

(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  
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/169015 A1

- (51) 国際特許分類:  
B01D 53/14 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)  
B01J 20/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/002333
- (22) 国際出願日: 2017年1月24日(24.01.2017)
- (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 2016-068607 2016年3月30日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉本 顕(SUGIMOTO, Ken); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 宮部 義信(MIYABE, Yoshinobu); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 池田 真一(IKEDA, Shinichi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP). 鍵本 康太(KAGIMOTO, Kouta); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパー

ク内 Tokyo (JP). 成川 良樹(NARIKAWA, Ry-ouju); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京テクノパーク内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

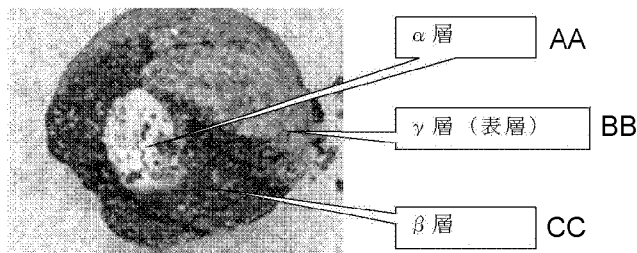
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: DEOXIDIZER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 脱酸素剤組成物

[図2]



AA... α LAYER  
 BB... γ LAYER (SURFACE LAYER)  
 CC... β LAYER

(57) Abstract: The present invention provides a deoxidizer composition that includes granules having an α layer that includes a water retaining agent, a swelling agent, a metal salt, and water, a β layer that includes iron, and a γ layer that includes a porous carrier. The granules are formed in a layered structure in the order of the α layer, β layer, and γ layer from the inside of the granules to the outside.

(57) 要約: 本発明は、保水剤、膨潤剤、金属塩及び水を含むα層と、鉄を含むβ層と、多孔性担体を含むγ層とを有する粉粒体を含み、該粉粒体は該粉粒体の内側から外側に向かってα層、β層、γ層の順に層構造を形成している、脱酸素剤組成物を提供する。



WO 2017/169015 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称：脱酸素剤組成物**

### 技術分野

[0001] 本発明は、脱酸素剤組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 粉粒体を含む脱酸素剤組成物を、通気性のある包装材料に充填した例えば小袋状の脱酸素剤が、食品や医薬品等の酸化劣化を抑制してこれらを保存するために用いられている。この脱酸素剤は、保存する食品や医薬品の性質に応じて、種々の機能が必要とされる。その一つとして、小型であり、かつ、多くの酸素を吸収する脱酸素剤が必要とされる。言い換えれば、単位体積当たりの酸素吸収量が高い脱酸素剤組成物が必要とされる。

[0003] ここで、鉄粉は、酸素を吸収する物質（酸素吸収性物質）として、一般的に脱酸素剤に用いられている。また、鉄粉は、酸素を吸収するために水分を必要とする。鉄粉と水とを含む従来の脱酸素剤では、鉄粉と、水分を供給する水を保持した保水剤とが、それぞれ分離できる異なる粉粒体として含まれる。そのため、鉄粉と保水剤との粉粒体間には隙間が生じ、その隙間が脱酸素剤組成物の単位体積当たりの酸素吸収量を低下させる一因となる。また、鉄粉と保水剤とは、鉄粉同士、あるいは、保水剤同士でそれぞれ集合し、結合して、塊になり易い。鉄粉が塊になると、酸化できる鉄粉の表面積が減少するため、鉄粉と保水剤とが均一に分散して混じり合っている場合に比べて、酸素吸収量が低下する問題がある。

[0004] 例えば、特許文献1には、酸素吸収物質、水及び膨潤剤を含み、加圧成形により固形化することで粉粒体間の隙間を消失させ、体積を縮小しコンパクト化を図った脱酸素剤組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2007/046449号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載するような脱酸素剤組成物は、混合するだけで製造できる脱酸素剤組成物に比べて、加圧成形する工程が新たに必要となるために、製造コストが増大する。また、上記脱酸素剤組成物は、膨潤剤が粉粒体の表面にも存在するために流動性が低下し、また、粉粒体の内部にある鉄粉ほど酸化し難いため単位体積当たりの酸素吸収量も、未だ改善の余地がある。

[0007] そこで、本発明は、単位体積当たりの酸素吸収量が優れた水準にある脱酸素剤組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく研究を行った結果、保水剤、膨張剤、金属塩、及び水を含む $\alpha$ 層と、鉄を含む $\beta$ 層と、多孔性担体を含む $\gamma$ 層とを有する粉粒体を含み、該粉粒体は、その内側から外側に向かって $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の順に層構造を形成している脱酸素剤組成物が、単位体積当たりの酸素吸収量が優れた水準にあることを見出し、本発明に至った。すなわち本発明は以下のとおりである。

[0009] [1]

保水剤、膨潤剤、金属塩、及び水を含む $\alpha$ 層と、鉄を含む $\beta$ 層と、多孔性担体を含む $\gamma$ 層と、を有する、粉粒体を含み、

前記粉粒体は、該粉粒体の内側から外側に向かって、前記 $\alpha$ 層、前記 $\beta$ 層、前記 $\gamma$ 層の順に層構造を形成している、脱酸素剤組成物。

[2]

前記保水剤は、珪藻土、シリカ、及び活性炭からなる群より選択される1種又は2種以上を含有する、

[1]に記載の脱酸素剤組成物。

[3]

前記膨潤剤は、カルボキシメチルセルロースカルシウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルシウムベントナイト、及びナトリウムベントナイトからなる群より選択される1種又は2種以上を含有する、

[1] 又は [2] に記載の脱酸素剤組成物。

[4]

前記粉粒体は、該粉粒体の総量に対して、前記 $\alpha$ 層を、30質量%以上50質量%以下含み、前記 $\beta$ 層を、49質量%以上69質量%以下含み、かつ、前記 $\gamma$ 層を、0.1質量%以上5.0質量%以下含む、

[1] ~ [3] のいずれかに記載の脱酸素剤組成物。

[5]

前記 $\alpha$ 層は、該 $\alpha$ 層の総量に対して、前記膨潤剤を、1.0質量%以上10質量%以下含む、

[1] ~ [4] のいずれかに記載の脱酸素剤組成物。

## 発明の効果

[0010] 本発明に係る脱酸素剤組成物によれば、単位体積当たりの酸素吸収量を優れた水準にまで高くすることができる。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1の脱酸素剤組成物の粒子径分布を示す図である。

[図2]実施例1の脱酸素剤組成物の断面写真である。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明はその要旨の範囲内で、適宜に変形して実施できる。

[0013] 本実施形態の脱酸素剤組成物は、保水剤、膨潤剤、金属塩、及び水を含む $\alpha$ 層（以下、単に「 $\alpha$ 層」ともいう。）と、鉄を含む $\beta$ 層（以下、単に「 $\beta$ 層」ともいう。）と、多孔性担体を含む $\gamma$ 層（以下、単に「 $\gamma$ 層」ともいう。）を有する粉粒体を含む。ここで、本実施形態の脱酸素剤組成物における

鉄と保水剤とは、従来の脱酸素剤組成物のように別々の粉粒体として分離されておらず、保水剤を含む $\alpha$ 層及び鉄を含む $\beta$ 層の層構造として一体として組み込まれている。また、当該粉粒体は、該粉粒体の内側から外側に向かって、 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の順に層構造を形成している。本実施形態の脱酸素剤組成物は、単位体積当たりの酸素吸収量が高い。

[0014] また、本実施形態の脱酸素剤組成物に含まれる上記粉粒体は、該粉粒体の内側から外側に向かって、 $\alpha$ 層（内側）、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層（外側）の順に層構造を形成している。本実施形態の脱酸素剤組成物は、単位体積当たりの酸素吸収量が高い。この要因は、次のように推察される（ただし、要因はこれに限定されない。）。本実施形態の脱酸素剤組成物は、主として、粉粒体が、保水剤を含む $\alpha$ 層、鉄を含む $\beta$ 層の順に層構造を形成している（以下、「 $\alpha$ 層/ $\beta$ 層/ $\gamma$ 層」とも表す。）ことにより、水分を供給する保水剤を含む $\alpha$ 層の外側に、鉄を含む $\beta$ 層が隣接することで、鉄が迅速に酸化反応し、かつ、鉄と酸素との酸化反応率も向上する。また、 $\beta$ 層の外側にシリカ類を含む $\gamma$ 層が隣接することで、粉粒体の滑り性が良くなり、粉粒体が密接に充填されることに起因して、脱酸素剤組成物のかさ密度が大きくなり、脱酸素剤組成物の単位体積当たりの酸素吸収量が高くなる。

[0015] ここで、「 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の順に層構造」とは、 $\gamma$ 層の空隙内部に $\beta$ 層及び $\alpha$ 層が形成され、 $\beta$ 層の空隙内部に $\alpha$ 層が形成されている構造をいう。よって、 $\beta$ 層及び $\alpha$ 層の表面を $\gamma$ 層が覆う構造のみならず、 $\gamma$ 層による3次元網目構造の空隙内部の一部に $\beta$ 層及び $\alpha$ 層が充填されている構造も含まれ、また同様に、 $\alpha$ 層の表面を $\beta$ 層が覆う構造のみならず、 $\beta$ 層による3次元網目構造の空隙内部の一部に $\alpha$ 層が充填されている構造も含まれる。したがって、本明細書における「 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の順に層構造」とは、 $\alpha$ 層と $\beta$ 層と $\gamma$ 層との境界が厳密に明確でない粉粒体も含まれる。また、本実施形態の粉粒体は、 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、及び $\gamma$ 層以外の層をさらに有するものであってもよい。さらに、本実施形態の脱酸素剤組成物は、「 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の順に層構造」を形成している粉粒体を含んでいればよく、「 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の

順に層構造」を形成しない粉粒体をさらに含んでいてもよい。もちろん、本実施形態の脱酸素剤組成物は、「 $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の順に層構造」を形成している粉粒体のみからなる脱酸素剤組成物であってもよい。

[0016] 本実施形態の粉粒体の形状は、特に限定されないが、例えば、球形、楕円形、及び円柱が挙げられ、充填性により優れ、かさ密度がより高くなる傾向にあることから、球形が好ましい。

[0017] 脱酸素剤組成物の平均粒子径は、好ましくは0.3 mm以上5.0 mm以下であり、より好ましくは0.5 mm以上2.0 mm以下である。上記平均粒子径が0.3 mm以上であることにより、充填包装時に包装機の粉粒体接触部に静電気等で付着することを抑制し、また、上記平均粒子径が5.0 mm以下であることにより、粉粒体間の隙間が大きくなりすぎて、単位体積当たりの酸素吸収量が低下することを抑制する傾向にある。平均粒子径が上記範囲にある脱酸素剤組成物を得るためには、例えば、目開き0.3 mmと2 mmの篩を用いて篩分けすればよい。平均粒子径は、例えば市販のレーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製LA-960）等により測定することができる。

[0018] 本実施形態の粉粒体は、該粉粒体の総量（100質量%）に対して、 $\alpha$ 層を、30質量%以上50質量%以下含み、 $\beta$ 層を、49質量%以上69質量%以下含み、かつ、 $\gamma$ 層を、0.1質量%以上5.0質量%以下含むことが好ましい。粉粒体中の $\alpha$ 層、 $\beta$ 層、 $\gamma$ 層の含有量がこのような範囲にあることにより、鉄の酸化反応に必要な水分が十分に供給され、酸素吸収量がより高くなり、また、鉄の酸化反応に必要なとされない量の水を含むことを抑制する傾向にある。

[0019] 脱酸素剤組成物のかさ密度は、特に限定されないが、好ましくは1.0 g/cm<sup>3</sup>以上であり、より好ましくは1.3 g/cm<sup>3</sup>以上であり、さらに好ましくは1.5 g/cm<sup>3</sup>以上である。かさ密度が1.0 g/cm<sup>3</sup>以上であることにより、単位体積当たりの酸素吸収量により優れる傾向にある。かさ密度が上記範囲にある脱酸素剤組成物を得るためには、例えば、比重分級機器（

株式会社東京製粉機製作所製ハイスピードアスプレータ等)により目的とするかさ密度のものを選別すればよい。かさ密度は、後述する実施例に記載の方法により測定する。

[0020] [ $\alpha$ 層]

本実施形態の $\alpha$ 層は、保水剤、膨潤剤、金属塩、及び水を含む層である。

[0021] <保水剤>

本実施形態の保水剤は、その内部に水を含浸し、水を染み出さずに保持できる物質である。保水剤は、それ自体で粉粒体であることが好ましく、特に限定されないが、一般的に入手できる多孔性の物質や高吸水性樹脂を使用できる。

[0022] 多孔性物質としては、特に限定されないが、例えば、珪藻土、ゼオライト、セピオライト、クリストバライト、多孔質ガラス、シリカ、活性白土、酸性白土、活性炭、バーミキュライト、及び木粉が挙げられ、珪藻土、シリカ、及び活性炭からなる群より選択される1種又は2種以上を含有することが好ましい。高吸水性樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリアクリル酸塩系樹脂、ポリスルホン酸塩系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、澱粉系樹脂、セルロース系樹脂、及びポリアルギン酸系樹脂が挙げられる。

[0023] 上述した保水剤は、1種を単独で、又は、必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。また、これらの保水剤は、市販品を容易に入手することもできる。

[0024] 保水剤の平均粒子径は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である。保水剤の平均粒子径が上記範囲内にあることにより、 $\alpha$ 層の形状を維持し易くなり、より安定した粉粒体を形成することができる傾向にある。

[0025]  $\alpha$ 層は、該 $\alpha$ 層の総量(100質量%)に対して、保水剤を、好ましくは10質量%以上80質量%以下含み、より好ましくは30質量%以上60質量%以下含む。保水剤の含有量が10質量%以上であることにより、粉粒体



が水を十分に保持することができ、 $\alpha$ 層の形状を維持しやすくなる傾向にあり、また、保水剤の含有量が80質量%以下であることにより、脱酸素剤組成物中の $\alpha$ 層の体積の割合が大きくなりすぎず、脱酸素剤組成物の単位体積当たりの酸素吸収量がより高くなる傾向にある。

[0026] <膨潤剤>

本実施形態の膨潤剤は、水を含むと膨潤し、 $\alpha$ 層の形状を保持するための粘結機能を有する。膨潤剤は、特に限定されないが、食品等に用いられている公知の膨潤剤、結着剤、粘着剤、及びバインダーを使用できる。

[0027] 膨潤剤の具体例としては、特に限定されないが、カルシウムベントナイト、ナトリウムベントナイト、ナトリウムモンモリロナイト等の粘土鉱物；脱脂凍豆腐、寒天、澱粉、デキストリン、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン等の天然物；結晶セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルセルロースカルシウム、ヒドロキシエチルセルロース、リグニンスルホン酸、ヒドロキシエチル化澱粉等の半合成品；水不溶化したポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル等の合成品が挙げられる。これらの中でも、カルボキシメチルセルロースカルシウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルシウムベントナイト、及びナトリウムベントナイトからなる群より選択される1種又は2種以上を含有することが、安価でかつ粘結力が強いことから好ましい。

[0028] 上述した膨潤剤は、1種を単独で、又は、必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。また、これらの膨潤剤は、市販品を容易に入手することもできる。

[0029] 膨潤剤の平均粒子径は、好ましくは0.001 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であり、より好ましくは0.01 $\mu$ m以上1.0 $\mu$ m以下である。平均粒子径が0.001 $\mu$ m以下であることにより、膨潤剤が空気中に舞い上がることを抑制し、また、平均粒子径が10 $\mu$ m以下であることにより、保水材粒子を粘結する機能が低下することを抑制する傾向にある。

[0030]  $\alpha$ 層は、該 $\alpha$ 層の総量（100質量%）に対して、膨潤剤を、好ましくは

0.1質量%以上20質量%以下含み、より好ましくは1.0質量%以上10質量%以下含む。膨潤剤の含有量が0.1質量%以上であることにより、 $\alpha$ 層の形状を維持しやすくなり、また、膨潤剤の含有量が20質量%以下であることにより、 $\alpha$ 層中の保水剤の割合が小さくなりすぎず、 $\beta$ 層の鉄への水分供給量が低下せず、酸素吸収量がより高くなる傾向にある。

[0031] <金属塩>

本実施形態の金属塩は、 $\beta$ 層に含まれる鉄の酸化反応に触媒的に作用する。金属塩は、特に限定されないが、ハロゲン化金属であることが、本発明の作用効果を好適に奏する観点から好ましい。

[0032] ハロゲン化金属塩における金属としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、鉄、コバルト、及びニッケルからなる群から選ばれる1種又は2種以上が挙げられ、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、及び鉄がより好ましい。また、ハロゲン化金属塩におけるハロゲン化物としては、特に限定されないが、例えば、塩化物、臭化物、及びヨウ化物が挙げられる。塩化カルシウム、及び塩化ナトリウムが安価でかつ安全性も高いことからより好ましい。

[0033] 上述した金属塩は、1種を単独で、又は、必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。また、これらの金属塩は、市販品を容易に入手することもできる。

[0034] 金属塩を水溶液として原料とする場合におけるその塩の濃度は、好ましくは5.0質量%以上30質量%以下であり、より好ましくは10質量%以上20質量%以下である。塩の濃度が5.0質量%以上であることにより、鉄の酸化を触媒する作用が小さくなることを抑制し、また、塩の濃度が30質量%以下であることにより、水分の蒸気圧が低下することを抑制できる。即ち水分の蒸発量が低下し、 $\beta$ 層の鉄粉に十分な水分が供給されず、何れの場合も、酸素吸収量が少なくなることを抑制できる。

[0035]  $\alpha$ 層は、該 $\alpha$ 層の総量(100質量%)に対して、金属塩の水溶液を、好

ましくは30質量%以上70質量%以下含み、より好ましくは40質量%以上60質量%以下含む。金属塩の水溶液の含有量が30質量%以上であることにより、β層の鉄に十分な水分が供給される傾向にあり、また、金属塩の水溶液の含有量が70質量%以下であることにより、保水剤が水を十分に保持し、β層へ水が移行し鉄の表面が水で濡れて鉄と酸素との接触が阻害されない傾向にあり、何れの場合も、酸素吸収量がより高くなる傾向にある。

[0036] [β層]

本実施形態のβ層は、鉄を含む層である。鉄は、鉄粉として含まれていてもよい。また、β層は、鉄のみを含むものであってもよく、鉄以外の助剤をさらに含んでもよい。

[0037] <鉄>

本実施形態の鉄は、鉄粉としてβ層に含まれることが好ましい。鉄粉は、鉄の表面が露出したものであれば、特に限定されない。

[0038] 鉄粉としては、特に限定されないが、還元鉄粉、電解鉄粉、及び噴霧鉄粉が好ましい。その他の鉄粉としては、鑄鉄等の粉砕物、切削品も挙げられる。また、上述した金属塩と同様の金属塩で表面を被覆した鉄粉も使用することができる。例えば、ハロゲン化金属で被覆した鉄粉は、鉄粉とハロゲン化金属塩との水溶液を混合した後、乾燥して水分を除去して調製できる。

[0039] 上述した鉄は、1種を単独で、又は、必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。また、これらの鉄は、市販品を容易に入手することもできる。

[0040] 鉄粉の平均粒子径は、酸素との接触を良好にする観点から、好ましくは1.0mm以下であり、より好ましくは500μm以下であり、さらに好ましくは100μm以下である。

[0041] β層は、該β層の総量(100質量%)に対して、鉄を、好ましくは80質量%以上100質量%以下含み、より好ましくは90質量%以上99.9質量%以下含む。鉄の含有量が80質量%以上であることにより、脱酸素剤組成物の単位体積当たりの酸素吸収量がより優れる傾向にある。

## [0042] &lt;助剤&gt;

本実施形態の助剤は酸化するに伴って鉄粉同士が結合することを防ぐ機能や、脱酸素剤組成物を包装機で包装材料に充填包装する際に、脱酸素剤組成物の流動性を増し、充填し易くする機能を有す。

[0043] 助剤の例としてはシリカ、疎水性シリカ、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、活性炭、ゼオライト、パーライト、珪藻土、活性白土、カオリン、タルク、ベントナイト、活性アルミナ、石膏、シリカアルミナ、ケイ酸カルシウム、酸化マグネシウム、黒鉛、カーボンブラック、水酸化アルミニウム、酸化鉄、等の粉末である。

[0044] これらは、市販品を容易に入手することができる。

[0045] 助剤の平均粒径は、好ましくは $0.001\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.001\mu\text{m}$ 以上であることにより、助剤が空気中に舞い上がることを抑制し、取り扱い性が向上し、また、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であることにより、鉄同士が結合することを抑制する傾向にある。

[0046] [ $\gamma$ 層]

本実施形態の $\gamma$ 層は、多孔性担体を含む層である。

## [0047] &lt;多孔性担体&gt;

本実施形態の多孔性担体は、多孔質の形状を有している担体であれば特に限定されない。ここで、多孔質とは、電子顕微鏡にて確認できる程度の多数の細孔を表面及び内部に有している状態をいう。

[0048] 多孔性担体は、上述した保水剤に用いる多孔性物質を適宜用いることができるが、シリカ類であることが好ましい。シリカ類とは、二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )を主成分とするものを意味する。シリカ類を用いることにより、得られる粉粒体のかさ密度が増大し、酸素吸収量が高くなる。

[0049] 本実施形態に用いられるシリカ類としては、特に限定されないが、例えば、疎水性シリカ、湿式シリカ、乾式シリカ、シリカゲル、珪藻土、酸性白土、活性白土、パーライト、カオリン、タルク、及びベントナイトが挙げられ

る。

[0050] 上述した多孔性担体は、1種を単独で、又は、必要に応じて2種以上を併用して用いることができる。また、これらの多孔性担体は、市販品としても容易に入手することができる。

[0051]  $\gamma$ 層は、該 $\gamma$ 層の総量（100質量%）に対して、多孔性担体を、好ましくは30質量%以上含み、より好ましくは50質量%以上含み、さらに好ましくは80質量%以上含む。多孔性担体の含有量がこのような範囲にあることにより、得られる粉粒体のかさ密度が増大し、酸素吸収量がより高くなる傾向にある。

[0052] [脱酸素剤組成物の製造方法]

本実施形態の脱酸素剤組成物の製造方法の一例を次に示す。混合装置に、上述した保水剤及び膨潤剤を投入し、これらを混合しながら、ハロゲン化金属塩の水溶液を数十秒かけて投入し、 $\alpha$ 層の原料である粉粒体を調製する。ここで、混合装置としては、バッチカルグラニューレーター（株式会社パウレック社製）、ハイスピードミキサ（株式会社アーステクニカ社製）及びアキラ機工社製造粒機が挙げられる。次に、この $\alpha$ 層の原料である粉粒体に、鉄粉を投入して混合し、 $\alpha$ 層の外側に鉄粉を付着させ、 $\alpha$ 層とその外側に $\beta$ 層を有する（ $\alpha$ 層/ $\beta$ 層）粉粒体を調製する。さらに、この（ $\alpha$ 層/ $\beta$ 層）粉粒体に、疎水性シリカを投入して混合し、 $\beta$ 層の外側に疎水性シリカを付着させ、（ $\alpha$ 層/ $\beta$ 層）とその外側に $\gamma$ 層を有する（ $\alpha$ 層/ $\beta$ 層/ $\gamma$ 層）粉粒体を調製する。

## 実施例

[0053] 以下、実施例及び比較例を用いて本実施形態を詳しく説明するが、本実施形態は本発明の作用効果を奏する限りにおいて適宜変更することができる。なお、実施例及び比較例中の「部」は、特に明記しない場合は質量部を意味する。

[0054] [平均粒子径]

脱酸素剤組成物の平均粒子径は、レーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置

(株式会社堀場製作所製LA-960)により測定した。図1は、実施例1の脱酸素剤組成物の粒子径分布を示す図である。

[0055] [断面写真]

脱酸素剤組成物の断面写真は、カッターで切断することによって断面を作製し、デジタルマイクロスコープ(株式会社キーエンス社製VHX-2000)により撮影した。図2は、実施例1の脱酸素剤組成物の断面写真である。

[0056] (実施例1)

珪藻土1240部(イソライト工業株式会社製CG-2U)、活性炭1120部(フタムラ化学株式会社製S-W50)、カルシウムベントナイト225部(クニミネ工業株式会社製ネオクニボンド)及びカルボキシルメチルセルロースナトリウム20部(日本製紙ケミカル株式会社製F350HC-4)を、ハイスピードミキサ(株式会社アーステクニカ社製SPG20L)に投入し、240r.p.mで30秒間混合した。続いて、水2008部に塩化ナトリウム407部(ダイアソルト株式会社製)を溶かした塩化ナトリウム水溶液を240r.p.mで混合しながら30秒間かけて投入し、さらに60秒間混合して、 $\alpha$ 層の原料である粉粒体を得た。

[0057] 次に、鉄粉6000部(ヘガネスジャパン株式会社製、平均粒子径100 $\mu$ m)を投入し、240r.p.mで3分間混合して、 $\alpha$ 層の原料である粉粒体の外側に、 $\beta$ 層が形成された粉粒体( $\alpha$ 層/ $\beta$ 層)を得た。さらに、疎水性シリカ110部(東ソー・シリカ株式会社製、SS-30P)を投入し、240r.p.mで30秒間混合して、粉粒体( $\alpha$ 層/ $\beta$ 層)の外側に、 $\gamma$ 層が形成された粉粒体( $\alpha$ 層/ $\beta$ 層/ $\gamma$ 層)を含む脱酸素剤組成物を得た。得られた脱酸素剤組成物の平均粒子径は、0.9mmであった(図1)。また、得られた粉粒体( $\alpha$ 層/ $\beta$ 層/ $\gamma$ 層)は、中心部に $\alpha$ 層を有し、その外側に $\beta$ 層を有し、さらにその外側に $\gamma$ 層を有する構造であった(図2)。

[0058] 上記工程の各過程で、 $\alpha$ 層の原料である粉粒体、粉粒体( $\alpha$ 層/ $\beta$ 層)、及び粉粒体( $\alpha$ 層/ $\beta$ 層/ $\gamma$ 層)を採取し、それぞれを、比較例1の組成物

、比較例 2 の脱酸素剤組成物、実施例 1 の脱酸素剤組成物として、下記のかさ密度及び酸素吸収量を測定した。

[0059] [かさ密度]

得られた組成物及び脱酸素剤組成物のかさ密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は、J I S Z 8901 に準拠して測定した。その結果を表 1 に示す。

[0060] [酸素吸収量]

得られた脱酸素剤組成物の酸素吸収量は、次のように測定した。得られた脱酸素剤組成物 1 g を、空気 3000 mL と共に、ナイロン／ポリエチレンラミネートフィルム製のガスバリア性袋 (寸法 250×400 mm) に入れ、密封した。このガスバリア袋を、25℃下で 7 日間保持した後に、ガスバリア袋内の酸素濃度を測定し、酸素吸収量 (mL) を算出した。得られた酸素吸収量を脱酸素剤組成物の体積 (mL) で除して、単位体積当たりの酸素吸収量 (mL/mL) を算出した。得られた結果を表 1 に示す。

[0061] (実施例 2)

各原料の使用量を、珪藻土 700 部 (イソライト工業株式会社製 CG-2U)、水 1865 部、塩化ナトリウム 251 部 (ダイアソルト株式会社製)、疎水性シリカ 100 部 (東ソー・シリカ株式会社製、SS-30P) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして粉粒体 ( $\alpha$  層/ $\beta$  層/ $\gamma$  層) を含む脱酸素剤組成物を調製した。得られた脱酸素剤組成物について、かさ密度及び酸素吸収量を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0062] (比較例 3)

実施例 1 と同様の方法により調製した  $\alpha$  層の原料である粉粒体 0.46 g と、実施例 1 で用いた鉄粉 0.54 g (ヘガネスジャパン株式会社製、平均粒子径 100  $\mu\text{m}$ ) とを混合した、1 g の脱酸素剤組成物を得た。得られた脱酸素剤組成物について、かさ密度及び酸素吸収量を測定した。その結果を、表 1 に示す。

[0063]

[表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
かさ密度	g/cm <sup>3</sup>	1.50	1.45	0.80	1.20	1.20
酸素吸収量	mL/mL	225	225	0	180	120

[0064] 表1に示すように、実施例1の脱酸素剤組成物の単位体積当たりの酸素吸収量（mL/mL）は、比較例1～3のいずれの該酸素吸収量に比しても、大幅に向上したことが少なくとも確認された。

[0065] 本出願は、2016年3月30日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願（特願2016-68607号）に基づくものであり、それらの内容はここに参照として取り込まれる。

### 産業上の利用可能性

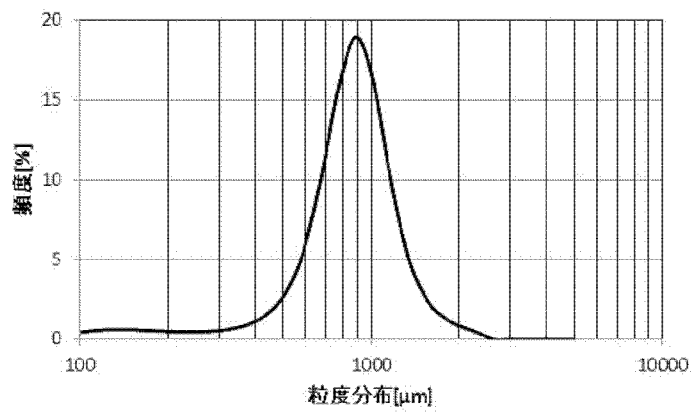
[0066] 本発明に係る脱酸素剤組成物を用いれば、加圧成形することなく、単位体積当たりの酸素吸収量が高い。また、その脱酸素剤組成物を用いれば、従来の脱酸素剤組成物よりも、より小さな寸法の小袋で、同性能の脱酸素剤を製造できる。



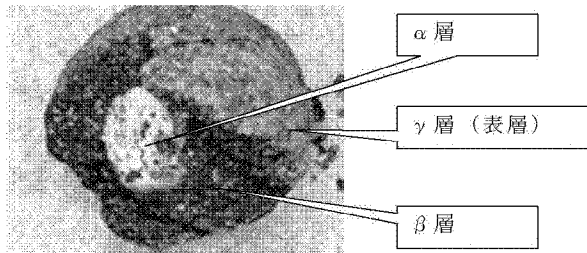
## 請求の範囲

- [請求項1] 保水剤、膨潤剤、金属塩、及び水を含む $\alpha$ 層と、鉄を含む $\beta$ 層と、多孔性担体を含む $\gamma$ 層と、を有する、粉粒体を含み、  
前記粉粒体は、該粉粒体の内側から外側に向かって、前記 $\alpha$ 層、前記 $\beta$ 層、前記 $\gamma$ 層の順に層構造を形成している、  
脱酸素剤組成物。
- [請求項2] 前記保水剤は、珪藻土、シリカ、及び活性炭からなる群より選択される1種又は2種以上を含有する、  
請求項1に記載の脱酸素剤組成物。
- [請求項3] 前記膨潤剤は、カルボキシメチルセルロースカルシウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルシウムベントナイト、及びナトリウムベントナイトからなる群より選択される1種又は2種以上を含有する、  
請求項1又は2に記載の脱酸素剤組成物。
- [請求項4] 前記粉粒体は、該粉粒体の総量に対して、前記 $\alpha$ 層を、30質量%以上50質量%以下含み、前記 $\beta$ 層を、49質量%以上69質量%以下含み、かつ、前記 $\gamma$ 層を、0.1質量%以上5.0質量%以下含む、  
請求項1～3のいずれか一項に記載の脱酸素剤組成物。
- [請求項5] 前記 $\alpha$ 層は、該 $\alpha$ 層の総量に対して、前記膨潤剤を、1.0質量%以上10質量%以下含む、  
請求項1～4のいずれか一項に記載の脱酸素剤組成物。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/002333

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B01D53/14(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i*

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B01D53/14-53/18, B01J20/00-20/34, A23L3/00-3/3598, B32B1/00-43/00,  
 B65D67/00-79/02, B65D81/18-81/30, B65D81/38, B65D65/00-65/46

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2008-264665 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 November 2008 (06.11.2008), (Family: none)	1-5
A	JP 2013-147556 A (Powdertech Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), (Family: none)	1-5
A	JP 5-168842 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 02 July 1993 (02.07.1993), (Family: none)	1-5
A	JP 9-117659 A (Nippon Steel Corp.), 06 May 1997 (06.05.1997), (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 March 2017 (02.03.17)	Date of mailing of the international search report 14 March 2017 (14.03.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/002333

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 2011-057265 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 24 March 2011 (24.03.2011), (Family: none)	1-5
A	JP 5-237374 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 17 September 1993 (17.09.1993), (Family: none)	1-5
A	WO 2007/046449 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 April 2007 (26.04.2007), & US 2009/0159846 A1 & EP 1938892 A1 & KR 10-2008-0059378 A & CN 101252984 A & TW 00I435760 B	1-5
A	JP 2007-144410 A (Kao Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), (Family: none)	1-5
A	JP 2008-126172 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 05 June 2008 (05.06.2008), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D53/14(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01D53/14-53/18, B01J20/00-20/34, A23L3/00-3/3598, B32B1/00-43/00, B65D67/00-79/02, B65D81/18-81/30, B65D81/38, B65D65/00-65/46

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2008-264665 A（三菱瓦斯化学株式会社）2008.11.06,（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2013-147556 A（パウダーテック株式会社）2013.08.01,（ファミリーなし）	1-5
A	JP 5-168842 A（日本曹達株式会社）1993.07.02,（ファミリーなし）	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2017

国際調査報告の発送日

14.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

松井 一泰

4Q

5805

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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 9-117659 A (新日本製鐵株式会社) 1997. 05. 06, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-057265 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2011. 03. 24, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-237374 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1993. 09. 17, (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2007/046449 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 04. 26, & US 2009/0159846 A1 & EP 1938892 A1 & KR 10-2008-0059378 A & CN 101252984 A & TW 00I435760 B	1-5
A	JP 2007-144410 A (花王株式会社) 2007. 06. 14, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-126172 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2008. 06. 05, (ファミリーなし)	1-5