

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5962425号
(P5962425)

(45) 発行日 平成28年8月3日 (2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日 (2016.7.8)

(51) Int.Cl.	F I	
A 2 3 L 3/3436 (2006.01)	A 2 3 L 3/3436	
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	G
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	
C O 8 L 67/00 (2006.01)	C O 8 L 67/00	
C O 8 G 63/02 (2006.01)	C O 8 G 63/02	

請求項の数 4 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2012-231635 (P2012-231635)	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成24年10月19日 (2012.10.19)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開2014-82941 (P2014-82941A)		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成26年5月12日 (2014.5.12)	(72) 発明者	池田 真一
審査請求日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		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
		(72) 発明者	岡田 聡史
			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
		(72) 発明者	岩本 慎平
			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
		(72) 発明者	伊東 史裕
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 つゆ類の保存方法

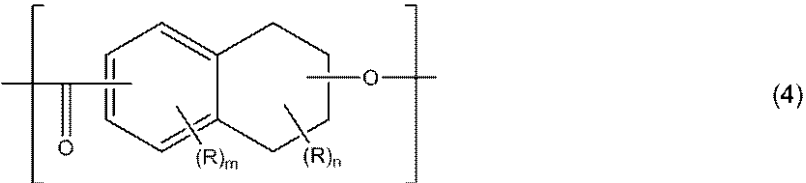
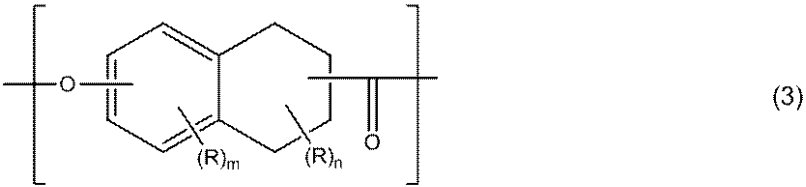
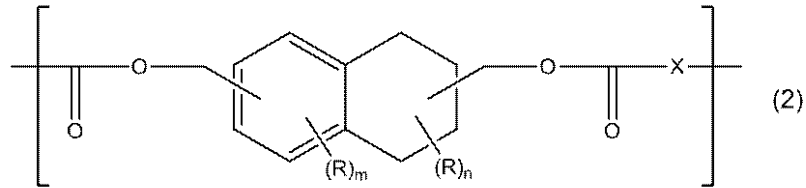
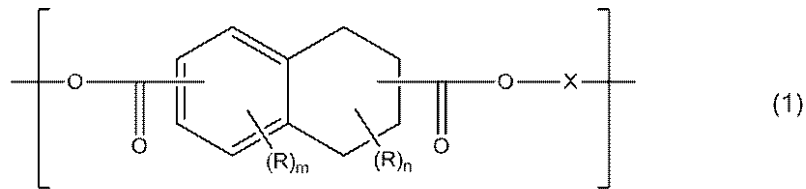
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

つゆ類を、ポリエステル化合物及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層（層 A）と、熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（層 B）とを含む酸素吸収性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、つゆ類の保存方法であって、

前記ポリエステル化合物が、下記一般式（1）～（4）

【化 1】



(式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mは0～3、nは0～7の整数を表し、テトラリン環のベンジル位に少なくとも1つ以上の水素原子が結合している。Xは芳香族炭化水素基、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基、直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基及び複素環基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含有する2価の基を表す。)

からなる群より選択される少なくとも1つのテトラリン環を有する構成単位を含有する、つゆ類の保存方法。

【請求項 2】

前記遷移金属触媒が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも1種以上の遷移金属を含むものである、請求項1記載の保存方法。

【請求項 3】

前記遷移金属触媒が、前記ポリエステル化合物100質量部に対し、遷移金属量として0.001～10質量部含まれる、請求項1または2に記載の保存方法。

【請求項 4】

前記一般式(1)で表される構成単位が、下記式(5)～(7)からなる群より選択される少なくとも1つである、請求項1～3のいずれかに記載の保存方法。

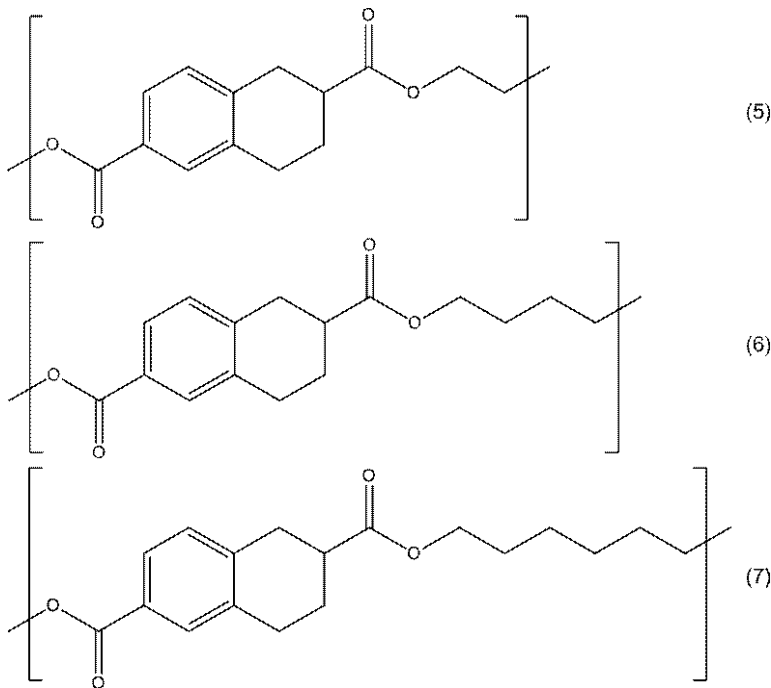
10

20

30

40

【化 2】



【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化による劣化を防止して風味や色調を良好に保持したまま、つゆ類を長期保存する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

つゆ類はだし汁に、醤油、味醂、砂糖、調味料（アミノ酸）等を混合した調味料であり、その使用用途は、麺と一緒に食する、煮物の味付けや鍋物の出汁、天ぷらのつけ汁、冷奴や大根おろしなどにかけて食べる、他の調味料と合わせてドレッシングや和風ソースなどに加工して用いる等、幅広い用途で用いられている。一方、つゆ類は醤油及び砂糖等が含有されており、酸化劣化による風味変化、保存性低下の問題がある。

【0003】

また、つゆ類を、ガラス瓶に充填し、保存する技術があるが、ガラス瓶は不燃性廃棄物処理の問題や包装容器の軽量化への要請から、バリア性袋やバリア性トレーなどのプラスチック系容器への移管が行われている。しかし、通常のバリア性袋等のバリア性容器でつゆ類を保存した場合、如何にガス置換操作を行っても、包装容器内に残存する微量酸素又はつゆ類とともに充填される液内に溶存する微量酸素により、つゆ類の風味低下・褐変が生じることは避けがたい。

【0004】

一方、食品の保存性向上や風味劣化を防止する方法として、脱酸素包装技術が知られている。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）。

【0005】

10

20

30

40

50

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、といった課題を有していた。

【 0 0 0 6 】

一方で、樹脂と遷移金属触媒からなり、酸素捕捉特性を有する酸素吸収性樹脂組成物が知られている。例えば、酸化可能有機成分としてポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドと遷移金属触媒からなる樹脂組成物が知られており、さらに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 参照）。

【 0 0 0 7 】

また、酸素吸収に水分を必要としない酸素吸収樹脂組成物として、炭素 - 炭素不飽和結合を有する樹脂と遷移金属触媒からなる酸素吸収樹脂組成物が知られている（特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 8 】

さらに、酸素を捕集する組成物として、置換されたシクロヘキセン官能基を含むポリマーまたは該シクロヘキセン環が結合した低分子量物質と遷移金属とからなる組成物が知られている（特許文献 4 参照）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開平 9 - 2 3 4 8 3 2 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 2 5 2 5 6 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 0 5 - 1 1 5 7 7 6 号公報

【 特許文献 4 】 特表 2 0 0 3 - 5 2 1 5 5 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、特許文献 2 の樹脂組成物は、遷移金属触媒を含有させキシリレン基含有ポリアミド樹脂を酸化させることで酸素吸収機能を発現させるものであるため、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。さらに、この樹脂組成物は、未だ酸素吸収性能が不十分といった課題を有している。

【 0 0 1 1 】

また、特許文献 3 の酸素吸収樹脂組成物は、樹脂の酸化にともなう高分子鎖の切断により臭気成分となる低分子量の有機化合物が生成し、酸素吸収後に臭気の強度が増大するという問題がある。

【 0 0 1 2 】

さらに、特許文献 4 の組成物は、シクロヘキセン官能基を含む特殊な材料を用いる必要があり、また、この材料は比較的臭気が発生しやすい、という問題がある。

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、上記課題を鑑みてなされたものであり、その目的は、つゆ類を安定的に、かつ、風味及び色調を低下させることなく保存する方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、つゆ類の保存方法について検討を進めた結果、つゆ類を、テトラリン環を有するポリエステル化合物と遷移金属触媒からなる酸素吸収性樹脂組成物を容器の一層に用いた容器に保存することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明は、以下 < 1 > ~ < 4 > を提供する。

< 1 > つゆ類を、ポリエステル化合物及び遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成

10

20

30

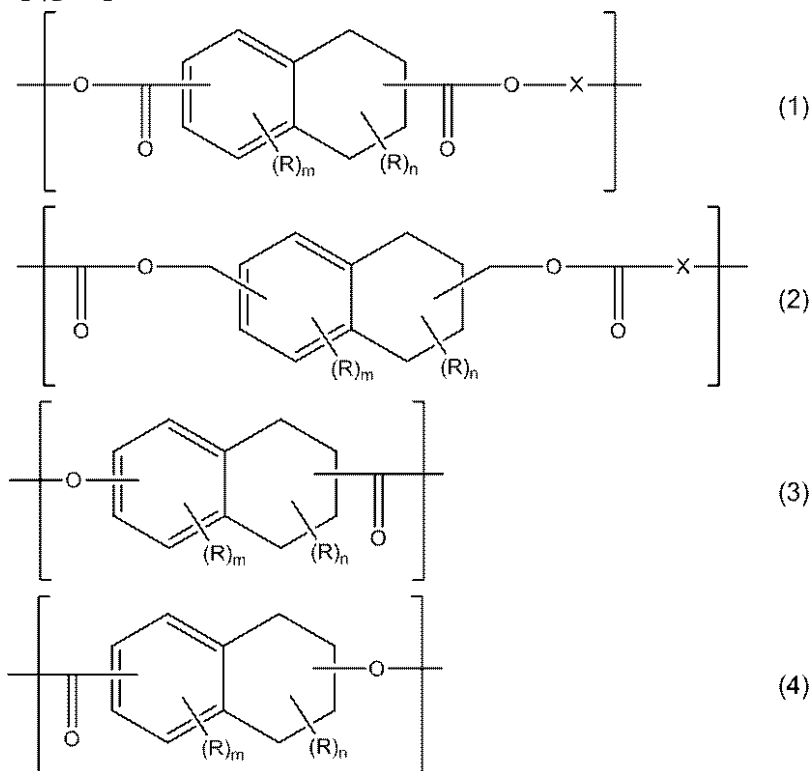
40

50

物からなる酸素吸収層（層 A）と、熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（層 B）とを含む酸素吸収性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つゆ類の保存方法であって、

前記ポリエステル化合物が、下記一般式（1）～（4）

【化 1】



（式中、R は、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。m は 0 ～ 3、n は 0 ～ 7 の整数を表し、テトラリン環のベンジル位に少なくとも 1 つ以上の水素原子が結合している。X は芳香族炭化水素基、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基、直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基及び複素環基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を含有する 2 価の基を表す。）

からなる群より選択される少なくとも 1 つのテトラリン環を有する構成単位を含有している、

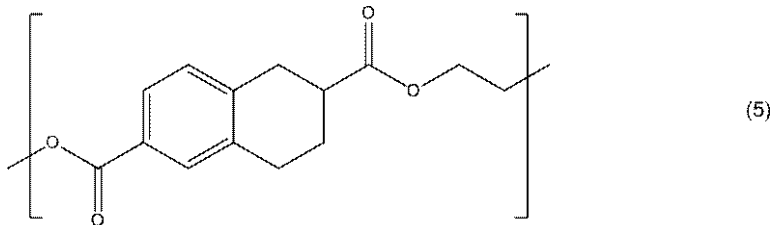
つゆ類の保存方法。

< 2 > 前記遷移金属触媒が、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅からなる群より選択される少なくとも 1 種以上の遷移金属を含むものである、上記 < 1 > 記載のつゆ類の保存方法。

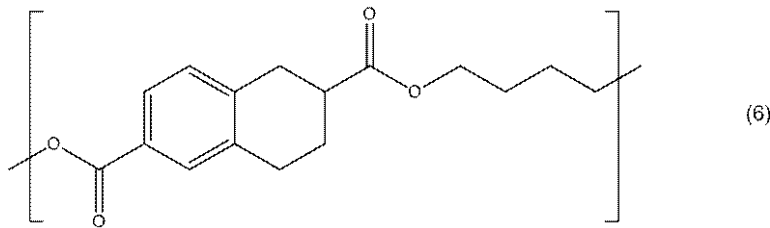
< 3 > 前記遷移金属触媒が、前記ポリエステル化合物 100 質量部に対し、遷移金属量として 0.001 ～ 10 質量部含まれる、上記 < 1 > または < 2 > に記載のつゆ類の保存方法。

< 4 > 前記一般式（1）で表される構成単位が、下記式（5）～（7）からなる群より選択される少なくとも 1 つである、上記 < 1 > ～ < 3 > のいずれかに記載のつゆ類の保存方法。

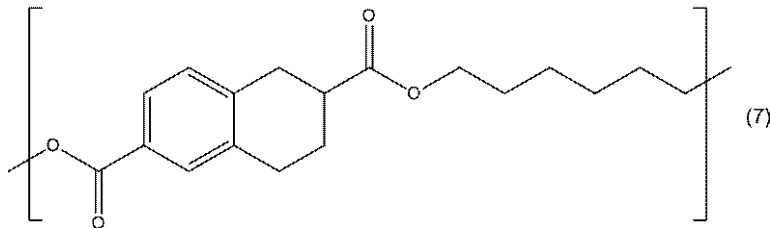
【化 2】



(5)



(6)



(7)

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明により、つゆ類の風味を損なわず、臭気の発生のない、つゆ類を長期間保存できる方法を提供できる。しかも、金属缶やガラス瓶から代替えて、容器の軽量化、廃棄物・不燃物の削減を可能とする。また、長期間保存後も、包装容器は強度を保持している。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の実施の形態について説明する。尚、以下の実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明はその実施の形態のみに限定されない。

【 0 0 1 8 】

[つゆ類]

本発明におけるつゆ類とは、かつお節、昆布等から抽出しただし汁に味醂、醤油、砂糖、グルタミン酸等の調味料、エキス調味料などを添加したものであり、めんつゆ、天つゆ、煮物つゆを例示することが出来る。

【 0 0 1 9 】

以下、本発明のつゆ類の保存方法に用いられる酸素吸収性多層体の実施の形態について説明する。

【 0 0 2 0 】

[酸素吸収性多層体]

本実施形態の酸素吸収性多層体は、酸素吸収性樹脂組成物からなる酸素吸収層（層 A）と、熱可塑性樹脂を含有する樹脂層（層 B）とを少なくとも含む。

【 0 0 2 1 】

本実施形態の酸素吸収性多層体における層構成は特に限定されず、層 A 及び層 B の数や種類は特に限定されない。例えば、1 層の層 A 及び 1 層の層 B からなる A / B 構成であってもよく、1 層の層 A 及び 2 層の層 B からなる B / A / B の 3 層構成であってもよい。また、1 層の層 A 並びに層 B 1 及び層 B 2 の 2 種 4 層の層 B からなる B 1 / B 2 / A / B 2 / B 1 の 5 層構成であってもよい。さらに、本実施形態の多層体は、必要に応じて接着層（層 A D）等の任意の層を含んでもよく、例えば、B 1 / A D / B 2 / A / B 2 / A D / B 1 の 7 層構成であってもよい。

【 0 0 2 2 】

[酸素吸収層（層 A）]

10

20

30

40

50

本実施形態の酸素吸収層（層A）は、上記一般式（1）～（4）からなる群より選択される少なくとも1種のテトラリン環を有する構成単位を含有するポリエステル化合物と遷移金属触媒を含有する酸素吸収性樹脂組成物からなる。

【0023】

層A中の前記ポリエステル化合物の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が特に好ましい。前記範囲の場合、50質量%未満の場合に比べ、酸素吸収性能をより高めることが出来る。

【0024】

[ポリエステル化合物]

本実施形態のポリエステル化合物は、上記一般式（1）～（4）のいずれかで表される少なくとも1種のテトラリン環を有する構成単位を含有する。

【0025】

本願の一般式（1）～（4）及び（8）～（15）においてRで表される一価の置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基（好ましくは炭素数が1～15、より好ましくは炭素数が1～6個の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が2～6の直鎖状、分岐状又は環状アルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基）、アルキニル基（好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が2～6のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基）、アリール基（好ましくは炭素数が6～16、より好ましくは炭素数が6～10のアリール基、例えば、フェニル基、ナフチル基）、複素環基（好ましくは炭素数が1～12、より好ましくは炭素数が2～6の5員環或いは6員環の芳香族又は非芳香族の複素環化合物から1個の水素原子を取り除くことによって得られる一価の基、例えば、1-ピラゾリル基、1-イミダゾリル基、2-フリル基）、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数が1～10、より好ましくは炭素数が1～6の直鎖状、分岐状又は環状アルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数が6～12、より好ましくは炭素数が6～8のアリーロキシ基、例えば、フェノキシ基）、アシル基（ホルミル基を含む。好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が2～6のアルキルカルボニル基、好ましくは炭素数が7～12個、より好ましくは炭素数が7～9のアリールカルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基）、アミノ基（好ましくは炭素数が1～10、より好ましくは炭素数が1～6のアルキルアミノ基、好ましくは炭素数が6～12、より好ましくは炭素数が6～8のアニリノ基、好ましくは炭素数が1～12、より好ましくは炭素数が2～6の複素環アミノ基、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、アニリノ基）、メルカプト基、アルキルチオ基（好ましくは炭素数が1～10、より好ましくは炭素数が1～6のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基）、アリールチオ基（好ましくは炭素数が6～12、より好ましくは炭素数が6～8のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基）、複素環チオ基（好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が1～6の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基）、イミド基（好ましくは炭素数が2～10、より好ましくは炭素数が4～8のイミド基、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基）等が例示されるが、これらに特に限定されない。

【0026】

なお、上記の一価の置換基Rが水素原子を有する場合、その水素原子が置換基T（ここで、置換基Tは、上記の一価の置換基Rで説明したものと同義である。）でさらに置換されていてよい。その具体例としては、例えば、ヒドロキシ基で置換されたアルキル基（例えば、ヒドロキシエチル基）、アルコキシ基で置換されたアルキル基（例えば、メトキシエチル基）、アリール基で置換されたアルキル基（例えば、ベンジル基）、第1級或いは第2級アミノ基で置換されたアルキル基（例えば、アミノエチル基）、アルキル基で置

10

20

30

40

50

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

【0027】

X は、芳香族炭化水素基、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基、直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基及び複素環基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を含有する 2 価の基を表す。芳香族炭化水素基、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基、直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基及び複素環基は、置換されていても無置換でもよい。X は、ヘテロ原子を含有していてもよく、エーテル基、スルフィド基、カルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、スルホキシド基、スルホン基等を含有していてもよい。ここで、芳香族炭化水素基としては、例えば、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、メチルフェニレン基、*o*-キシリレン基、*m*-キシリレン基、*p*-キシリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、ピフェニレン基、フルオニレン基等が挙げられるが、これらに特に限定されない。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基や、シクロヘキセニレン基等のシクロアルケニレン基が挙げられるが、これらに特に限定されない。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、イソプロピリデン基、テトラメチレン基、イソブチレン基、*tert*ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基等の直鎖状又は分枝鎖状アルキレン基や、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、1,3-ブタジエニレン基、1-ペンテニレン基、2-ペンテニレン基、1-ヘキセニレン基、2-ヘキセニレン基、3-ヘキセニレン基等のアルケニレン基等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらは、さらに置換基を有していてもよく、その具体例としては、例えば、ハロゲン、アルコキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボアルコキシ基、アミノ基、アシル基、チオ基（例えばアルキルチオ基、フェニルチオ基、トリルチオ基、ピリジルチオ基等）、アミノ基（例えば非置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、フェニルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられるが、これらに特に限定されない。

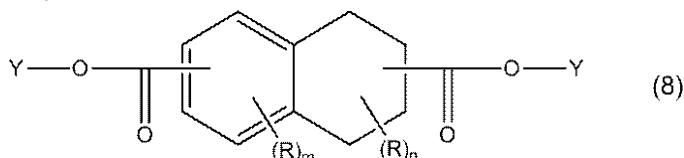
【0028】

上記一般式（1）で表される構成単位を含有するポリエステル化合物は、テトラリン環を有するジカルボン酸またはその誘導体（I）、及びジオールまたはその誘導体（II）、を重縮合することで得られる。

【0029】

本実施形態で用いるテトラリン環を有するジカルボン酸またはその誘導体（I）は、下記一般式（8）で表される。これらは、単独でまたは 2 種以上を組み合わせることで用いることができる。

【化 3】



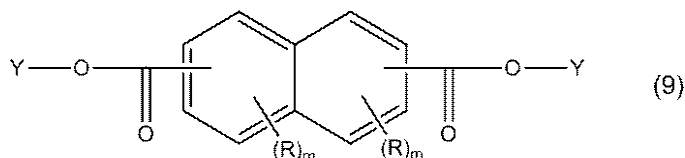
（式中、R は、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ

基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mは0～3、nは0～7の整数を表し、テトラリン環のベンジル位に少なくとも1つ以上の水素原子が結合している。Yは水素原子又はアルキル基を表す。)

【0030】

上記一般式(8)で表される化合物は、下記一般式(9)で表されるナフタレン環を有するジカルボン酸またはその誘導体を水素と反応させて得ることが出来る。

【化4】



10

(式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。Yは水素原子又はアルキル基を表す。)

20

【0031】

本実施形態で用いるジオールまたはその誘導体(II)としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2-フェニルプロパンジオール、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアルコール、ジヒドロキシ-1,3-ジイソプロピルベンゼン、ジヒドロキシ-1,4-ジイソプロピルベンゼン、o-キシレングリコール、m-キシレングリコール、p-キシレングリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシフェニル、ナフタレンジオール、またはこれらの誘導体が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることが出来る。

30

【0032】

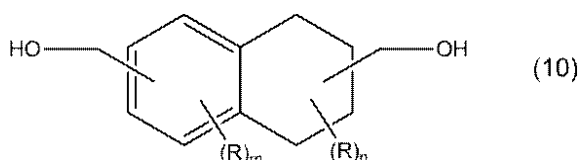
また、上記一般式(2)で表される構成単位を含有するポリエステル化合物は、テトラリン環を有するジオールまたはその誘導体(III)、及び、ジカルボン酸またはその誘導体(IV)を重縮合することによって得られる。

【0033】

本実施形態で用いるテトラリン環を有するジオールまたはその誘導体(III)は、下記一般式(10)で表される。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることが出来る。

40

【化5】



(式中、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基

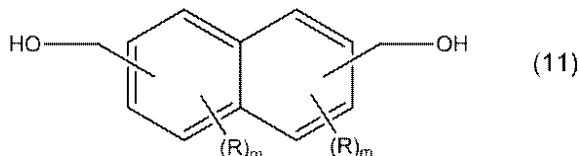
50

、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mは0～3、nは0～7の整数を表し、テトラリン環のベンジル位に少なくとも1つ以上の水素原子が結合している。)

【0034】

上記一般式(10)で表される化合物は、下記一般式(11)で表されるナフタレン環を有するジオールまたはその誘導体を水素と反応させて得ることが出来る。

【化6】



10

(式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。)

20

【0035】

本実施形態で用いるジカルボン酸またはその誘導体(IV)としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、3,3-ジメチルペンタン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、フェニルマロン酸、フェニレンジ酢酸、フェニレンジ酪酸、4,4-ジフェニルエーテルジカルボン酸、p-フェニレンジカルボン酸、またはこれらの誘導体等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。

【0036】

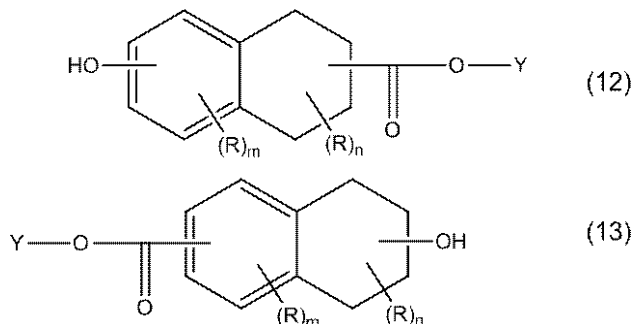
30

上記一般式(3)又は(4)で表される構成単位を含有するポリエステル化合物は、テトラリン環を有するヒドロキシカルボン酸またはその誘導体(V)を重縮合することで得られる。

【0037】

本実施形態で用いるテトラリン環を有するヒドロキシカルボン酸またはその誘導体(V)は、下記一般式(12)又は(13)で表される。これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることが出来る。

【化7】



40

(式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シ

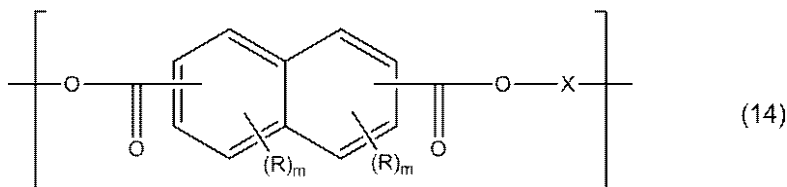
50

アノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mは0～3、nは0～7の整数を表し、テトラリン環のベンジル位に少なくとも1つ以上の水素原子が結合している。Yは水素原子又はアルキル基を表す。)

【0038】

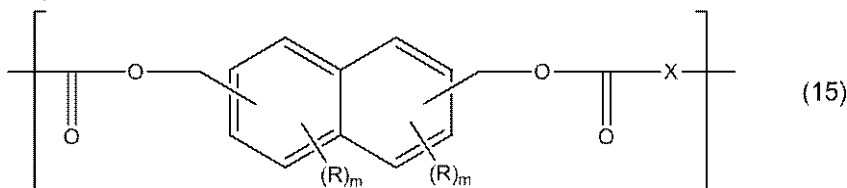
上記一般式(1)または(2)で表される構成単位を含有するポリエステル化合物は、下記一般式(14)または(15)で表される構成単位を含有するポリエステル化合物の水添反応によって得ることも出来る。

【化8】



(式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。Xは芳香族炭化水素基、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基、直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基及び複素環基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含有する2価の基を表す。)

【化9】



(式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子または一価の置換基を示し、一価の置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基及びイミド基からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらはさらに置換基を有していてもよい。mはそれぞれ独立して0～3の整数を表す。Xは芳香族炭化水素基、飽和または不飽和の脂環式炭化水素基、直鎖状または分岐状の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素基及び複素環基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を含有する2価の基を表す。)

【0039】

本実施形態のポリエステル化合物には、性能に影響しない程度で、テトラリン環を有さない構成単位を共重成分として組み込んでもよい。具体的には、前記ジオールまたはその誘導体(II)や、前記ジカルボン酸またはその誘導体(IV)に示した化合物を共重成分として用いることが出来る。

【0040】

前記一般式(1)で表される構成単位を含有するポリエステル化合物の好ましい具体例としては、上記式(5)～(7)及び、下記式(16)～(18)が挙げられるが、これ

10

20

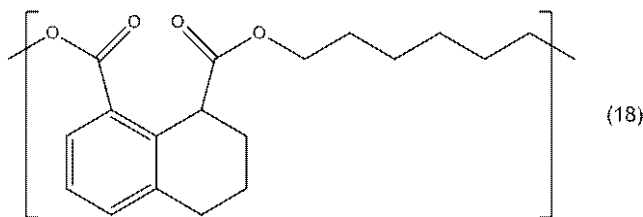
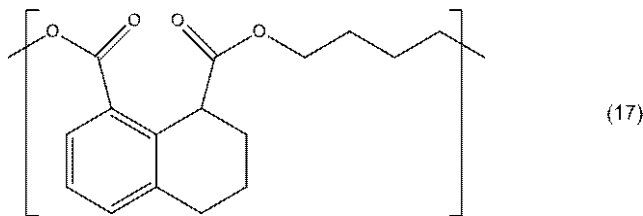
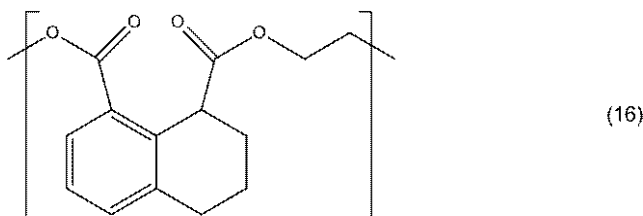
30

40

50

らに限定されない。

【化 1 0】



【 0 0 4 1】

上述したポリエステル化合物は、いずれも、テトラリン環のベンジル位に水素を有するものであり、上述した遷移金属触媒と併用することでベンジル位の水素が引き抜かれ、これにより優れた酸素吸収能を発現する。

【 0 0 4 2】

また、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収後の臭気発生が抑制されたものである。その理由は明らかではないが、例えば以下の酸化反応機構が推測される。すなわち、ポリエステル化合物においては、まずテトラリン環のベンジル位にある水素が引き抜かれてラジカルが生成し、その後、ラジカルと酸素との反応によりベンジル位の炭素が酸化され、ヒドロキシ基又はケトン基が生成すると考えられる。そのため、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物においては、上記従来技術のような酸化反応による酸素吸収主剤の分子鎖の切断がなく、ポリエステル化合物の構造が維持されるため、臭気の原因となる低分子量の有機化合物が酸素吸収後に生成し難く、その結果、酸素吸収後の臭気強度の増大が抑制されているものと推測される。

【 0 0 4 3】

本実施形態のポリエステル化合物の極限粘度（フェノールと 1，1，2，2 - テトラクロロエタンとの質量比 6：4 の混合溶媒を用いた 25 での測定値）は特に限定されないが、ポリエステル化合物の成形性の面から、0.1 ~ 2.0 dL / g が好ましく、0.5 ~ 1.5 dL / g がより好ましい。

【 0 0 4 4】

本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物において使用される遷移金属触媒としては、上記ポリエステル化合物の酸化反応の触媒として機能し得るものであれば、公知のものから適宜選択して用いることができ、特に限定されない。

【 0 0 4 5】

かかる遷移金属触媒の具体例としては、例えば、遷移金属の有機酸塩、ハロゲン化物、燐酸塩、亜燐酸塩、次亜燐酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物等が挙げられる。ここで、遷移金属触媒に含まれる遷移金属としては、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの中でも、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅が好ましい。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、オクタノイック酸、ラ

10

20

30

40

50

ウリン酸、ステアリン酸、アセチルアセトン、ジメチルジチオカルバミン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トール酸、オレイン酸、カプリン酸、ナフテン酸が挙げられるが、これらに限定されない。遷移金属触媒は、これらの遷移金属と有機酸とを組み合わせたものが好ましく、遷移金属がマンガン、鉄、コバルト、ニッケル又は銅であり、有機酸が酢酸、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸又はナフテン酸である組み合わせがより好ましい。なお、遷移金属触媒は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0046】

遷移金属触媒の配合量は、使用する前記ポリエステル化合物や遷移金属触媒の種類及び所望の性能に応じて適宜設定でき、特に限定されない。酸素吸収性樹脂組成物の酸素吸収量の観点から、遷移金属触媒の配合量は、前記ポリエステル化合物100質量部に対し、遷移金属量として0.001~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.002~2質量部、さらに好ましくは0.005~1質量部である。

【0047】

ポリエステル化合物及び遷移金属触媒は、公知の方法で混合する事が出来るが、好ましくは押出機により混練することにより、分散性の良い酸素吸収性樹脂組成物として使用することができる。また、酸素吸収性樹脂組成物には、本実施形態の効果を損なわない範囲で、乾燥剤、顔料、染料、酸化防止剤、スリップ剤、帯電防止剤、安定剤等の添加剤、炭酸カルシウム、クレー、マイカ、シリカ等の充填剤、消臭剤等を添加しても良いが、以上に示したものに限定されることなく、種々の材料を混合することができる。

【0048】

なお、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、酸素吸収反応を促進させるために、必要に応じて、さらにラジカル発生剤や光開始剤を含有していてもよい。ラジカル発生剤の具体例としては、各種のN-ヒドロキシイミド化合物が挙げられ、例えば、N-ヒドロキシコハクイミド、N-ヒドロキシマレイミド、N,N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタルイミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタルイミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、3-スルホニル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-メトキシカルボニル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-メチル-N-ヒドロキシフタルイミド、3-ヒドロキシ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-ニトロ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-クロロ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-メトキシ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-ジメチルアミノ-N-ヒドロキシフタルイミド、4-カルボキシ-N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、4-メチル-N-ヒドロキシヘキサヒドロフタルイミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N,N'-ジヒドロキシピロメリット酸ジイミド等が挙げられるが、これらに特に限定されない。また、光開始剤の具体例としては、ベンゾフェノンとその誘導体、チアジン染料、金属ポルフィリン誘導体、アントラキノン誘導体等が挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、これらのラジカル発生剤及び光開始剤は、1種を単独で或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0049】

また、本実施形態の酸素吸収性樹脂組成物は、本実施形態の目的を阻害しない範囲で他の熱可塑性樹脂と押出機で混練することも出来る。混練に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、あるいはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の-オレフィン同士のランダムまたはブロック共重合体等のポリオレフィン、無水マレイン酸グラフトポリエチレンや無水マレイン酸グラフトポリプロピレン等の酸変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体やそのイオン架橋物(アイオノマー)、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体等のエチレ

ン - ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル - スチレン共重合体、
 - メチルスチレン - スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメ
 タクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン 6 1 0、
 ナイロン 1 2、ポリメタキシリレンアジパミド (M X D 6) 等のポリアミド、ポリエチレ
 ンテレフタレート (P E T)、ポリブチレンテレフタレート (P B T)、ポリトリメチレ
 ンテレフタレート (P T T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、グリコール変性ポ
 リエチレンテレフタレート (P E T G)、ポリエチレンサクシネート (P E S)、ポリブ
 チレンサクシネート (P B S)、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクトン、ポ
 リヒドロキシアルカノエート等のポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレンオキサ
 イド等のポリエーテル等あるいはこれらの混合物等が挙げられる。

10

【 0 0 5 0 】

酸素吸収層 (層 A) の厚みは、特に制限はないが、1 ~ 1 0 0 0 μ m が好ましく、より
 好ましくは 2 ~ 8 0 0 μ m であり、更に好ましくは 5 ~ 7 0 0 μ m である。この場合、厚
 みが上記範囲を外れる場合に比べて、層 A が酸素を吸収する性能をより高めることができ
 るとともに経済性が損なわれることを防止することができる。

【 0 0 5 1 】

[熱可塑性樹脂を含有する樹脂層 (層 B)]

本実施形態の層 B は、熱可塑性樹脂を含有する層である。層 B における熱可塑性樹脂の
 含有率は特に限定されないが、層 B の総量に対する熱可塑性樹脂の含有率が、7 0 ~ 1 0
 0 質量%であることが好ましく、8 0 ~ 1 0 0 質量%がより好ましく、9 0 ~ 1 0 0 質量
 %が特に好ましい。

20

【 0 0 5 2 】

本実施形態の酸素吸収性多層体は、層 B を複数有していてもよく、複数の層 B の構成は
 互いに同一であっても異なってもよい。層 B の厚みは、用途に応じて適宜決定するこ
 とができ、多層体に要求される落下耐性等の強度や柔軟性等の諸物性を確保するという観
 点からは、好ましくは 5 ~ 1 0 0 0 μ m、より好ましくは 1 0 ~ 8 0 0 μ m、更に好まし
 くは 2 0 ~ 5 0 0 μ m である。

【 0 0 5 3 】

本実施形態の熱可塑性樹脂には任意の熱可塑性樹脂を使用することができ、特に限定さ
 れない。例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、エチレン - ビニルアルコ
 ール共重合体、植物由来樹脂及び塩素系樹脂を挙げることができる。本実施形態において
 熱可塑性樹脂としては、これら樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことが
 好ましい。また、前記熱可塑性樹脂においては、本発明の前記ポリエステル化合物以外の
 熱可塑性樹脂の含有量が、5 0 ~ 1 0 0 質量%であることが好ましく、7 0 ~ 1 0 0 質量
 %がより好ましく、9 0 ~ 1 0 0 質量%が特に好ましい。

30

【 0 0 5 4 】

[ポリオレフィン]

ポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度
 ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレンなどの、ポリプロピ
 レン、ポリブテン - 1、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1 等のオレフィン単独重合体；エチ
 レン - プロピレンランダム共重合体、エチレン - プロピレンブロック共重合体、エチレン
 - プロピレン - ポリブテン - 1 共重合体、エチレン - 環状オレフィン共重合体等のエチレ
 ンと - オレフィンとの共重合体；エチレン - (メタ) アクリル酸共重合体等のエチレン
 - , - 不飽和カルボン酸共重合体、エチレン - (メタ) アクリル酸エチル共重合体等
 のエチレン - , - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - , - 不飽和カル
 ボン酸共重合体のイオン架橋物、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のその他のエチレン
 共重合体；環状オレフィン類開環重合体及びその水素添加物；環状オレフィン類 - エチレ
 ン共重合体；とこれらのポリオレフィンを無水マレイン酸等の酸無水物等でグラフト変性
 したグラフト変性ポリオレフィン等を挙げることができる。

40

【 0 0 5 5 】

50

〔ポリエステル〕

ここで説明するポリエステルは、熱可塑性樹脂として用いることの出来るポリエステルであって、本実施形態のポリエステル化合物では無い。本実施形態において、ポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種又は二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種又は二種以上とから成るもの、又はヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体からなるもの、又は環状エステルからなるものをいう。エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に70モル%以上をエチレンテレフタレート単位が占めるものであり、ガラス転移温度(T_g)が50~90、融点(T_m)が200~275の範囲にあるものが好適である。エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルとしてポリエチレンテレフタレートが耐圧性、耐熱性、耐熱圧性等の点で特に優れているが、エチレンテレフタレート単位以外にイソフタル酸やナフタレンジカルボン酸等の二塩基酸とプロピレングリコール等のジオールからなるエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用できる。

10

【0056】

ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸等に例示される飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等に例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸等に例示される芳香族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸等に例示される金属スルホネート基含有芳香族ジカルボン酸又はそれらの低級アルキルエステル誘導体等が挙げられる。

20

30

【0057】

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

【0058】

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

40

【0059】

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサ

50

ジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等に例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(4-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加されたグリコール等に例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0060】

10

上記のグリコールのなかでも、特に、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールを主成分として使用することが好適である。これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオール等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体等が挙げられる。

【0061】

環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、γ-プロピオラクトン、δ-メチル-γ-プロピオラクトン、ε-バレロラクトン、グリコリド、ラクチド等が挙げられる。

20

【0062】

多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物等が例示される。

【0063】

本実施形態で用いられるポリエステルとしては、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

【0064】

30

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。主たる酸成分がナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルも同様に、ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。

【0065】

40

本実施形態で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、上述のジカルボン酸類に例示した1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

【0066】

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。ここで言うアルキレングリコー

50

ルは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでもよい。

【 0 0 6 7 】

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

【 0 0 6 8 】

本実施形態に用いられるポリエステルの好ましい一例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、より好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を80モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステルである。

【 0 0 6 9 】

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

【 0 0 7 0 】

また本実施形態に用いられるポリエステルの好ましいその他の例としては、プロピレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、プロピレンナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、1, 4 - シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、ブチレンナフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステル、またはブチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む線状ポリエステルである。

【 0 0 7 1 】

特にポリエステル全体の組成として、テレフタル酸／イソフタル酸／／エチレングリコールの組合せ、テレフタル酸／／エチレングリコール／1, 4 - シクロヘキサジメタノールの組合せ、テレフタル酸／／エチレングリコール／ネオペンチルグリコールの組合せは透明性と成形性とを両立する上で好ましい。なお、当然ではあるが、エステル化（エステル交換）反応、重縮合反応中に、エチレングリコールの二量化により生じるジエチレングリコールを少量（5モル%以下）含んでもよいことは言うまでもない。

【 0 0 7 2 】

また本実施形態に用いられるポリエステルの好ましいその他の例としては、グリコール酸やグリコール酸メチルの重縮合もしくは、グリコリドの開環重縮合にて得られるポリグリコール酸が挙げられる。このポリグリコール酸には、ラクチド等の他成分を共重合しても構わない。

【 0 0 7 3 】

[ポリアミド]

本実施形態で使用するポリアミドは、ラクタムもしくはアミノカルボン酸から誘導される単位を主構成単位とするポリアミドや、脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される単位を主構成単位とする脂肪族ポリアミド、脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸とから誘導される単位を主構成単位とする部分芳香族ポリアミド、芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される単位を主構成単位とする部分芳香族ポリアミド等が挙げられ、必要に応じて、主構成単位以外のモノマー単位を共重合してもよい。

【 0 0 7 4 】

前記ラクタムもしくはアミノカルボン酸としては、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカブロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等が使用できる。

【0075】

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

10

【0076】

また、前記脂肪族ジカルボン酸としては、直鎖状の脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジカルボン酸が好ましく、さらに炭素数4～12のアルキレン基を有する直鎖状脂肪族ジカルボン酸が特に好ましい。このような直鎖状脂肪族ジカルボン酸の例としては、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸およびこれらの機能的誘導体等を挙げることができる。脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸が挙げられる。

20

【0077】

また、前記芳香族ジアミンとしては、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラ-ビス(2-アミノエチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0078】

また、前記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸およびその機能的誘導体等が挙げられる。

30

【0079】

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

40

【0080】

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

【0081】

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

50

よい。

【 0 0 8 2 】

[エチレン - ビニルアルコール共重合体]

本実施形態で使用されるエチレンビニルアルコール共重合体としては、特に限定されないが、好ましくはエチレン含量 15 ~ 60 モル%、更に好ましくは 20 ~ 55 モル%、より好ましくは 29 ~ 44 モル%であり、酢酸ビニル成分のケン化度が好ましくは 90 モル%以上、更に好ましくは 95 モル%以上のものである。

またエチレンビニルアルコール共重合体には、本実施形態の効果に悪影響を与えない範囲で、更に少量のプロピレン、イソブテン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等の α -オレフィン、不飽和カルボン酸又はその塩、部分アルキルエステル、完全アルキルエステル、ニトリル、アミド、無水物、不飽和スルホン酸又はその塩等のモノマーを含んでいてもよい。

10

【 0 0 8 3 】

[植物由来樹脂]

本実施形態で使用される植物由来樹脂は、原料として植物由来物質を含む樹脂であれば良く、原料の植物由来物質は特に限定されない。具体例としては、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂が挙げられる。脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としては、例えば、ポリグリコール酸 (PGA)、ポリ乳酸 (PLA) 等のポリ(α -ヒドロキシ酸)；ポリブチレンサクシネート (PBS)、ポリエチレンサクシネート (PEs) 等のポリアルキレンアルカノエート等が挙げられる。

20

【 0 0 8 4 】

[塩素系樹脂]

本実施形態で使用される塩素系樹脂は、構成単位に塩素を含む樹脂であれば良く、公知の樹脂を用いることができる。具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、及び、これらと酢酸ビニル、マレイン酸誘導体、高級アルキルビニルエーテル等との共重合体を挙げることができる。

【 0 0 8 5 】

本実施形態の酸素吸収性多層体は、前記酸素吸収層 (層 A) 及び層 B に加えて、所望する性能等に応じて任意の層を含んでいてもよい。そのような任意の層としては、例えば、接着層等が挙げられる。

30

【 0 0 8 6 】

本実施形態の酸素吸収性多層体において、隣接する 2 つの層の間で実用的な層間接着強度が得られない場合には、当該 2 つの層の間に接着層 (層 AD) を設けることが好ましい。接着層は、接着性を有する熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。接着性を有する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリエステル系ブロック共重合体を主成分とした、ポリエステル系熱可塑性エラストマーが挙げられる。接着層としては、接着性の観点から、層 B として用いられている熱可塑性樹脂と同種の樹脂を変性したものをを用いることが好ましい。接着層の厚みは、実用的な接着強度を発揮しつつ成形加工性を確保するという観点から、好ましくは 2 ~ 100 μm 、より好ましくは 5 ~ 90 μm 、更に好ましくは 10 ~ 80 μm である。

40

【 0 0 8 7 】

[酸素吸収性容器]

本実施形態の酸素吸収性容器の形状は何ら限定されないが、多層インジェクション成形体が好ましく用いられる。前記多層インジェクション成形体の製造方法及び層構成については特に限定されず、通常の射出成形法により製造することができる。例えば、2 台以上の射出機を備えた成形機及び射出用金型を用いて、層 A を構成する材料及び層 B を構成する材料をそれぞれの射出シリンダーから金型ホットランナーを通して、キャビティー内に射出して、射出用金型の形状に対応した多層インジェクション成形体を製造することがで

50

きる。また、先ず、層 B を構成する材料を射出シリンダーから射出し、次いで層 A を構成する材料を別の射出シリンダーから、層 B を構成する樹脂と同時に射出し、次に層 B を構成する樹脂を必要量射出してキャビティーを満たすことにより 3 層構造 B / A / B の多層インジェクション成形体が製造できる。

また、先ず、層 B を構成する材料を射出し、次いで層 A を構成する材料を単独で射出し、最後に層 B を構成する材料を必要量射出して金型キャビティーを満たすことにより、5 層構造 B / A / B / A / B の多層インジェクション成形体が製造できる。

また、先ず、層 B 1 を構成する材料を射出シリンダーから射出し、次いで層 B 2 を構成する材料を別の射出シリンダーから、層 B 1 を構成する樹脂と同時に射出し、次に層 A を構成する樹脂を層 B 1、層 B 2 を構成する樹脂と同時に射出し、次に層 B 1 を構成する樹脂を必要量射出してキャビティーを満たすことにより 5 層構造 B 1 / B 2 / A / B 2 / B 1 の多層インジェクション成形体が製造できる。

10

得られた成形体の口頸部に耐熱性を与えるため、この段階で口頸部を熱処理により結晶化させてもよい。結晶化度は好ましくは 30 ~ 50 %、より好ましくは 35 ~ 45 % である。なお、結晶化は後述する二次加工を施した後に実施してもよい。

また、押出成形、圧縮成形（シート成形、ブロー成形）等の成形手段によって所望の容器形状に成形してもよい。

【0088】

本実施形態の多層体自体が容器である場合、容器外からわずかに侵入する酸素のほか、容器内の酸素を吸収して、保存する内容物品の酸素による変質を防止することができる。

20

【0089】

本実施形態の酸素吸収性多層体の形状は特に限定されず、金型に応じて任意の形状とすることができる。本実施形態の酸素吸収性多層体が酸素吸収性能を発現することができることを考慮すると、本実施形態の酸素吸収性多層体は、カップ状容器やボトル状容器等の保存容器であることが好ましい。また、PET ボトルのような後述するようなブロー成形等の二次加工のために、本実施形態の多層体は、試験管状のプリフォーム（パリソン）であることも好ましい。

【0090】

本実施形態の酸素吸収性多層体を二次加工して得られる容器は、容器外からわずかに侵入する酸素のほか、容器内の酸素を吸収して、保存する内容物品の酸素による変質を防止することができる。二次加工の方法としてはブロー成形や延伸ブロー成形等が挙げられ、二次加工して得られる容器としてはボトルが挙げられる。

30

【0091】

ブロー成形では、まず本実施形態の酸素吸収性多層体として試験管状のプリフォーム（パリソン）を成形し、次いで加熱したプリフォームの口部を治具で固定し、該プリフォームを最終形状金型に嵌め、口部から空気を吹込み、プリフォームを膨らませて金型に密着させ、冷却固化させることでボトル状に成形することができる。

また、ブロー成形では、加熱したプリフォームの口部を治具で固定し、該プリフォームを最終形状金型に嵌め、口部から延伸ロッドで延伸しながら空気を吹込み、プリフォームをブロー延伸させて金型に密着させ、冷却固化させることでボトル状に成形することができる。

40

なお、ブロー成形法としては、大別してホットパリソン方式とコールドパリソン方式とがある。前者はプリフォームを完全に冷却することなく、軟化状態でブロー成形する。一方、後者のコールドパリソン方式ではプリフォームを最終形状の寸法よりかなり小さく、樹脂が非晶質である過冷却有底プリフォームとして形成し、このプリフォームをその延伸温度に予備過熱し、最終形状金型中で軸方向に引張延伸するとともに、周方向にブロー延伸する方式で大量生産に向いている。いずれの方法においても、この多層プリフォームをガラス転移温度（ T_g ）以上の延伸温度に加熱後、熱処理（ヒートセット）温度に加熱された最終形状金型内においてストレッチブロー成形法によって、延伸ロッドにより縦方向に延伸すると共にブローエアによって横方向に延伸する。最終ブロー成形体の延伸倍率は

50

、縦方向で1.2～6倍、横方向で1.2～4.5倍が好ましい。

【0092】

上述した最終形状金型を、樹脂の結晶化が促進される温度、例えばPET樹脂では120～230、好ましくは130～210に加熱してブロー時に、成形体の器壁の外側を金型内面に所定時間接触させて熱処理を行う。所定時間の熱処理後、ブロー用流体を内部冷却用流体に切換えて内層を冷却する。熱処理時間は、ブロー成形体の厚みや温度によって相違するが、一般にPET樹脂の場合、1.5～30秒、好ましくは2～20秒である。一方冷却時間も熱処理温度や冷却用流体の種類により異なるが、一般に0.1～30秒、好ましくは0.2～20秒である。この熱処理により成形体各部は結晶化される。

【0093】

冷却用流体としては、常温の空気、冷却された各種気体、例えば-40～+10の窒素、空気、炭酸ガス等の他に、化学的に不活性な液化ガス、例えば液化窒素ガス、液化炭酸ガス、液化トリクロロフルオロメタンガス、液化ジクロロジフルオロメタンガス、他の液化脂肪族炭化水素ガス等が使用できる。この冷却用流体には、水等の気化熱の大きい液体ミストを共存させることもできる。上述した冷却用流体を使用することにより、著しく大きい冷却温度を得ることができる。また、ストレッチブロー成形に際して2個の金型を使用し、第1の金型では所定の温度及び時間の範囲内で熱処理した後、ブロー成形体を冷却用の第2の金型へ移し、再度ブローすると同時にブロー成形体を冷却してもよい。金型から取出したブロー成形体の外層は、放冷により、又は冷風を吹付けることにより冷却する。

【0094】

他のブロー成形体の製造方法としては、前記多層プリフォームを、一次ストレッチブロー金型を用いて最終ブロー成形体よりも大きい寸法の一次ブロー成形体とし、次いでこの一次ブロー成形体を加熱収縮させた後、二次金型を用いてストレッチブロー成形を行って最終ブロー成形体とする二段ブロー成形を採用してもよい。このブロー成形体の製造方法によれば、ブロー成形体の底部が十分に延伸薄肉化され、熱間充填、加熱滅菌時の底部の変形、耐衝撃性に優れたブロー成形体を得ることができる。

【0095】

本実施形態の成形体及びそれを二次加工して得られる容器には、無機物又は無機酸化物の蒸着膜や、アモルファスカーボン膜をコーティングしてもよい。

無機物又は無機酸化物としては、アルミニウムやアルミナ、酸化珪素等が挙げられる。無機物又は無機酸化物の蒸着膜は、本実施形態のインジェクション成形体及びそれを二次加工して得られる容器から、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等の溶出物を遮蔽できる。蒸着膜の形成方法は特に限定されず、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理蒸着法や、PECVD等の化学蒸着法等が挙げられる。蒸着膜の厚みは、ガスバリア性、遮光性及び耐屈曲性等の観点から、好ましくは5～500nm、より好ましくは5～200nmである。

アモルファスカーボン膜はダイヤモンド状炭素膜で、iカーボン膜または水素化アモルファスカーボン膜とも呼ばれる硬質炭素膜である。膜の形成法としては、排気により中空成形体の内部を真空にし、そこへ炭素源ガスを供給し、プラズマ発生用エネルギーを供給することにより、その炭素源ガスをプラズマ化させる方法が例示され、これにより、容器内面にアモルファスカーボン膜を形成させることができる。アモルファスカーボン膜は酸素や二酸化炭素のような低分子無機ガスの透過度を著しく減少させることができるだけでなく、臭いを有する各種の低分子有機化合物の収着を抑制することができる。アモルファスカーボン膜の厚みは、低分子有機化合物の収着抑制効果、ガスバリア性の向上効果、プラスチックとの密着性、耐久性および透明性等の観点から、50～5000nmが好ましい。

【0096】

また、本発明の酸素吸収性多層体及びそれを二次加工して得られる容器は、被保存物の充填前後に、被保存物に適した形で、容器や被保存物の殺菌を施すことができる。殺菌方

10

20

30

40

50

法としては、100 以下の熱水処理、100 以上の加圧熱水処理、130 以上の超高温加熱処理等の加熱殺菌、紫外線、マイクロ波、ガンマ線等の電磁波殺菌、エチレンオキサイド等のガス処理、過酸化水素や次亜塩素酸等の薬剤殺菌等が挙げられる。

【実施例】

【0097】

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、特に記載が無い限り、NMR測定は室温で行った。また、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。

【0098】

10

(ガラス転移温度の測定方法)

ガラス転移温度はJIS K 7122に準拠して測定した。測定装置は株式会社島津製作所製「DSC-60」を使用した。

【0099】

(融点の測定方法)

融点は、ISO 11357に準拠して、DSC融点ピーク温度を測定した。測定装置は株式会社島津製作所製「DSC-60」を使用した。

【0100】

(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式会社製「Shodex GPC-2001」を使用した。

20

【0101】

[モノマー合成例]

内容積18Lのオートクレーブに、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル2.20kg、2-プロパノール11.0kg、5%パラジウムを活性炭に担持させた触媒350g(50wt%含水品)を仕込んだ。次いで、オートクレーブ内の空気を窒素と置換し、さらに窒素を水素と置換した後、オートクレーブ内の圧力が0.8MPaとなるまで水素を供給した。次に、攪拌機を起動し、回転速度を500rpmに調整し、30分かけて内温を100 まで上げた後、さらに水素を供給し圧力を1MPaとした。その後、反応の進行による圧力低下に応じ、1MPaを維持するよう水素の供給を続けた。7時間後に圧力低下が無くなったので、オートクレーブを冷却し、未反応の残存水素を放出した後、オートクレーブから反応液を取り出した。反応液を濾過し、触媒を除去した後、分離濾液から2-プロパノールをエバポレーターで蒸発させた。得られた粗生成物に、2-プロパノールを4400g加え、再結晶により精製し、テトラリン-2,6-ジカルボン酸ジメチルを80%の収率で得た。尚、NMRの分析結果は下記の通りである。1H NMR(400MHz CDCl₃) 7.76-7.96(2H m)、7.15(1H d)、3.89(3H s)、3.70(3H s)、2.70-3.09(5H m)、1.80-1.95(1H m)。

30

【0102】

[ポリマー製造例]

(製造例1)

40

充填塔式精留等、分縮器、全縮器、コールドトラップ、攪拌機、加熱装置および窒素導入管を備えたポリエステル樹脂製造装置に、モノマー合成例で得たテトラリン-2,6-ジカルボン酸ジメチル543g、1,4-ブタンジオール315g、テトラブチルチタネート0.171gを仕込み、窒素雰囲気下で230 まで昇温してエステル交換反応を行った。ジカルボン酸成分の反応転化率を85%以上とした後、テトラブチルチタネート0.171gを添加し、昇温と減圧を徐々に行い、245 、133Pa以下で重縮合を行い、ポリエステル化合物(1)を得た。

【0103】

得られたポリエステル化合物(1)の重量平均分子量と数平均分子量をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定を行った結果、ポリスチレン換算の重量

50

平均分子量は 8.7×10^4 、数平均分子量は 3.1×10^4 であった。ガラス転移温度と融点を DSC により測定を行った結果、ガラス転移温度は 36、融点は 145 であった。

【0104】

(製造例2)

製造例1の1,4-ブタンジオールをエチレングリコールとし、その重量を217gとした以外は、製造例1と同様にしてポリエステル化合物(2)を合成した。ポリエステル化合物(2)のポリスチレン換算の重量平均分子量は 8.5×10^4 、数平均分子量は 3.0×10^4 、ガラス転移温度は67、融点是非晶性のため認められなかった。

【0105】

(製造例3)

製造例1の1,4-ブタンジオールを1,6-ヘキサジオールとし、その重量を413gとした以外は、製造例1と同様にしてポリエステル化合物(3)を合成した。ポリエステル化合物(3)の重量平均分子量は 8.9×10^4 、数平均分子量は 3.3×10^4 、ガラス転移温度は16、融点は137であった。

【0106】

(実施例1)

ポリエステル化合物(1)100質量部に対し、酢酸コバルト(II)をコバルト量が0.02質量部となるようドライブレンドし、直径37mmのスクリーを2本有する2軸押出機に15kg/hの速度で上記材料を供給し、シリンダー温度220の条件にて熔融混練を行い、押出機ヘッドからストランドを押し出し、冷却後、ペレタイジングし、酸素吸収性樹脂組成物を得た。

【0107】

次いで、下記の条件により、層B/層A/層Bからなる3層構成のインジェクション成形体(パリソン)を成形した。パリソンの総質量は25gとし、層Aの質量をパリソンの総質量の10質量%とした。尚、層Bを構成する樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(日本ユニペット株式会社製、商品名:BK-2180)を、層Aを構成する樹脂としては上記酸素吸収性樹脂組成物を、それぞれ使用した。

【0108】

(パリソンの形状)

全長95mm、外径22mm、肉厚2.7mmとした。なお、パリソンの製造には、射出成形機(名機製作所株式会社製、型式:M200、4個取り)を使用した。

(パリソンの成形条件)

層A用の射出シリンダー温度:250

層B用の射出シリンダー温度:280

金型内樹脂流路温度:280

金型冷却水温度:15

【0109】

得られたパリソンを冷却後、二次加工として、パリソンを加熱し2軸延伸ブロー成形を行うことでボトルを製造した。

【0110】

(二次加工して得られたボトルの形状)

全長160mm、外径60mm、内容積350ml、肉厚0.28mmとした。延伸倍率は縦1.9倍、横2.7倍とした。底部形状はシャンパンタイプである。胴部にディンプルを有する。なお、二次加工には、ブロー成形機(株式会社フロンティア製、型式:EFB1000ET)を使用した。

(二次加工条件)

パリソンの加熱温度:100

延伸ロッド用圧力:0.5MPa

一次ブロー圧力:0.7MPa

10

20

30

40

50

二次ブロー圧力：2.5 MPa
 一次ブロー遅延時間：0.33 sec
 一次ブロー時間：0.35 sec
 二次ブロー時間：2.0 sec
 ブロー排気時間：0.6 sec
 金型温度：30。

【0111】

得られた多層ボトルにめんつゆを350 mL 充填し、35℃ 下に保存し、30日後、60日後、および90日後のめんつゆの風味を調査した。

【0112】

(実施例2)

ポリエステル化合物(1)をポリエステル化合物(2)とした以外は、実施例1と同様にして、多層ボトルを作製し、実施例1と同様の保存試験を実施した。評価結果を表1に示した。

【0113】

(実施例3)

ポリエステル化合物(1)をポリエステル化合物(3)とした以外は、実施例1と同様にして、多層ボトルを作製し、実施例1と同様の保存試験を実施した。評価結果を表1に示した。

【0114】

(比較例1)

ポリエチレンテレフタレート(日本ユニベットの株式会社製、商品名：BK-2180)を用いて実施例1と同形状の単層ボトルを作製し、実施例1と同様の保存試験を実施した。評価結果を表1に示した。

【0115】

【表1】

	層Aに用いた樹脂	風味 ¹⁾		
		30日後	60日後	90日後
実施例1	テトラリン-2,6-ジカルボン酸ジメチル/ 1,4-ブタンジオール重縮合物	◎	◎	◎
実施例2	テトラリン-2,6-ジカルボン酸ジメチル/ エチレングリコール重縮合物	◎	◎	◎
実施例3	テトラリン-2,6-ジカルボン酸ジメチル/ 1,6-ヘキサンジオール重縮合物	◎	◎	○
比較例1	(ポリエチレンテレフタレート単層ボトル)	○	○	×

1) ◎:良好、○:ほぼ良好、×:低下

【0116】

実施例1～3から明らかなように、本発明の酸素吸収性多層容器では、酸素吸収性能に優れ、めんつゆの風味が良好に保持され、めんつゆの保存に好適であった。

【0117】

これに対し、PET単層ボトルで評価した比較例1は酸素吸収機能がなく、めんつゆの風味が著しく低下した。

フロントページの続き

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開平11-255913(JP,A)
特開平8-134194(JP,A)
特開2001-105540(JP,A)
特開2008-37065(JP,A)
米国特許第3505282(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
A23L3/3436
B32B27/18
B32B27/36
C08G63/00-63/91
C08L67/00-67/08
C08K3/00-13/08
CAplus/REGISTRY(STN)