層とし、実施例10と同様に2種3層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、良好なフィルムが得られなかった。そのため、厚さ $40\mu\text{m}$ のPPに、酸素吸収層として鉄粉系酸素吸収樹脂組成物Fを厚さ $20\mu\text{m}$ で押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。以下、実施例10Fと同様に、アルミナ蒸着PETフィルム（12）／接着剤（3）／ナイロンフィルム（15）／接着剤（3）／鉄粉系酸素吸収樹脂組成物F（30）／PP（50）の酸素吸収多層フィルムを得た。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて、実施例10Fと同様の試験をした結果、風味は良好に保持されていたが、内容物は袋外部から確認できなかった。

[0264] 実施例9F、10Fから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は

内容物視認性を有し、低湿度、高湿度いずれにおいても酸素吸収性能に優れていた。

[0265] [酸素吸収多層体及び酸素吸収多層容器]

(実施例 1 G)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.992 : 0.4 : 0.6 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 G と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 1 G は、T g 73℃、融点 184℃、半結晶化時間 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 17.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 91.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 23500、240℃の MFR が 11.0 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 1 G 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34 $\text{cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ (23℃・60%RH) であった。

[0266] ポリアミド 1 G に遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度 200 p p m となるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド 1 G にサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 G A と表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；宇部丸善ポリエチレン（株）製「ユメリット 4040F」、MFR 4.0 g / 10 分（J I S K 7210 に準拠して測定）、240℃の MFR 7.9 g / 10 分、250℃の MFR 8.7 g / 10 分、以下 L L D P E 1 と表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 G A : L L D P E 1 = 40 : 60 の重量比で、240℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂ペレット A を得た。

[0267] 得られた酸素吸収樹脂ペレット A を酸素吸収樹脂層とし、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「ノバテック L L U F 6

41」、MFR2. 1g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、240℃のMFR4. 4g/10分、250℃のMFR5. 2g/10分、以下LLDPE2と表記する）を酸素透過層とした、2種2層フィルム1（厚さ；酸素吸収樹脂層20μm/酸素透過層20μm）を、幅800mmで、100m/分で、酸素吸収樹脂層面をコロナ放電処理し、フィルムロールを作製した。フィルムロールにコブ等の偏肉はなく、得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは15%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM-319/CAT-19B」）を用いて、ナイロンフィルムA（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」）、アルミ箔及びPETフィルム（製品名；東洋紡績（株）製「E5102」）を積層し、PETフィルム（12）/接着剤（3）/アルミ箔（9）/接着剤（3）/ナイロンフィルムA（15）/接着剤（3）/酸素吸収樹脂（20）/LLDPE2（20）の酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層フィルムを得た。次いで、LLDPE2層側を内面にして15×20cmの三方シール袋を作製し、水分活性0.35の粉末調味料「だしの素」を200g充填し、密封、23℃下にて保存した。7日目及び1ヶ月保存後の袋内酸素濃度及び粉末調味料の風味を調査した。これらの結果を表2Gに示した。

[0268]（実施例2G）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1GA：LLDPE1＝55：45とした以外は、実施例1Gと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

[0269]（実施例3G）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1GA：LLDPE1＝25：75とした以外は、実施例1Gと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

[0270] (実施例 4 G)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.992 : 0.7 : 0.3 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 G と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 2 G は、T g 65℃、融点 170℃、半結晶化時間 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 19.2 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 80.0 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 25200、240℃の MFR が 10.1 g/10 分であった。また、得られたポリアミド 2 G 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.68 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0271] 以後、実施例 1 G と同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度 200 ppm となるように添加し、得られたポリアミド 2 G とステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 2 G と表記する）に、LLDPE 1 を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 2 G : LLDPE 1 = 40 : 60 の重量比で、240℃にて熔融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 G と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 G と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 G に示した。

[0272] (実施例 5 G)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.992 : 0.3 : 0.7 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 3 G と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 3 G は、T g 78℃、融点 194℃、半結晶化時間 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 19.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カル

ボキシル基濃度 $81.2 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 24500 、 240°C の MFR は $10.5 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。また、得られたポリアミド 3 G 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.21 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^\circ\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$) であった。

[0273] 以後、実施例 1 G と同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度 200 ppm となるように添加し、得られたポリアミド 3 G とステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 3 G と表記する）に、LLDPE 1 を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 3 G : LLDPE 1 = $40 : 60$ の重量比で、 240°C にて溶融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 G と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 G と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 G に示した。

[0274] （実施例 6 G）

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を $0.994 : 1$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 G と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 205°C 、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 4 G は、 T_g 84°C 、融点 237°C 、半結晶化時間は 25 秒、末端アミノ基濃度 $19.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシ基濃度 $67.0 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 23000 であった。また、 240°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 250°C の MFR を測定し、 250°C における MFR は、 $14.4 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド 4 G 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^\circ\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$) であった。

[0275] 以後、溶融混練時の温度を 250°C とした以外は実施例 1 G と同様にして、ポリアミド 4 G へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE 1 との溶融

混練を行い、さらに、実施例 1 Gと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 Gに示した。

[0276] (実施例 7 G)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 8 : 2 で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸 0.2 wt % 添加し、二軸押出機にて 270℃ で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 5 G と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 270℃ とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 5 G は、Tg 85℃、融点 255℃、半結晶化時間 24 秒、末端アミノ基濃度 $23.5 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $63.2 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18900 であった。また、260℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、270℃ の MFR を測定し、270℃ における MFR は、 35.7 g/10 分 であった。得られたポリアミド 5 G 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.13 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ (23℃・60%RH) であった。

[0277] 以後、熔融混練時の温度を 270℃ とした以外は実施例 1 Gと同様にして、ポリアミド 5 G へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE 1 との熔融混練を行い、さらに、実施例 1 Gと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 Gに示した。

[0278] (実施例 8 G)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸：イソフタル酸を、0.991 : 0.9 : 0.1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 6 G と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は

1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は205℃、重合時間は4時間とした。このポリアミド6Gは、T g 94℃、融点228℃、半結晶化時間300秒、末端アミノ基濃度14.8 μ e q / g、末端カルボキシ基濃度67.2 μ e q / g、数平均分子量は23000であった。240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、15.4 g / 10分であった。得られたポリアミド6G単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.08 c c · mm / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60%RH)であった。

[0279] 以後、熔融混練時の温度を250℃とした以外は実施例1Gと同様にして、ポリアミド6Gへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE1との熔融混練等を行い、さらに実施例1と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

[0280] (比較例1G)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1GA:LLDPE1=70:30とした以外は実施例1Gと同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

[0281] (比較例2G)

LLDPE1とは熔融混練せず、酸素吸収樹脂層をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1GAのみとした以外は実施例1Gと同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

[0282] (比較例3G)

メタキシリレンジアミン:アジピン酸を1:1の割合のモル比で使用した以外は、実施例6Gと同様にしてポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド7Gと表記する)。このポリアミド7Gは、T g

84℃、融点237℃、半結晶化時間25秒、末端アミノ基濃度42.4 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度43.5 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は23300であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、14.1 g/10分であった。得られたポリアミド7G単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0283] 以後、実施例6Gと同様にして、ポリアミド7Gへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE1との溶融混練等を行い、実施例1Gと同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

[0284] (比較例4G)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.994：1の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を2時間とした以外は実施例6Gと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド8Gと表記する）。このポリアミド8Gは、Tg84℃、融点237℃、半結晶化時間25秒、末端アミノ基濃度31.4 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度76.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は18500であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、31.2 g/10分であった。得られたポリアミド8G単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0285] 以後、実施例6Gと同様にして、ポリアミド8Gへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE1との溶融混練等を行い、実施例1Gと同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Gと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Gに示した。

以下、上記得られたポリアミド1G～8Gの各々の詳細を表1Gに示し、

各実施例、比較例の結果を表 2 G に示す。

[0286] [表10]

表 1G

	末端アミノ基 濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/$ ($\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm}$))
ポリアミド1G	17.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	×	11.0 (240°C)	0.34
ポリアミド2G	19.2	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	○ (4時間)	×	10.1 (240°C)	0.68
ポリアミド3G	19.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	○ (4時間)	×	10.5 (240°C)	0.21
ポリアミド4G	19.8	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	○ (4時間)	×	14.4 (250°C)	0.09
ポリアミド5G	23.5	MXDA(0.8) PXDA(0.2)	アジピン酸(1.0)	×	○	35.7 (270°C)	0.13
ポリアミド6G	14.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.9) イソフタル酸(0.1)	○ (4時間)	×	15.4 (250°C)	0.08
ポリアミド7G	42.4	MXDA (1.0)	アジピン酸(1.0)	○ (4時間)	×	14.1 (250°C)	0.09
ポリアミド8G	31.4	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	○ (2時間)	×	31.2 (250°C)	0.09

MXDA: メタキシリレンジアミン, PXDA: パラキシリレンジアミン

1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

2) ○: 固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。 ×: 固相重合を実施しなかった。

3) ○: 末端アミノ基の封止を実施した。 ×: 末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23°C・60%RHにて測定した。

[0287] [表11]

表 2G

	組成物		フィルム ロール 外観	酸素濃度		1ヵ月後の 風味
	ポリアミド (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾		7日後	1ヶ月後	
実施例1G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	40:60	良好	0.4%	0.1%以下	良好
実施例2G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	55:45	良好	3.3%	0.5%	ほぼ良好
実施例3G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	25:75	良好	2.3%	0.1%以下	良好
実施例4G	ポリアミド2G (19.2 μ eq/g)	40:60	良好	0.9%	0.1%以下	良好
実施例5G	ポリアミド3G (19.5 μ eq/g)	40:60	良好	0.9%	0.1%以下	良好
実施例6G	ポリアミド4G (19.8 μ eq/g)	40:60	良好	4.7%	0.9%	ほぼ良好
実施例7G	ポリアミド5G (23.5 μ eq/g)	40:60	やや劣る	5.2%	1.0%	ほぼ良好
実施例8G	ポリアミド6G (14.8 μ eq/g)	40:60	良好	3.1%	0.3%	ほぼ良好
比較例1G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	70:30	やや劣る	8.9%	3.5%	低下
比較例2G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	100:0	良好	16.0%	10.3%	低下
比較例3G	ポリアミド7G (42.4 μ eq/g)	40:60	良好	9.5%	3.8%	低下
比較例4G	ポリアミド8G (31.4 μ eq/g)	40:60	やや劣る	8.5%	3.2%	低下

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

[0288] (実施例9G)

酸素吸収樹脂ペレットAをコア層とし、LLDPE2をスキン層とした、2種3層フィルム(厚さ; 10 μ m/20 μ m/10 μ m)を、幅800mmで、110m/分で、片面をコロナ放電処理し、フィルムロールを作製した。

直鎖状低密度ポリエチレン(製品名; 日本ポリエチレン(株)製「カーネルKC580S」、以下LLDPE3と表記する)による押し出しラミネートにて、アルミナ蒸着PETフィルム(製品名; 凸版印刷(株)製「GL-A RH-F」、12) / ラミネート用接着剤(3) / ナイロンフィルムA(15) / ウレタン系アンカーコート剤(製品名; 三井化学(株)製「A3210

／A3075」、0.5)／LLDPE3(15)／LLDPE2(10)／酸素吸収樹脂(20)／LLDPE2(10)の酸素吸収多層フィルムを得た。このフィルムを、LLDPE2層側を内面にして側面フィルム2枚と底面フィルム1枚の自立性袋(130×175×35mm)に加工したところ、袋加工性は良好であった。その袋に、40袋／分の速度で、高速自動充填にて、きゅうりを酢酸を含有した溶液と共に計200g充填したところ、袋開口性が良好で、ヒートシールも問題なく行なえた。充填、密封した袋、100個を90℃・30分のボイル処理を行い、23℃下にて保存し、1ヶ月後のきゅうりの風味及び自立袋の外観を調査した。きゅうりは袋外部から視認でき、きゅうりの風味、色調は良好に保持されており、袋の外観に異常はなかった。

[0289] (比較例5G)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1GA:LLDPE1=80:20とした以外は、実施例1Gと同様にして酸素吸収樹脂ペレットを作製した後、該ペレットを使用して実施例9Gと同様にして酸素吸収多層フィルムを作製し、自立性袋に加工した。実施例9Gと同様にしてきゅうりを酢酸を含有した溶液と共に計200g充填したところ、該袋のシール強度は低く、特に、酸素透過層と酸素吸収樹脂層との剥離が生じた。そのまま、充填した袋を90℃・30分のボイル処理を行ったが、62袋に破袋が生じていた。残った袋にて実施例9Gと同様の保存試験したところ、きゅうりの風味、色調が低下していた。袋の外観には異常はなかった。

[0290] (比較例6G)

平均粒径20μmの鉄粉と塩化カルシウムを100:1の割合で混合し、LLDPE1と30:70の重量比で混練して、鉄系酸素吸収樹脂組成物AGを得た。鉄系酸素吸収樹脂組成物AGをコア層とし、実施例9Gと同様に2種3層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ40μmの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(製品名;東セロ(株)製「トーセロT.U.X HC

」、以下LLDPE4と表記する)に酸素吸収樹脂層として、鉄系酸素吸収樹脂組成物AGを厚さ20 μ mで押出ラミネートし、酸素吸収樹脂層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。

そのラミネートフィルムを実施例9Gと同様にラミネートし、アルミナ蒸着PETフィルム(12)/ラミネート用接着剤(3)/ナイロンフィルムA(15)/ウレタン系アンカーコート剤(0.5)/LLDPE3(15)/鉄系酸素吸収樹脂組成物AG(20)/LLDPE4(40)の鉄系酸素吸収多層フィルムを作製し、実施例9Gと同様にして、自立性袋に加工した。

実施例9Gと同様に、きゅうりを酢酸を含有した溶液と共に計200g充填しようとしたところ、袋開口性が悪く、数袋において、内容物がこぼれ出し、充填することができなかった。さらに、実施例9Gと同様にしてボイル処理後、保存試験を実施したが、きゅうりは袋外部から視認できなかったため、袋を開封した。きゅうりの風味、色調は良好に保持されていたものの、袋の外観には、凹凸が生じ、一部デラミネーションが発生していた。

[0291] (実施例10G)

LLDPE1に代えてエチレン-プロピレンランダム共重合体(製品名; 日本ポリプロ(株)製「ノバテックPP FW4BT」、230°CのMFR 6.5g/10分、240°CのMFR 8.3g/10分、以下PP1と表記する)を使用した以外は実施例1Gと同様にして酸素吸収樹脂ペレットBを得た。酸素吸収樹脂ペレットBからなる酸素吸収樹脂層30 μ mとオレフィン系ポリマーアロイ(製品名; 三菱化学(株)製「VMX X150F」、190°CのMFR 3.5g/10分、240°CのMFR 7.9g/10分)からなる酸素透過層30 μ mを積層して、2種2層フィルムを作製した。続いて、ラミネート用接着剤を用いて、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム(製品名; (株)クラレ製「エパールEF-XL」)15 μ mとナイロンフィルムB(製品名; 東洋紡(株)製「N1102」)層15 μ mを積層し、ナイロンフィルムB(15)/ラミネート用接着剤(3)/エチレ

ンービニルアルコール共重合体フィルム（１５）／ラミネート用接着剤（３）／酸素吸収樹脂（３０）／オレフィン系ポリマーアロイ（３０）の酸素吸収多層フィルムを得た。フィルムの外観は良好であった。

- [0292] 次に、エチレンープロピレンランダム共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP EG7F」、MFR 1.3 g／10分（JIS K7210に準拠して測定）、240℃のMFR 8.2 g／10分、250℃のMFR 9.8 g／10分、以下PP2と表記する）を用いて、PP2（400）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；三井化学（株）製「アドマーQF500」、15）／エチレンービニルアルコール共重合体A（製品名；（株）クラレ製「エバールL104B」、40）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；同上、15）／PP2（400）のシートを作製し、これを絞り比2.5で70ccカップに成形した。該カップにオレンジゼリーを満杯充填し、作製した酸素吸収多層フィルムを、ナイロンフィルムB層側を外面とする蓋材として使用して密封した。内容物の色調は、蓋材から視認することができた。密封容器を85℃、30分間の加熱処理し、23℃、1ヶ月保存した。1ヶ月後、開封した所、二重蓋になることなく、開封性は良好で、内容物の風味、色調は、良好に保持されていた。

- [0293] （実施例 11 G）

実施例 10 Gと同様にして得た酸素吸収多層フィルムと70ccカップを用い、それぞれ浸漬による過酸化水素殺菌を行った。殺菌時に酸素吸収多層フィルムに異常はなかった。カップに80℃に保温されたイチゴジャムをホット充填し、酸素吸収多層フィルムを、ナイロンフィルムB層側を外側とする蓋材として、密封した。密封容器を23℃、1ヶ月保存した。1ヶ月後、蓋材から内容物を視認したところ、色調は、良好に保たれていた。蓋材を開封した所、二重蓋になることなく、開封性は良好で、内容物の風味は、良好に保持されていた。

- [0294] （比較例 7 G）

比較例 7 Gと同様にして得た鉄系酸素吸収樹脂層を有する鉄系酸素吸収多

層フィルムを、実施例 1 1 G と同様の方法で過酸化水素殺菌したところ、過酸化水素に気泡が発生し、殺菌を継続することができなかった。

実施例 1 G ～ 1 1 G から明らかなように、本発明の酸素吸収多層体は、酸素吸収性能、加工性、強度に優れ、さらに、加熱処理が可能で、鉄系酸素吸収剤を使用した酸素吸収多層体では保存できない食品等に適用でき、過酸化水素殺菌が可能な保存容器となる。また、内部視認性も有しており、内容物の色調等を確認することができ、容器蓋材にも使用できる。

[0295] 本発明は、特定のポリアミドと遷移金属触媒にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドした酸素吸収樹脂層を有する多層体とすることにより、低湿度、高湿度における酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収多層体に関するものである。

[0296] (実施例 1 2 G)

ポリアミド 1 G に遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度 4 0 0 p p m となるよう二軸押出機にて、溶融したポリアミド 1 G にサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミド 1 G とステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 G B と表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、P P 2 をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 G B : P P 2 = 4 0 : 6 0 となるように、二軸押出機にて 2 4 0 ° C にて溶融混練し、酸素吸収樹脂ペレット C を得た。

[0297] 次いで、第 1 ～ 第 4 押出機、フィードブロック、T ダイ、冷却ロール、シート引取機からなる 4 種 6 層多層シート成形装置を用い、各押出機から、第 1 押出機；P P 2、第 2 押出機；前記酸素吸収樹脂ペレット C、第 3 押出機；エチレンービニルアルコール共重合体 B（製品名；クラレ製「エバール L 1 7 1 B」）、及び第 4 押出機；ポリプロピレン系接着性樹脂（製品名；三菱化学（株）製「モディック A P P 6 0 4 V」）を押し出し、酸素吸収多層シートを得た。該多層シートの構成は、内層より、P P 2（8 0）／酸素吸収樹脂（1 0 0）／接着層（1 5）／エチレンービニルアルコール共重合

体B（30）／接着層（15）／PP2（250）であった。また、共押出による多層シートは厚みムラ等のない外観良好な多層シートであった。

- [0298] 次いで、得られた多層シートについて、真空成形機を用いて、内層を内側にし、トレイ状容器（内容積350cc、表面積200cm²）に熱成形加工した。得られた酸素吸収多層容器は厚みムラなく外観良好であった。この容器を紫外線殺菌により殺菌し、その容器に炊飯直後の無菌米飯200gを入れ、容器内酸素を窒素ガスにて置換して酸素濃度を0.5%とした。次いで、PETフィルム、MXD6系多層共押出ナイロンフィルム（製品名；三菱樹脂（株）製「スーパーニールSP-R」）、無延伸ポリプロピレンフィルム（製品名；（株）オカモト製「アロマーUT21」）をラミネート用接着剤でドライラミネートしたガスバリア性フィルム（PETフィルム（12）／ラミネート用接着剤（3）／MXD6系多層共押出ナイロンフィルム（15）／ラミネート用接着剤（3）／無延伸ポリプロピレンフィルム（60））をトップフィルムとして用い、容器同様紫外線殺菌した後、前記容器を密封し、23℃・50%RHの条件下に保存した。保存開始から3ヶ月後の容器内酸素濃度を測定後に開封し、炊飯米の風味及び酸素吸収容器の強度を確認した。この結果を表3Gに示した。

- [0299] （実施例13G）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1G：PP2＝60：40とした以外は、実施例12Gと同様にして酸素吸収多層シートを得た後、酸素吸収多層容器を作製して、実施例12Gと同様の保存試験を実施した。この結果を表3Gに示した。

- [0300] （実施例14G）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1GB：PP2＝25：75とした以外は、実施例12Gと同様にして酸素吸収多層シートを得た後、酸素吸収多層容器を作製して、実施例12Gと同様の保存試験を実施した。この結果を表3Gに示した。

- [0301] （実施例15G）

ポリアミド 1 G に代えてポリアミド 2 G を使用した以外は実施例 1 2 G と同様にして酸素吸収多層シートを得た後、酸素吸収多層容器を作製して、実施例 1 2 G と同様の保存試験を実施した。この結果を表 3 G に示した。

[0302] (比較例 8 G)

平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の鉄粉と塩化カルシウムを 100 : 1 の割合で混合し、これと PP2 とを 30 : 70 の重量比で混練して、鉄系酸素吸収樹脂組成物 BG を得た。続いて、酸素吸収樹脂層に鉄系酸素吸収樹脂組成物 BG を使用した以外は、実施例 1 2 G と同様にして鉄系酸素吸収多層シートを作製した。該多層シートの構成は、内層より、PP2 (80) / 鉄系酸素吸収樹脂組成物 BG (100) / 接着層 (15) / エチレンービニルアルコール共重合体 B (30) / 接着層 (15) / PP2 (250) であった。得られた鉄系酸素吸収多層シートを熱成形し、トレイ状容器を作製しようとしたが、ドロウダウンが発生したため加工が困難であった。また作製した容器は鉄粉を使用しているため不透明であり、鉄粉に起因する凹凸のため外観が悪かった。しかし、外観の及第する容器が得られたため、実施例 1 2 G と同様の保存試験を実施した。この結果を表 3 G に示した。

[0303] (比較例 9 G)

PP2 とは溶融混練せず、酸素吸収樹脂層をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 GB のみからなる酸素吸収樹脂ペレットを作製して酸素吸収樹脂層に使用した以外は、実施例 1 2 G と同様にして酸素吸収多層シートを得た後、酸素吸収多層容器を作製して、実施例 1 2 G と同様の保存試験を実施した。この結果を表 3 G に示した。

[0304]

[表12]

	酸素吸収樹脂ペレット		酸素吸収容器			容器内 酸素濃度	炊飯米の 風味
	ポリアミド1G (末端アミノ基濃度)	溶融 ¹⁾ 混練比	成形性	透明性	強度		
実施例12G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	40:60	良好	良好	良好	0.1%以下	良好
実施例13G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	60:40	やや劣る	やや劣る	ほぼ良好	0.1%以下	良好
実施例14G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	25:75	良好	良好	良好	0.1%以下	良好
実施例15G	ポリアミド2G (19.2 μ eq/g)	40:60	良好	良好	良好	0.1%以下	良好
比較例8G	— ²⁾		劣る	無し	良好	0.1%以下	良好
比較例9G	ポリアミド1G (17.5 μ eq/g)	100:0	やや劣る	良好	低下	0.9%	低下

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

2) 酸素吸収樹脂組成物として酸素吸収樹脂組成物BGを使用

[0305] 実施例12G～15Gから明らかなように、本発明の酸素吸収多層容器は、良好な成形性及び酸素吸収性能を示し、透明であり、かつ酸素吸収後も容器の強度を保持することが可能である。

[0306] (実施例16G)

酸素吸収樹脂ペレットBをコア層とし、スキン層をPP1とした、2種3

層フィルム（厚み； $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ ）を、幅 800mm 、 1000m ／分で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られた酸素吸収多層フィルムの外観は良好であった。

[0307] 本酸素吸収多層フィルムと $200\mu\text{m}$ のポリプロピレンシート（製品名；住友ベークライト製「NS3451」）を、ガスバリア性接着剤（製品名；三菱ガス化学（株）製「マクシーブ」）を用いて、ドライラミネートし、内層より、PP1（10）／酸素吸収樹脂（10）／PP1（10）／ガスバリア性接着剤（3）／ポリプロピレンシート（200）の酸素吸収多層シートを作製した後、本酸素吸収多層シートを、内層を内側にして真空成形して、プレス・スルー・パックのポケット（直径 12mm 、深さ 5mm ）を成形した。また $25\mu\text{m}$ のアルミ箔にウレタン系のアンカーコート剤（製品名；三井化学ポリウレタン（株）製「A3210」）をコートし、ヒートシール材としてポリプロピレン（製品名；（株）プライムポリマー製「F329RA」）を $25\mu\text{m}$ の厚さで押出コートし、アルミ箔（25）／アンカーコート剤（1）／ポリプロピレン（25）のアルミ箔積層体を得た。ポケットに、水分活性 0.35 のビタミンC錠剤を 2g 充填し、アルミ箔積層体をヒートシールして密封後、 23°C 下にて保存した。1ヶ月保存後の袋内酸素濃度及び外観を調査した所、ポケット内酸素濃度は、 0.1% 以下であり、ビタミンC錠剤の外観は、良好に保持されていた。

[0308] （実施例17G）

実施例12Gと同様にして、酸素吸収多層シートを作製した。該多層シートの構成は、内層より、PP2（90）／酸素吸収樹脂（80）／接着層（15）／エチレンービニルアルコール共重合体B（30）／接着層（15）／PP2（250）であった。次いで、該多層シートを、真空成形機を用いて、内層を内側にし、カップ状容器（内容積 100cc 、表面積 96cm^2 ）に熱成形加工した。該容器に霧状の過酸化水素を吹き付けた後、熱風で乾燥させ、殺菌した。その後、オレンジジャムを充填し、実施例12Gと同様にして得たガスバリア性フィルムを同様に過酸化水素で殺菌し、トップフィル

ムに用いて密封後、23℃下に保存した。1ヵ月保存後の容器内酸素濃度は0.1%以下であり、オレンジジャムは風味を保持していた。

[0309] (比較例10G)

比較例8Gと同様にして、鉄系酸素吸収多層シートを作製した。該多層シートの構成は、内層より、PP2(90)/鉄系酸素吸収樹脂組成物BG(80)/接着層(15)/エチレン-ビニルアルコール共重合体B(30)/接着層(15)/PP2(250)であった。次いで、該鉄系酸素吸収多層シートを熱成形し、実施例17Gと同様のカップ状容器を作製しようとしたが、ドロダウが発生したため加工が困難であった。しかし、外観の及第する容器が得られたため、容器に霧状の過酸化水素を吹き付けたところ、容器端面に露出している鉄粉と過酸化水素が反応し、殺菌が困難であり、熱風での乾燥後は端面の鉄粉が錆びていた。

[0310] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属にポリオレフィン樹脂を、特定の割合で混練することにより、低湿度、高湿度における酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収多層体を熱成形してなる酸素吸収多層容器に関するものである。

[0311] (実施例1H)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.992：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド1Hと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1torr以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド1Hは、Tg73℃、融点184℃、半結晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度17.5μeq/g、末端カルボキシル基濃度91.6μeq/g、数平均分子量は23500、240℃のMFRが11.0g/10分であった。また、得られたポリアミド1H単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34

c c · mm / (m² · 日 · a t m) (2 3 ° C · 6 0 % R H) であった。

[0312] ポリアミド1Hに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度400ppmとなるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド1Hにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Hと表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；宇部丸善ポリエチレン（株）製「ユメリット4040F」、MFR4.0g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、240°CのMFR7.9g/10分、250°CのMFR8.7g/10分、以下LLDPE1と表記する）、および変性ポリエチレン樹脂として、無水マレイン酸変性ポリエチレン（製品名；三菱化学（株）製「モディックAP M545」、MFR6.0g/分（JIS K7210に準拠して測定）、240°CのMFR14.4g/10分、250°CのMFR16.1g/10分、以下、MAPEと表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1H：LLDPE1：MAPE＝40：50：10の重量比で、240°Cにて熔融混練し、酸素吸収樹脂ペレットAを得た。

[0313] 得られた酸素吸収樹脂ペレットAを酸素吸収樹脂層とし、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；ダウケミカル社製「ELITE 5220G」、MFR3.5g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、240°CのMFR8.4g/10分、250°CのMFR9.1g/10分、以下LLDPE2と表記する）をシーラント層および中間層とした、2種3層フィルム（厚さ；中間LLDPE2層10μm/酸素吸収樹脂層20μm/シーラントLLDPE2層10μm）を、幅760mmで、60m/分で、中間層面をコロナ放電処理し、フィルムロールを作製した。フィルムロールにコブ等の偏肉はなく、得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは19%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD-817/CAT-RT86L-60」）を用いて、ナイロンフィルムA（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」）、アルミ

ナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-A R H-F」）を積層し、アルミナ蒸着PETフィルム（12）／接着剤（3）／ナイロンフィルムA（15）／接着剤（3）／LLDPE2（10）／酸素吸収樹脂（20）／LLDPE2（10）の酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層フィルムを得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ（単位： μm ）を意味する。次いで、シーラント層側を内面にして11cm×17cmの三方シール袋を作製し、みかん80gとフルーツシラップ液80gを充填後、ヘッドスペース空気が5ccとなるよう密封、90℃・30分のボイル処理を実施し、ボイル処理後のシール強度を測定した。その後、残った検体を40℃・100%RH下にて保存した。7日目の袋内酸素濃度および1ヶ月保存後のみかんの色調を袋外部から、風味を開封して調査した。これらの結果を表2Hに示した。

[0314] （実施例2H）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1H：LLDPE1：MAPE＝40：55：5とした以外は、実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0315] （実施例3H）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1H：LLDPE1：MAPE＝40：45：15とした以外は、実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0316] （実施例4H）

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1H：LLDPE1：MAPE＝40：35：25とした以外は、実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0317] （実施例5H）

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 H : L L D P E 1 : M A P E = 5 5 : 3 5 : 1 0 とした以外は、実施例 1 H と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 H と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 H に示した。

[0318] (実施例 6 H)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 H : L L D P E 1 : M A P E = 2 5 : 7 0 : 5 とした以外は、実施例 1 H と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 H と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 H に示した。

[0319] (実施例 7 H)

メタキシリレンジアミン : セバシン酸 : アジピン酸を 0. 9 9 2 : 0. 7 : 0. 3 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 H と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 1 6 0 ° C 、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 2 H は、T g 6 5 ° C 、融点 1 7 0 ° C 、半結晶化時間 2 0 0 0 秒以上、末端アミノ基濃度 1 9. 2 μ e q / g 、末端カルボキシル基濃度 8 0. 0 μ e q / g 、数平均分子量は 2 5 2 0 0 、2 4 0 ° C の M F R が 1 0. 1 g / 1 0 分であった。また、得られたポリアミド 2 H 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0. 6 8 c c · m m / (m ² · 日 · a t m) (2 3 ° C · 6 0 % R H) であった。

[0320] 以後、実施例 1 H と同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度 4 0 0 p p m となるように添加し、得られたポリアミド 2 H とステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 2 H と表記する）に、L L D P E 1 および M A P E を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 2 H : L L D P E 1 : M A P E = 4 0 : 5 0 : 1 0 の重量比で、2 4 0 ° C にて溶融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 H と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1

Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0321] (実施例8H)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.992：0.3：0.7の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド3とH表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド3Hは、T g 78℃、融点194℃、半結晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度19.5 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度81.2 μ e q / g、数平均分子量は24500、240℃のMFRは10.5 g / 10分であった。また、得られたポリアミド3H単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.21 c c · mm / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60%RH)であった。

[0322] 以後、実施例1Hと同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度400 p p mとなるように添加し、得られたポリアミド3Hとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド3Hと表記する）に、LLDPE1およびMAPEを、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド3H：LLDPE1：MAPE=40：50：10の重量比で、240℃にて溶融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0323] (実施例9H)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.994：1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド4Hと表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は205℃、重合時間は4時間とした。このポリアミド4Hは、T g 84℃、融点237℃、半結晶化時間は25秒、末

端アミノ基濃度 $19.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $67.0 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 23000 であった。また、 240°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 250°C の MFR を測定し、 250°C における MFR は、 $14.4 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド 4 H 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0324] 以後、溶融混練時の温度を 250°C とした以外は実施例 1 H と同様にして、ポリアミド 4 H へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE 1 および MAPE との溶融混練を行い、さらに、実施例 1 H と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 H と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 H に示した。

[0325] (実施例 10 H)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを $8:2$ で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を $1:1$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸 $0.2 \text{ wt}\%$ 添加し、二軸押出機にて 270°C で溶融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 5 H と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、溶融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 270°C とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 5 H は、 T_g 85°C 、融点 255°C 、半結晶化時間 24 秒、末端アミノ基濃度 $23.5 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $63.2 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18900 であった。また、 260°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 270°C の MFR を測定し、 270°C における MFR は、 $35.7 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド 5 H 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.13 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0326] 以後、溶融混練時の温度を 270°C とした以外は実施例 1 H と同様にして

、ポリアミド5Hへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE1およびMAPEとの熔融混練を行い、さらに、実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0327] (実施例11H)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸：イソフタル酸を、0.991：0.9：0.1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド6Hと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は205℃、重合時間は4時間とした。このポリアミド6Hは、Tg94℃、融点228℃、半結晶化時間300秒、末端アミノ基濃度14.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度67.2 μeq/g、数平均分子量は23000であった。240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、15.4 g/10分であった。得られたポリアミド6H単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.08 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH)であった。

[0328] 以後、熔融混練時の温度を250℃とした以外は実施例1Hと同様にして、ポリアミド6Hへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE1およびMAPEとの熔融混練等を行い、さらに実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0329] (比較例1H)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1H：LLDPE1：MAPE＝10：85：5とした以外は、実施例1Hと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

[0330] (比較例 2 H)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 H : LLDPE 1 : MAPE = 70 : 20 : 10 とした以外は、実施例 1 と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 H と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 H に示した。

[0331] (比較例 3 H)

メタキシリレンジアミン : アジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用した以外は、実施例 9 と同様にしてポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 7 H と表記する）。このポリアミド 7 H は、Tg 84℃、融点 237℃、半結晶化時間 25 秒、末端アミノ基濃度 42.4 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 43.5 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 23300 であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃の MFR を測定し、250℃における MFR は、14.1 g/10 分であった。得られたポリアミド 7 H 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0332] 以後、実施例 9 H と同様にして、ポリアミド 7 H へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE 1 および MAPE との溶融混練等を行い、実施例 1 H と同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例 1 H と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 H に示した。

[0333] (比較例 4 H)

メタキシリレンジアミン : アジピン酸を 0.994 : 1 の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を 2 時間とした以外は実施例 9 H と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 8 H と表記する）。このポリアミド 8 H は、Tg 84℃、融点 237℃、半結晶化時間 25 秒、末端アミノ基濃度 31.4 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 76.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18500 であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃の MFR を

測定し、250℃におけるMFRは、31.2g/10分であった。得られたポリアミド8H単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09cc・mm/(m²・日・atm)(23℃・60%RH)であった。

[0334] 以後、実施例9Hと同様にして、ポリアミド8Hへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE1およびMAPEとの溶融混練等を行い、実施例1Hと同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Hと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Hに示した。

以下、上記得られたポリアミド1H～8Hの各々の詳細を表1Hに示し、各実施例、比較例の結果を表2Hに示す。

[0335]

[表13]

表 1H

	末端アミノ基 濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR (g/10分)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/$ ($\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm}$))
ポリアミド1H	17.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	O (4時間)	×	11.0 (240°C)	0.34
ポリアミド2H	19.2	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	O (4時間)	×	10.1 (240°C)	0.68
ポリアミド3H	19.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	O (4時間)	×	10.5 (240°C)	0.21
ポリアミド4H	19.8	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	O (4時間)	×	14.4 (250°C)	0.09
ポリアミド5H	23.5	MXDA(0.8) PXDA(0.2)	アジピン酸(1.0)	×	O	35.7 (270°C)	0.13
ポリアミド6H	14.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.9) イソフタル酸(0.1)	O (4時間)	×	15.4 (250°C)	0.08
ポリアミド7H	42.4	MXDA (1.0)	アジピン酸(1.0)	O (4時間)	×	14.1 (250°C)	0.09
ポリアミド8H	31.4	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	O (2時間)	×	31.2 (250°C)	0.09

MXDA：メタキシリレンジアミン、PXDA：パラキシリレンジアミン

1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

2) O：固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。 ×：固相重合を実施しなかった。

3) O：末端アミノ基の封止を実施した。 ×：末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23°C・60%RHにて測定した。

[表14]

表 2H

	組成物		フィルム ロール 外観	ボイル後 シール強度 (kg/15m m)	酸素濃度	1ヶ月後 の色調	1ヵ月後 の風味
	ポリアミド樹脂 (末端アミノ基濃 度)	熔融 混練比 ¹⁾					
実施例1H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	40:50:10	良好	5.1	0.1%以下	良好	良好
実施例2H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	40:55:5	良好	4.8	0.1%以下	良好	良好
実施例3H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	40:45:15	良好	5.3	0.8%	良好	良好
実施例4H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	40:35:25	良好	5.4	1.4%	ほぼ良好	ほぼ良好
実施例5H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	55:35:10	やや劣る	4.7	0.7%	良好	良好
実施例6H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	25:70:5	良好	5.5	1.7%	ほぼ良好	ほぼ良好
実施例7H	ポリアミド2H (19.2 μ eq/g)	40:50:10	良好	5.2	0.1%以下	良好	良好
実施例8H	ポリアミド3H (19.5 μ eq/g)	40:50:10	良好	5.3	0.1%以下	良好	良好
実施例9H	ポリアミド4H (19.8 μ eq/g)	40:50:10	良好	5.0	0.9%	良好	良好
実施例10H	ポリアミド5H (23.5 μ eq/g)	40:50:10	やや劣る	4.7	1.0%	ほぼ良好	ほぼ良好
実施例11H	ポリアミド6H (14.8 μ eq/g)	40:50:10	良好	5.1	0.5%	良好	良好
比較例1H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	10:85:5	良好	5.2	8.0%	変色有り	風味低下
比較例2H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	70:20:10	やや劣る	4.0	7.1%	変色有り	風味低下
比較例3H	ポリアミド7H (42.4 μ eq/g)	40:50:10	良好	5.0	9.5%	変色有り	風味低下
比較例4H	ポリアミド8H (31.4 μ eq/g)	40:50:10	不良	3.8	8.5%	変色有り	風味低下

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量:変性ポリエチレン樹脂の重量

[0337] 実施例1H～11Hから明らかなように、本発明の酸素吸収多層体は、酸素吸収性能、加工性、強度に優れ、袋等に製袋加工した際に高いシール強度を保持できるためボイル処理等の加熱処理用途に好適であり、内部視認性も有しているため内容物の色調等を確認することができた。

[0338] 一方、実施例9Hと比較して、アジピン酸に対するMXDAのモル比を大きくした比較例3Hや固相重合時間を短くした比較例4Hにおいては、末端アミノ基濃度が30 μ eq/gを超過し、良好な酸素吸収性能を得られなか

った。また、比較例 4 Hにおいてはフィルムの外観も悪化した。

[0339] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属にポリオレフィン樹脂及び変性ポリエチレン樹脂を、特定の割合でブレンドした酸素吸収樹脂層を有する多層体とすることにより、低湿度、高湿度における酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性や層間強度に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収多層体を提供するものである。

[0340] (実施例 1 2 H)

LLDPE 1 に代えてエチレン-プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテック PP BC3HF」、230℃の MFR 8.5 g/10 分、240℃の MFR 10.8 g/10 分、以下 PP 1 と表記する）を使用した以外は実施例 1 H と同様にして酸素吸収樹脂ペレット B を得た。得られた酸素吸収樹脂ペレット B を酸素吸収樹脂層とし、PP 1 をシーラント層および中間層とした、2 種 3 層フィルム（厚さ；中間 PP 1 層 20 μm/酸素吸収樹脂層 30 μm/シーラント PP 1 層 20 μm）を、幅 800 mm で、30 m/分で、中間層面をコロナ放電処理し、フィルムロールを作製した。フィルムロールにコブ等の偏肉はなく、得られたフィルムの外観は良好で、HAZE は 85% であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD-817/CATER 86L-60」）を用いて、ナイロンフィルム A、シリカ蒸着 PET フィルム（製品名；三菱樹脂（株）製「テックバリア T」）を積層し、シリカ蒸着 PET フィルム（12）/接着剤（3）/ナイロンフィルム A（15）/接着剤（3）/PP 1（20）/酸素吸収樹脂（30）/PP 1（20）の酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層フィルムを得た。次いで、シーラント層側を内面にして側面フィルム 2 枚と底面フィルム 1 枚の自立性袋（13 cm × 19 cm × 3 cm）に加工したところ、袋加工性は良好であった。その袋に、ニンジン、じゃがいも、肉を含んだカレーを充填し、密封した袋 100 個を 121℃・30 分のレトルト処理をし、レトルト処理後のシール強度を測定した。その後、23℃下に保存し、1 ヶ月後のカレーの風

味を調査した。これらの結果を表 3 H に示した。

[0341] (実施例 1 3 H)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 H : P P 1 : M A P E = 4 0 : 4 0 : 2 0 とした以外は、実施例 1 2 H と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、自立性袋を作製して、実施例 1 2 H と同様の試験を実施した。これらの結果を表 3 H に示した。

[0342] [表15]

表 3H

	組成物			レトルト後 シール強度	1ヵ月後の 風味
	ポリアミド樹脂 (末端アミノ基濃度)	変性 ポリオレフィン樹脂	熔融 混練比 ¹⁾		
実施例12H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	MAPE	40:50:10	4.8kg/15mm	良好
実施例13H	ポリアミド1H (17.5 μ eq/g)	MAPE	40:40:20	5.1kg/15mm	良好

MAPE:無水マレイン酸変性ポリエチレン, MAPP:無水マレイン酸ポリプロピレン

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量:変性ポリオレフィン樹脂の重量

[0343] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属触媒にポリオレフィン樹脂及び変性ポリエチレン樹脂を、特定の割合でブレンドした酸素吸収樹脂層を有する多層体とすることにより、樹脂強度を保持し、層間強度に優れる酸素吸収多層体を提供するものである。

[0344] (実施例 1 J)

メタキシリレンジアミン:セバシン酸:アジピン酸を 0.993:0.4:0.6 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 J と表記する)。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 1 J は、T g 73℃、融点 184℃、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 18.8 μ eq/g、末端カルボキシル基濃度 85.6 μ eq/g、数平均分子量は 23000、240℃の M F R は 11.4 g/10 分であった。また、得られたポリアミド 1 J

単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.34 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0345] ポリアミド1Jに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度400ppmとなるよう二軸押出機にて、溶融したポリアミド1Jにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Jと表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「ハーモレックスNC564A」、MFR3.5g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、 240°C のMFR7.5g/10分、 250°C のMFR8.7g/10分、以下LLDPEと表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1J：LLDPE=35：65の重量比で、 240°C にて溶融混練し、酸素吸収樹脂組成物からなるペレットを得た。

[0346] 得られた酸素吸収樹脂組成物を酸素吸収層とし、シーラント層および中間層をLLDPEとした、2種3層フィルム1（厚み； $10 \mu\text{m} / 20 \mu\text{m} / 10 \mu\text{m}$ ）を、幅800mmで、100m/分で、中間層面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは20%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD817/CAT-RT86L-60」）を用いて、アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-A RH-F」）/接着剤（3）/ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）/接着剤（3）/LLDPE（10）/酸素吸収樹脂組成物（20）/LLDPE（10）の酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層フィルムを得た。本酸素吸収多層フィルムを用いて、 $10 \times 15 \text{ cm}$ の三方シーラント袋を作製し、水分活性0.35の粉末調味料「味の素」を100g充填し、密封後、 23°C 下にて保存した。7日目及び1ヶ月保存後の袋内酸素濃度及び風味を調査した。これらの結果を表2Jに示した。

[0347] （実施例2J）

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 J : LLDPE = 55 : 45 とした以外は実施例 1 J と同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 J と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 J に示した。

[0348] (実施例 3 J)

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 J : LLDPE = 25 : 75 とした以外は実施例 1 J と同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 J と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 J に示した。

[0349] (実施例 4 J)

メタキシリレンジアミン : セバシン酸 : アジピン酸を 0.992 : 0.3 : 0.7 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 J と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 160°C、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 2 J は、Tg 78°C、融点 194°C、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 19.5 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 81.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 24500、240°C の MFR は 10.5 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 2 J 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.21 $\text{cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ (23°C・60%RH) であった。

[0350] 以後、実施例 1 J と同様にして、ポリアミド 2 J へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 J と同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 J と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 J に示した。

[0351] (実施例 5 J)

メタキシリレンジアミン : セバシン酸 : アジピン酸を 0.992 : 0.7

: 0.3 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 3 J と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 3 J は、T g 65℃、融点 170℃、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 19.2 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 80.0 μ e q / g、数平均分子量は 25200、240℃の M F R は 10.1 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 3 J 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.84 c c · m m / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60% R H) であった。

[0352] 以後、実施例 1 J と同様にして、ポリアミド 3 J へのステアリン酸コバルトの添加、L L D P E との溶融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 J と同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 J と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 J に示した。

[0353] (実施例 6 J)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸：イソフタル酸を、0.991 : 0.9 : 0.1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 J と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 205℃、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 4 J は、T g 94℃、融点 228℃、半結晶化時間 300 秒、末端アミノ基濃度 14.8 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 67.2 μ e q / g、数平均分子量は 23000 であった。240℃では、融点付近であるため、M F R が測定できず、250℃の M F R を測定し、250℃における M F R は、15.4 g / 10 分であった。得られたポリアミド 4 J 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.08 c c · m m / (m² · 日 · a t m

)(23°C・60%RH)であった。

[0354] 以後、熔融混練時の温度を250°Cとした以外は実施例1Jと同様にして、ポリアミド4Jへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Jと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Jに示した。

[0355] (実施例7J)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.998：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は33.6μeq/gであった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して1.5当量添加後、二軸押出機にて200°Cで熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド5Jと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1torr以下、重合温度は160°C、重合時間は4時間とした。ポリアミド5Jは、Tg73°C、融点184°C、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度15.8μeq/g、末端カルボキシル基濃度63.0μeq/g、数平均分子量は23200、240°CのMFRが13.0g/10分であった。また、得られたポリアミド5J単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.74cc・mm/(m²・日・atm)(23°C・60%RH)であった。

[0356] 以後、実施例1Jと同様にして、ポリアミド5Jへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Jと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Jに示した。

[0357] (実施例8J)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを7 : 3で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を1 : 1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、末端アミノ基濃度を測定した（末端アミノ基濃度は35.7 $\mu\text{eq/g}$ であった）。次いで、末端封止剤として無水フタル酸を該末端アミノ基濃度に対して1.5当量添加後、二軸押出機にて200°Cで熔融混練し、末端アミノ基を封止してポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド6Jと表記する）。ただし、滴下時間は2時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は277°Cとし、反応時間は30分とした。このポリアミド6Jは、Tg 87°C、融点259°C、半結晶化時間は18秒、末端アミノ基濃度25.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度75.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は18500であった。また、250°Cでは、融点付近であるため、MFRが測定できず、270°CのMFRを測定し、270°CにおけるMFRは、29.8 g / 10分であった。得られたポリアミド6J単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.13 cc · mm / (m² · 日 · atm) (23°C · 60%RH) であった。

[0358] 以後、熔融混練時の温度を270°Cとした以外は実施例1Jと同様にして、ポリアミド6Jへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Jと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Jに示した。

[0359] (比較例1J)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1J : LLDPE = 80 : 20とした以外は、実施例1Jと同様に酸素吸収多層フィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Jに示した。

[0360] (比較例2J)

LLDPEと熔融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Jのみのフィルムとした以外は、実施例1Jと同様に酸素吸収多層フィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Jに示した。

[0361] (比較例3J)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.998：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、固相重合を行わなかった点以外は実施例4Jと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド7Jと表記する）。このポリアミド7Jは、Tg73℃、融点184℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度39.1μeq/g、末端カルボキシル基濃度70.2μeq/g、数平均分子量は17800であった。また、240℃におけるMFRは51.0g/10分であった。また、得られたポリアミド7J単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34cc・mm/(m²・日・atm)（23℃・60%RH）であった。

[0362] 以後、実施例1Jと同様にして、ポリアミド7Jへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Jと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Jに示した。

[0363] (比較例4J)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を0.999：1の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を2時間とした以外は実施例4Jと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド8Jと表記する）。このポリアミド8Jは、Tg78℃、融点237℃、半結晶化時間は25秒、末端アミノ基濃度34.8μeq/g、末端カルボキシル基濃度58.6μeq/g、数平均分子量は21800であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、260℃のMFR

を測定し、 260°C におけるMFRは、 $18.9\text{ g}/10\text{分}$ であった。得られたポリアミド8 J単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09\text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$)であった。

[0364] 以後、熔融混練時の温度を 260°C とした以外は実施例1 Jと同様にして、ポリアミド8 Jへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1 Jと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1 Jと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2 Jに示した。

以下、上記得られたポリアミド1 J～8 Jの各々の詳細を表1 Jに示し、各実施例、比較例の結果を表2 Jに示す。

[0365]

[表16]

表 1J

	末端アミノ基 濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 2)	末端 封止 ³⁾	MFR (g/10分)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/$ ($\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm}$))
ポリアミド1J	18.8	MXDA (0.993)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	O (4時間)	×	11.4 (240°C)	0.34
ポリアミド2J	19.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	O (4時間)	×	10.5 (240°C)	0.21
ポリアミド3J	19.2	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	O (4時間)	×	10.1 (240°C)	0.84
ポリアミド4J	14.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.9) イソフタル酸(0.1)	O (4時間)	×	15.4 (250°C)	0.08
ポリアミド5J	15.8	MXDA (0.998)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	O (4時間)	O	13.0 (240°C)	0.74
ポリアミド6J	25.8	MXDA(0.7) PXDA(0.3)	アジピン酸(1.0)	×	O	29.8 (270°C)	0.13
ポリアミド7J	39.1	MXDA (0.998)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	×	×	51.0 (240°C)	0.34
ポリアミド8J	34.8	MXDA (0.999)	アジピン酸(1.0)	O (2時間)	×	18.9 (260°C)	0.09

MXDA:メタキシリレンジアミン, PXDA:パラキシリレンジアミン

1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

2) O:固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。×:固相重合を実施しなかった。

3) O:末端アミノ基の封止を実施した。×:末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23°C・60%RHにて測定した。

[表17]

表 2J

	組成物		フィルム			
	ポリアミド (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾	ロール 外観	酸素濃度		1ヵ月後 風味
				7日目	1ヵ月後	
実施例1J	ポリアミド1J (18.8μeq/g)	35:65	良好	0.8%	0.1%以下	良好
実施例2J	ポリアミド1J (18.8μeq/g)	55:45	良好	3.8%	0.3%	ほぼ良好
実施例3J	ポリアミド1J (18.8μeq/g)	25:75	良好	1.2%	0.1%以下	良好
実施例4J	ポリアミド2J (19.5μeq/g)	35:65	良好	0.9%	0.1%以下	良好
実施例5J	ポリアミド3J (19.2μeq/g)	35:65	良好	0.9%	0.1%以下	良好
実施例6J	ポリアミド4J (14.8μeq/g)	35:65	良好	4.2%	0.7%	ほぼ良好
実施例7J	ポリアミド5J (15.8μeq/g)	35:65	良好	0.2%	0.1%以下	良好
実施例8J	ポリアミド6J (25.8μeq/g)	35:65	やや劣る	5.8%	1.3%	ほぼ良好
比較例1J	ポリアミド1J (18.8μeq/g)	80:20	やや劣る	9.0%	4.0%	低下
比較例2J	ポリアミド1J (18.8μeq/g)	100:0	良好	9.1%	4.3%	低下
比較例3J	ポリアミド7J (39.1μeq/g)	35:65	やや劣る	9.7%	3.2%	低下
比較例4J	ポリアミド8J (34.8μeq/g)	35:65	やや劣る	8.3%	4.1%	低下

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

[0367] (実施例9J)

実施例1Jで得た酸素吸収多層フィルムを用い、このフィルムを、中間層側を内面にして側面フィルム2枚と底面フィルム1枚の自立性袋(130×175×35mm)に加工したところ、袋加工性は良好であった。その袋に、40袋/分の速度で、高速自動充填にて、大根と酢酸を含有した溶液と共に計200g充填したところ、袋開口性が良好で、ヒートシールも問題なく行なえた。充填、密封した袋、100個を90℃・30分のボイル処理を行い、23℃下にて保存し、1ヶ月後の大根の風味、袋内酸素濃度及び自立袋

の外観を調査した。大根は袋外部から視認でき、大根の風味、色調は良好に保持されており、袋の外観に異常はなく、袋内酸素濃度は0.1%以下であった。

[0368] (実施例10J)

実施例1Jで得られた酸素吸収樹脂組成物を酸素吸収層とし、シーラント層および中間層をLLDPEとした、2種3層フィルム2（厚み；10 μ m／20 μ m／40 μ m）を、幅800mmで、80m／分で、中間層面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は2種3層フィルム1と比較すると若干低下しており、HAZEは30%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD817／CAT-RT86L-60」）を用いて、アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AHF」）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／LLDPE（40）／酸素吸収樹脂組成物（20）／LLDPE（10）の酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層フィルムを得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ（単位： μ m）を意味する。次いで、実施例9Jと同様にして大根と酢酸を含有した溶液と共に計200g充填したところ、ヒートシールも問題なく行なえた。そのまま、充填した袋を90℃・30分のボイル処理を行い、23℃下にて保存し、1ヶ月後の大根の風味、袋内酸素濃度及び自立袋の外観を調査した。大根の風味、色調は良好に維持されており、袋内酸素濃度は0.1%以下であったが、袋の外観が若干低下していた。

[0369] (実施例11J)

実施例1Jと同様にして2種3層フィルム1を作製し、これを用いて低密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製「ミラソン18SP」）による押し出しラミネートにて、晒クラフト紙（坪量340g／m²）／ウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD817／CAT-RT86L-60」、3）／アルミナ蒸着PETフィルム（製品名

；凸版印刷（株）製「GL-ARH-F」、12）／ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「EL-557A/B」、0.5）／低密度ポリエチレン（20）／LLDPE（10）／酸素吸収樹脂組成物（20）／LLDPE（10）の酸素吸収多層紙基材を得た。この基材を、1リットル用のゲーベルトップ型の紙容器に成形した。容器の成形性は良好であった。この紙容器に、麦焼酎を充填し、密封後、23℃下にて保存した。1ヶ月後の風味及び紙容器内の酸素濃度は、0.1%以下であり、麦焼酎の風味は良好に保持されていた。

[0370] （実施例12J）

LLDPEに代えてエチレン－プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテック FG3DC」、230℃のMFR 9.5 g／10分、240℃のMFR 10.6 g／10分、以下PPと表記する）を使用した以外は実施例1Jと同様にして酸素吸収樹脂ペレットを得た。次いで、該酸素吸収樹脂ペレットをコア層とし、シーラント層及び中間層をLLDPEに代えてPPとした以外は実施例1Jと同様にして、2種3層フィルム3（厚み；15μm／30μm／15μm）を作製した。得られたフィルムのHAZEは66%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD817/CART-RT86L-60」）を用いて、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-ARH-F」、12）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／PP（15）／酸素吸収樹脂組成物（30）／PP（15）の酸素吸収多層フィルムを得た。本酸素吸収多層フィルムを用いて、10×20cmの三方シール袋を作製し、その一部に直径2mmの円状の通蒸口を設け、その通蒸口をラベルシールにて周辺を仮着した。その袋に、ニンジン、肉を含んだビーフシチューを充填し、密封後、124℃、30分のレトルト調理、加熱殺菌した後、23℃下にて保存した。袋内部のビーフシチューを視認することができた。1ヶ月後、袋をそのまま電子レンジにて約4分加熱し、約3分後には、袋が膨張し

、仮着したラベルシール部が剥がれ、通蒸口から蒸気が出ることを確認した。調理終了後、ビーフシチューの風味、ニンジンの色調を調査した所、ニンジンの外観は、良好に保持され、ビーフシチューの風味は良好であった。

[0371] (比較例 5 J)

平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の鉄粉と塩化カルシウムを $100:1$ の割合で混合し、LLDPE と $30:70$ の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A J を得た。鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A J をコア層とし、実施例 1 J と同様に 2 種 3 層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ $40\ \mu\text{m}$ の LLDPE に酸素吸収層として、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A J を厚さ $20\ \mu\text{m}$ で押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを実施例 11 J 同様に晒クラフト紙と積層し、晒クラフト紙 (坪量 $340\ \text{g}/\text{m}^2$) /ウレタン系ドライラミネート用接着剤 (製品名; 東洋モートン (株) 製「AD817/CAT-RT86L-60」、3) /アルミナ蒸着 PET フィルム (製品名; 凸版印刷 (株) 製「GL-ARH-F」、12) /ウレタン系アンカーコート剤 (東洋モートン (株) 製「EL-557A/B」、0.5) /低密度ポリエチレン (製品名; 三井化学 (株) 製「ミラソン 18SP」、20) /鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A J (20) /LLDPE (40) の酸素吸収多層紙基材からなるゲーベルトップ型紙容器を作製しようとしたが、厚みが厚く、紙容器の角を作製することが困難であった。容器作製速度を落とし、不良品を排除してようやく容器得た。以下、実施例 11 J と同様に、麦焼酎の保存試験を行ったが、開封時アルデヒド臭が発生しており、風味は著しく低下した。

[0372] (比較例 6 J)

LLDPE に代えて PP を使用した以外は比較例 6 J と同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 B J を得た。また同じく、LLDPE に代えて PP を使用した以外は比較例 6 J と同様にして、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 B J (20) /PP (40) のラミネートフィルムを作製後、酸素吸収層面をコロ

ナ放電処理した。以下実施例 12 J と同様にして、アルミナ蒸着 PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AHF」、12）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 BJ（20）／PP（40）の酸素吸収多層フィルムを得た。得られた酸素吸収多層フィルムを用いて実施例 12 J と同様の試験をした結果、ビーフシチューの風味は良好に保持されていたが、内容物は視認できず、電子レンジ加熱時に、表面に気泡状のムラが発生した。

[0373] 実施例 1 J ～ 10 J から明らかなように、本発明の酸素吸収多層体は、酸素吸収性能、加工性、強度に優れ、かつ内容物視認性を有している。

これに対し、酸素吸収層中のポリアミド樹脂 A の含有量が 60 重量%を超過した比較例 1 J 及び 2 J においては、酸素吸収性能が不十分であった。特に、比較例 1 J 及び 2 J と実施例 1 J 乃至 3 J との比較からも明らかなように、酸素吸収相中のポリアミド樹脂 A の含有量が多ければ、必ずしも良好な酸素吸収性能が得られるわけではなかった。

[0374] 一方、実施例 1 J と比較して、固相重合を行わなかった比較例 4 J や、固相重合時間を短縮した比較例 4 J においては、得られたポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。また、フィルムロールの外観も悪化した。

[0375] 実施例 11 J ～ 12 J から明らかなように、本発明の酸素吸収多層体は、紙容器への加工性に優れ、アルコール飲料の保存や、電子レンジ加熱調理の際、通蒸口をとりつけても良好な保存容器となった。また、内部視認性も有しており、内容物の色調等を確認することができた。

[0376] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属触媒にポリオレフィン樹脂を特定の割合でブレンドした酸素吸収樹脂層とガスバリア層を有する多層体の両層間にポリオレフィン樹脂からなる中間層を設けることにより、樹脂強度を保持し、層間強度に優れる酸素吸収多層体を提供するものである。

[0377] （エポキシ樹脂硬化剤 a の製造）

反応容器に 1 モルのメタキシリレンジアミンを仕込んだ。窒素気流下 60

℃に昇温し、0.93モルのアクリル酸メチルを1時間かけて滴下した。滴下終了後120℃で1時間攪拌し、さらに、生成するメタノールを留去しながら3時間で160℃まで昇温した。100℃まで冷却し、固形分濃度が70重量%になるように所定量のメタノールを加え、エポキシ樹脂硬化剤aを得た。エポキシ樹脂硬化剤中のアミド基の含有率は21重量%であった。

[0378] (実施例1K)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.992：0.4：0.6の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド1Kと表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド1Kは、Tg 73℃、融点184℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度17.5 μeq/g、末端カルボキシル基濃度91.6 μeq/g、数平均分子量は23500、240℃のMFRは11.0 g/10分であった。また、得られたポリアミド1K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH)であった。

[0379] ポリアミド1Kに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度400 ppmとなるよう二軸押出機にて、溶融したポリアミド1Kにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Kと表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「カーネルKF380」、MFR 4.0 g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、240℃のMFR 8.7 g/10分、250℃のMFR 10.0 g/10分、以下LLDPEと表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1K：LLDPE=35：65の重量比で、240℃にて溶融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物を用いて、スキン層をLLDPEとした、2種3層フ

フィルム 1（厚み； $10\mu\text{m}/20\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ ）を、幅 800mm で、 $120\text{m}/\text{分}$ で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは 14% であった。

[0380] メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X）を 57 重量部およびエポキシ樹脂硬化剤 a を 182 重量部含むメタノール／酢酸エチル= $9/1$ 溶液（固形分濃度； 35 重量％）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BYK381）を 0.4 重量部、シリコン系消泡剤（ビック・ケミー社製；BYK065）を 0.1 重量部加えよく攪拌し、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）として 1.2 の塗布液（エポキシ樹脂組成物）を得た。外層として厚み $15\mu\text{m}$ の延伸ナイロンフィルム（製品名；東洋紡績（株）製「N1201」）を用い、外層のコロナ処理面に塗布液を塗布し、 90°C で 5 秒乾燥させた後、フィルム 1 を積層し、LLDPE／酸素吸収層／LLDPE／エポキシ樹脂硬化物層／外層からなる酸素吸収多層体 1 を得た。エポキシ樹脂硬化物層中の（1）式に示される骨格構造の含有率は 62.0 重量％であった。

[0381] 得られた酸素吸収多層体 1 を $13\times 18\text{cm}$ の三方袋を作成し、パイナップル 60g とシラップ液 120g をヘッドスペース空気量 20cc となるように充填、密封し、 85°C 、 90 分の加熱殺菌処理を行い、加熱処理直後のヘッドスペース酸素濃度を測定した。その後、 40°C 、 2 ヶ月間保存した時のパイナップルの色調と三方袋の 1 辺のシール強度を測定した。結果を表 2 K に示す。

[0382] （実施例 2 K）

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 K：LLDPE= $55:45$ とした以外は実施例 1 K と同様に酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、 1 ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表 2 K に示し

た。

[0383] (実施例 3 K)

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 K : LLDPE = 25 : 75 とした以外は実施例 1 K と同様に酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1 ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表 2 K に示した。

[0384] (実施例 4 K)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0.991 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 2 K と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 205℃、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 2 K は、Tg 84℃、融点 237℃、半結晶化時間は 25 秒、末端アミノ基濃度 19.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度 68.6 μeq/g、数平均分子量は 23000 であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃の MFR を測定し、250℃における MFR は、14.4 g/10 分であった。得られたポリアミド 2 K 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0385] 以後、溶融混練時の温度を 250℃とした以外は実施例 1 K と同様にして、ポリアミド 2 K へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1 ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表 2 K に示した。

[0386] (実施例 5 K)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 7 : 3 で混合し、こ

これらのジアミンとアジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸 0.2 wt % 添加し、二軸押出機にて 285℃ で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 3 K と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 277℃ とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 3 K は、Tg 87℃、融点 255℃、半結晶化時間は 18 秒、末端アミノ基濃度 25.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度 65.6 μeq/g、数平均分子量は 18500 であった。また、250℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、260℃ の MFR を測定し、260℃ における MFR は、29.8 g/10 分であった。得られたポリアミド 3 K 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.13 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0387] 以後、熔融混練時の温度を 265℃ とした以外は実施例 1 K と同様にして、ポリアミド 3 K へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との熔融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1 ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表 2 K に示した。

[0388] (実施例 6 K)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸とを、0.991 : 0.8 : 0.2 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 K と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 215℃、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 4 K は、Tg 92℃、融点 230℃、半結晶化時間は 250 秒、末端アミノ基濃度 14.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度 67.2 μeq/g、数平均分子量は 23000 であった。240℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃

のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、17.4 g/10分であった。得られたポリアミド4 K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.07 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH)であった。

[0389] 以後、溶融混練時の温度を250℃とした以外は実施例1 Kと同様にして、ポリアミド4 Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2 Kに示した。

[0390] (実施例7 K)

メタキシリレンジアミンとセバシン酸を0.994 : 1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド5 Kと表記する)。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間とした。このポリアミド5 Kは、Tg 61℃、融点190℃、半結晶化時間は150秒、末端アミノ基濃度24.8 μeq/g、末端カルボキシル基濃度57.2 μeq/g、数平均分子量は17200、240℃のMFRは65.4 g/10分であった。得られたポリアミド5 K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、1.58 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH)であった。

[0391] 以後、実施例1 Kと同様にして、ポリアミド5 Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2 Kに示した。

[0392] (実施例8 K)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸とを、0.998 : 0.95 : 0.05の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂

をポリアミド6Kと表記する)。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は215℃、重合時間は20時間とした。このポリアミド6Kは、T g 92℃、融点230℃、半結晶化時間は250秒、末端アミノ基濃度28.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度61.8 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は24200、240℃のMFRは10.1 g/10分であった。得られたポリアミド6K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.08 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0393] 以後、実施例1Kと同様にして、ポリアミド6Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0394] (実施例9K)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.998：0.6：0.4の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は150℃、重合時間は8時間とした。その後、無水フタル酸0.2 wt %添加し、二軸押出機にて250℃で溶融混練し、末端アミノ基を封止した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド7Kと表記する)。このポリアミド7Kは、T g 70℃、融点157℃、半結晶化時間は18秒、末端アミノ基濃度15.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度51.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は23000、240℃のMFRは11.4 g/10分であった。得られたポリアミド7K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.74 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH) であった。

[0395] 以後、実施例1Kと同様にして、ポリアミド7Kへのステアリン酸コバル

トの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0396] (実施例10K)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.992：0.3：0.7の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド8Kと表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド8Kは、Tg 78℃、融点194℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度19.5 μeq/g、末端カルボキシル基濃度81.2 μeq/g、数平均分子量は24500、240℃のMFRは10.5 g/10分であった。また、得られたポリアミド8K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.21 cc・mm/(m²・日・atm) (23℃・60%RH)であった。

[0397] 以後、実施例1Kと同様にして、ポリアミド8Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの溶融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0398] (実施例11K)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.992：0.7：0.3の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド9Kと表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド9Kは、Tg 65℃、融点170℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度19.2 μeq/g、末端カルボキシル基濃度80.0 μeq/g、数平均分子量は25200、240

℃のMFRは10.1 g/10分であった。また、得られたポリアミド9K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.68 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0399] 以後、実施例1Kと同様にして、ポリアミド9Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0400] (比較例1K)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1:LLDPE=80:20とした以外は実施例1Kと同様にフィルムを製造して、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0401] (比較例2K)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1K:LLDPE=10:90とした以外は、実施例1Kと同様にフィルムを製造して、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0402] (比較例3K)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を0.998:1の割合のモル比で使用し、固相重合を行わなかった点以外は実施例4Kと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド10Kと表記する)。このポリアミド10Kは、T_g78℃、融点237℃、半結晶化時間は27秒、末端アミノ基濃度39.1 μeq/g、末端カルボキシル基濃度70.2 μeq/g、数平均分子量は17800であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは51.0 g/10分であった。また、得ら

れたポリアミド10K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.09 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0403] 以後、実施例4Kと同様にして、ポリアミド10Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

[0404] (比較例4K)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を0.999:1の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を2時間とした以外は実施例4Kと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド11Kと表記する)。このポリアミド11Kは、 $T_g 78^\circ\text{C}$ 、融点 237°C 、半結晶化時間は25秒、末端アミノ基濃度 $34.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $58.6 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は21800であった。また、 240°C では、融点付近であるため、MFRが測定できず、 250°C のMFRを測定し、 250°C におけるMFRは、 $18.9 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド11K単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0405] 以後、実施例4Kと同様にして、ポリアミド11Kへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収多層体を製造して、パイナップルの充填、及び加熱処理し、加熱処理直後の酸素濃度、1ヶ月後の風味及び袋のシール強度を測定した。これらの結果を表2Kに示した。

以下、上記得られたポリアミド1K~11Kの各々の詳細を表1Kに示し、各実施例、比較例の結果を表2Kに示す。

[0406]

[表18]

表 1K

	末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR ($\text{g}/10\text{分}$)	融素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$)
ポリアミド1K	17.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	×	11.0 (240°C)	0.34
ポリアミド2K	19.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(1.0)	○ (4時間)	×	14.4 (250°C)	0.09
ポリアミド3K	25.8	MXDA(0.7) PXDA(0.3)	アジピン酸(1.0)	×	○	29.8 (260°C)	0.13
ポリアミド4K	14.8	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.8) イソフタル酸(0.2)	○ (4時間)	×	17.4 (250°C)	0.07
ポリアミド5K	24.8	MXDA (0.994)	セバシン酸(1.0)	×	×	65.4 (240°C)	1.58
ポリアミド6K	28.8	MXDA (0.998)	アジピン酸(0.95) イソフタル酸(0.05)	○ (20時間)	×	10.1 (240°C)	0.08
ポリアミド7K	15.8	MXDA (0.998)	セバシン酸(0.6) アジピン酸(0.4)	○ (8時間)	○	11.4 (240°C)	0.74
ポリアミド8K	19.5	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	○ (4時間)	×	10.5 (240°C)	0.21
ポリアミド9K	19.2	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	○ (4時間)	×	10.1 (240°C)	0.68
ポリアミド10K	39.1	MXDA (0.998)	アジピン酸(1.0)	×	×	51.0 (250°C)	0.09
ポリアミド11K	34.8	MXDA (0.999)	アジピン酸(1.0)	○ (2時間)	×	18.9 (250°C)	0.09

MXDA:メタキシレンジアミン, PXDA:パラキシレンジアミン

1) 〇内の数値は各成分のモル比を示す。

2) 〇:固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。 ×:固相重合を実施しなかった。

3) 〇:末端アミノ基の封止を実施した。 ×:末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23°C・60%RHにて測定した。

[0407]

[表19]

表 2K

	組成物		フィルム			
	ポリアミド樹脂 (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾	外観	酸素濃度	色調 ²⁾	シール強度
実施例1K	ポリアミド1K (17.5 μ eq/g)	35:65	良好	0.6%	3	3.8kg
実施例2K	ポリアミド1K (17.5 μ eq/g)	55:45	良好	2.0%	3	3.1kg
実施例3K	ポリアミド1K (17.5 μ eq/g)	25:75	良好	1.7%	3	3.7kg
実施例4K	ポリアミド2K (19.8 μ eq/g)	35:65	良好	5.5%	2	3.6kg
実施例5K	ポリアミド3K (25.8 μ eq/g)	35:65	やや 劣る	5.1%	2	3.5kg
実施例6K	ポリアミド4K (14.8 μ eq/g)	35:65	良好	4.1%	2	3.7kg
実施例7K	ポリアミド5K (24.8 μ eq/g)	35:65	やや 劣る	9.3%	2	3.2kg
実施例8K	ポリアミド6K (28.8 μ eq/g)	35:65	良好	3.8%	2	3.6kg
実施例9K	ポリアミド7K (15.8 μ eq/g)	35:65	良好	0.5%	3	3.7kg
実施例10K	ポリアミド8K (19.5 μ eq/g)	35:65	良好	2.4%	3	3.5kg
実施例11K	ポリアミド9K (19.2 μ eq/g)	35:65	良好	2.8%	3	3.6kg
比較例1K	ポリアミド1K (17.5 μ eq/g)	80:20	良好	12.8%	1	1.5kg
比較例2K	ポリアミド1K (17.5 μ eq/g)	10:90	良好	15.5%	1	3.6kg
比較例3K	ポリアミド10K (39.1 μ eq/g)	35:65	不良	14.6%	1	3.6kg
比較例4K	ポリアミド11K (34.8 μ eq/g)	35:65	良好	13.9%	1	3.4kg

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

2) 色調 3:良好 2:やや良好 1:色調低下

[0408] 実施例1K～11Kから明らかなように、本発明の酸素吸収多層体は、良好な酸素吸収性能を示し、かつ食品の風味を良好に保持し、酸素吸収後のフィルムのシール強度を保持した多層体であった。

[0409] これに対し、樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が60重量%を超過した比較例1Kにおいては、フィルムのシール強度が顕著に悪化した。ポリアミド樹脂Aの含有量が15重量%未満であった比較例2Kにおいては、酸素吸収性能が不十分であった。特に、比較例1Kと実施例1K乃至3Kとの比較からも明らかなように、樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が多ければ、必ずしも良好な酸素吸収性能が得られるわけではなかった。

[0410] 一方、実施例4Kと比較して、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくするとともに、固相重合を行わなかった比較例3Kや、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくするとともに、固相重合時間を短縮した比較例4Kにおいては、得られたポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。また、比較例3Kにおいてはフィルムの外観も悪化した。

[0411] (実施例12K)

実施例1Kの塗布液（エポキシ樹脂組成物）にチッソ（株）製シランカップリング剤であるサイラエースS330（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）を4.75重量部加えよく攪拌、塗布液（エポキシ樹脂組成物）とし、厚み $12 \mu\text{m}$ のシリカ蒸着ポリエステルフィルム（三菱樹脂（株）製テックバリアL）に塗布液 $2 \mu\text{m}$ をアンカーコートし、 85°C 、1秒の乾燥後、実施例1Kで得た2種3層フィルム1を用いて低密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製「ミラソン18SP」）による押し出しラミネートにて、2種3層フィルム1を積層し、シリカ蒸着ポリエステルフィルム／エポキシ樹脂硬化物／低密度ポリエチレン（20）／LLDPE（10）／酸素吸収樹脂組成物（20）／LLDPE（10）の酸素吸収多層体を得た。この酸素吸収多層体に、大根の漬物を充填し、 80°C の加熱処理の後、 23°C 下に保存し、3ヶ月後の風味を調査した。大根の風味が良好に保持していることを確認した。

[0412] (実施例13K)

LLDPEに代えてエチレン-プロピレンブロック共重合体（製品名；日

本ポリプロ（株）製「ノバテック FG3DC」、230℃のMFR 9.5 g/10分、240℃のMFR 10.6 g/10分、以下PPと表記する）を使用した以外は実施例1Kと同様にして酸素吸収樹脂組成物を得た。次いで、該酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層をLLDPEに代えてPPとした以外は実施例1Kと同様にして、2種3層フィルム2（厚み；15 μ m/30 μ m/15 μ m）を作製した。得られたフィルムのHAZEは24%であった。

[0413] 次に、メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するエポキシ樹脂（三菱ガス化学（株）製；TETRAD-X）を22重量部およびエポキシ樹脂硬化剤aを236重量部含むメタノール／酢酸エチル＝9／1溶液（固形分濃度；35重量%）を作製し、そこにアクリル系湿潤剤（ビック・ケミー社製；BYK381）を0.4重量部、シリコン系消泡剤（ビック・ケミー社製；BYK065）を0.1重量部加えよく攪拌し、エポキシ樹脂中のエポキシ基に対するエポキシ樹脂硬化剤中の活性水素の当量比（活性水素／エポキシ基）として4.0の塗布液（エポキシ樹脂組成物）を得た。エポキシ樹脂硬化物中の（1）式に示される骨格構造の含有量は63.5重量%であった。

[0414] コロナ処理を施した無延伸ポリプロピレンシート800 μ mのコロナ処理面に、エポキシ樹脂組成物を8 μ m塗布し、90℃、10秒乾燥した後、2種3層フィルム2を積層し、酸素吸収多層体を得た。得た多層体を70ccカップ（絞り比2.7）に熱成形し、カップに抹茶プリンを充填し、アルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12）／接着剤（3）／ナイロン（製品名；東洋紡績（株）製「N1202」、15）／接着剤（3）／PP（40）のフィルムを蓋材としてヒートシールし、充填密封した。密封容器を115℃、40分の加熱処理を行い、23℃、3ヶ月保存した時の、抹茶プリンの色調を観察した。抹茶プリンの色調は、良好に保持されていた。

[0415] 本発明は、酸素吸収層に特定のポリアミド樹脂と遷移金属触媒にポリオレ

フィン樹脂を、特定の割合でブレンドし、外層との積層に特定のエポキシ樹脂硬化物を使用することにより、酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れ、様々な容器や用途に適用できる酸素吸収多層体であった。

[0416] (実施例 1 L)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.993 : 0.45 : 0.55 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 L と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 1 L は、T g 73℃、融点 184℃、半結晶化時間は 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 16.8 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 92.0 μ e q / g、数平均分子量は 23700、240℃の M F R は 11.0 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 1 L 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.36 c c · m m / (m ² · 日 · a t m) (23℃ · 60% R H) であった。

[0417] ポリアミド 1 L に遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度 400 p p m となるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド 1 L にサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 L と表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、直鎖状低密度ポリエチレン（製品名；日本ポリエチレン（株）製「カーネル K F 380」、M F R 4.0 g / 10 分（J I S K 7210 に準拠して測定）、240℃の M F R 8.7 g / 10 分、250℃の M F R 10.0 g / 10 分、以下 L L D P E と表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 L : L L D P E = 35 : 65 の重量比で、240℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物を得た。

[0418] 得られた酸素吸収樹脂組成物をコア層とし、スキン層を L L D P E とした、2 種 3 層フィルム 1（厚み；10 μ m / 20 μ m / 10 μ m）を、幅 80

0 mmで、120 m/分で、片面をコロナ放電処理して、作製した。得られたフィルムの外観は良好であった。このフィルム1のコロナ処理面側に、低密度ポリエチレン（製品名；三井化学（株）製「ミラソン18SP」）による押し出しラミネートにて積層し、晒クラフト紙（坪量330 g/m²）/ウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「TM251/CATER88」、3）/アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」、12）/ウレタン系アンカーコート剤（東洋モートン（株）製「EL-557A/B」、0.5）/低密度ポリエチレン（20）/LLDPE（10）/酸素吸収樹脂組成物（20）/LLDPE（10）の酸素吸収性紙基材積層材を得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ（単位：μm）を意味する。この積層材を底部70 cm角、1000 mLのゲーベルトップ型の酸素吸収性紙容器1を得た。紙容器の加工性は問題なく、製函することができた。

[0419] この酸素吸収性紙容器1にヘッドスペースの空気量が20 ccとなるようワインを1000 mL充填し、35℃下に保管し、3日目のヘッドスペース酸素濃度と1ヶ月後のワイン風味を調査した。また、1ヶ月後のゲーベルトップ型紙容器上部の熱融着強度を測定した。

[0420] （実施例2 L）

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1 L：LLDPE＝55：45とした以外は実施例1 Lと同様に酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表2 Lに示した。

[0421] （実施例3 L）

溶融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1 L：LLDPE＝25：75とした以外は実施例1 Lと同様に酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表2 Lに示した。

[0422] （実施例4 L）

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を0.994 : 1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド2 Lと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は205℃、重合時間は4時間とした。このポリアミド2 Lは、T g 84℃、融点237℃、半結晶化時間は25秒、末端アミノ基濃度19.6 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度68.6 μ e q / g、数平均分子量は23000であった。また、240℃では、融点付近であるため、M F R が測定できず、250℃のM F R を測定し、250℃におけるM F R は、14.4 g / 10分であった。得られたポリアミド2 L 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 c c · mm / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60% R H) であった。

[0423] 以後、熔融混練時の温度を250℃とした以外は実施例1 Lと同様にして、ポリアミド2へのステアリン酸コバルトの添加、L L D P E との熔融混練等を行った。

[0424] 以後、実施例1 Lと同様にして、酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表2 Lに示した。

[0425] (実施例5 L)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを7 : 3で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を0.999 : 1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸0.2 w t % 添加し、二軸押出機にて285℃で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド3 Lと表記する）。ただし、滴下時間は2時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は277℃とし、反応時間は30分とした。このポリアミド3 Lは、T g 87℃、融点255℃、半結晶化時間は18秒、末端ア

ミノ基濃度 $25.8 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $65.6 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18500 であった。また、 250°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 260°C の MFR を測定し、 260°C における MFR は、 $29.8 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド 3 L 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.13 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0426] 以後、溶融混練時の温度を 265°C とした以外は実施例 1 L と同様にして、ポリアミド 3 L へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0427] (実施例 6 L)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸とイソフタル酸とを、 $0.992 : 0.8 : 0.2$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 L と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 215°C 、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 4 L は、 T_g 92°C 、融点 230°C 、半結晶化時間は 250 秒 、末端アミノ基濃度 $14.9 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $67.5 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 23500 であった。 240°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 250°C の MFR を測定し、 250°C における MFR は、 $17.4 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド 4 L 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.07 \text{ cc} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0428] 以後、溶融混練時の温度を 250°C とした以外は実施例 1 L と同様にして、ポリアミド 4 L へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混

練等を行い、酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0429] (実施例 7 L)

メタキシリレンジアミンとセバシン酸を 0.994 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 5 L と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間とした。このポリアミド 5 L は、 T_g 61°C、融点 190°C、半結晶化時間は 150 秒、末端アミノ基濃度 24.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 57.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 17200、240°C の MFR は 65.4 g/10 分であった。得られたポリアミド 5 L 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、1.58 cc·mm/(m²·日·atm) (23°C・60%RH) であった。

[0430] 以後、実施例 1 L と同様にして、ポリアミド 5 L へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0431] (比較例 1 L)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 L : LLDPE = 80 : 20 とした以外は実施例 1 L と同様に酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0432] (比較例 2 L)

LLDPE と溶融混練せず、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 L のみのフィルムとした以外は、実施例 1 L と同様に酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0433] (比較例 3 L)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 L : LLDPE = 10 : 90 とした以外は、実施例 1 L と同様に酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0434] (比較例 4 L)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0.998 : 1 の割合のモル比で使用し、固相重合を行わなかった点以外は実施例 4 L と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 6 L と表記する）。このポリアミド 6 L は、 T_g 78℃、融点 237℃、半結晶化時間は 27 秒、末端アミノ基濃度 39.1 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 70.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 17800 であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃の MFR を測定し、250℃における MFR は 51.0 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 6 L 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.09 cc · mm / (m² · 日 · atm) (23℃ · 60%RH) であった。

[0435] 以後、実施例 4 L と同様にして、ポリアミド 6 L へのステアリン酸コバルトの添加、LLDPE との溶融混練等を行い、酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表 2 L に示した。

[0436] (比較例 5 L)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0.999 : 1 の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を 2 時間とした以外は実施例 4 L と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 7 L と表記する）。このポリアミド 7 L は、 T_g 78℃、融点 237℃、半結晶化時間は 25 秒、末端アミノ基濃度 34.8 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 58.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 21800 であった。また、2

40℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、18.9g/10分であった。得られたポリアミド7L単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09cc・mm/(m²・日・atm)(23℃・60%RH)であった。

[0437] 以後、実施例4Lと同様にして、ポリアミド7Lへのステアリン酸コバルトの添加、LLDPEとの熔融混練等を行い、酸素吸収性紙容器を製函して、ワインの風味、ヘッドスペース酸素濃度及び紙容器上部の熱融着強度を調べた。これらの結果を表2Lに示した。

以下、上記得られたポリアミド1L～7Lの各々の詳細を表1Lに示し、各実施例、比較例の結果を表2Lに示す。

[0438]

[表20]

表 1L

	末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR (g/10分)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$)
ポリアミド1L	16.8	MXDA (0.993)	セバシン酸(0.45) アジピン酸(0.55)	O (4時間)	x	11.0 (240℃)	0.36
ポリアミド2L	19.6	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	O (4時間)	x	14.4 (250℃)	0.09
ポリアミド3L	25.8	MXDA+PXDA ⁵⁾ (0.999)	アジピン酸(1.0)	x	O (260℃)	29.8 (260℃)	0.13
ポリアミド4L	14.9	MXDA (0.992)	アジピン酸(0.8) イソフタル酸(0.2)	O (4時間)	x	17.4 (250℃)	0.07
ポリアミド5L	24.8	MXDA (0.994)	セバシン酸(1.0)	x	x	65.4 (240℃)	1.58
ポリアミド6L	39.1	MXDA (0.998)	アジピン酸(1.0)	x	x	51.0 (250℃)	0.09
ポリアミド7L	34.8	MXDA (0.999)	アジピン酸(1.0)	O (2時間)	x	18.9 (250℃)	0.09

MXDA:メタキシレンジアミン, PXDA:パラキシレンジアミン

- 1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。
 2) O:固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。 x:固相重合を実施しなかった。
 3) O:末端アミノ基の封止を実施した。 x:末端アミノ基の封止を実施しなかった。
 4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23℃・60%RHにて測定した。
 5) MXDAとPXDAの混合比 MXDA:PXDA=7:3

[表21]

表 2L

	組成物		風味	酸素濃度	熱融着強度
	ポリアミド樹脂 (末端アミノ基濃度)	熔融 混練比 ¹⁾			
実施例1L	ポリアミド1L (16.8 μ eq/g)	35:65	3	0.1%以下	4.8kg
実施例2L	ポリアミド1L (16.8 μ eq/g)	55:45	3	0.2%	2.8kg
実施例3L	ポリアミド1L (16.8 μ eq/g)	25:75	3	0.15%	4.2kg
実施例4L	ポリアミド2L (19.6 μ eq/g)	35:65	2	3.6%	4.8kg
実施例5L	ポリアミド3L (25.8 μ eq/g)	35:65	2	6.8%	4.6kg
実施例6L	ポリアミド4L (14.9 μ eq/g)	35:65	2	2.4%	4.5kg
実施例7L	ポリアミド5L (24.8 μ eq/g)	35:65	2	5.8%	4.5kg
比較例1L	ポリアミド1L (16.8 μ eq/g)	80:20	1	14.3%	1.2kg
比較例2L	ポリアミド1L (16.8 μ eq/g)	100:0	1	15.5%	0.5kg
比較例3L	ポリアミド1L (16.8 μ eq/g)	10:90	1	13.3%	4.5kg
比較例4L	ポリアミド6L (39.1 μ eq/g)	35:65	1	10.5%	4.6kg
比較例5L	ポリアミド7L (34.8 μ eq/g)	35:65	1	8.8%	4.6kg

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

2) 風味評価 3;風味良好 2;風味やや良好 1;風味低下

[0440] 実施例1L～7Lから明らかなように、本発明の酸素吸収樹脂組成物は、高湿度下、低湿度下いずれにおいても良好な酸素吸収性能及び保存効果を示し、かつ酸素吸収後の容器強度を保持した樹脂組成物であった。

[0441] これに対し、樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が60重量%を超過した比較例1L及び2Lにおいては、容器強度が顕著に悪化した。また、ポリオレフィン樹脂を含有しなかった比較例2L及び樹脂組成物中のポリアミド樹脂Aの含有量が20重量%未満であった比較例3Lにおいては、酸素

吸収性能が不十分であった。特に、比較例 1 L 乃至 3 L と実施例 1 L 乃至 3 L との比較からも明らかなように、樹脂組成物中のポリアミド樹脂 A の含有量が多ければ、必ずしも良好な酸素吸収性能が得られるわけではなかった。

[0442] 一方、実施例 4 L と比較して、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくするとともに、固相重合を行わなかった比較例 4 L や、アジピン酸に対するメタキシリレンジアミンのモル比を大きくするとともに、固相重合時間を短縮した比較例 5 L においては、得られたポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過し、良好な酸素吸収性能を得られなかった。

[0443] (比較例 6 L)

平均粒径 $20 \mu\text{m}$ の鉄粉と塩化カルシウムを $100 : 1$ の割合で混合し、LLDPE と $30 : 70$ の重量比で混練して、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A L を得た。鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A L をコア層とし、実施例 1 L と同様に 2 種 3 層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ $40 \mu\text{m}$ の LLDPE に酸素吸収層として、鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A L を厚さ $20 \mu\text{m}$ で押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを実施例 1 L 同様に晒クラフト紙と積層し、晒クラフト紙 (坪量 300g/m^2) / ウレタン系ドライラミネート用接着剤 (製品名 ; 東洋モートン (株) 製「TM251/CAT-RT88」、3) / アルミナ蒸着 PET フィルム (製品名 ; 凸版印刷 (株) 製「GL-AEH」、12) / ウレタン系アンカーコート剤 (東洋モートン (株) 製「EL-557A/B」、0.5) / 低密度ポリエチレン (製品名 ; 三井化学 (株) 製「ミラソン 18SP」、20) / 鉄粉系酸素吸収樹脂組成物 A L (20) / LLDPE (40) の酸素吸収多層紙基材からなるゲーベルトップ型紙容器を作製しようとしたが、厚みが厚く、紙容器の角を作製することが困難であった。容器作製速度を落とし、不良品を排除してようやく容器得た。以下、実施例 1 L と同様に、ワインの保存試験を行ったが、開封時アルデヒド臭が発生

しており、風味は著しく低下した。

[0444] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属触媒にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、酸素吸収性能に優れ、保存後の容器強度を保持し、さらに、加工性に優れた酸素吸収性紙容器であった。

[0445] (実施例 1 M)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.991 : 0.7 : 0.3 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 M と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 1 M は、T g 72℃、融点 184℃、半結晶化時間 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 17.2 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 86.3 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 25000、240℃の MFR が 10.4 g / 10 分であった。また、得られたポリアミド 1 M 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.55 cc · mm / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60%RH) であった。

[0446] ポリアミド 1 M に遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度 200 p p m となるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド 1 M にサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 M と表記する）に、ポリオレフィン樹脂として、エチレン-プロピレンランダム共重合体（製品名；サンアロマー（株）製「PC630S」、230℃の MFR 7.5 g / 10 分（J I S K 7 2 1 0 に準拠して測定）、以下 PP1 と表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 M : PP1 = 40 : 60 の重量比で、240℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物 A からなるペレットを得た。

[0447] 得られた酸素吸収樹脂組成物 A を酸素吸収層とし、PP1 をシーラント層とした、2 種 2 層フィルム 1（厚さ；酸素吸収層 25 μm / シーラント層 2

5 μ m) を、幅 800mm で、100m/分 で、酸素吸収層面をコロナ放電処理し、フィルムロールを作製した。フィルムロールにコブ等の偏肉はなく、得られたフィルムの外観は良好で、HAZE は 10% であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD817/CATER-RT86L-60」）を用いて、ナイロンフィルム（製品名；東洋紡績（株）製「N1102」）及びアルミナ蒸着PET（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AEH」）を積層し、ナイロンフィルム（15）/接着剤（3）/アルミナ蒸着PET（12）/接着剤（3）/酸素吸収樹脂（25）/PP1（25）の酸素吸収多層体からなる酸素吸収多層フィルムを得た。

[0448] 次いで、第1～第3押出機、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、シート引取機からなる3種5層多層シート成形装置を用い、各押出機から、第1押出機；エチレン-プロピレンランダム共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP EG7F」、MFR1.3g/10分（JISK7210に準拠して測定）、240°CのMFR8.2g/10分、250°CのMFR9.8g/10分、以下PP2と表記する）、第2押出機；ナイロンMXD6（製品名；三菱ガス化学（株）製「MXナイロンS7007」）および第3押出機；無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；三井化学（株）製「アドマーQF500」、15）を押し出し、ガスバリア多層シートを得た。ガスバリア多層シートの構成は、内層より、PP2（80）/無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；同上、15）/ナイロンMXD6（製品名；同上、40）/無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；同上、15）/PP2（350）であった。また、共押出による多層シートは厚みムラ等のない外観良好な多層シートであった。

[0449] 次いで、得られたガスバリア多層シートについて、真空成形機を用いて、内層を内側にし、トレイ状容器（内容積350cc、表面積200cm²）に熱成形加工した（以下、ガスバリア成形容器1と表記する）。得られたガスバリア成形容器1は厚みムラなく外観良好であった。この容器に洗米110

gと殺菌水90gを入れ、容器内酸素を窒素ガスにて置換して酸素濃度を10%とした。次いで、酸素吸収多層フィルムをナイロンフィルム側を外面とする蓋材として用い、前記容器をヒートシールにて密封した。この容器を加圧加熱釜に入れて105℃・40分加熱炊飯し、冷却後、23℃・50%RHの条件下に保存した。冷却後酸素濃度を測定し、保存開始から3ヶ月後に開封し、炊飯米の風味及び酸素吸収容器の強度を確認した。これらの結果を表2Mに示した。

[0450] (実施例2M)

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1M:PP1=55:45とした以外は実施例1Mと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器1の蓋材として用い、実施例1Mと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Mに示した。

[0451] (実施例3M)

熔融混練時の重量比を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1M:PP1=20:80とした以外は実施例1Mと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器1の蓋材として用い、実施例1Mと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Mに示した。

[0452] (実施例4M)

メタキシリレンジアミン:セバシン酸:アジピン酸を0.993:0.3:0.7の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド2Mと表記する)。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1torr以下、重合温度は160℃、重合時間は4時間とした。ポリアミド2Mは、Tg79℃、融点190℃、半結晶化時間は2000秒以上、末端アミノ基濃度18.3μeq/g、末端カルボキシル基濃度80.3μeq/g、数平均分子量は23500、240℃のMFRは11.1g/10分であった。また、得られたポリアミド2M単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.4

$1 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0453] 以後、実施例 1 M と同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度 200 ppm となるように添加し、得られたポリアミド 2 M とステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 2 M と表記する）に、PP1 を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 2 M : PP1 = 40 : 60 の重量比で、 240°C にて熔融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 M と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器 1 の蓋材として用い、実施例 1 と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 M に示した。

[0454] （実施例 5 M）

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.992 : 0.6 : 0.4 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 3 M と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 160°C 、重合時間は 4 時間とした。ポリアミド 3 M は、 T_g 77°C 、融点 189°C 、半結晶化時間 2000 秒以上、末端アミノ基濃度 $15.6 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $81.2 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 24500、 240°C の MFR は $10.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。また、得られたポリアミド 3 M 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.24 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0455] 以後、実施例 1 M と同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度 200 ppm となるように添加し、得られたポリアミド 3 M とステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 3 M と表記する）に、PP1 を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド 3 M : PP1 = 40 : 60 の重量比で、 240°C にて熔融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例 1 M と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器 1 の蓋材として用い、実施例 1 M と同様の保存試験を実施した。

。これらの結果を表 2 M に示した。

[0456] (実施例 6 M)

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを 7 : 3 で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸 0.2 wt % 添加し、二軸押出機にて 270℃ で熔融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 4 M と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、熔融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 270℃ とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 4 M は、Tg 85℃、融点 255℃、半結晶化時間 22 秒、末端アミノ基濃度 24.7 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 60.2 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は 18400 であった。また、260℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、270℃ の MFR を測定し、270℃ における MFR は、33.4 g / 10 分であった。得られたポリアミド 4 M 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.08 cc · mm / (m² · 日 · atm) (23℃ · 60%RH) であった。

[0457] 以後、熔融混練時の温度を 270℃ とした以外は実施例 1 M と同様にして、ポリアミド 4 M へのステアリン酸コバルトの添加、PP1 との熔融混練を行い、さらに、実施例 1 M と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器 1 の蓋材として用い、実施例 1 M と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 M に示した。

[0458] (実施例 7 M)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を 0.994 : 0.4 : 0.6 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 5 M と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、熔融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 torr 以下、重合温度は 160℃、重合時間は 4 時間とした。このポリアミド 5 M は、Tg 73℃、融点 185℃、

半結晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度 $17.6 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $77.3 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は22900、 240°C のMFRが $13.6 \text{ g}/10\text{分}$ であった。得られたポリアミド5M単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.69 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$)であった。

[0459] 以後、実施例1Mと同様にして、ポリアミド5Mへのステアリン酸コバルトの添加、PP1との溶融混練を行い、さらに、実施例1Mと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器1の蓋材として用い、実施例1Mと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Mに示した。

[0460] (実施例8M)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.991：1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド6Mと表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は 205°C 、重合時間は4時間とした。このポリアミド6Mは、 $T_g 84^{\circ}\text{C}$ 、融点 239°C 、半結晶化時間は25秒、末端アミノ $19.1 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $87.0 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は23000であった。また、 240°C では、融点付近であるため、MFRが測定できず、 250°C のMFRを測定し、 250°C におけるMFRは、 $13.8 \text{ g}/10\text{分}$ であった。得られたポリアミド4M単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$)であった。

[0461] 以後、溶融混練時の温度を 250°C とした以外は実施例1Mと同様にして、ポリアミド6Mへのステアリン酸コバルトの添加、PP1との溶融混練等を行い、さらに実施例1Mと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器1の蓋材として用い、実施例1Mと同様の保存試験を実施

した。これらの結果を表 2 M に示した。

[0462] (比較例 1 M)

溶融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 M : P P 1 = 8 5 : 1 5 とした以外は実施例 1 M と同様にフィルムを製造した後、ガスバリア成形容器 1 の蓋材として用い、実施例 1 M と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 M に示した。

[0463] (比較例 2 M)

P P 1 とは溶融混練せず、酸素吸収層をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 M のみとした以外は実施例 1 M と同様にフィルムを製造した後、ガスバリア成形容器 1 の蓋材として用い、実施例 1 M と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 M に示した。

[0464] (比較例 3 M)

メタキシリレンジアミン : セバシン酸 : アジピン酸を 1 . 0 : 0 . 3 : 0 . 7 の割合のモル比で使用し、固相重合を行わなかった点以外は実施例 4 M と同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 7 M と表記する）。このポリアミド 7 M は、T g 7 6 ° C、融点 1 8 5 ° C、半結晶化時間は 2 0 0 0 秒以上、末端アミノ基濃度 3 5 . 1 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 6 0 . 2 μ e q / g、数平均分子量は 1 7 0 0 0 であった。また、2 4 0 ° C における M F R は 6 0 . 0 g / 1 0 分であった。また、得られたポリアミド 7 M 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0 . 4 4 c c · m m / (m ² · 日 · a t m) (2 3 ° C · 6 0 % R H) であった。

[0465] 以後、実施例 1 M と同様にして、ポリアミド 7 M へのステアリン酸コバルトの添加、P P 1 との溶融混練等を行い、実施例 1 M と同様にフィルムを製造した後、ガスバリア成形容器 1 の蓋材として用い、実施例 1 M と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 M に示した。

[0466] (比較例 4 M)

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を 0 . 9 9 7 : 1 の割合のモル比で

使用し、固相重合の重合時間を2時間とした以外は実施例8Mと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド8Mと表記する）。このポリアミド8Mは、 T_g 73°C、融点 232°C、半結晶化時間は25秒、末端アミノ基濃度 38.3 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 58.6 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は21800であった。また、240°Cでは、融点付近であるため、MFRが測定できず、250°CのMFRを測定し、250°CにおけるMFRは、19.5 g/10分であった。得られたポリアミド8M単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc·mm/(m²·日·atm) (23°C・60%RH) であった。

[0467] 以後、溶融混練時の温度を250°Cとした以外は実施例1Mと同様にして、ポリアミド8Mへのステアリン酸コバルトの添加、PP1との溶融混練等を行い、酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Mと同様に酸素吸収多層フィルムを得た後、ガスバリア成形容器1の蓋材として用い、実施例1Mと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Mに示した。

以下、上記得られたポリアミド1M～8Mの各々の詳細を表1Mに示し、各実施例、比較例の結果を表2Mに示す。

[0468]

[表22]

表 1M

	末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR (g/10分)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$)
ポリアミド1M	17.2	MXDA (0.991)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	○ (4時間)	×	10.4 (240℃)	0.55
ポリアミド2M	18.3	MXDA (0.993)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	○ (4時間)	×	11.1 (240℃)	0.41
ポリアミド3M	15.6	MXDA (0.992)	セバシン酸(0.6) アジピン酸(0.4)	○ (4時間)	×	10.1 (240℃)	0.24
ポリアミド4M	24.7	MXDA(0.7) PXDA(0.3)	アジピン酸(1.0)	×	○	33.4 (270℃)	0.08
ポリアミド5M	17.6	MXDA (0.994)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	○ (4時間)	×	13.6 (240℃)	0.69
ポリアミド6M	19.1	MXDA (0.991)	アジピン酸(1.0)	○ (4時間)	×	13.8 (250℃)	0.09
ポリアミド7M	35.1	MXDA (1.0)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	×	×	60.0 (240℃)	0.44
ポリアミド8M	38.3	MXDA (0.997)	アジピン酸(1.0)	○ (2時間)	×	19.5 (250℃)	0.09

MXDA:メタキシレンジアミン, PXDA:パラキシレンジアミン

1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

2) ○:固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。 ×:固相重合を実施しなかった。

3) ○:末端アミノ基の封止を実施した。 ×:末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23℃・60%RHにて測定した。

[表23]

表 2M

	組成物		フィルム	加熱炊飯・冷却後の容器内酸素濃度	保存3カ月後の炊飯米の風味
	ポリアミド樹脂 (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾	ロール 外観		
実施例1M	ポリアミド1M (17.2 μ eq/g)	40:60	良好	0.7%	良好
実施例2M	ポリアミド1M (17.2 μ eq/g)	55:45	やや劣る	1.5%	ほぼ良好
実施例3M	ポリアミド1M (17.2 μ eq/g)	20:80	良好	1.7%	ほぼ良好
実施例4M	ポリアミド2M (18.3 μ eq/g)	40:60	良好	1.7%	ほぼ良好
実施例5M	ポリアミド3M (15.6 μ eq/g)	40:60	良好	0.9%	良好
実施例6M	ポリアミド4M (24.7 μ eq/g)	40:60	やや劣る	2.3%	やや劣る
実施例7M	ポリアミド5M (17.6 μ eq/g)	40:60	良好	0.6%	良好
実施例8M	ポリアミド6M (19.1 μ eq/g)	40:60	良好	1.5%	ほぼ良好
比較例1M	ポリアミド1M (17.2 μ eq/g)	85:15	やや劣る	7.1%	低下
比較例2M	ポリアミド1M (17.2 μ eq/g)	100:0	良好	7.7%	低下
比較例3M	ポリアミド7M (35.1 μ eq/g)	40:60	やや劣る	6.1%	低下
比較例4M	ポリアミド8M (38.3 μ eq/g)	40:60	やや劣る	6.5%	低下

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

[0470] (実施例 9M)

PP1に代えてエチレン-プロピレンランダム共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP FW4BT」、230℃のMFR6.5g/10分（JIS K7210に準拠して測定）、以下PP3と表記する）を使用した以外は実施例1Mと同様にして酸素吸収樹脂組成物Bからなるペレットを得た。得られた酸素吸収樹脂組成物Bを酸素吸収層とし、PP3をシーラント層として、実施例1Mと同様にして2種2層フィルム2を作製した。得られたフィルムの外観は良好で、HAZEは13%であった。続い

て、ラミネート用接着剤を用いて、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム（製品名；（株）クラレ製「エバールEF-XL」） $15\mu\text{m}$ とナイロンフィルム（製品名；東洋紡績（株）製「N1102」）層 $15\mu\text{m}$ を積層し、ナイロンフィルム（15）／ラミネート用接着剤（3）／エチレンービニルアルコール共重合体フィルム（15）／ラミネート用接着剤（3）／酸素吸収樹脂（30）／PP3（30）の酸素吸収多層フィルムを得た。フィルムの外観は良好であった。

[0471] 次いで、第1～第3押出機、フィードブロック、Tダイ、冷却ロール、シート引取機からなる3種5層多層シート成形装置を用い、各押出機から、第1押出機；エチレンープロピレンランダム共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP EG6D」、MFR1.9g／10分（JISK7210に準拠して測定）、以下PP4と表記する）、第2押出機；エチレンービニルアルコール共重合体（製品名；クラレ製「エバールL171B」、40）および第3押出機；無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；三菱化学（株）製「モディックAP P604」）を押し出し、ガスバリア多層シートを得た。ガスバリア多層シートの構成は、内層より、PP4（400）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；同上、15）／エチレンービニルアルコール共重合体（製品名；同上、40）／無水マレイン酸変性ポリプロピレン（製品名；同上、15）／PP4（400）であった。また、共押出による多層シートは厚みムラ等のない外観良好な多層シートであった。

[0472] 次に、得られたガスバリア多層シートを絞り比2.5で80ccカップに成形して（以下、ガスバリア成形容器2と表記する）、ガスバリア成形容器2にアップルゼリーを満杯充填し、作製した酸素吸収多層フィルムを、ナイロンフィルム層側を外面とする蓋材として使用してヒートシールにて密封した。内容物の色調は、蓋材から視認することができた。密封容器を85℃、30分間の加熱処理し、23℃、1ヶ月保存した。1ヶ月後、開封した所、二重蓋になることなく、開封性は良好で、内容物の風味、色調は、良好に保

持されていた。

[0473] (比較例 5 M)

平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ の鉄粉 $150\ \text{kg}$ を加熱ジャケット付き真空乾燥機中に投入し、 $10\ \text{mmHg}$ の減圧下 150°C で混合しつつ、塩化カルシウム 50 重量%水溶液 $70\ \text{kg}$ を噴霧し、乾燥した後、篩分けし粗粒を除き、平均粒径 $30\ \mu\text{m}$ の鉄系酸素吸収剤 1 を得た。次に、ベント付き二軸押出機を用いて、PP3 を押出しながら、サイドフィードにて鉄系酸素吸収剤及び酸化カルシウムを供給し、PP3 : 鉄系酸素吸収材 1 : 酸化カルシウムを $58 : 40 : 2$ 重量比となるように混練し、酸素吸収樹脂組成物 C からなるペレットを得た。

[0474] 酸素吸収層に使用した樹脂を酸素吸収樹脂組成物 C とした以外は実施例 9 M と同様に、酸素吸収多層フィルム及びガスバリア成形容器 2 を製造した後、酸素吸収フィルムを蓋材として使用し、実施例 9 M と同様の保存試験を実施した。その結果、内容物の風味、色調は、良好に保持されたが、蓋材の酸素吸収フィルムを開封した際、上手く開封できず、蓋材に用いた酸素吸収フィルムの酸素吸収層の一部が破断して鉄粉がガスバリア成形容器 2 のフランジ部に残留して付着し、外観が損なわれた。

[0475] 本発明は、特定のポリアミド樹脂と遷移金属触媒にポリオレフィン樹脂を、特定の割合でブレンドすることにより、低湿度、高湿度いずれにおいても酸素吸収性能に優れ、保存後の樹脂強度を保持し、さらに、加工性に優れた酸素吸収多層体をガスバリア成形容器の蓋材とした酸素吸収密封容器に関するものであった。

[0476] [輸液容器内容物の保存方法]

(実施例 1 N)

メタキシリレンジアミン : セバシン酸 : アジピン酸を $0.994 : 0.4 : 0.6$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した (以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 1 N と表記する)。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時

間、固相重合時の装置内圧力は1 t o r r 以下、重合温度は160℃、重合時間は6時間とした。ポリアミド1Nは、T g 73℃、融点184℃、半結晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度14.8 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度63.4 μ e q / g、数平均分子量は25600、240℃のMFRが10.3 g / 10分であった。また、得られたポリアミド1N単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、0.34 c c · mm / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60% R H) であった。

[0477] ポリアミド1Nに遷移金属触媒として、ステアリン酸コバルトをコバルト濃度400 p p mとなるよう二軸押出機にて、熔融したポリアミド1Nにサイドフィードにて添加した。さらに、得られたポリアミドとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1Nと表記する）に、エチレン-プロピレンブロック共重合体（製品名；日本ポリプロ（株）製「ノバテックPP BC3HF」、230℃のMFR8.5 g / 10分、240℃のMFR10.8 g / 10分、250℃のMFR12.1 g / 10分、以下PPと表記する）を、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド1N：PP=35：65の重量比で、240℃にて熔融混練し、酸素吸収樹脂組成物Aからなるペレットを得た。

[0478] 得られた酸素吸収樹脂組成物を酸素吸収樹脂層とし、PPを酸素透過層および中間層とした、2種3層フィルム（厚さ；中間層20 μ m / 酸素吸収樹脂層20 μ m / 酸素透過層20 μ m）を、幅700mmで、30m / 分で、中間層面をコロナ放電処理し、フィルムロールを作製した。フィルムロールにコブ等の偏肉はなく、得られたフィルムの外観は良好で、H A Z Eは85%であった。コロナ処理面側にウレタン系ドライラミネート用接着剤（製品名；東洋モートン（株）製「AD-817 / CAT-RT86L-60」）を用いて、PETフィルム（製品名；東洋紡績（株）製「E5100」）、アルミナ蒸着PETフィルム（製品名；凸版印刷（株）製「GL-AU」）を積層し、PETフィルム（12） / 接着剤（3） / アルミナ蒸着PETフィルム（12） / 接着剤（3） / PP（20） / 酸素吸収樹脂（20） / PP

(20)の酸素吸収多層フィルムを得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ(単位： μm)を意味する。次いで、酸素透過層側を内面にして $15\text{cm}\times 30\text{cm}$ の三方シール袋を作製した。その袋に、L-ロイシン、L-イソロイシン、酢酸リジン、L-メチオニン、L-フェニルアラニン、L-トレオニン、L-トリプトファン、L-バリン、L-アルギニン、L-ヒスチジン、L-アラニン、ブドウ糖を水に溶解したアミノ酸製剤モデル液 200mL を密封したポリプロピレン製ボトルを窒素置換下で封入した。袋内の窒素置換率は 90% であった。その後、 $40^{\circ}\text{C}\cdot 90\%\text{RH}$ 下に保存し、1ヶ月後、3ヶ月後の袋内酸素濃度およびポリプロピレン製ボトル内の色変化を袋外部より調査した。また、3ヶ月保存後のシール強度を測定した。これらの結果を表2Nに示した。

[0479] (実施例2N)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1N：PP＝55：45とした以外は、実施例1Nと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Nと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Nに示した。

[0480] (実施例3N)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド1N：PP＝20：80とした以外は、実施例1Nと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Nと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Nに示した。

[0481] (実施例4N)

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を0.994：0.7：0.3の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した(以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド2Nと表記する)。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は 1torr 以下、重合温度は 160°C 、重合時間は6時間とした。ポリアミド2Nは、 T_g 65°C 、融点 170°C 、半結

晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度 $15.7 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $61.5 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は25900、 240°C のMFRが 10.1 g/10分 であった。また、得られたポリアミド2N単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.68 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$)であった。

[0482] 以後、実施例1Nと同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度400ppmとなるように添加し、得られたポリアミド2Nとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド2Nと表記する）に、PPを、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド2N：PP=35：65の重量比で、 240°C にて熔融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Nと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Nと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Nに示した。

[0483] （実施例5N）

メタキシリレンジアミン：セバシン酸：アジピン酸を $0.994 : 0.3 : 0.7$ の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて熔融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド3Nと表記する）。なお、滴下時間は2時間、熔融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1torr以下、重合温度は 160°C 、重合時間は6時間とした。ポリアミド3Nは、 $T_g 78^{\circ}\text{C}$ 、融点 194°C 、半結晶化時間2000秒以上、末端アミノ基濃度 $16.1 \mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $64.7 \mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は24800、 240°C のMFRは 11.1 g/10分 であった。また、得られたポリアミド3N単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ、 $0.21 \text{ cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$ ($23^{\circ}\text{C}\cdot 60\%\text{RH}$)であった。

[0484] 以後、実施例1Nと同様にしてステアリン酸コバルトをコバルト濃度400ppmとなるように添加し、得られたポリアミド3Nとステアリン酸コバルトの混合物（以下、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド3Nと表記する

）に、PPを、ステアリン酸コバルト含有ポリアミド3N：PP＝35：65の重量比で、240℃にて溶融混練して酸素吸収樹脂ペレットを得た。さらに、実施例1Nと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Nと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Nに示した。

[0485] （実施例6N）

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.994：1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド4Nと表記する）。なお、滴下時間は2時間、溶融重合の反応時間は1時間、固相重合時の装置内圧力は1 torr以下、重合温度は205℃、重合時間は6時間とした。このポリアミド4Nは、Tg 84℃、融点237℃、半結晶化時間は25秒、末端アミノ基濃度13.9 μeq/g、末端カルボキシル基濃度65.5 μeq/g、数平均分子量は25200であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、12.2 g/10分であった。得られたポリアミド4N単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc・mm/(m²・日・atm)（23℃・60%RH）であった。

[0486] 以後、溶融混練時の温度を250℃とした以外は実施例1Nと同様にして、ポリアミド4Nへのステアリン酸コバルトの添加、PPとの溶融混練を行い、さらに、実施例1Nと同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例1Nと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Nに示した。

[0487] （実施例7N）

メタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンを8：2で混合し、これらのジアミンとアジピン酸を1：1の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合のみを行ってポリアミド樹脂を合成した後、無水フタル酸O

2 w t % 添加し、二軸押出機にて 270℃ で溶融混練し、末端アミノ基を封止した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 5 N と表記する）。ただし、滴下時間は 2 時間、溶融重合においてメタキシリレンジアミン滴下終了後の重合温度は 270℃ とし、反応時間は 30 分とした。このポリアミド 5 N は、T g 85℃、融点 255℃、半結晶化時間 24 秒、末端アミノ基濃度 24.4 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 60.2 μ e q / g、数平均分子量は 19000 であった。また、260℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、270℃ の MFR を測定し、270℃ における MFR は、33.1 g / 10 分であった。得られたポリアミド 5 N 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.13 c c · m m / (m² · 日 · a t m) (23℃ · 60% R H) であった。

[0488] 以後、溶融混練時の温度を 270℃ とした以外は実施例 1 N と同様にして、ポリアミド 5 N へのステアリン酸コバルトの添加、PP との溶融混練を行い、さらに、実施例 1 N と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 N と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 N に示した。

[0489] (実施例 8 N)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸：イソフタル酸を、0.991 : 0.9 : 0.1 の割合のモル比で使用し、前記合成条件にて溶融重合及び固相重合を行ってポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 6 N と表記する）。なお、滴下時間は 2 時間、溶融重合の反応時間は 1 時間、固相重合時の装置内圧力は 1 t o r r 以下、重合温度は 205℃、重合時間は 6 時間とした。このポリアミド 6 N は、T g 94℃、融点 228℃、半結晶化時間 300 秒、末端アミノ基濃度 17.5 μ e q / g、末端カルボキシル基濃度 63.7 μ e q / g、数平均分子量は 24600 であった。240℃ では、融点付近であるため、MFR が測定できず、250℃ の MFR を測定し、250℃ における MFR は、13.6 g / 10 分であった。得られたポリアミド 6 N 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数

を求めたところ酸素透過係数は、 $0.08 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0490] 以後、熔融混練時の温度を 250°C とした以外は実施例 1 N と同様にして、ポリアミド 6 N へのステアリン酸コバルトの添加、PP との熔融混練等を行い、さらに実施例 1 N と同様にして酸素吸収多層フィルムを得た後、三方シール袋を作製して、実施例 1 N と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 N に示した。

[0491] (比較例 1 N)

熔融混練時の重量比をステアリン酸コバルト含有ポリアミド 1 N : PP = 85 : 15 とした以外は実施例 1 N と同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例 1 N と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 N に示した。

[0492] (比較例 2 N)

メタキシリレンジアミン : アジピン酸を 1 : 1 の割合のモル比で使用した以外は、実施例 6 N と同様にしてポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド 7 N と表記する）。このポリアミド 7 N は、 T_g 84°C 、融点 237°C 、半結晶化時間 25 秒、末端アミノ基濃度 $40.5 \mu\text{eq} / \text{g}$ 、末端カルボキシル基濃度 $42.2 \mu\text{eq} / \text{g}$ 、数平均分子量は 24200 であった。また、 240°C では、融点付近であるため、MFR が測定できず、 250°C の MFR を測定し、 250°C における MFR は、 $13.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であった。得られたポリアミド 7 N 単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、 $0.09 \text{ cc} \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm})$ ($23^\circ\text{C} \cdot 60\% \text{RH}$) であった。

[0493] 以後、実施例 6 N と同様にして、ポリアミド 7 N へのステアリン酸コバルトの添加、PP との熔融混練等を行い、実施例 1 N と同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例 1 N と同様の保存試験を実施した。これらの結果を表 2 N に示した。

[0494] (比較例 3 N)

メタキシリレンジアミン：アジピン酸を0.994：1の割合のモル比で使用し、固相重合の重合時間を1時間とした以外は実施例6Nと同様にして、ポリアミド樹脂を合成した（以下、当該ポリアミド樹脂をポリアミド8Nと表記する）。このポリアミド8Nは、 T_g 84℃、融点237℃、半結晶化時間25秒、末端アミノ基濃度32.9 $\mu\text{eq/g}$ 、末端カルボキシル基濃度83.1 $\mu\text{eq/g}$ 、数平均分子量は17200であった。また、240℃では、融点付近であるため、MFRが測定できず、250℃のMFRを測定し、250℃におけるMFRは、40.2 g/10分であった。得られたポリアミド8N単体で未延伸フィルムを作製し、その酸素透過係数を求めたところ酸素透過係数は、0.09 cc·mm/(m²·日·atm) (23℃・60%RH)であった。

[0495] 以後、実施例6Nと同様にして、ポリアミド8Nへのステアリン酸コバルトの添加、PPとの溶融混練等を行い、実施例1Nと同様にフィルムを製造した後、三方シール袋を作製して、実施例1Nと同様の保存試験を実施した。これらの結果を表2Nに示した。

以下、上記得られたポリアミド1N～8Nの各々の詳細を表1Nに示し、各実施例、比較例の結果を表2Nに示す。

[0496]

[表24]

表 1N

	末端アミノ基濃度 ($\mu\text{eq/g}$)	ジアミン ¹⁾	ジカルボン酸 ¹⁾	固相重合 ²⁾	末端 封止 ³⁾	MFR (g/10分)	酸素透過係数 ⁴⁾ ($\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm})$)
ポリアミド1N	14.8	MXDA (0.994)	セバシン酸(0.4) アジピン酸(0.6)	有り (6時間)	無し	10.3 (240°C)	0.34
ポリアミド2N	15.7	MXDA (0.994)	セバシン酸(0.7) アジピン酸(0.3)	有り (6時間)	無し	10.1 (240°C)	0.68
ポリアミド3N	16.1	MXDA (0.994)	セバシン酸(0.3) アジピン酸(0.7)	有り (6時間)	無し	11.1 (240°C)	0.21
ポリアミド4N	13.9	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	有り (6時間)	無し	12.2 (250°C)	0.09
ポリアミド5N	24.4	MXDA(0.8) PXDA(0.2)	アジピン酸(1.0)	無し	有り	33.1 (270°C)	0.13
ポリアミド6N	17.5	MXDA (0.991)	アジピン酸(0.9) イソフタル酸(0.1)	有り (6時間)	無し	13.6 (250°C)	0.08
ポリアミド7N	40.5	MXDA (1.0)	アジピン酸(1.0)	有り (6時間)	無し	13.1 (250°C)	0.09
ポリアミド8N	32.9	MXDA (0.994)	アジピン酸(1.0)	有り (1時間)	無し	40.2 (250°C)	0.09

MXDA：メタキシレンジアミン、PXDA：パラキシレンジアミン

1) ()内の数値は各成分のモル比を示す。

2) 有り：固相重合を実施した。()内は重合時間を示す。無し：固相重合を実施しなかった。

3) 有り：末端アミノ基の封止を実施した。無し：末端アミノ基の封止を実施しなかった。

4) ポリアミド単体で未延伸フィルムを作製し、23°C・60%RHにて測定した。

[0497] [表25]

表 2N

	組成物		1ヶ月保存		3ヶ月保存		3ヶ月 保存後の シール強度
	ポリアミド樹脂 (末端アミノ基濃度)	溶融 混練比 ¹⁾	酸素濃度	外観	酸素濃度	外観	
実施例1N	ポリアミド1N (14.8μeq/g)	35:65	3.3%	変化無し	0.1%以下	変化無し	4.6kg/15mm
実施例2N	ポリアミド1N (14.8μeq/g)	55:45	4.1%	変化無し	0.6%	変化無し	3.3kg/15mm
実施例3N	ポリアミド1N (14.8μeq/g)	20:80	3.8%	変化無し	0.4%	変化無し	5.2kg/15mm
実施例4N	ポリアミド2N (15.7μeq/g)	35:65	3.9%	変化無し	0.4%	変化無し	4.4kg/15mm
実施例5N	ポリアミド3N (16.1μeq/g)	35:65	4.2%	変化無し	0.8%	変化無し	4.3kg/15mm
実施例6N	ポリアミド4N (13.9μeq/g)	35:65	4.5%	変化無し	1.0%	微褐色	4.5kg/15mm
実施例7N	ポリアミド5N (24.4μeq/g)	35:65	5.1%	変化無し	1.5%	微褐色	4.5kg/15mm
実施例8N	ポリアミド6N (17.5μeq/g)	35:65	3.8%	変化無し	0.3%	微褐色	4.4kg/15mm
比較例1N	ポリアミド1N (14.8μeq/g)	85:15	7.3%	微褐色	3.1%	微褐色	1.0kg/15mm
比較例2N	ポリアミド7N (40.5μeq/g)	35:65	8.1%	微褐色	6.5%	褐色	4.6kg/15mm
比較例3N	ポリアミド8N (32.9μeq/g)	35:65	7.9%	微褐色	5.9%	褐色	4.7kg/15mm

1) (遷移金属触媒とポリアミド樹脂の合計重量):ポリオレフィン樹脂の重量

[0498] 実施例1N～8Nから明らかなように、本発明の酸素吸収多層体は、酸素吸収性能に優れ、袋内酸素濃度を低下し、内容物の色調が良好に保持され、輸液容器内容物の保存に好適であった。

[0499] これに対し、酸素吸収樹脂層中のポリアミド樹脂Aの含有量が、60重量%を超過した比較例1Nは酸素吸収機能が不十分であり、内容物に変色した

。

[0500] 一方、実施例 6 N と比較して、アジピン酸に対する M X D A のモル比を大きくした比較例 2 N や固相重合時間を短くした比較例 3 N においては、末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ を超過し、酸素吸収機能が不十分であり、内容物が変色した。

[0501] (比較例 4 N)

平均粒径 $30 \mu\text{m}$ の鉄粉と塩化カルシウムを 100 : 1 の割合で混合し、PP と 30 : 70 の重量比で混練して、鉄系酸素吸収樹脂組成物 A N を得た。鉄系酸素吸収樹脂組成物 A N をコア層とし、実施例 1 N と同様に 2 種 3 層フィルムを作製しようとしたが、フィルム表面に鉄粉の凹凸が発生し、フィルムが得られなかった。そのため、厚さ $40 \mu\text{m}$ の PP フィルムに酸素吸収樹脂層として、鉄系酸素吸収樹脂組成物 A N を厚さ $30 \mu\text{m}$ で押出ラミネートし、酸素吸収層面をコロナ放電処理したラミネートフィルムを得た。このラミネートフィルムを実施例 1 N と同様に、PET フィルム、アルミナ蒸着 PET フィルムと積層し、PET フィルム (12) / 接着剤 (3) / アルミナ蒸着 PET フィルム (12) / 接着剤 (3) / 鉄系酸素吸収樹脂組成物 A N (30) / PP (40) の酸素吸収多層フィルムを得た。尚、括弧内の数字は各層の厚さ (単位: μm) を意味する。次いで、実施例 1 N と同様の三方シール袋を作製し、フィルム内に水を共存させずに保存試験を行ったところ、袋内酸素濃度は十分に低下していなかった。また袋外部からの。内容物の確認は困難であったため、開封し、確認したところ、内容物の変色していた。

[0502] (実施例 9 N)

第 1 ~ 第 4 押出機、ダイヘッド、金型からなる 4 種 6 層多層ブロー成形装置を用い、各押出機から、第 1 押出機; PP、第 2 押出機; 前記酸素吸収樹脂組成物 A、第 3 押出機; エチレンービニルアルコール共重合体 (製品名; クラレ製「エパール F 101 B」)、及び第 4 押出機; ポリプロピレン系接着性樹脂 (製品名; 三菱化学 (株) 製「モディック AP P 604 V」) を

押し出し、内側より、PP／酸素吸収樹脂組成物A層／接着層／エチレンービニルアルコール共重合体／接着層／PP（各層重量比（％）：15／15／3／6／3／58）、内容積300mL、胴部最薄肉部厚みが300 μ mの酸素吸収多層ボトルを作製した。また、酸素吸収多層ボトルは厚みムラ等のない外観良好な多層ボトルであった。

[0503] 次いで、得られた酸素吸収多層ボトルに、実施例1Nで用いたアミノ酸製剤モデル液300mLを窒素置換下で封入した。ボトル内の窒素置換率は95％であった。その後、40℃・90％RH下に保存し、6ヶ月後の内容物の外観を確認したところ、変化はなかった。

[0504] 本発明は、輸液容器内容物を、内側から順に、熱可塑性樹脂からなる酸素透過層、少なくとも、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、およびポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層が積層されてなる酸素吸収多層体を全部または一部に使用した酸素吸収性容器内に保存する輸液容器内容物の保存方法であり、輸液容器内容物を劣化させることなく長期保存することができる。また、当該酸素吸収多層体は透明性を有するものである。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒及び芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂組成物であって、該ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下であり、且つ該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が酸素吸収樹脂組成物の総量に対して $15 \sim 60$ 重量%であることを特徴とする酸素吸収樹脂組成物。
- [請求項2] 熱可塑性樹脂からなるシーラント層、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、及びポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層からなる酸素吸収多層体であって、該ポリアミド樹脂が、芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が $30 \mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であり、且つ酸素吸収樹脂層中の該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が $15 \sim 60$ 重量%であることを特徴とする酸素吸収多層体。
- [請求項3] 前記芳香族ジアミンがメタキシリレンジアミン及びパラキシリレンジアミンから選ばれる少なくとも一種であり、前記ジカルボン酸がアジピン酸、セバシン酸及びイソフタル酸から選ばれる少なくとも一種である、請求項1記載の酸素吸収樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ジカルボン酸が、アジピン酸とセバシン酸とをモル比（アジピン酸／セバシン酸）で $3/7 \sim 7/3$ の割合で含有し、かつ芳香族ジアミンがメタキシリレンジアミンを、ジカルボン酸1モルに対し $0.985 \sim 0.997$ モルの割合で含有する、請求項1又は3に記載の酸素吸収樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ポリアミド樹脂が、メタキシリレンジアミン、アジピン酸及びイソフタル酸の少なくとも三成分を、メタキシリレンジアミン：アジピン酸：イソフタル酸 = $0.985 \sim 0.997 : 0.70 \sim 0.97 : 0.30 \sim 0.03$ のモル比で重縮合してなる、請求項1、3又

は4に記載の酸素吸収樹脂組成物。

[請求項6] 遷移金属の含有量がポリオレフィン樹脂に対して200～5000 ppmである請求項1及び3～5のいずれかに記載の酸素吸収樹脂組成物の製造方法であって、ポリオレフィン樹脂及び遷移金属触媒を含むマスターバッチと、ポリアミド樹脂とを熔融混練する酸素吸収樹脂組成物の製造方法。

[請求項7] 請求項2記載の酸素吸収多層体を熱成形してなる酸素吸収多層容器。

[請求項8] 少なくとも、紙基材、ガスバリア層、請求項2記載の酸素吸収樹脂層及び熱可塑性樹脂内層をこの順に積層した積層材を製函してなる酸素吸収多層容器。

[請求項9] 輸液容器内容物を、内側から順に熱可塑性樹脂からなる酸素透過層、少なくとも、ポリオレフィン樹脂、遷移金属触媒、およびポリアミド樹脂を含有する酸素吸収樹脂層、並びにガスバリア性物質からなるガスバリア層の少なくとも3層が積層されてなる酸素吸収多層体を全部または一部に使用した酸素吸収性容器内に保存する輸液容器内容物の保存方法であって、該ポリアミド樹脂が、少なくとも芳香族ジアミンとジカルボン酸との重縮合によって得られる末端アミノ基濃度が30 $\mu\text{eq/g}$ 以下のポリアミド樹脂であり、且つ酸素吸収樹脂層中の該遷移金属触媒と該ポリアミド樹脂の合計含有量が15～60重量%である輸液容器内容物の保存方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L77/06
(2006.01)i, B65D81/26(2006.01)n

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, B65D65/40, C08K3/00, C08L77/06, B65D81/26

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y	JP 04-045152 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 February 1992 (14.02.1992), claims; page 2, upper right column, line 10 to lower left column, line 18; examples (Family: none)	1, 3-6 2, 7-9
Y	JP 2002-309046 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), claims; paragraph [0036] (Family: none)	2, 7-9
Y	JP 2008-081529 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; paragraphs [0034] to [0068] (Family: none)	2, 7-9



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
07 September, 2010 (07.09.10)

Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060073

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 2004-307756 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 04 November 2004 (04.11.2004), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2000-319508 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2000-319507 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 November 2000 (21.11.2000), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 63-170460 A (Toray Industries, Inc.), 14 July 1988 (14.07.1988), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 62-241938 A (Tonen Chemical Corp.), 22 October 1987 (22.10.1987), entire text & US 5013789 A & EP 263887 A1 & EP 245964 A2 & WO 1987/006247 A1 & DE 3780746 A & DE 3780746 T & DE 3780746 D & NO 875073 A & DK 655687 A & AT 78839 T	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L23/00(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L77/06(2006.01)i, B65D81/26(2006.01)n

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, B65D65/40, C08K3/00, C08L77/06, B65D81/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X Y	JP 04-045152 A（凸版印刷株式会社）1992.02.14, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第10行～左下欄第18行、実施例（ファミリーなし）	1, 3-6 2, 7-9
Y	JP 2002-309046 A（日本合成化学工業株式会社）2002.10.23, 特許請求の範囲, [0036]（ファミリーなし）	2, 7-9
Y	JP 2008-081529 A（大日本印刷株式会社）2008.04.10, 特許請求の範囲, [0034]-[0068]（ファミリーなし）	2, 7-9

☒ 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

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

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）

中島 芳人

4 J

3 2 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 2004-307756 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2000-319508 A (東洋紡績株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミ リーなし)	1-9
A	JP 2000-319507 A (東洋紡績株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミ リーなし)	1-9
A	JP 63-170460 A (東レ株式会社) 1988. 07. 14, 全文 (ファミリーな し)	1-9
A	JP 62-241938 A (東燃石油化学株式会社) 1987. 10. 22, 全文 & US 5013789 A & EP 263887 A1 & EP 245964 A2 & WO 1987/006247 A1 & DE 3780746 A & DE 3780746 T & DE 3780746 D & NO 875073 A & DK 655687 A & AT 78839 T	1-9