

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

A23L 3/3436 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480036006.9

[45] 授权公告日 2009年1月14日

[11] 授权公告号 CN 100450607C

[22] 申请日 2004.11.26

[21] 申请号 200480036006.9

[30] 优先权

[32] 2003.12.4 [33] JP [31] 406464/2003

[32] 2004.1.23 [33] JP [31] 015196/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2004/017611 2004.11.26

[87] 国际公布 WO2005/053837 日 2005.6.16

[85] 进入国家阶段日期 2006.6.5

[73] 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 北原静夫 寺田和代

[56] 参考文献

JP2003-292682A 2003.10.15

JP2002-146217A 2002.5.22

JP2003-71992A 2003.3.12

JP2003-12944A 2003.1.15

审查员 刘克宽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 熊玉兰 邹雪梅

权利要求书1页 说明书30页

[54] 发明名称

氧吸收剂

[57] 摘要

本发明提供即使不添加过渡金属盐作为提高氧吸收性的催化剂，也显示较高的氧吸收性，且即使在吸收氧后仍保持较高的机械强度的氧吸收剂。该氧吸收剂以共轭二烯聚合物环化物作为有效成分。所述共轭二烯聚合物环化物的不饱和键减少率优选大于或等于10%，其重均分子量优选为1000~1000000。该氧吸收剂可进一步含有热塑性树脂。该氧吸收剂的抗氧化剂的含量优选小于或等于500ppm。该氧吸收剂具有膜、片或粉末形态。

1. 氧吸收剂，其以不饱和键减少率大于或等于 10% 的共轭二烯聚合物环化物作为有效成分。

2. 权利要求 1 所述的氧吸收剂，其中，所述共轭二烯聚合物环化物的重均分子量为 1000 ~ 1000000。

3. 权利要求 1 所述的氧吸收剂，其含有共轭二烯聚合物环化物作为有效成分，进一步含有热塑性树脂。

4. 权利要求 3 所述的氧吸收剂，其中，所述热塑性树脂为选自聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂和聚乙烯醇树脂中的至少 1 种。

5. 权利要求 1 所述的氧吸收剂，其中，所述氧吸收剂含有小于或等于 500ppm 的抗氧化剂。

6. 权利要求 1 所述的氧吸收剂，其为膜、片或粉末形态。

7. 权利要求 1 所述的氧吸收剂，其中，所述共轭二烯聚合物环化物含有极性基团。

8. 权利要求 7 所述的氧吸收剂，其中，所述极性基团为选自酸酐基团、羧基、羟基、酯基、环氧基和氨基中的至少一种基团。

9. 权利要求 7 或 8 所述的氧吸收剂，其中，对于 100g 含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物，所述极性基团的含量为 0.1 ~ 200 毫摩尔。

氧吸收剂

技术领域

本发明涉及用于防止氧气导致的食品、饮料、药品等质量变差的氧吸收剂，更详细地，涉及即使不添加过渡金属盐作为提高氧吸收性的催化剂，也显示较高的氧吸收性，且即使在吸收氧后仍保持较高的机械强度的氧吸收剂。

背景技术

由于氧的作用使食品、饮料、药品等的质量变差，所以要求在无氧或氧极少的条件下贮藏这些食品、饮料、药品等。

因此，虽然可以往贮藏食品、饮料、药品等的容器或包装内填充氮气，但是存在如下问题：制造时成本提高的问题；不能防止一旦开封则外部空气流入，从而导致质量变差的问题。因此，对于吸收残存于容器或包装内的氧，从体系内除去氧进行了各种研究。

以往，作为除去容器或包装内的氧的方法，广泛利用配置包含有以铁粉为主要成分的氧吸收剂的单个小袋的方法。不过，该方法虽然成本低，且氧吸收速度快，但是为了检测异物而使用金属探测器时，或在包装的状态下用于微波炉时，都很麻烦。

因此，对于树脂制的容器或包装材料，对容器或包装材料本身具有氧吸收性进行了研究。

例如，提出了使用聚(α -萘烯)、聚(β -萘烯)、聚(双戊烯)等多萘；以及用作氧吸收催化剂的新癸酸钴、油酸钴等含有过渡金属盐的氧吸收剂(专利文献1)。

此外，提出了使用含有聚异戊二烯、1,2-聚丁二烯等共轭二烯聚合物和过渡金属盐的氧吸收剂(专利文献2)。

进一步地，提出了含有乙烯和环戊烯的共聚物，还含有过渡金属盐的氧吸收剂(专利文献3)。

但是，由于伴随着氧吸收反应的进行，聚合物变差，机械强度显著地降低，过渡金属盐可能溶出，所以根据用途，可能难以适用这些现有的氧吸收剂。

专利文献 1: 特表 2001-507045 号公报

专利文献 2: 特开 2003-71992 号公报

专利文献 3: 特表 2003-504042 号公报

发明内容

本发明的目的在于提供用于防止由氧气导致的食品、饮料、药品等质量变差的氧吸收剂，更详细地，提供即使不添加过渡金属盐作为提高氧吸收性的催化剂，也显示较高的氧吸收性，且即使在吸收氧后仍保持较高的机械强度的氧吸收剂。

本发明人为了解决上述问题而进行了精心研究，结果发现，以共轭二烯聚合物环化物为有效成分的氧吸收剂，即使不添加过渡金属盐作为催化剂也显示较高的氧吸收性，且即使吸收氧后仍保持较高的机械强度，据此，完成了本发明。

如此，根据本发明，提供将共轭二烯聚合物环化物作为有效成分的氧吸收剂。

对于本发明的氧吸收剂，优选共轭二烯聚合物环化物的不饱和键减少率大于或等于 10%。

对于本发明的氧吸收剂，优选共轭二烯聚合物环化物的重均分子量为 1000~1000000。

本发明的氧吸收剂含有共轭二烯聚合物环化物作为有效成分，进一步也可以含有热塑性树脂。

对于上述氧吸收剂，热塑性树脂优选为选自聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂和聚乙烯醇树脂中的至少 1 种。

对于本发明的氧吸收剂，优选氧吸收剂含有小于或等于 500ppm 的抗氧化剂。

本发明的氧吸收剂可以为膜、片或粉体状。

此外，对于本发明的氧吸收剂，共轭二烯聚合物环化物可以含有极性基团。

对于上述氧吸收剂，极性基团优选为选自酸酐基团、羧基、羟基、酯基、环氧基和氨基中的至少一种基团。

此外，对于本发明的氧吸收剂，相对于 100g 含极性基团的共轭二烯聚合物环化物，极性基团的含量优选为 0.1 毫摩尔~200 毫摩尔。

根据本发明，提供即使不添加过渡金属盐作为提高氧吸收性的催化剂，也显示较高的氧吸收性，且即使在吸收氧后仍保持较高的机械强度的氧吸收剂。

具体实施方式

下文，对本发明进行详细的说明。

(氧吸收剂)

本发明的氧吸收剂以共轭二烯聚合物环化物作为有效成分。

氧吸收剂中的共轭二烯聚合物环化物的含量优选大于或等于10重量%，更优选大于或等于30重量%，进一步优选大于或等于50重量%，特别优选大于或等于80重量%。共轭二烯聚合物环化物的含量在该范围内时，可以发挥良好的氧吸收性。

(共轭二烯聚合物环化物)

本发明中所使用的共轭二烯聚合物环化物是在酸催化剂的存在下，使共轭二烯聚合物进行环化反应来得到的，分子中具有来自共轭二烯单体单元的结构。

本发明中，共轭二烯聚合物环化物可以含有极性基团。含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物可以通过在酸催化剂的存在下，使含有极性基团的共轭二烯聚合物进行环化反应等方法来得到。

作为极性基团，只要是具有碳原子和氢原子之外的原子的基团即可，可以举出例如，酸酐基团、羧基、羟基、巯基、酯基、环氧基、氨基、酰胺基、氰基、甲硅烷基、卤原子等。其中，优选为酸酐基团、羧基、羟基、酯基、环氧基和氨基，更优选为酸酐基团、羧基和羟基，特别优选为酸酐基团和羧基。

对极性基团的含量不特别限定，相对于100g含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物，通常为0.1毫摩尔~200毫摩尔，优选为1毫摩尔~100毫摩尔，更优选为5毫摩尔~50毫摩尔。若其含量过少或过多，则氧吸收性存在变差的趋势。

含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物的制备方法如下：(1)在酸催化剂的存在下将不含有极性基团的共轭二烯聚合物环化得到共轭二烯聚合物环化物，在该共轭二烯聚合物环化物上加成含有极性基团的烯属不饱和化合物的方法；(2)在酸催化剂的存在下，将含有极性基团

的共轭二烯聚合物环化的方法；(3)在不含有极性基团的共轭二烯聚合物上加成含有极性基团的烯属不饱和化合物后，在酸催化剂的存在下进行环化的方法。进一步可以使含有极性基团的烯属不饱和化合物在由上述(2)或(3)方法得到的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物上进行加成反应。考虑到更容易调整含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物的不饱和键减少率，优选采用上述(1)的方法。

共轭二烯聚合物为共轭二烯单体的均聚物、共轭二烯单体的共聚物，或共轭二烯单体与能够与其进行共聚的其它单体的共聚物。

对可以使用的共轭二烯单体不特别限定，可以举出例如，1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯等。可以单独使用这些单体，也可以组合至少2种这些单体来使用。

其中，优选1,3-丁二烯、异戊二烯，更优选异戊二烯。

对能够与共轭二烯单体共聚的其它单体不特别限定。作为其具体例子，可以举出例如，苯乙烯、邻甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -甲基对甲基苯乙烯、邻氯苯乙烯、间氯苯乙烯、对氯苯乙烯、对溴苯乙烯、2,4-二溴苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体；乙烯、丙烯、1-丁烯等链状烯烃单体；环戊烯、2-降冰片烯等环状烯烃单体；1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等非共轭二烯单体；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺等。可以单独使用这些单体，也可以组合至少2种这些单体来使用。

虽然在不损害本发明效果的范围内适当地选择共轭二烯聚合物中的共轭二烯单体单元的含量，但是通常大于或等于40摩尔%，优选大于或等于60摩尔%，进一步优选大于或等于80摩尔%。其中，可以特别优选使用仅由共轭二烯单体单元形成的均聚物。若共轭二烯单体单元的含量过少，则难以提高不饱和键减少率，氧吸收性存在变差的趋势。

作为共轭二烯聚合物的具体例子，可以举出天然橡胶(NR)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、异戊二烯-异丁烯共聚物橡胶(IIR)、乙烯-丙烯-二烯共聚物、丁二烯-异戊二

烯共聚合物橡胶 (BIR) 等。其中, 优选为聚异戊二烯橡胶和聚丁二烯橡胶, 更优选为聚异戊二烯橡胶。

共轭二烯聚合物的聚合方法可以按照常规方法, 例如, 使用含有钛等作为催化成分的齐格勒类聚合催化剂, 烷基铝聚合催化剂或自由基聚合催化剂等适当的催化剂, 通过溶液聚合或乳化聚合来进行共轭二烯聚合物的聚合。

在酸催化剂存在下, 使上述共轭二烯聚合物进行环化反应得到本发明中所使用的共轭二烯聚合物环化物。

作为环化反应中所使用的酸催化剂, 可以使用以往公知的酸催化剂, 可以举出例如, 硫酸; 氟代甲磺酸、二氟代甲磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸、具有碳原子数为 2~18 的烷基的烷基苯磺酸、这些的酸酐或烷基酯等有机磺酸化合物; 三氟化硼、三氯化硼、四氯化锡、四氯化钛、氯化铝、二乙基单氯化铝、乙基二氯化铵、溴化铝、五氯化铌、六氯化钨、氯化铁等金属氯化物等。这些酸催化剂可以单独使用, 也可以并用至少 2 种。其中, 优选为有机磺酸化合物, 更优选为对甲苯磺酸及其酸酐。

相对于 100 重量份的共轭二烯聚合物, 酸催化剂的使用量通常为 0.05 重量份~10 重量份, 优选为 0.1 重量份~5 重量份, 更优选为 0.3 重量份~2 重量份。

通常, 将共轭二烯聚合物溶解于烃溶剂中, 在酸催化剂的存在下使其反应来进行环化反应。

对于烃溶剂, 只要是不损害环化反应的烃溶剂即可, 不特别限定。作为其具体例子, 可以举出苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃; 正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷等脂肪族烃; 环戊烷、环己烷等脂肪族烃等。将这些烃溶剂用于共轭二烯单体的聚合物反应时, 可以直接使用该聚合溶剂作为环化反应的溶剂, 此时, 可以在聚合反应结束后的聚合反应液中添加酸催化剂, 进行环化反应。相对于烃溶剂的用量, 共轭二烯聚合物的固体成分浓度通常为 5%~60 重量%, 优选为 20%~40 重量%。

虽然可以在加压、减压或大气压的任意一个压力下进行环化反应, 但是考虑到操作的简便性, 优选在大气压下进行环化反应, 其中, 在干燥气流下, 特别是在干燥氮气或干燥氩气的氛围气下进行环化反

应时，可以抑制由水分导致的副反应。

环化反应中的反应温度或反应时间可以按照常规方法，反应温度通常为 50℃ ~ 150℃，优选为 70℃ ~ 110℃，反应时间通常为 0.5 小时 ~ 10 小时，优选为 2 小时 ~ 7 小时。

进行环化反应后，可以通过常规方法使酸催化剂失活，除去酸催化剂残渣后，根据需要添加抗氧化剂，除去烃溶剂，从而得到固体状的共轭二烯聚合物环化物。

制备含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物时，如上述得到的共轭二烯聚合物环化物不含极性基团时，接着在该共轭二烯聚合物环化物上加成含有极性基团的烯属不饱和化合物。该加成反应也可以不完全除去用于环化反应的烃类溶剂而在环化反应后进行。

对于为了在共轭二烯聚合物环化物上导入极性基团而使用的含有极性基团的烯属不饱和化合物不特别限定，可以举出例如，具有酸酐基团、羧基、羟基、巯基、酯基、环氧基、氨基、酰胺基、氰基、甲基硅烷基、卤素等极性基团的烯属不饱和化合物。

作为具有酸酐基团或羧基的化合物，可以举出例如，马来酸酐、衣康酸酐、乌头酸酐、降冰片烯二羧酸酐、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸等乙烯性不饱和羧酸化合物。其中，考虑到反应性、经济性，优选为马来酸酐。

作为含有羟基的烯属不饱和化合物，可以举出例如，(甲基)丙烯酸 2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯等不饱和酸的羟基烷基酯类；N-羟甲基(甲基)丙烯酸酰胺、N-2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酰胺等具有羟基的不饱和酰胺类；聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇-丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯等不饱和酸的聚亚烷基二醇单酯类；甘油单(甲基)丙烯酸酯等不饱和酸的多元醇单酯类等。其中，优选为不饱和酸的羟基烷基酯类，特别优选为丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯。

作为含有其它极性基团的烯属不饱和化合物，可以举出例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基丙酯、(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯腈等。

对在共轭二烯聚合物环化物上加成含有极性基团的烯属不饱和化

合物的方法不特别限定，一般采用所谓烯(ene)加成反应或接枝聚合反应的公知反应。

该加成反应通过使共轭二烯聚合物环化物和含有极性基团的烯属不饱和化合物根据需要在自由基发生剂的存在下反应来进行。作为自由基引发剂，可以举出例如，过氧化二叔丁基、过氧化二异丙苯基、过氧化苯甲酰、过氧化叔丁基苯甲酸酯、过氧化甲基乙基酮等过氧化物类；偶氮二异丁腈等偶氮腈类等。

加成反应可以在固体状态下进行，也可以在溶液状态下进行，考虑到易控制反应，优选在溶液状态下进行。作为所使用的溶剂，可以举出例如与上述环化反应中的烃类溶剂相同的溶剂。

虽然可以适当地选择含有极性基团的烯属不饱和化合物的用量，但是相对于100g的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物，所导入的极性基团的比率通常为0.1毫摩尔~200毫摩尔，优选为1毫摩尔~100毫摩尔，更优选为5毫摩尔~50毫摩尔。

上述加成反应可以在加压、减压或大气压的任意一个压力下进行，但是考虑到操作的简便性，优选在大气压下进行，其中，若在干燥气流下，特别是在干燥氮气或干燥氢气的氛围下进行上述加成反应，可以抑制由水分引起的加成反应率的降低。

此外，对于上述加成反应，反应温度通常为30℃~250℃，优选为60℃~200℃，反应时间通常为0.5小时~5小时，优选为1小时~3小时。

在含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物上加成含有极性基团的烯属不饱和化合物的方法，可以按照上述在不含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物上加成含极性基团的烯属不饱和化合物的方法。

此时，虽然可以适当地选择含有极性基团的烯属不饱和化合物的用量，但是相对于100g含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物，由加成反应导入的极性基团和加成前共轭二烯聚合物化合物具有的极性基团的总量通常为0.1毫摩尔~200毫摩尔，优选为1毫摩尔~100毫摩尔，更优选为5毫摩尔~50毫摩尔。

此外，在不含有极性基团的共轭二烯聚合物上加成含有极性基团的烯属不饱和化合物的方法，也可以按照上述在不含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物上加成含有极性基团的烯属不饱和化合物的方

法。

此时，虽然可以适当地选择含有极性基团的烯属不饱和化合物的用量，但是使得到的加成物进行环化反应后，相对于 100g 含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物，极性基团的比率通常为 0.1 毫摩尔 - 200 毫摩尔，优选为 1 毫摩尔 - 100 毫摩尔，更优选为 5 毫摩尔 - 50 毫摩尔。

共轭二烯聚合物环化物的不饱和键减少率通常大于或等于 10%，优选为 40% - 75%，更优选为 55% - 70%，若不饱和键减少率过少，则氧吸收后的机械强度的降低有增大的趋势，相反若过大，则难以制备，并且氧吸收性有降低的趋势。

其中，不饱和键减少率是表示在共轭二烯聚合物中的共轭二烯单体单元部分中，通过环化反应不饱和键减少的程度的指标，是如下求得的数值。即，通过质子 NMR 分析，对于共轭二烯聚合物中的共轭二烯单体单元部分，分别求得环化反应前后，直接键合为双键的质子的峰面积相对于全部质子的峰面积的比率，计算其减少率。

现在，对于共轭二烯聚合物中的共轭二烯单体单元部分，若将环化反应前的全部质子峰面积设为 SBT，直接键合为双键的质子的峰面积设为 SBU，将环化反应后的全部质子峰面积设为 SAT，直接键合为双键的质子的峰面积设为 SAU，则

环化反应前直接键合为双键的质子的峰面积比率(SB)为，

$$SB = SBU/SBT$$

环化反应后直接键合为双键的质子的峰面积比率(SA)为，

$$SA = SAU/SAT$$

从而，通过下式求得不饱和键减少率。

$$\text{不饱和键减少率(\%)} = 100 \times (SB-SA)/SB$$

可以适当地选择环化反应时的酸催化剂量、反应温度和反应时间等来调节共轭二烯聚合物环化物的不饱和键减少率。

用通过凝胶渗透色谱法测定的标准聚苯乙烯换算值表示时，共轭二烯聚合物环化物的重均分子量通常为 1000 - 1000000，优选为 10000 - 700000，更优选为 30000 - 500000。

若共轭二烯聚合物环化物的重均分子量过低，则难以成型为膜，机械强度有降低的趋势。若共轭二烯聚合物环化物的重均分子量过

高，则环化反应时的溶液粘度上升，操作困难，并且挤压成型时的加工性有降低的趋势。

可以适当地选择用作原料的共轭二烯聚合物的重均分子量来调节共轭二烯聚合物环化物的重均分子量。

对共轭二烯聚合物环化物的玻璃化转变温度(Tg)不特别限定，可以根据用途来适当地选择，通常为-50℃~200℃，优选为0℃~100℃，更优选为20℃~90℃，特别优选为30℃~70℃。共轭二烯聚合物环化物的Tg在该范围外时，可能在操作性方面产生问题。

可以适当地选择用作原料的共轭二烯聚合物的组成或不饱和键减少率来调节共轭二烯聚合物环化物的Tg。

而且，上述共轭二烯聚合物环化物含有极性基团时，凝胶量(不溶于甲苯的成分的比率)通常小于或等于10重量%，优选小于或等于5重量%，特别优选实质上不具有凝胶。若凝胶量过多，则挤压成型时的加工性降低，难以形成平滑的膜，难以制备均一的溶液。

本发明中所使用的共轭二烯聚合物环化物优选含有抗氧化剂。

共轭二烯聚合物环化物中的抗氧化剂的含量优选小于或等于500ppm，更优选小于或等于400ppm，特别优选小于或等于300ppm。若该含量过多，则使用该共轭二烯聚合物环化物所得到的氧吸收剂的氧吸收性有降低的趋势。抗氧化剂含量的下限优选为10ppm，更优选为20ppm。

作为能够使用的抗氧化剂，只要是在树脂材料或橡胶材料领域中通常使用的抗氧化剂即可，不特别限定。作为其具体例子，可以举出酚类抗氧化剂，亚磷酸酯类抗氧化剂等。

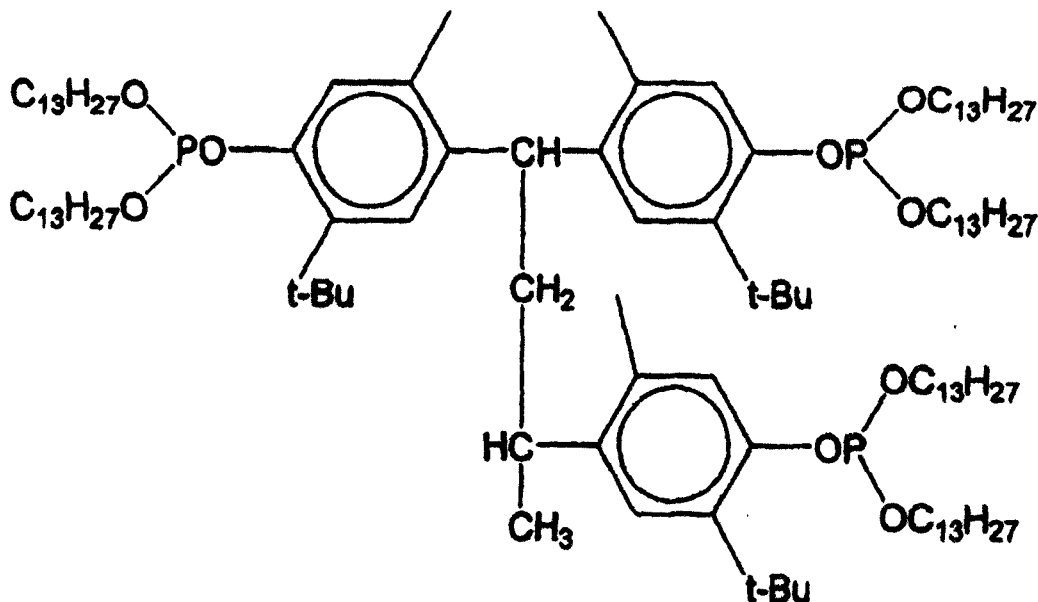
作为酚类抗氧化剂的具体例子，可以举出维生素E、四-(亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基对甲酚、4,4'-硫代二-(6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基二-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、十八烷基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯、4,4'-硫代二-(6-叔丁基苯酚)、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苄基丙烯酸酯、季戊四醇四(3-十二烷基硫代丙酸酯)、季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,6-二-(叔丁基)-4-甲基苯酚、2,2'-亚甲基二-(6-叔丁基对甲酚)、1,3,5-三(3,5-叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮、2,6-二叔丁基-4-(4,6-

二辛基硫基)-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚等。

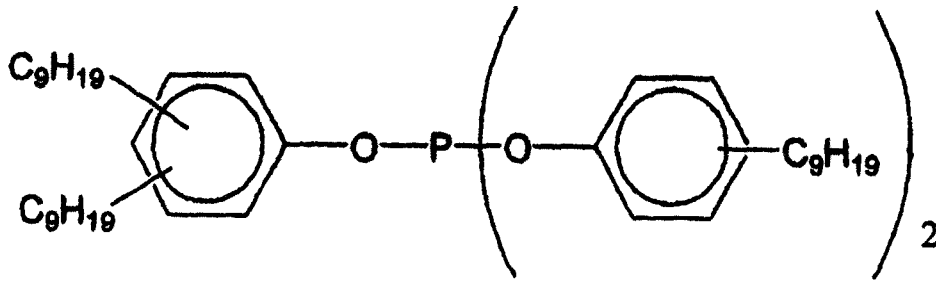
此外，作为类亚磷酸酯类抗氧化剂的具体例子，可以举出，(2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、三癸基亚磷酸酯、三(三癸基)亚磷酸酯、二苯基单(2-乙基己基)亚磷酸酯、二苯基单癸基亚磷酸酯、二癸基单苯基亚磷酸酯、二苯基单(三癸基)亚磷酸酯、二(十二烷基)亚磷酸氢酯、二苯基亚磷酸氢酯、四苯基二丙二醇二亚磷酸酯、四苯基四(三癸基)季戊四醇四亚磷酸酯、四(三癸基)-4,4'-亚异丙基二苯基二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、氯化双酚 A-季戊四醇亚磷酸酯聚合物、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-3-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯以及下述式(1)~(4)所示的亚磷酸酯化合物等。

这些抗氧化剂可以单独使用，也可以组合至少 2 种来使用。

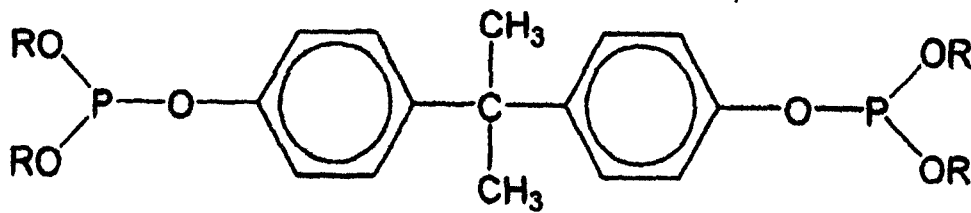
[化1]



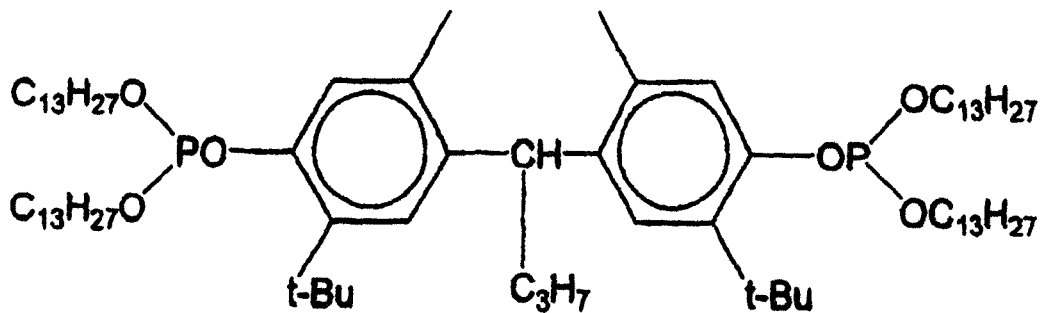
[化2]



[化3]

R: C₁₂ ~ C₁₅ 烷基

[化4]



本发明的氧吸收剂中，优选配合共轭二烯聚合物环化物以外的聚合物材料。通过在本发明的氧吸收剂中配合共轭二烯聚合物环化物以外的聚合物材料，提高撕裂强度。

虽然对能够使用的共轭二烯聚合物环化物以外的聚合物材料不特别限定，但是优选为热塑性树脂。此外，也可以在热塑性树脂中并用各种橡胶。

共轭二烯聚合物环化物以外的聚合物材料可以单独使用 1 种，也可以并用至少 2 种。

在含有共轭二烯聚合物环化物和共轭二烯聚合物环化物以外的聚合物材料的氧吸收剂中，共轭二烯聚合物环化物的含量优选为 100 重量% - 10 重量%，更优选为 90 重量% - 20 重量%，进一步优选为 85 重量% - 30 重量%，特别优选为 80 重量% - 50 重量%。在上述范围内，可以良好地保持氧吸收性和撕裂强度的平衡，且嵌段共聚物环化物的比率越高，氧吸收性越好。

对热塑性树脂不特别限定，优选选自聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂和聚乙烯醇树脂中的至少 1 种。

作为聚烯烃树脂的具体例子，可以举出，聚乙烯、聚丙烯、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)等烯烃均聚物；乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-丙烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯-聚(1-丁烯)共聚物、乙烯-环状烯烃共聚物等乙烯和 α -烯烃的共聚物；乙烯- α, β -不饱和羧酸共聚物、乙烯- α, β -不饱和羧酸酯共聚物、乙烯- α, β -不饱和羧酸共聚物的离子交联物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯共聚物的部分或完全皂化物等其他乙烯共聚物；用马来酸酐等酸酐将这些聚烯烃树脂接枝改性而得到的接枝改性聚烯烃树脂等。

作为聚酯树脂的具体例子，可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等。

作为聚酰胺树脂的具体例子，可以举出尼龙-6、尼龙-6,6、尼龙-6,12 等。

作为聚乙烯醇树脂的具体例子，可以举出聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的部分或完全皂化物等。

这些热塑性树脂中，聚烯烃树脂，特别是烯烃均聚物、乙烯与 α -烯烃的共聚物与共轭二烯聚合物环化物的相容性优异，故优选。

作为能够与这些热塑性树脂并用的橡胶，可以举出天然橡胶、聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚(丙烯腈-丁二烯)橡胶、聚(苯乙烯-丁二烯)橡胶、聚(乙烯-丙烯-二烯)橡胶、丙烯酸橡胶等。

本发明的氧吸收剂，优选含有抗氧化剂。

作为抗氧化剂，可以使用与能够配合于共轭二烯聚合物环化物中的抗氧化剂相同的抗氧化剂。

本发明的氧吸收剂中抗氧化剂的含量优选小于或等于 500ppm，更优选小于或等于 400ppm，特别优选小于或等于 300ppm。若其含量过高，则氧吸收性有降低的趋势。氧吸收剂中抗氧化剂的含量的下限优

选为 10ppm，更优选为 20ppm。

含有抗氧化剂的氧吸收剂，挤压成型时的加工性良好，易成型为平滑的膜，成型时的机械强度不降低。

为了得到含有抗氧化剂的氧吸收剂，可以预先在作为其原料的共轭二烯聚合物环化物中添加抗氧化剂，也可以在制备氧吸收剂时，配合抗氧化剂。

只要不在本质上损害本发明的效果，可以在本发明的氧吸收剂中配合具有提高氧吸收性作用的催化剂、光引发剂、热稳定剂、增强剂、填充剂、阻燃剂、着色剂、增塑剂、紫外线吸收剂、润滑剂、干燥剂、除臭剂、阻燃剂、抗静电剂、防粘剂、防雾剂、表面处理剂等添加剂。

这些添加剂可以根据目的从氧吸收剂领域中现有公知的添加剂中适当选择，并配合适量。

此外，对添加剂的配合方法不特别限定，可以通过将构成氧吸收剂的各种成分熔融混炼，或通过溶液状态下混合构成氧吸收剂的各种成分后除去溶剂来进行添加剂的配合。

作为具有提高氧吸收性作用的催化剂，可以举出过渡金属盐作为这种典型的催化剂。虽然本发明的氧吸收剂即使不含有这种过渡金属盐，也可以发挥充分的氧吸收性，但是通过使本发明的氧吸收剂含有过渡金属盐，可以进一步成为氧吸收性优异的氧吸收剂。

作为这种过渡金属盐，可以举出特表 2001-507045 号公报、特开 2003-71992 号公报和特表 2003-504042 号公报等中举出的过渡金属盐，优选油酸钴(II)、环烷酸钴(II)、2-乙基己酸钴(II)、硬脂酸钴(II)、新癸酸钴(II)等，更优选 2-乙基己酸钴(II)、硬脂酸钴(II)、新癸酸钴(II)。

上述过渡金属盐的配合量通常为氧吸收剂的 10 ppm - 10000ppm，优选为 20 ppm - 5000ppm，更优选为 50 ppm - 5000ppm。

用能量射线照射氧吸收剂时，光引发剂具有促进氧吸收反应开始的作用。

作为光引发剂，可以举出特表 2003-504042 号公报中举出的二苯甲酮类、苯乙酮类、蒽醌类等。

光引发剂的配合量通常为氧吸收剂的 0.001 重量% - 10 重量%，优选为 0.01 重量% - 1 重量%。

对本发明氧吸收剂的形态不特别限定，可以以膜状、片状、颗粒

状、粉末状等各种形态使用。对颗粒和粉末的形状也不限定。其中，优选为可以增大单位重量的表面积，提高氧吸收速度的片、膜或粉末形状，更优选为膜或粉末。

膜的厚度通常大于或等于 $10\ \mu\text{m}$ 且小于 $250\ \mu\text{m}$ ，片的厚度通常大于或等于 $250\ \mu\text{m}$ 且小于 3mm 。

粉末的数均粒径通常为 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ ，优选为 $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 。

对于将本发明的氧吸收剂制成所需形状的方法不特别限定，可以采用以往已知的方法。

对于片或薄膜，例如，可以通过溶液流延法成型；也可以使用单轴或多轴的熔融挤压机，通过 T-模具、循环模具等规定形状的模具来进行挤压成型。当然还可以采用压缩成型法、注射成型法等。

对于粉末，例如，通过在低于氧吸收剂所含有的共轭二烯聚合物环化物的 T_g 的温度氛围下粉碎氧吸收剂，可以得到粉末状的氧吸收剂。

进一步地，也可以使用吹塑成型法、注射成型法、真空成型法、压力成型法、冲压成型法、模塞助压成型法、粉末成型法，成型为所需的形状。

使用本发明的氧吸收剂时，照射能量射线，可以促进氧吸收反应的开始，提高氧吸收速度。作为能量射线，可以利用诸如可见光线、紫外线、X 射线、电子射线、 γ 射线等。可以根据所使用的能量射线的种类来适当地选择照射能量的量。

本发明的氧吸收剂优选用作啤酒、葡萄酒、果汁、碳酸软饮料等饮料；水果、坚果、蔬菜、肉制品、幼儿食品、咖啡、果酱、蛋黄酱、番茄酱、食用油、调味品、调味汁类、用调料煮的鱼、贝类、乳制品类等食品；药品、电子元件、记录介质、化妆品、汽油等在氧存在下易变质的物品的氧吸收剂。

实施例

下面举出实施例对本发明进行更具体的说明。而且，只要不特别说明，下述的“份”和“%”以重量为基准。

此外，如下所述对各种特性进行评价。

(1) 共轭二烯聚合物环化物的重均分子量

用通过凝胶渗透色谱分析测定的标准聚苯乙烯换算值表示。

(2) 共轭二烯聚合物环化物的不饱和键减少率

参考下述(i)和(ii)的文献中所述的方法，通过质子 NMR 测定来求得不饱和键减少率。

(i) M.a.Golub and J. Heller. Can. J. Chem, 41,937(1963).

(ii) Y.Tanaka and H.Sato, J. Polym. Sci: Poly. Chem. Ed., 17, 3027(1979).

现在，对于共轭二烯聚合物中的共轭二烯单体单元部分，若将环化反应前全部质子的峰面积设为 SBT，直接键合为双键的质子的峰面积设为 SBU，将环化反应后全部质子的峰面积设为 SAT，直接键合为双键的质子的峰面积设为 SAU，则

环化反应前直接键合为双键的质子的峰面积比率(SB)为，

$$SB = SBU/SBT$$

环化反应后直接键合为双键的质子的峰面积比率(SA)为，

$$SA = SAU/SAT$$

从而，通过下式求得不饱和键减少率。

$$\text{不饱和键减少率(\%)} = 100 \times (SB-SA)/SB$$

(3) 共轭二烯聚合物环化物的环化率

可以通过环化率来评价共轭二烯聚合物的环化程度。

基于上述(i)的文献中所述的方法，通过质子 NMR 测定求得环化率。

(4) 膜状氧吸收剂的氧吸收量

在由厚度为 12 μm 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 20 μm 的中间层铝箔(Al)/厚度为 30 μm 的内层聚乙烯膜(PE)3 层膜形成的袋中，密封 200 毫升的空气和膜状的氧吸收剂。将此袋在 25℃ 下放置一定时间后，使用氧浓度计(Neutronics 公司制，氧分析计 HS-750)测定袋内的氧浓度。由该结果求得 1m²(换算为表面积)的膜状氧吸收剂 1 天吸收的氧体积。

(5) 膜状氧吸收剂的拉伸强度

使用厚度为 100 μm ~ 120 μm 的膜状氧吸收剂，按照 JIS K 7127，以 50mm/min 的拉伸速度拉伸，求得膜状氧吸收剂的拉伸强度。

测定氧吸收前和膜状氧吸收剂吸收本身重量的 5 重量%的氧后的膜状氧吸收剂的拉伸强度，计算后一拉伸强度相对于前一拉伸强度的保持率，按下述基准进行判断。

○：保持率超过 70%。

△：保持率为 50%~70%。

×：保持率小于 50%。

(6) 粉末状氧吸收剂的累积氧吸收量

以尽可能地使粒子之间不重叠的方式将 10g 的粉末状氧吸收剂散布于不锈钢制大桶中。将该大桶设置于温度控制在 30℃ 的空气循环式烤箱中，观察其重量随时间变化，计算 1g 粉末状氧吸收剂吸收的氧体积。其中，由于随着时间推移，粉末状的氧吸收剂的重量增加，将该增加份量全部作为该氧吸收剂吸收氧而产生的累积氧吸收量来进行计算。

(7) 膜状氧吸收剂的撕裂强度

根据 JIS K 7128-3，使用厚度为 100 μm 的试验片，使用 Instron 5566(Instron 公司制)作为试验仪器，在 23℃ 下以测定数 n=5 进行测定。

(8) 含有酸酐基团或羧基的共轭二烯聚合物环化物的酸酐基团或羧基基团的含量

通过傅立叶变换红外线光谱，测定酸酐基团的峰强度(1760 cm^{-1} ~1780 cm^{-1})和羧基的峰强度(1700 cm^{-1})，通过校正曲线法，求得酸酐基团和羧基的含量。以相对于 100g 全部聚合物的含量(毫摩尔)表示。

(9) 粉末状氧吸收剂的氧吸收量

在由厚度为 12 μm 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 20 μm 的中间层铝箔(Al)/厚度为 30 μm 的内层聚乙烯膜(PE)3 层膜形成的袋中，密封 200 毫升的空气和粉末状的氧吸收剂。将此袋在 30℃ 下放置一定时间后，使用氧浓度计(Neutronics 公司制，氧分析计 HS-750)测定袋内的氧浓度。由该结果求得 1g 粉末状的氧吸收剂 1 天吸收的氧体积。

(制备例 1: 共轭二烯聚合物环化物 A 的制备)

在具有搅拌机、温度计、回流冷却管和氮气导入管的耐压反应器中，装入 300 份的裁断成边长为 10mm 的正方形聚异戊二烯(顺式-1,4-

键单元含量为 73%，反式-1,4-键单元含量为 22%，3,4 键单元含量为 5%，重均分子量为 174000)和 700 份甲苯。对反应器内进行氮气置换后，加热至 85℃，在搅拌下使聚异戊二烯完全溶于甲苯后，投入 2.4 份对甲苯磺酸(是通过在甲苯中，进行回流脱水使水分量小于或等于 150ppm 而得到的，下文称为“无水对甲苯磺酸”)，在 85℃下进行环化反应，反应 4 小时后，投入含有 0.83 份碳酸钠的 25%的碳酸钠水溶液，停止反应。在 85℃下，使用 300 份离子交换水进行洗涤，重复洗涤 3 次，除去体系中的催化剂残渣。

在得到的聚合物环化物的溶液中，对于聚合物环化物，添加相当于 300ppm 的量的亚磷酸酯抗氧化剂(2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯(ADKSTAB HP-10: 旭电化工业公司制))后，蒸馏除去溶液中的一部分甲苯，进一步进行真空干燥，除去甲苯，得到固体状的共轭二烯聚合物环化物 A。测定共轭二烯聚合物环化物 A 的不饱和键减少率和重均分子量，其结果如表 1 所示。而且，表 1 还示出了环化率。

(制备例 2: 共轭二烯聚合物环化物 B 的制备)

除了将无水对甲苯磺酸的使用量改变为 2.25 份，将在环化反应后添加的碳酸钠的量改变为 0.78 份之外，与制备例 1 同法得到共轭二烯聚合物环化物 B 并对其进行评价。其结果如表 1 所示。而且，表 1 还示出了环化率。

(制备例 3: 共轭二烯聚合物环化物 C 的制备)

将聚异戊二烯换成用极塑炼 Nipol IR-2200(顺式-1,4-键单元含量大于或等于 99%，日本 Zeon 公司制)而得到的重均分子量为 302000 的高顺式聚异戊二烯，将无水对甲苯磺酸的使用量改变为 2.16 份，将在环化反应后添加的碳酸钠的量改变为 0.75 份之外，与制备例 1 同法得到共轭二烯聚合物环化物 C 并对其进行评价。其结果如表 1 所示。而且，表 1 还示出了环化率。

(制备例 4: 共轭二烯聚合物环化物 D 的制备)

将聚异戊二烯换成由含量为 68%的顺式-1,4-键单元、含量为 25%

的反式-1,4-键单元和含量为 7% 的 3,4-键单元形成的重均分子量为 141000 的聚异戊二烯，将无水对甲苯磺酸的使用量改变为 2.69 份，将在环化反应后添加的碳酸钠的量改变为 1.03 份之外，与制备例 1 同法得到共轭二烯聚合物环化物 D 并对其进行评价。其结果如表 1 所示。而且，表 1 还示出了环化率。

[表 1]

	制备例1	制备例2	制备例3	制备例4
共轭二烯聚合物环化物	A	B	C	D
重均分子量	130,500	139,800	226,500	98,700
不饱和键减少率(%)	64	56	61	66
环化率(%)	78	70	76	81

(实施例 1)

在使共轭二烯聚合物环化物 A 不接触氧的条件下，于 100℃ 将其压缩成型，制造厚度为 120 μm 的膜(膜状的氧吸收剂 1)。将裁断成大小为 100mm × 100mm、厚度为 120 μm 膜状的氧吸收剂 1 和 200 毫升的空气密封于大小为 150mm × 220mm 的由厚度为 12 μm 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 20 μm 的中间层铝箔(Al)/厚度为 30 μm 的内层聚乙烯膜(PE)3 层膜形成的袋中。接着，在 25℃ 下放置 1 天后，用氧浓度计测定袋内的氧浓度，求得膜状的氧吸收剂 1 的氧吸收量。结果如表 2 所示。此外，测定膜状氧吸收剂 1 吸氧前后的拉伸强度，求得其保持率。结果如表 2 所示。另外，测得膜状氧吸收剂 1 的撕裂强度为 87.5N/mm。

(实施例 2 和 3)

除了将共轭二烯聚合物环化物 A 分别换成共轭二烯聚合物环化物 B 和 C 之外，与实施例 1 同法得到膜状的氧吸收剂 2 和 3。与实施例 1 同法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。这些结果如表 2 所示。另外，测得实施例 2 的膜状氧吸收剂 2 的撕裂强度为 93.3N/mm。

(实施例 4)

在不与氧接触的条件下制备共轭二烯聚合物环化物 A 的 30% 的甲苯溶液。往其中添加相对于共轭二烯聚合物环化物 A, 钴金属为 500ppm 的量的新癸酸钴。从该溶液蒸馏除去一部分甲苯后, 进行真空干燥, 除去甲苯, 得到含有新癸酸钴的共轭二烯聚合物环化物 A。

除了使用含有新癸酸钴的共轭二烯聚合物环化物 A 替代共轭二烯聚合物环化物 A 之外, 与实施例 1 同样地操作, 得到膜状的氧吸收剂 4。与实施例 1 同法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。结果如表 2 所示。

(实施例 5 和 6)

除了将共轭二烯聚合物环化物 A 分别换成共轭二烯聚合物环化物 B 和 C 之外, 与实施例 4 同样地操作, 得到膜状的氧吸收剂 5 和 6。与实施例 1 同法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。结果如表 2 所示。

(实施例 7)

使用亨舍尔混合机将共轭二烯聚合物环化物 A 与熔体流动速率 (MFR) 为 6.4 的聚丙烯 (PP) (出光石油化学公司制, F-744NP) 以 80/20 的比例混合后, 通过设定在 210℃ 的双轴挤压机进行熔融混炼, 制备颗粒化的聚合物混合物。用 180℃ 的电热辊将颗粒成型为片状, 在 160℃ 下进行压缩成型, 制造厚度为 120 μm 的共轭二烯聚合物环化物 A-聚丙烯混炼膜 (膜状的氧吸收剂 7)。将裁断成大小为 100mm × 100mm 的该膜状氧吸收剂 7 和 200 毫升的空气密封于大小为 150mm × 220mm 的由厚度为 12 μm 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (PET)/厚度为 20 μm 的中间层铝箔 (Al)/厚度为 30 μm 的内层聚乙烯膜 (PE) 3 层膜形成的袋中。接着, 在 25℃ 下放置 1 天后, 用氧浓度计测定袋内的氧浓度, 由该测定结果求得膜状氧吸收剂 7 的氧吸收量。此外, 测定膜状氧吸收剂 7 吸氧前后的拉伸强度, 求得其保持率。结果如表 2 所示。另外, 测得膜状氧吸收剂 7 的撕裂强度为 148.1N/mm, 据此可知比实施例 1 优异, 这是通过混合 PP 得到的效果。

(实施例 8)

使用亨舍尔混合机将共轭二烯聚合物环化物 B 与 MFR 为 2.0 的聚乙烯(PE)(出光石油化学公司制, LLDPE 0234)以 45/55 的比例混合后, 通过设定在 200℃ 的双轴挤压机进行熔融混炼, 制备颗粒化的聚合物混合物。用 180℃ 的电热辊将颗粒成型为片状, 在 160℃ 下进行压缩成型, 制造厚度为 120 μm 的共轭二烯聚合物环化物 B-聚乙烯混炼膜(膜状的氧吸收剂 8)。将裁断成大小为 100mm × 100mm 的该膜状氧吸收剂 8 和 200 毫升的空气密封于大小为 150mm × 220mm 的由厚度为 12 μm 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 20 μm 的中间层铝箔(Al)/厚度为 30 μm 的内层聚乙烯膜(PE)3 层膜形成的袋中。接着, 在 25℃ 下放置 1 天后, 用氧浓度计测定袋内的氧浓度, 由该测定结果求得膜状氧吸收剂 8 的氧吸收量。此外, 测定膜状氧吸收剂 8 吸氧前后的拉伸强度, 求得其保持率。结果如表 2 所示。另外, 测得膜状氧吸收剂 8 的撕裂强度为 137.6N/mm, 据此可知比实施例 2 优异, 这是通过混合 PE 得到的效果。

(比较例 1)

在不与氧接触的条件下制备聚异戊二烯(顺式-1,4-键单元含量为 73%, 反式-1,4-键单元含量为 22%, 3,4-键单元含量为 5%, 重均分子量为 174000)的 30% 的甲苯溶液, 将该溶液涂布于厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 并进行干燥, 形成厚度为 120 μm 的聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂 C1)。由于不能顺利地聚对苯二甲酸乙二醇酯膜剥离该聚异戊二烯膜, 所以直接裁断成 100mm × 100mm, 使用该试验片, 与实施例 1 同法测定氧吸收量。但是仅计算一面的聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂 C1)的表面积。其结果如表 2 和表 5 所示。

由于可以剥离能够测定拉伸强度的程度的聚异戊二烯膜, 所以与实施例 1 同法测定聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂 C1)的拉伸强度。其结果如表 2 和表 5 所示。

(比较例 2)

制备 β-蒎烯聚合物(YS Resin PXN-1150N; Yasuhara Chemical 公司制)的 20% 的甲苯溶液后, 用甲醇沉淀精制, 得到除去了抗氧化剂的 β-蒎烯聚合物。

除了使用除去了抗氧化剂的上述 β -萜烯聚合物替代聚异戊二烯之外，与比较例1同样地操作得到膜状的氧吸收剂C2。与实施例1同样法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。这些结果如表2和表5所示。

(比较例3)

按照特表2003-504042号公报的实施例16，得到环戊烯(CPE)单元含量为15.5摩尔%的乙烯-环戊烯(CPE)共聚物(重均分子量=83500)。

在不与氧接触的条件下制备上述乙烯-CPE共聚物的30%的甲苯溶液，将该溶液涂布于厚度为50 μ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上，并进行干燥，形成厚度为120 μ m的乙烯-CPE共聚物的膜(膜状的氧吸收剂C3)。从聚对苯二甲酸乙二醇酯膜剥离该乙烯-CPE共聚物的膜(膜状的氧吸收剂C3)，得到裁断成100mm \times 100mm的试验片。使用该膜状的氧吸收剂C3，与实施例1同法测定氧吸收量和拉伸强度的保持率。这些结果如表2和表5所示。

(比较例4)

在不与氧接触的条件下制备聚异戊二烯(顺式-1,4-键单元含量为73%，反式-1,4-键单元含量为22%，3,4-键单元含量为5%，重均分子量为174000)的30%的甲苯溶液，往其中添加相对于聚异戊二烯，钴金属为1000ppm的量的新癸酸钴。将该溶液涂布于厚度为50 μ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上，并进行干燥，形成厚度为120 μ m的聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂C4)。由于不能顺利地剥离该聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂C4)，所以直接裁断成100mm \times 100mm，使用该试验片，与实施例1同法测定氧吸收量。但是仅计算一面的聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂C4)的表面积。其结果如表2和表5所示。

由于可以剥离能够测定拉伸强度的程度的聚异戊二烯膜，所以与实施例1同法测定聚异戊二烯膜(膜状的氧吸收剂C4)的拉伸强度。其结果如表2和表5所示。

(比较例5)

制备 β -萜烯聚合物(YS Resin PXN-1150N; Yasuhara Chemical公

司制)的 20%的甲苯溶液后,用甲醇沉淀精制,得到除去了抗氧化剂的 β -萘烯聚合物。

在不与氧接触的同条件下制备除去了抗氧化剂的 β -萘烯聚合物的 30%的甲苯溶液,往其中添加相对于 β -萘烯聚合物,钴金属为 1000ppm 的量的新癸酸钴。将该溶液涂布于厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,并进行干燥,形成厚度为 120 μm 的 β -萘烯聚合物膜(膜状的氧吸收剂 C5)。由于不能顺利地从小聚对苯二甲酸乙二醇酯膜剥离 β -萘烯聚合物膜(膜状的氧吸收剂 C5),所以直接裁断成 100mm \times 100mm,使用该试验片,与实施例 1 同法测定氧吸收量,但是仅计算一面的 β -萘烯聚合物膜(膜状的氧吸收剂 C5)的表面积,其结果如表 2 和表 5 所示。

由于可以剥离能够测定拉伸强度的程度的 β -萘烯聚合物膜(膜状的氧吸收剂 C5),所以与实施例 1 同法测定该膜状的氧吸收剂 C5 的拉伸强度,其结果如表 2 和表 5 所示。

(比较例 6)

按照特表 2003-504042 号公报的实施例 16,得到环戊烯单元为 15.5 摩尔%的乙烯-环戊烯(CPE)共聚物(重均分子量 = 83500)。

在不与氧接触的条件下制备乙烯-CPE 共聚物的 30%的甲苯溶液,往其中添加相对于乙烯-CPE 共聚物,钴金属为 1000ppm 的量的新癸酸钴。将该溶液涂布于厚度为 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,并进行干燥,形成厚度为 120 μm 的乙烯-环戊烯共聚物膜(膜状的氧吸收剂 C6)。从聚对苯二甲酸乙二醇酯膜剥离该乙烯-CPE 共聚物膜(膜状的氧吸收剂 C6),得到裁断成 100mm \times 100mm 的试验片。使用该膜状的氧吸收剂 C6,与实施例 1 同法测定氧吸收量和拉伸强度的保持率,结果如表 2 和表 5 所示。

表2

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
氧化剂	1	2	3	4	5	6	7	8
聚合物	共轭二烯聚合物A	共轭二烯聚合物B	共轭二烯聚合物C	共轭二烯聚合物A	共轭二烯聚合物B	共轭二烯聚合物C	共轭二烯聚合物A/PP	共轭二烯聚合物B/PB
钴金属的有无	无	无	无	有	有	有	无	无
氧化剂量 (ml/m ² ·天)	51	53	59	63	65	70	40	24
拉伸强度的保持率	○	○	○	○	○	○	○	○
	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6		
氧化剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6		
聚合物	聚异戊二烯	β-萘烯聚合物	乙萘-CPB共聚合物	聚异戊二烯	β-萘烯聚合物	乙萘-CPB共聚合物		
钴金属的有无	无	无	无	有	有	有		
氧化剂量 (ml/m ² ·天)	5	9	2	38	58	52		
拉伸强度的保持率	x	x	○	x	x	○		

(实施例 9)

在不与氧接触的条件下使用实验室混合机(WARING BLENDOR 型号 34BL97: WARING COMMERCIAL 公司制), 对共轭二烯聚合物环化物 D 进行微粉碎, 得到数均粒径为 150 μm 的粉末状的氧吸收剂 9.

测定该粉末状的氧吸收剂 9 的累积氧吸收量. 结果如表 3 所示.

表 3

经过时间	实施例 9				
	1 天	3 天	5 天	7 天	15 天
累积氧吸收量 (ml/g)	21	43	65	112	137

由表 2 和表 3 可知:

使用了聚异戊二烯而不含钴盐的氧吸收剂, 氧吸收性和拉伸强度的保持率差(比较例 1). 若在其中含有钴盐, 则虽然提高了氧吸收性, 但是还不充分, 并且拉伸强度的保持率差(比较例 4).

使用了 β -蒎烯聚合物而不含钴盐的氧吸收剂, 氧吸收性和拉伸强度的保持率差(比较例 2). 若在其中含有钴盐, 则虽然提高了氧吸收性, 但拉伸强度的保持率差(比较例 5).

使用了乙烯-环戊烯(CPE)共聚物而不含钴盐的氧吸收剂, 氧吸收性差(比较例 3). 若在其中含有钴盐, 则虽然在一定程度上提高了氧吸收性, 但是还不充分(比较例 6).

相对于这些比较例, 本发明的氧吸收剂即使不含钴盐, 其氧吸收性和拉伸强度的保持率优异(实施例 1-6), 含有钴盐时氧吸收性稍微更优异.

此外还可知, 含有共轭二烯聚合物环化物和热塑性树脂的氧吸收剂的氧吸收性和拉伸强度的保持率也同样优异(实施例 7 和 8)

此外, 本发明的粉末状的氧吸收剂的氧吸收性优异(实施例 9).

(制备例 5: 含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 的制备)

在具有搅拌机、温度计、回流冷却管和氮气导入管的耐压反应器

中，加入 300 份裁断成边长为 10mm 的正方形的聚异戊二烯(顺式-1,4-键单元含量为 73%，反式-1,4-键单元含量为 22%，3,4 键单元含量为 5%，重均分子量为 174000)和 700 份甲苯。对反应器内进行氮气置换后，加热至 85℃，在搅拌下使聚异戊二烯完全溶于甲苯后，投入 2.4 份对甲苯磺酸(是通过在甲苯中进行回流脱水使水分量小于或等于 150ppm 而得到的，下文称为“无水对甲苯磺酸”)，在 85℃ 下进行环化反应，反应 4 小时后，投入含有 0.83 份碳酸钠的 25% 的碳酸钠水溶液，停止反应。在 85℃ 下，使用 300 份的离子交换水来进行洗涤，重复洗涤 3 次，除去体系中的催化剂残渣。

在得到的聚合物环化物的溶液中，添加 7.5 份马来酸酐，在 160℃ 下进行 4 小时加成反应。蒸馏除去溶液中的一部分甲苯，对于含有极性基团的聚合物环化物，添加相当于 300ppm 的量的亚磷酸酯抗氧化剂(2,2'-亚甲基二(4,6-二叔丁基苯基)辛基亚磷酸酯(ADKSTAB HP-10: 旭电化工业公司制))后，蒸馏除去溶液中的一部分甲苯，进一步进行真空干燥，除去甲苯和未反应的马来酸酐，得到固体状的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A。测定含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 的不饱和键减少率、重均分子量和极性基团含量。其结果如表 4 所示。另外，表 4 还示出了环化率。

(制备例 6: 含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 B 的制备)

除了将无水对甲苯磺酸的使用量改变为 2.25 份，在环化反应后添加的碳酸钠的量改变为 0.78 份之外，与制备例 5 同样地操作得到含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 B。与制备例 5 中同法对其进行评价。其结果如表 4 所示。另外，表 4 还示出了环化率。

(制备例 7: 含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 C 的制备)

将聚异戊二烯换成用极塑炼 Nipol IR-2200(顺式-1,4-键单元含量大于或等于 99%，日本 Zeon 公司制)而得到的重均分子量为 302000 的高顺式聚异戊二烯，将无水对甲苯磺酸酐的使用量改变为 2.16 份，将在环化反应后添加的碳酸钠的量改变为 0.75 份之外，与制备例 5 同样地操作得到含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 C，并对其评价。其结果如表 4 所示。另外，表 4 还示出了环化率。

(制备例 8: 含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 D 的制备)

将聚异戊二烯换成由含量为 68% 的顺式-1,4-键单元、含量为 25% 的反式-1,4-键单元和含量为 7% 的 3,4-键单元形成的重均分子量为 141000 的聚异戊二烯, 将无水对甲苯磺酸的使用量改变为 2.69 份, 将在环化反应后添加的碳酸钠的量改变为 1.03 份之外, 与制备例 5 同样地操作得到共轭二烯聚合物环化物 D, 并对其评价, 其结果如表 4 所示。

表 4

	制备例5	制备例6	制备例7	制备例8
含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物	A	B	C	D
重均分子量	131,300	140,600	227,800	98,900
不饱和键减少率(%)	64	58	61	68
环化率(%)	79	72	76	83
极性基团含量 (毫摩尔/100g)	18	21	11	17

(实施例 10)

在氮气氛围中, 在 100℃ 下将含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 压缩成型, 制造厚度为 120 μm 的膜(膜状的氧吸收剂 10)。将裁断成大小为 100mm × 100mm 的厚度为 120 μm 膜状的氧吸收剂 10 和 200 毫升的空气密封于大小为 150mm × 220mm 的由厚度为 12 μm 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 20 μm 的中间层铝箔(Al)/厚度为 30 μm 的内层聚乙烯膜(PE)3 层膜形成的袋中。接着, 在 25℃ 下放置 1 天后, 用氧浓度计测定袋内的氧浓度, 求得膜状的氧吸收剂 10 的氧吸收量, 结果如表 5 所示。此外, 测定膜状氧吸收剂 10 的吸氧前后的拉伸强度, 求得保持率, 结果如表 5 所示。另外, 测得膜状氧吸收剂 10 的撕裂强度为 90.4N/mm。

(实施例 11 和 12)

除了将含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 分别换成含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 B 和 C 之外, 与实施例 10 同样地操作, 得到膜状的氧吸收剂 11 和 12。与实施例 10 同法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。结果如表 5 所示。另外, 测得的实施例 11 的膜状氧吸收剂 11 的撕裂强度为 94.1N/mm。

(实施例 13)

在氮气氛围下制备含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 的 30% 的甲苯溶液。往其中添加相对于含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A, 钴金属为 300ppm 的量的新癸酸钴。从该溶液蒸馏除去一部分甲苯后, 进行真空干燥, 除去甲苯, 得到含有新癸酸钴的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A。

除了使用含有新癸酸钴的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 来替代含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 之外, 与实施例 10 同样地操作, 得到膜状的氧吸收剂 13。与实施例 10 同法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。结果如表 5 所示。

(实施例 14 和 15)

除了将含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 分别换成含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 B 和 C 之外, 与实施例 13 同样地操作, 得到膜状的氧吸收剂 14 和 15。与实施例 10 同法测定其氧吸收量和拉伸强度的保持率。结果如表 5 所示。

(实施例 16)

使用亨舍尔混合机将含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A 与熔体流动速率(MFR)为 6.4 的聚丙烯(PP)(出光石油化学公司制, F-744NP)以 80/20 的比例混合后, 通过设定在 210℃ 的双轴挤压机进行熔融混炼, 制备颗粒化的聚合物混合物。用 180℃ 的电热辊将颗粒成型为片状, 在 160℃ 下进行压缩成型, 制造厚度为 120 μm 的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 A-聚丙烯混炼膜(膜状的氧吸收剂 16)。将裁断成大小为 100mm × 100mm 的该混炼膜(膜状的氧吸收剂 16)和 200

毫升的空气密封于大小为 $150\text{mm} \times 220\text{mm}$ 的由厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的中间层铝箔(Al)/厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 的内层聚乙烯膜(PE)3层膜形成的袋中。接着,在 25°C 下放置1天后,用氧浓度计测定袋内的氧浓度,由该测定结果求得膜状的氧吸收剂 16 的氧吸收量。此外,测定膜状的氧吸收剂 16 吸氧前后的拉伸强度,求得其保持率。该结果如表 5 所示。另外,测得膜状的氧吸收剂 16 的撕裂强度为 152.8N/mm , 据此可知比实施例 10 优异,这是通过混合 PP 得到的效果。

(实施例 17)

使用亨舍尔混合机将含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 B 与 MFR 为 2.0 的聚乙烯(PE)(出光石油化学公司制,LLDPE 0234)以 45/55 的比例混合后,通过设定在 200°C 的双轴挤压机进行熔融混炼,制备颗粒化的聚合物混合物。用 180°C 的电热辊将颗粒成型为片状,在 160°C 下进行压缩成型,制造厚度为 $120\ \mu\text{m}$ 的含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 B-聚乙烯混炼膜(膜状的氧吸收剂 17)。将裁断成大小为 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的该混炼膜(膜状的氧吸收剂 17)和 200 毫升的空气密封于大小为 $150\text{mm} \times 220\text{mm}$ 的由厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 的外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 的中间层铝箔(Al)/厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 的内层聚乙烯膜(PE)3层膜形成的袋中。接着,在 25°C 下放置1天后,用氧浓度计测定袋内的氧浓度,由该测定结果求得膜状的氧吸收剂 17 的氧吸收量。此外,测定膜状的氧吸收剂 17 吸氧前后的拉伸强度,求得其保持率。结果如表 5 所示。另外,测得膜状的氧吸收剂 17 的撕裂强度为 141.5N/mm , 据此可知比实施例 11 优异,这是通过混合 PE 得到的效果。

表5

	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17
氧吸收剂	10	11	12	13	14	15	16	17
聚合物	含有叔性基团的共轭二烯类化合物A	含有叔性基团的共轭二烯类化合物B	含有叔性基团的共轭二烯类化合物C	含有叔性基团的共轭二烯类化合物A	含有叔性基团的共轭二烯类化合物B	含有叔性基团的共轭二烯类化合物C	含有叔性基团的共轭二烯类化合物A/PP	含有叔性基团的共轭二烯类化合物B/PE
钴金属的有无	无	无	无	有	有	有	无	无
氧吸收量 (ml/m ² ·天)	59	61	68	66	67	76	48	28
拉伸强度的保持率	○	○	○	○	○	○	○	○
	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6		
氧吸收剂	C1	C2	C3	C4	C5	C6		
聚合物	聚异戊二烯	β-萘烯聚合物	乙烯-CPE共聚合物	聚异戊二烯	β-萘烯聚合物	乙烯-CPE共聚合物		
钴金属的有无	无	无	无	有	有	有		
氧吸收量 (ml/m ² ·天)	5	9	2	38	58	52		
拉伸强度的保持率	x	x	○	x	x	○		

(实施例 18)

在氮气氛围下，使用实验室混合机(WARING BLENDOR 型号 34BL97: WARING COMMERCIAL 公司制)，将含有极性基团的共轭二烯聚合物环化物 D 微粉碎得到数均粒径为 150 μm 的粉末状氧吸收剂 18。

将 2g 粉末状的氧吸收剂 18 和 200 毫升的空气密封于大小为 150mm \times 220mm 的由外层聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET)/中间层铝箔(Al)/内层聚乙烯膜(PE)3 层膜形成的袋中。将其在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 天后，用氧浓度计测定袋内的氧浓度，由该测定结果求得粉末状的氧吸收剂 18 的氧吸收量为 12ml(O_2)/g-天。

由表 5 可知：

使用了聚异戊二烯而不含钴盐的氧吸收剂，氧吸收性和拉伸强度的保持率差(比较例 1)。若在其中含有钴盐，则虽然提高了氧吸收性，但是还不充分，并且拉伸强度的保持率差(比较例 4)。

使用了 β -蒎烯聚合物而不含钴盐的氧吸收剂，氧吸收性和拉伸强度的保持率差(比较例 2)。若在其中含有钴盐，则虽然提高了氧吸收性，但是还不充分，并且拉伸强度的保持率差(比较例 5)。

使用了乙烯-环戊烯(CPE)共聚物而不含钴盐的氧吸收剂，氧吸收性差(比较例 3)。若在其中含有钴盐，则虽然在一定程度上提高了氧吸收性，但是还不充分(比较例 6)。

相对于这些比较例，本发明的氧吸收剂即使不含钴盐，其氧吸收性和拉伸强度的保持率优异(实施例 10-12)，含有钴盐时氧吸收性稍微更优异(实施例 13-15)。

此外还可知，含有具有极性基团的共轭二烯聚合物环化物和热塑性树脂的氧吸收剂的氧吸收性和拉伸强度的保持率也同样优异(实施例 16 和 17)

此外，本发明的粉末状氧吸收剂的氧吸收性优异(实施例 18)。