

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年4月26日 (26.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/046449 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/24* (2006.01)
B01J 20/12 (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) *A23L 3/3436* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320788
- (22) 国際出願日: 2006年10月18日 (18.10.2006)
- (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 2005-306569 2005年10月21日 (21.10.2005) JP
 特願2006-194121 2006年7月14日 (14.07.2006) JP
 特願2006-221153 2006年8月14日 (14.08.2006) JP
 特願2006-258517 2006年9月25日 (25.09.2006) 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五番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): 杉本 顕 (SUGIMOTO, Ken) [JP/JP]; 〒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 東京開発センター内 Tokyo (JP). 宮部 義信 (MIYABE, Yoshinobu) [JP/JP]; 〒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 東京開発センター内 Tokyo (JP). 宇田川 正晴 (UDAGAWA, Masaharu) [JP/JP]; 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID OXYGEN SCAVENGER COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 固形の脱酸素剤組成物及びその製造方法

(57) Abstract: A solid oxygen scavenger composition which comprises a press-molded object of an oxygen scavenger composition comprising an oxygen-absorbing substance, water, and a swelling agent which swells with water. The solid oxygen scavenger composition is compact and excellent in oxygen-absorbing properties.

(57) 要約: 酸素吸収物質、水、および、水分により膨潤する膨潤剤を含む脱酸素剤組成物の加圧成形物からなる固形の脱酸素剤組成物。該固形の脱酸素剤組成物はコンパクトでかつ酸素吸収性に優れる。

WO 2007/046449 A1

明 細 書

固形の脱酸素剤組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固形の脱酸素剤組成物に関する。さらに詳しくは、加圧成形により作製され、コンパクトでかつ酸素吸収性に優れた固形の脱酸素剤組成物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食品等の保存技術として脱酸素剤を用いる方法がある。この方法は、ガスバリア性の密封袋または密封容器(以下、単に密封容器という)内に被保存物品と脱酸素剤を共存させ、密封系内の酸素を脱酸素剤に吸収させ、保存雰囲気を実質的に無酸素状態に保つことにより、被保存物品の酸化による品質劣化、細菌や微生物の増殖等を抑える方法である。この方法は酸素の存在によって品質に変化を来す物品の品質保持に広く用いられている。脱酸素剤としては、その酸素吸収能力、取扱い易さ、安全性、コスト等の点から、鉄粉を酸素吸収物質、すなわち、主剤とする脱酸素剤が従来から使用されてきた。また、金属検出機やX線異物検出機を使用する用途では、鉄に代えて、アスコルビン酸やグリセリンなどの有機物が主剤として用いられてきた。

[0003] 脱酸素剤に要求される性能として、より小さいことが求められている。小さくすることで、食品保存時の異物感を少なくし、脱酸素剤の収容スペースの限られた容器にも適用できるようになり、より広範囲な用途への展開が可能となるためである。

[0004] 従来の鉄粉を用いた小袋入り脱酸素剤は、通常、粉末状の混合物をそのまま用いているので、小袋への充填時の粉末の広がりや考慮して体積を設計する必要がある。酸素吸収には水分が必要であるので、雰囲気中の水分が比較的少ない場合でも酸素吸収させるためには、酸素吸収成分に加えて水分供与成分が必要となり、その結果、体積を大きくする必要があった。

これらの点から、より小さくするためには、主剤の活性を上げ高性能化して充填量を減少させる方法が採用されていた。例えば、鉄粉を主剤とする場合には、鉄粉をハロ

ゲン化金属で被覆する方法が特許文献1に記載されている。しかし、活性向上には限界があり、異なる手法の開発が望まれていた。

他方、活性を向上させることのみ観点からは、助剤を選択することによって、酸素吸収速度、酸素吸収率を向上することが知られている。しかし、流動性の良好な混合物が得られず、小袋への充填包装を行うことが出来ないという問題があった。

[0005] 上記のような事情から、粉末状の混合物(脱酸素剤組成物)を固形化することにより、粉末飛散を防ぎ、体積を縮小させコンパクト化を図ることが提案されている。この提案に基づき、雰囲気湿度に依存しない錠剤タイプの脱酸素剤が開発されている。

しかし、固形化するためには圧力をかけて体積を縮小させる必要があり、反応表面積が著しく減少し、酸素吸収速度が非常に遅くなる欠点があった。このため、通常の酸素吸収速度、例えば、2日間程度で雰囲気酸素濃度を0.1%未満にすることが必須である用途には使用不可能であった。

[0006] また、金属検出機やX線異物検出機を使用して異物混入検査をする用途に使用する脱酸素剤は、アスコルビン酸やグリセリンなどの有機物を主剤として含む易酸化性有機物含有溶液を担体に含浸する方法を用いて製造されてきた。

易酸化性有機物含有溶液の担体への担持量を多くすると、体積あたりの酸素吸収能力が向上するので、より担持量の多い担体が使用されている。そのような担体として、当初は天然物無機担体が使用されていたが、近年は化学合成された担体を使用することにより酸素吸収性能を更に向上させることに成功している。

易酸化性有機物含有溶液を担体に含浸する方法では、担体の種類が同じであれば該溶液の担持量も実質的に同一となるので、該溶液中の易酸化性有機物の含有量、言い換えれば、易酸化性有機物の溶解量がより大きいことが単位体積あたりの性能向上に必要であった。しかし、高濃度の易酸化性有機物溶液を多量に担持した場合、酸素吸収速度が遅くなる欠点があった。これは、酸化反応に必要な反応面積が減るためと推定されていた。

[0007] 特許文献1:特開昭54-35883号公報

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、酸素吸収性物質を含有する脱酸素剤組成物を加圧成形すると

圧縮により通気性が損なわれ酸素吸収速度が低下する問題を解決して酸素吸収性能を大幅に向上させることにより、酸素吸収速度を低下させることなく脱酸素剤のコンパクト化を達成することにある。

- [0009] 発明者らは、前記従来技術の問題点に鑑み鋭意研究を行った結果、水により膨潤する膨潤剤を添加した脱酸素剤組成物が、加圧成形品とした場合でも、粉末混合物と比較して遜色のない脱酸素性を示すことを見出した。本発明は、この知見に基づいて鋭意検討した結果、完成させたものである。
- [0010] すなわち、本発明は、酸素吸収物質、水、および、水分により膨潤する膨潤剤を含む脱酸素剤組成物の加圧成形物からなる固形の脱酸素剤組成物である。
- [0011] また、本発明は、酸素吸収物質、水、および、水分により膨潤する膨潤剤を含有する脱酸素剤組成物を加圧成形する工程を含む固形の脱酸素剤組成物の製造方法である。
- [0012] 本発明の固形の脱酸素剤組成物は、酸素吸収性能(特に、酸素吸収量および速度)に優れ、見掛け比重が大きく、微粉がない。従って、より少量の脱酸素剤組成物および包装材料の使用により従来の脱酸素剤と同一の酸素吸収量が達成されるので、よりコンパクトな脱酸素剤を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0013] 本発明の固形の脱酸素剤組成物は、主剤(酸素吸収物質)および助剤とからなる。助剤としては、水および本発明で特に用いる水分により膨潤する膨潤剤が用いられる。その他の助剤としては、酸化反応を促進する成分、主剤や触媒の担体、反応を維持するために形状を維持する成分、副反応を抑制する成分、副反応生成物を吸着する成分、酸化反応による過剰加熱を軽減する成分など、使用時の種々の問題を解決あるいは軽減するための公知の成分が主剤の種類に応じて用いられる。
- [0014] 水分により膨潤する膨潤剤は、脱酸素反応が加圧成形により阻害されないようにする成分であり、実質的に乾燥状態で、または、少量乃至必要量の水を吸収した半膨潤あるいは膨潤した状態で用いる。この必須の膨潤剤は、上記の機能に加えて、製造時、特に、連続加圧成形法により製造する場合に混合物の押し出しを容易にする潤滑剤としての機能、加圧成形物の形状を保持するための粘結剤としての機能のい

ずれか一つを有することが好ましく、両者の機能を有することが特に好ましい。

[0015] 本発明に使用する膨潤剤としては、一般に知られている膨潤剤であれば特に制限はない。無機膨潤剤としては、ソジウムベントナイト、カルシウムベントナイト、ソジウムモンモリロナイトなどの粘土鉱物が挙げられる。有機膨潤剤としては、有機ベントナイト；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、カゼインなどの天然物；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などの半合成品；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などの合成品などが挙げられる。

なお、ベントナイトとは、 SiO_2 と Al_2O_3 が主成分であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が4.4～7.7、平均5.9であるモンモリロン石を主とする天然鉱物であり、モンモリロン石群鉱物の一種である。モンモリロン石群鉱物には、モンモリロン石、マグネシアンモンモリロン石、テツモンモリロン石、テツマグネシアンモンモリロン石、バイデライト、アルミニアンバイデライト、ノントロン石、アルミニアンノントロナイト、サポー石、アルミニアンサポー石、ヘクトライト、ソーコナイト、ボルコンスクアイトなどがある。これらはすべて三層構造を有し、水膨潤性を示すので膨潤剤として使用可能である。

[0016] 粘土鉱物は安価で性能的にも優れているので好ましい。粘度鉱物は、無機石鹼としても知られており潤滑剤としての機能を有する。また、水によって膨潤した粘度鉱物は高いチキソトロピー性を示すことが知られており、粘結性も示すので好ましい。また、セルロース系半合成品は優れた膨潤性を示し好ましい。特に、カルシウムベントナイト、ソジウムベントナイトなどのベントナイト類及び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などが好ましい。

膨潤剤の使用量は、脱酸素剤組成物の約1～20重量%が好ましく、より好ましくは約3～15重量%である。また、酸素吸収成分(主剤)が鉄粉の場合、膨潤剤の使用量は、鉄粉100重量部に対し3～15重量部が好ましく、より好ましくは約5～10重量部である。

[0017] 水の含有量は脱酸素剤組成物の約1～40重量%から選択する。

加圧成形された本願の固形の脱酸素剤組成物は、主に酸素吸収成分(主剤)の種類により水分量の境界に幅があるが、脱酸素剤組成物中の水分量を選択することにより、水分依存型、自立型およびその中間の境界型にすることができる。水分依存型とは、被保存物品から蒸散した水分を脱酸素剤組成物内へ吸収して酸素吸収成分を活性化することにより実質的な脱酸素を開始する脱酸素剤組成物のことである。自立型とは、はじめから組成物中に含有されている水分のみで脱酸素がほぼ完了する脱酸素剤組成物のことである。

なお、混合、押し出し加圧成形、整粒などの工程は、通常、不活性雰囲気或いは還元性雰囲気などの非密閉系で行われるため、これらの工程では揮発により水の一部が脱酸素剤組成物から失われる。失われる水の量は、脱酸素剤組成物の成分、操作条件などに依存する。許容範囲を超えて水分が失われる場合には、条件変更、水の追加により水の含有量を上記範囲内に調整することが好ましい。

[0018] 水の使用量について、例えば、鉄粉を主剤とする加圧成形された脱酸素剤組成物は、鉄粉100重量部に対して約2~17重量部(組成物の約1~10重量%)、特に8~15重量部であると水分依存型になる。鉄粉100重量部に対して約30~50重量部(組成物の約20~40重量%)、特に35~45重量部であると自立型になる。例えば、鉄粉100重量部に対して約16~33重量部(組成物の約10~20重量%)、特に20~27重量部であると境界型の脱酸素剤組成物となる。本発明者等が知る限り、このような境界型の脱酸素剤組成物は市販されていない。境界型の脱酸素剤組成物は自立型と同様にして脱酸素反応を開始し、被保存物品から蒸散した水分の補給がない場合には、あらかじめ組成物に含まれていた水分の量に応じた量の酸素を吸収し、水分が減少して不足すると脱酸素反応が終了する。水分が補給された場合には、水分依存型と同様の脱酸素を引き続き行う。また、アスコルビン酸などの有機化合物系主剤を含む加圧成形された脱酸素剤組成物では、水の含有量が脱酸素剤組成物の約5~40重量%、特に約20~30重量%であると自立型になる。

[0019] 脱酸素剤組成物の主剤、すなわち、酸素吸収物質は、鉄粉等に代表される金属成分、アスコルビン酸及びその塩(アスコルビン酸の異性体であるエリソルビン酸およびその塩を含む)、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの1, 2-

グリコール類、グリセリン酸などの多価アルコール、没食子酸、カテコールなどの多価フェノール類等および不飽和炭化水素、水添ゴムなどの不飽和二重結合その他の易酸化性部分を有する低～高分子物質からなる群より選ばれる。主剤は1種であってもよく、2種以上を使用してもよい。これらの中でも本発明では、従来から脱酸素剤として実績のある鉄粉、および、アスコルビン酸及びその塩、没食子酸などの有機化合物が好ましい。

[0020] 鉄粉としては、一般に使用される鉄粉であれば特に制約はない。アトマイズ鉄粉、海綿状還元鉄粉、鋳鉄粉、電解還元鉄粉、カルボニル鉄粉などを使用することができる。これらのうち、純度、酸素吸収性の点から、海綿状還元鉄粉が好ましい。また、粒子径は、好ましくは1～150 μm 、より好ましくは1～100 μm である。高圧で圧縮するので、粒子径の分散状態は、通常、むしろ広いほうが好ましい。脱酸素剤組成物中の鉄粉の含有割合は、組成物の40～90重量%が好ましく、50～80重量%が特に好ましい。

アスコルビン酸またはその塩としては、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ナトリウム(ビタミンC)などの塩、異性体であるエリスルビン酸(=イソアスコルビン酸)、エリスルビン酸ナトリウムなどの塩が挙げられる。本発明の製造方法によれば、従来の製造方法に比較して酸化反応性を高くすることができるので、コスト面で有利なエリスルビン酸およびエリスルビン酸ナトリウムなどの塩が好ましく使用される。また、没食子酸なども好適に使用できる。これらの有機化合物を主剤として使用する場合、その量は脱酸素剤組成物の15～70重量%が好ましく、より好ましくは45～60重量%である。

[0021] 本発明の固形の脱酸素剤組成物は、水および膨潤剤の他に、助剤を用いる。

鉄粉を主剤とする固形の脱酸素剤組成物は、水および膨潤剤以外に助剤として、好適にはハロゲン化金属塩および活性炭を用いる。

アスコルビン酸類や没食子酸などの有機化合物を主剤とする場合、水および膨潤剤以外に助剤として、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物であるアルカリ剤、鉄塩、マンガン塩、銅塩、コバルト塩などの遷移金属塩触媒、フェノール類などの反応促進剤、炭酸塩、重炭酸塩などの炭酸ガス調整剤、活性炭

などが挙げられ、この中から適宜選択して用いる。

これら助剤の使用量は重量基準で脱酸素剤組成物中の1~50%が好ましく、触媒は2~10%、アルカリ剤や炭酸ガス調整剤などは5~20%が特に好ましい。

また、活性炭は、既に知られている活性炭であれば、その材質には特に制限はないが、取り扱い性、反応性などの点から、木質系・ヤシ殻炭系などが好ましい。添加量は重量基準で組成物中の3~30%が好ましく、5~15%特に好ましい。

[0022] 本発明において、鉄粉を主剤とする固形の脱酸素剤組成物において、ハロゲン化金属塩は、鉄粉と共に混合しても良いし、鉄粉の表面にハロゲン化金属塩を被覆又は分散付着させても良いが、ハロゲン化金属は、雰囲気中の水分を呼び込む役割も果たすため、より反応性を向上させるには、ハロゲン化金属塩の含有率を高められる混合法か、もしくは鉄粉表面の一部を被覆する混合法が好ましい。

ハロゲン化金属としては、一般に知られているものなら特に制限なく使用することができる。それらの中で、取り扱い性、安全性などの点から、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、臭化カルシウム、臭化ナトリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化ナトリウムが好ましい。

また、ハロゲン化金属の濃度は、鉄の活性向上だけでなく、依存型では雰囲気中の水分を呼び込む役割を、また、自力型では水分が低湿度雰囲気中に蒸散して脱酸素剤から失われるのを防止する役割を果たすものである。使用量は、重量基準で組成物中の0.5~15%、特に1~10%が好ましく、組成物中の鉄粉100重量部に対して0.5~20重量部、特に2~10重量部が好ましい。

[0023] 本発明では、上記成分の他に、加圧成形、特に、ロール式の連続加圧成形をより安定に行うために、加圧成形用助剤を用いることが好ましい。この加圧成形用助剤としては、親水性または水溶性増粘剤を単独でまたは非親水性ワックスと併用して用いる。増粘剤としては、キサントガム、アラビアガム、カラギナン、ローカスト、グァーガム、タマリンド、カラヤ、ペクチン、タラガムなどの多糖類が例示され、また、非親水性ワックスとしては、分子量が好ましくは500~10,000、より好ましくは1000~6000の低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノキシ樹脂、石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、低分子量ポリスチレンなどが例示される。添加量は、増粘剤単独使用の

場合、脱酸素剤組成物の0.2~6重量%が好ましく、0.6~4.5重量%がより好ましい。非親水性と併用する場合は、各々0.1~4.5重量%が好ましく、0.3~4重量%がより好ましい。

[0024] 上記の成分を混合して脱酸素剤組成物を調製し、ついで、加圧成形し、必要に応じて、粒状化することにより本発明の固形の脱酸素剤組成物を製造する。

脱酸素剤の主剤は酸素と反応するので、助剤(触媒などの反応促進成分)、例えば、水、ハロゲン化金属塩、遷移金属塩触媒などがない場合にも酸素との反応は徐々に進行する。また、混合、加圧成形、粒状化などの製造工程では、主剤と触媒などの混合物を多量に取り扱う。従って、各製造工程を不活性雰囲気中(実質的に密閉系とする場合には、通常、系内を酸素のない還元性雰囲気にする)で行い、適宜、除熱手段を講じるのが好ましい。

[0025] 特に鉄粉系主剤を用いる場合、比重、硬度などが大きく異なる成分を均一に混合する必要があるので、混合には、剪断力などが働き、かつ、耐磨耗性に優れた装置を使用することが好ましい。

加圧成形する方法としては、特に限定されず、打錠、ブリケットング、押し出し造粒、押し出し加圧成形、コンパクティングなどの方法を用いることができる。生産性及び粒状品の品質を均一にする点でコンパクティングが好ましい。コンパクティングは、均一に混合した原料を、コンパクターにより板状に加圧成形し、適宜、破碎(解砕)し、通常、0.5~2.0mm ϕ 程度の粒度のそろった粒状品とする工程からなる。コンパクターにおける加圧は、投入ホッパーに入れた混合物の見掛け比重を基準とし、見掛け比重が好ましくはその2~4倍、より好ましくは2.5~3.5倍に圧縮する工程を経てシートまたはフレークが得られるように選択する。ロール圧縮の場合は、ロール圧縮線圧が1.0~4.0t/cmであることが好ましく、1.2~3.5t/cmであることがより好ましい。得られたシートまたはフレーク状の加圧成形物の上限密度は、常圧下で最密充填された状態であって、加圧圧縮操作時の圧縮倍率とは直接関係しない。

[0026] 得られたシートまたはフレーク状の加圧成形物を粒状化した粒状品の見掛け比重は、ホッパー投入混合物の1.3倍以上が好ましく、より好ましくは1.3~3倍であり、さらに好ましくは1.5~3倍(見掛け体積が2/3~1/3倍)である。なお、見掛け比

重は、JIS K 6720-2に準拠して測定した。すなわち、原料混合物(ホッパー投入混合物)または固形の整粒した粒状品(脱酸素剤)を100mlの容器に入れ、その重量を測定し、各見掛け比重を算出した。見掛け比重の倍率は、(粒状品の見掛け比重/原料混合物の見掛け比重)の値で表した。

得られた粒度の揃った粒状品(固形の脱酸素剤組成物)を、公知の方法にて所定の通気性を有する包装材料に詰めることにより、脱酸素剤を得ることができる。

加圧成形時、整粒時に生成する未加圧成形品や粉末は、すべて原料混合物として再使用される。この再使用率を小さくすること、すなわち、未加圧成形品や粉末の生成をより少すことが当然に好ましい。

実施例

[0027] 以下、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。なお、実施例、比較例中の「部」、「%」は特に断らない限り重量基準である。

[0028] 実施例1

鉄粉100部(63.4%)、塩化カルシウム7.7部(4.9%)、活性炭19.2部(12.2%)、膨潤剤としてカルシウムベントナイト(商品名;クニボンド、クニミネ工業(株)製)15.4部(9.75%)、水15.4部(9.75%)を混合することにより、脱酸素剤組成物を得た。

この脱酸素剤組成物5kgを用いて、栗本鉄工所製コンパクターMRCP-80にて、押し出し、約1/3へロール圧縮(ロール圧縮線圧2.5t/cm)にて連続加圧成形し、圧縮固形化された厚さ0.8mmの板状の加圧成形物を得た。

得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径約2mmφ、見掛け比重が原料混合物(ホッパー投入混合物)の約1.5倍(以下単に「見掛け比重約XX倍」と記載する。)の固形の酸素剤組成物を作製した。

[0029] 次いで、得られた固形の脱酸素剤組成物1gをナイロン/ポリエチレンラミネートフィルムのガスバリア性袋に入れ、さらに、所定の湿度にするために、調湿剤含浸脱脂綿と共に空気1500ml(ミリリットル)を充填して密封した。この袋を室温(25℃)に保持し、2日後の酸素吸収量を測定した。結果を第1表に示した。

2日後の酸素吸収量を比較した場合、板状品は、粒状品に比較して小さいが、7日後には粒状品と同一の酸素吸収量を示した。

[0030] 実施例2

膨潤剤をナトリウムベントナイト7.7部(5.1%)に変更した以外は、実施例1と同様にして粒状の固形脱酸素剤組成物を作製し、酸素吸収量を測定した。結果を第1表に示した。

[0031] 実施例3

膨潤剤をカルボキシメチルセルロースナトリウム3.85部とカルボキシメチルセルロースカルシウム3.85部の混合物に変更した以外は(組成:鉄粉66.7%、塩化カルシウム5.1%、活性炭12.8%、膨潤剤5.1%、水10.3%)、実施例1と同様にして粒状の固形脱酸素剤組成物を作製し、酸素吸収量を測定した。結果を第1表に示した。

[0032] 比較例1

膨潤剤(カルシウムベントナイト)を使用しなかった以外は実施例1と同様にして脱酸素剤組成物を製造した。得られた脱酸素剤組成物を実施例1と同じ装置を用いて加圧成形することを試みたが、加圧成形物を得ることはできなかった。

この脱酸素剤組成物は流動性が悪く、比重差により組成成分が容易に分離し、計量、包装するには不適切であった。また、この脱酸素剤組成物を用いて脱酸素試験を行ったところ、組成物から鉄錆を含んだ液体が周囲に広がり、包装材料の汚染、さらには、保存物の汚染の可能性があり実用には不適切であった。

また、上記で得た脱酸素剤組成物からその1.0gを取り、これをジャッキプレス(製品名:J-1、アズワン製)のステンレス製の直径10mm Φ のシリンダーに詰め、蓋をし、圧力900kgで加圧成形して、厚さ7mmの固形の脱酸素剤組成物を得た。この固形の脱酸素剤組成物を用いて酸素吸収量を測定したところ、7日後に53cc/g組成物であり大幅に酸素吸収量が低下することを確認した。この値は、後記の参考例3と比較からも明瞭なように小さい。

[0033] 参考例1

従来の脱酸素剤の製品(商品名:エージレスFXタイプ、三菱瓦斯化学株式会社製

)を用いて実施例1と同様にして酸素吸収量を測定した。結果を第1表に示した。

[0034] 表1から、本発明の水分依存型の固形の脱酸素剤組成物は、加圧造粒されているにも係わらず、参考例1の従来品と同等の脱酸素速度を示し、同一重量あたりの脱酸素量は1.2~1.5倍であった。また、湿度60%の低湿度でも脱酸素能力を有することが分かる。

鉄が全て酸化された場合の酸素吸収量(理論酸素吸収量)に対する酸素吸収率(%)は、湿度100%の2日後において、実施例1の粒状品では98%であり、極めて優れた酸素吸収性を示した。なお、先に記載のように、原料の混合過程および製造工程において水分の一部が失われる。実施例1においても製造工程中、特に加圧成形工程においてより多くの水分が失われ、得られた脱酸素剤組成物中の鉄の含有率は、原料仕込み段階の63.4%から66.7%に増加した。

表1記載の本発明の脱酸素剤は、いずれも脱酸素過程で黒色の固まり(板または粒)から赤褐色の容易に砕けて粉末となる顆粒に変化した。

[0035] [表1]

		第1表		
		2日後の酸素吸収量 (cc/g 組成物)		
		100%RH	80%RH	60%RH
実施例1	粒状品	214	176	73
	板状品	140	112	45
実施例2	粒状品	171	159	75
実施例3	粒状品	152	—	—
参考例1	従来製品(粉末)	142	86	31

[0036] 実施例4

鉄粉26部(60.0%)、塩化カルシウム2部(4.6%)、活性炭6部(13.9%)、膨潤剤としてカルシウムベントナイト3部(6.3%)、カルボキシメチルセルロースカルシウム1部(2.3%)、水6部(12.9%)を混合することにより、脱酸素剤組成物を得た。

この脱酸素剤組成物5kgを、栗本鉄工所製コンパクトMRCP-80を用いて、押し出し、約1/3へロール圧縮(ロール圧縮線圧2.5t/cm)にて連続成形し、厚さ0.8mmの板状の加圧成形物を得た。得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径約2mmφの固形の脱酸素剤組成物を作製した。

[0037] 次いで、得られた固形の脱酸素剤組成物1gをナイロン/ポリエチレンラミネートフィ

ルムのガスバリア性袋に入れ、湿度50%の空気1500mlと密封包装した調湿剤含浸脱脂綿とをさらに充填してガスバリア性袋を密封した。この袋を室温に保持し、1日後および2日後の酸素吸収量を測定した。

また、酸素吸収が実質的に完了したことが確認された2日後に、ガスバリア性袋内の調湿剤含浸脱脂綿が密封された袋を破り、ガスバリア性袋内雰囲気の調湿を開始した。その2日後の酸素吸収量を測定した。結果を第2表に示した。

[0038] 第2表から、加圧成形した固形の脱酸素剤組成物中の水分量が水分依存型よりも多いが、脱酸素反応完了に必要な量より少ない場合には、自立型と同様に脱酸素反応を開始し、包装体中の雰囲気からの水分の補給がない場合には、自己保持の水分に応じた量の酸素を吸収した後、水分不足で脱酸素反応が中断する。しかし、包装体中の雰囲気から水分が補給された場合には水分依存型と同様の脱酸素を引き続き行う脱酸素剤となることがわかる。

[0039] [表2]

	第2表		
	酸素吸収量 (cc/g 組成物)		
	50%RH		100%RH
	1日後	2日後	調湿開始2日後
実施例4	81	88	161

[0040] 実施例5

鉄粉100部(62.8%)、塩化カルシウム1.25部(0.8%)、活性炭11.25部(7.1%)、膨潤剤としてカルシウムベントナイト(商品名;クニボンド、クニミネ工業(株)製)3.75部(2.3%)およびカルボキシメチルセルロースカルシウム(商品名;E. C. G-505、ニチリン化学工業(株)製)3.25部(2.0%)、加圧成形用の助剤としてタラガム(商品名;ホワイトガム、岩手ケミカル(株)製)0.94部(0.6%)、ポリエチレンワックス(商品名;サンワックス171P、三洋化成工業(株)製)1.25部(0.8%)および水37.5部(23.6%)を混合することにより、脱酸素剤組成物を得た。

[0041] この脱酸素剤組成物5kgを、栗本鉄工所製コンパクターMRCP-80を用いて、押し出し、ロール圧縮(ロール圧縮線圧1.7t/cm)にて連続成形し、厚さ0.9mmの板状の加圧成形物を得た。得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径

約2mm φ、見掛け比重が約1.5倍の粒状の固形脱酸素剤組成物を作製した。

次いで、得られた粒状の固形脱酸素剤組成物1gをナイロン／ポリエチレンラミネートフィルムのカスバリア性袋に入れ、湿度50%の空気1500mlを充填して密封した。この袋を室温(25℃)および低温(5℃で冷蔵)に保持し、1日後および7日後の酸素吸収量を測定した。結果を第3表および第4表に示した。

[0042] 参考例2

従来の自立型脱酸素剤(商品名:エージレスSAタイプ、三菱瓦斯化学株式会社製)を用いて実施例5と同様に酸素吸収量を測定した。結果を第3表および第4表に示した。

[0043] 参考例3

従来の錠剤型脱酸素剤(商品名:エージレスTタイプ、三菱瓦斯化学株式会社製)を用いて実施例5と同様に酸素吸収量を測定した。結果を第3表に示した。

[0044] 第3表および第4表から明らかなように、加圧造粒にも係わらず、本発明の自立型の固形の脱酸素剤組成物は、板状品、粒状品ともに未成形混合物と遜色ない酸素吸収量(1日後及び7日後)を示し、特に、冷蔵下でも大きな酸素吸収を示した。これに対して、従来の錠剤型脱酸素剤では、脱酸素速度が極めて遅いことが確認できた。本発明の脱酸素剤組成物(板状品、粒状品、未成型品)の酸素吸収量は従来品の約1.5倍以上であり優れていた。

また、本発明の固形の脱酸素剤組成物は、いずれも脱酸素過程で見掛け比重の大きい黒色の固まり(板または粒)から容易に崩壊する膨張した赤褐色の固まりへと変化した。実施例5の未成形混合物は、流動性が殆ど無く固まり易い混合物であって、自動包装机などによる自動計量、小袋投入などの工程が極めて困難であって、通常、小袋製品とすることはできないものであった。

[0045] [表3]

第3表
室温 (25℃) 50%RH

		酸素吸収量 (cc/g 組成物)	
		1日後	7日後
実施例 5	粒状品	160	175
	板状品	154	172
	未成形混合物	167	174
参考例 2	従来製品 (粉末)	103	121
参考例 3	従来製品 (錠剤)	27	78

[0046] [表4]

第4表
冷蔵 (5℃) 50%RH

		酸素吸収量 (cc/g 組成物)	
		1日後	7日後
実施例 5	粒状品	126	149
	板状品	122	142
	未成形混合物	128	146
参考例 2	従来製品 (粉末)	63	100

[0047] 実施例6

エリソルビン酸ナトリウム100部(46.5%)、硫酸第一鉄8.3部(3.9%)、炭酸ナトリウム23.3部(10.9%)、活性炭21.7部(10.1%)、膨潤剤としてナトリウムベントナイト(商品名;ネオクニボンド、クニミネ工業(株)製)10部(4.7%)およびカルボキシメチルセルロースカルシウム(商品名;E. C. G-505、ニチリン化学工業(株)製)5.0部(2.3%)、加圧成形用の助剤としてタラガム(商品名;ホワイトガム、岩手ケミカル(株)製)3.3部(1.6%)、および水43.3部(20.2%)を混合することにより、脱酸素剤組成物を得た。

[0048] この脱酸素剤組成物5kgを、栗本鉄工所製コンパクターMRCP-80を用いて、押し出し、ロール圧縮(ロール圧縮線圧2.2t/cm)にて連続成形し、厚さ0.8mmの板状の加圧成形物を得た。得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径約1.5mmφ、見掛け比重が約1.5倍の粒状の固形脱酸素剤組成物を作製した。

次いで、得られた粒状の固形脱酸素剤組成物1gをナイロン/ポリエチレンラミネートフィルムのカスバリア性袋に入れ、湿度50%の空気1500mlを充填して密封した。この袋を室温(25℃)に保持し、2日後および7日後の酸素吸収量を測定した。結果

を第5表に示した。

[0049] 比較例2

膨潤剤(カルボキシメチルセルロースカルシウム及びナトリウムベントナイト)を使用しなかった以外は実施例6と同様にして脱酸素剤組成物を製造した。この脱酸素剤組成物から実施例6と同じ装置を用いて加圧成形物を作成することを試みたが、加圧成形物を得ることはできなかった。

[0050] 参考例4

従来のL-アスコルビン酸ナトリウムを主剤とする脱酸素剤(商品名:エージレスGTタイプ、三菱瓦斯化学株式会社製)1gを用いた以外は実施例1と同様にして酸素吸収量を測定した。結果を第5表に示した。

[0051] 第5表から明らかなように、本発明の自立型の固形の脱酸素剤組成物は、加圧造粒物であるにも係わらず、原料の粉末混合物と同等の脱酸素速度、脱酸素量を示す。脱酸素量は従来品よりも著しく多かった。

また、本発明の固形の脱酸素剤組成物は黒色の固まり(板もしくは粒)であり、脱酸素後も、変化がなく脱酸素試験開始前と同様の色調及び形状であった。ただし、加湿した条件下(100%RH)に長時間保存するとゲル状に変化し、乾燥した条件下(乾燥塩化カルシウム共存)に長時間保存すると表面が灰色に変化し硬くなった。

[0052] [表5]

		第5表 50%RH	
		酸素吸収量 (cc/g 組成物)	
		2日後	7日後
実施例6	粒状品	91	119
	板状品	87	116
	未成形混合物	78	120
参考例4	従来製品(粉末)	69	73

[0053] 実施例7

エリソルビン酸ナトリウム100部(58.8%)、硫酸第一鉄13.3部(7.8%)、炭酸ナトリウム20.0部(11.8%)、活性炭15.0部(8.8%)、膨潤剤としてナトリウムベントナイト(商品名;ネオクニボンド、クニミネ工業(株)製)1.7部(1.0%)、および水20.0部(11.8%)を混合することにより脱酸素剤組成物を得た。

この脱酸素剤組成物5kgを、栗本鉄工所製コンパクターMRCP-80を用いて押し出し、ロール圧縮(ロール圧縮線圧2.2t/cm)にて連続成形し、厚さ0.8mmの板状の加圧成形物を得た。得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径約1.5mmφ、見掛け比重が約1.5倍の粒状の固形脱酸素剤組成物を作製した。

[0054] 次いで、得られた固形脱酸素剤組成物1gをナイロン/ポリエチレンラミネートフィルムのガスバリア性袋に入れ、湿度50%の空気1500mlと密封包装した調湿剤含浸脱脂綿とをさらに充填してガスバリア性袋を密封した。この袋を室温に保持し、1日後および7日後の酸素吸収量を測定した。

また、酸素吸収が実質的に完了したことが確認された7日後に、ガスバリア性袋内の調湿剤含浸脱脂綿が密封された袋を破り、ガスバリア性袋内雰囲気調湿を開始し、その1日後および7日後の酸素吸収量を測定した。結果を第6表に示した。

[0055] 第6表から明らかなように、固形の脱酸素剤組成物中の水分量が脱酸素反応完了に必要な量より少ない場合には、脱酸素反応が開始するが非常に緩やかである。また、包装体中の雰囲気から水分の補給がない場合には、自己保持の水分に応じた量の酸素を吸収した後、水分不足で脱酸素反応が中断する。しかし、包装体中の雰囲気から水分が補給された場合には速やかに脱酸素を再開することがわかる。

[0056] [表6]

第6表

	酸素吸収量 (cc/g 組成物)			
	50%RH		100%RH	
	1日後	7日後	調湿開始1日後	7日後
実施例7	3.7	6.2	9.1	13.2

[0057] 実施例8

没食子酸100部(33.5%)、塩化マンガン2.1部(0.7%)、炭酸ナトリウム125.0部(41.8%)、活性炭12.5部(4.2%)、膨潤剤としてナトリウムベントナイト(商品名;ネオクニボンド、クニミネ工業(株)製)6.3部(2.1%)、カルボキシメチルセルロースカルシウム(商品名;E.C.G-505、ニチリン化学工業(株)製)3.1部(1.0%)および水50.0部(16.7%)を混合することにより、脱酸素剤組成物を得た。

この脱酸素剤組成物5kgを、栗本鉄工所製コンパクターMRCP-80を用いて押し

出し、ロール圧縮(ロール圧縮線圧2.2t/cm)にて連続成形し、厚さ0.8mmの板状の加圧成形物を得た。得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径約1.5mmφ、見掛け比重が約1.5倍(見掛け体積が約2/3)の粒状の固形脱酸素剤組成物を作製した。

[0058] 次いで、得られた固形脱酸素剤組成物1gをナイロン/ポリエチレンラミネートフィルムのガスバリア性袋に入れ、湿度50%の空気1500mlを充填してガスバリア性袋を密封した。この袋を室温に保持し、1日後および7日後の酸素吸収量を測定した。結果を第7表に示した。

第7表から明らかなように、本発明の自立型の脱酸素剤組成物は、加圧造粒されているにも係わらず原料の粉末混合物と同等の脱酸素速度、脱酸素量を示した。

また、本発明の脱酸素剤組成物は黒灰色の固まり(板もしくは粒)であるが、脱酸素後、形状に変化はなく薄灰色の色調であった。

[0059] [表7]

		第7表 50%RH	
		酸素吸収量 (cc/g 組成物)	
		1日後	7日後
実施例8	粒状品	5.5	6.7
	板状品	5.0	6.1
	未成形混合物	5.6	7.0

[0060] 実施例9

鉄粉100部(79.1%)、塩化カルシウム5.71部(4.5%)、活性炭5.71部(4.5%)、膨潤剤としてカルシウムベントナイト(商品名;クニボンド、クニミネ工業(株)製)8.57部(6.8%)、加圧成形用の助剤(以下、助剤Pと記す)としてタラガム(商品名;ホワイトガム、岩手ケミカル(株)製)0.71部(0.6%)、水5.71部(4.5%)を混合することにより、脱酸素剤組成物を得た。

この脱酸素剤組成物5kgを、栗本鉄工所製コンパクトMRCP-80を用いて押し出し、ロール圧縮(ロール圧縮線圧2.5t/cm)にて連続成形し、厚さ0.8mmの板状の加圧成形物を得た。得られた板状の加圧成形物を整粒機に通すことで、粒径約2mmφ、見掛け比重約1.5倍(見掛け体積約2/3)の粒状の固形脱酸素剤組成物

を作製した。

[0061] 次いで、得られた固形の脱酸素剤組成物1gをナイロン／ポリエチレンラミネートフィルムのカスバリア性袋に入れ、所定の湿度となるように、調湿剤を含浸させた脱脂綿と共に空気1500mlを充填して密封した。この袋を室温に保持し、2日後の酸素吸収量を測定した。

また、助剤Pの使用量を変えた以外は上記(試験例1)と同様にして粒状の固形脱酸素剤組成物を作製し、酸素吸収量を測定した(試験例2～6)。結果を第8表と第9表に示した。

[0062] 実施例9の2日後の酸素吸収量を比較すると、タラガムの添加の増減、有無による酸素吸収量への影響は見られないことがわかる。加圧成形用の助剤Pであるタラガムの添加量が増加するにしたがい板状成形品の1パスでの成形歩留りが向上する(試験例2～5)。しかし、添加量0.71部以上では成形歩留り改善効果の向上が見られなくなる。(試験例5、6)。

なお、成形歩留りとは、連続加圧成形に用いた脱酸素剤組成物に対する得られた板状品あるいはフレーク品の重量割合(%)である。単に、成形歩留りあるいは1パスでの成形歩留りと記す。

[0063] [表8]

第8表
実施例9の組成比および連続成形加圧条件

	試験例番号					
	1	2	3	4	5	6
組成比						
鉄粉	100	100	100	10	100	100
塩化カルシウム	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71
活性炭	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71
膨潤剤 (BCa)	8.57	8.57	8.57	8.57	8.57	8.57
助剤P (TG)	0.71	0.4	0.24	-	0.95	1.42
水	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71
加圧成形条件						
ロール圧 (t/cm)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
見掛け比重 (倍)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
成形歩留り (%)	96	92	85	78	97	96
板厚 (mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
粒径 (mm φ)	2	2	2	2	2	2

膨潤剤 BCa:カルシウムベントナイト
助剤P TG:タラガム

[0064] [表9]

第9表
実施例9の酸素吸収量

試験例		2日後の酸素吸収量 (cc/g 組成物)		
		100%RH	80%RH	60%RH
1	粒状品	224	176	73
2	粒状品	220	177	77
3	粒状品	223	176	75
4	粒状品	225	174	73
5	粒状品	226	177	72
6	粒状品	226	176	73

[0065] 実施例10

膨潤剤の使用量、水分量または加圧成形条件(ロール圧)を、第10表に示したように変更した以外は実施例5と同様にして連続加圧成形による製造試験(試験例1~10)を行った。

試験例1~6では膨潤剤の使用量を変更した。この結果、カルボキシメチルセルロースカルシウムまたはカルシウムベントナイトのいずれか一方を用いない場合(試験例1および試験例4)には、加圧成形物を得ることはできなかった。また、製造した脱酸素剤組成物を脱酸素に用いると、混合物から鉄錆を含んだ液体が周囲に広がるものであり、包装材料の汚染、さらには、保存物の汚染の可能性があり実用には不適切であった。

[0066] 試験例2のカルボキシメチルセルロースカルシウムの使用量がやや少ない場合は、加圧成形時に、成形物表面に粘りが生じ機器への付着が増加し、この結果、付着物が多いため連続運転は困難であった。

また、試験例3のカルボキシメチルセルロースカルシウムの使用量がやや多い場合は、実施例5と同様の加圧成形物が作成でき、同等の酸素吸収性能を示した。カルボキシメチルセルロースカルシウムは一定以上の添加で同等の効果があることがわかる。

[0067] 試験例5のカルシウムベントナイトの使用量が少なすぎると加圧成形物を得ることはできなかった。逆に、試験例6のカルシウムベントナイトが過剰な場合は、加圧成形物が製造できたが、実施例5と比べ柔らかく、破碎(解砕)すると粉化が多く見られた。カルシウムベントナイトの過剰な添加は加圧成形物の硬度不足の原因となることがわか

った。

[0068] 試験例7と8では水分量、試験例9と10では加圧成形圧力の影響を検討した。

試験例7において水を35部に減量した場合、実施例5と同様に加圧成形物が作製できた。1日後の酸素吸収量は、実施例5と比べ酸化反応に使用する水分が不足するため酸素吸収量は減少した。逆に、水を40部に増量し、実施例5と同様に脱酸素剤組成物を製造し、これから加圧成形物を作成することを試みたが、膨潤剤が水を含有しきれずに加圧ロールに付着し加圧成形物を得ることはできなかった。

試験例9では、圧縮時のロール圧縮線圧を1.0t/cmにした以外は実施例5と同様にして連続成形を実施した。十分な加圧が得られず、板状の加圧成形物が得られなかった。試験例10では、圧縮時のロール圧縮線圧を2.4t/cmに変更して連続成形を実施した。成形品の加圧が過剰であり、板状成形物が大きくひび割れし安定した成形が困難であった。

[0069] 連続成形によって加圧成形品が得られた試験例について、板状成形物を破碎(整粒)し、実施例5と同様に酸素吸収量を測定した。結果を第11表に示した。自立型の脱酸素剤組成物の連続加圧成形法による製造においては、自立型とするために必要不可欠な水の量、それを加圧成形後においても成形物中に保持するための膨潤剤の選択とその使用量、さらに、必要不可欠なその他の助剤の使用量とのバランスによって、組成成分比がある程度狭い範囲となることが分かった。

[0070] [表10]

第10表
実施例10の組成比および加圧成形条件

	試験例番号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成比										
鉄粉	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塩化カルシウム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
活性炭	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
膨潤剤										
BCa	3.75	3.75	3.75	—	3.0	4.5	3.75	3.75	3.75	3.75
CCa	—	3.0	3.5	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
助剤P										
TG	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94
PEw	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
水	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	35	40	37.5	37.5
加圧成形条件										
ロール圧 (t/cm)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.0	2.4
見掛け比重 (倍)	—	1.5	1.5	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5
板厚 (mm)	—	0.9	0.9	—	—	0.9	0.9	—	—	0.9
粒径 (mm φ)	—	2	2	—	—	2	2	—	—	2

膨潤剤

BCa:カルシウムベントナイト

CCa :カルボキシメチルセルロースカルシウム

助剤P

TG:タラガム

PEw :ポリエチレンワックス

[0071] [表11]

第11表
50%RH

		1日後の酸素吸収量 (cc/g 組成物)	
		室温 (25℃)	冷蔵 (5℃)
実施例5	粒状品	160	138
試験例2	粒状品	156	135
試験例3	粒状品	161	139
試験例6	粒状品	142	73
試験例7	粒状品	142	125
試験例10	粒状品	158	138

[0072] 実施例11

膨潤剤または水の使用量、または、加圧成形条件を第12表に示したように変更した以外は実施例6と同様にして連続加圧成形による製造試験(試験例1~10)を行った。

試験例1~6においては、用いる膨潤剤の使用量を変更した。この結果、カルボキシメチルセルロースカルシウムまたはナトリウムベントナイトのいずれか一方を用いない場合には、加圧成形物を得ることはできなかった(試験例1および4)。

[0073] 試験例2のカルボキシメチルセルロースカルシウムの使用量がやや少ない場合は、加圧成形時に、成形物表面に粘りが生じ機器への付着が増加し、この結果、連続運転は困難であった。また、試験例3のカルボキシメチルセルロースカルシウムがやや多い場合は、成形物が乾いた状態となり、連続した加圧成形物が作成できなかった。カルボキシメチルセルロースカルシウムは含有水分量に対し最適な添加量があることがわかる。

[0074] 試験例5のナトリウムベントナイトの使用量が少なすぎる場合は、加圧成形物を得ることはできなかった。逆に、試験例6のナトリウムベントナイトが過剰な場合は、加圧成形物が製造できたが、実施例6の成形物と比べて柔らかく、破碎(解砕)時に粉化が多く見られた。ナトリウムベントナイトの過剰な添加は加圧成形の硬度不足の原因となることが分かった。

[0075] 試験例7と8では水分量、試験例9と10では加圧成形圧力の影響を検討した。

試験例7において水を36.7部に減量した場合、組成物が乾燥した状態であり、連続した加圧成形物が作成できなかった。逆に、試験例8において水を50部に増量し、実施例6と同様に脱酸素剤組成物を製造し、これから加圧成形物を作成することを試みたが、膨潤剤が水を含有しきれずに加圧ロールへの付着が多くなり加圧成形物を得ることはできなかった。

試験例9では、圧縮時のロール圧縮線圧を1.7t/cmに変更して連続成形を実施した。十分な加圧が得られず、板状の加圧成形物が得られなかった。試験例10では、圧縮時のロール圧縮線圧を2.7t/cmに変更して連続成形を実施した。ロール圧縮線圧が過剰であり、板状品成形物が大きくひび割れし安定した成形が困難であった。

[0076] 加圧成形品が得られた試験例について、板状成形物を破碎(整粒)し、実施例6と同様にして酸素吸収量を測定した。結果を第13表に示した。主剤がアスコルビン酸系である場合も鉄粉系と同様に、自立型の脱酸素剤組成物の連続加圧成形法による製造においては、自立型とするために必要不可欠な水の量、それを加圧成形後においても成形物中に保持するための膨潤剤の選択とその使用量、さらに必要不可欠なその他の助剤の使用量とのバランスによって、組成成分比がある程度狭い範囲と

なることが分かった。

[0077] [表12]

第12表
実施例11の組成比および加圧成形条件

	試験例番号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成比										
主剤：SE	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硫酸第一鉄	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
炭酸ナトリウム	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3
活性炭	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7	21.7
膨潤剤										
BNa	10.0	10.0	10.0	10.0	6.0	14.0	10.0	10.0	10.0	10.0
CCa	—	4.3	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
助剤P：TG	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
水	43.3	43.3	43.3	43.3	43.3	43.3	36.7	50	43.3	43.3
加圧条件										
ロール圧 (t/cm)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	1.7	2.7
見掛け比重 (倍)	—	1.5	1.5	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5
板厚 (mm)	—	0.9	0.9	—	—	0.9	0.9	—	—	0.9
粒径 (mmφ)	—	2	2	—	—	2	2	—	—	2

主剤

SE：エリソルビン酸ナトリウム

膨潤剤

BNa：ナトリウムベントナイト

CCa：カルボキシメチルセルロースカルシウム

助剤P

TG：タラガム

[0078] [表13]

第13表
50%RH

		酸素吸収量 (cc/g 組成物)	
		2日後	7日後
実施例1	粒状品	91	119
試験例2	粒状品	85	117
試験例3	粒状品	87	117
試験例6	粒状品	83	112
試験例7	粒状品	87	121
試験例10	粒状品	88	118

請求の範囲

- [1] 酸素吸収物質、水、および、水分により膨潤する膨潤剤を含む脱酸素剤組成物の加圧成形物からなる固形の脱酸素剤組成物。
- [2] 該膨潤剤が、ベントナイト及び／又はカルボキシメチルセルロースである請求項1記載の固形の脱酸素剤組成物。
- [3] 該ベントナイトが、カルシウムベントナイトおよびナトリウムベントナイトから選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の固形の脱酸素剤組成物。
- [4] 該カルボキシメチルセルロースが、カルボキシメチルセルロースカルシウムおよびカルボキシメチルセルロースナトリウムから選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の固形の脱酸素剤組成物。
- [5] 該酸素吸収物質が鉄粉であり、助剤としてハロゲン化金属、活性炭を含有する請求項1記載の固形の脱酸素剤組成物。
- [6] 該酸素吸収物質がアスコルビン酸またはその塩であり、助剤として遷移金属またはその化合物、アルカリ性物質および活性炭を含有する請求項1記載の固形の脱酸素剤組成物。
- [7] 酸素吸収物質、水、および、水分により膨潤する膨潤剤を含有する脱酸素剤組成物を加圧成形する工程を含む固形の脱酸素剤組成物の製造方法。
- [8] 該加圧成形が連続加圧成形であって、該脱酸素剤組成物が、加圧成形用の助剤として親水性または水溶性の増粘剤を単独で、または、該親水性または水溶性の増粘剤と非親水性のワックスの双方を含有する請求項7記載の固形の脱酸素剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/02(2006.01)i, B01J20/12(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/24(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, A23L3/3436(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)

B01J20/00-20/34, B01D53/14-53/18, A23L3/3436

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>

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	JP 53-10377 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 30 January, 1978 (30.01.78), Claims; page 2, lower right column, line 16 to page 3, upper left column, line 15 & US 4199472 A	1, 7, 8
X	JP 56-78630 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 27 June, 1981 (27.06.81), Claims; page 3, upper left column, line 11 to lower right column, line 12; page 4, upper right column, line 9 to lower left column, line 3 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 8

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
10 November, 2006 (10.11.06)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2006 (21.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-148272 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 17 November, 1981 (17.11.81), Claims; page 2, upper right column, lines 1 to 12; lower left column, line 20 to lower right column, line 14; page 4, lower left column, line 3 to page 5, upper left column, line 11 (Family: none)	1-5,7,8
X	JP 56-150433 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 20 November, 1981 (20.11.81), Claims; page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 3; upper right column, line 11 to lower left column, line 6; lower right column, lines 10 to 17; page 3, lower left column, line 4 to page 4, upper left column, line 2 (Family: none)	1-5,7,8
X	JP 59-213440 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 03 December, 1984 (03.12.84), Claims; page 1, right column, line 6 to page 2, upper left column, line 16; page 2, upper right column, lines 4 to 10; upper right column, line 17 to lower left column, line 20 (Family: none)	1-3,5,7,8
X	JP 56-232078 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 26 December, 1984 (26.12.84), Claims; page 2, upper left column, line 2 to upper right column, line 8; lower right column (Family: none)	1-3,6,7
X	JP 10-235189 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims; Par. Nos. [0019], [0023], [0024] (Family: none)	1,6-8
X	JP 11-506694 A (Amoco Corp.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims; page 10, lines 5 to 25; page 13, lines 6 to 21 & WO 1996/040412 A2 & EP 830195 A2 & US 5744056 A	1-3,5,7
X	JP 2002-506904 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 05 March, 2002 (05.03.02), Claims; Par. No. [0024] & WO 1999/047596 A1 & EP 1062267 A1 & US 2001/18480 A1	1-3,5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320788

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-144113 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 20 May, 2003 (20.05.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016], [0018] (Family: none)	1,2,4,6-8
X	WO 2004/033088 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims; page 5, lines 1 to 25; page 6, line 20 to page 7, line 3 & EP 1550506 A1 & US 2006/163534 A1	1,2,4,6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J20/02(2006.01)i, B01J20/12(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/24(2006.01)i, B01D53/14(2006.01)i, A23L3/3436(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 (IPC)) Int.Cl. B01J20/00-20/34, B01D53/14-53/18, A23L3/3436			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
X	JP 53-10377 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1978.01.30, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第16行~第3頁左上欄第15行 & US 4199472 A	1, 7, 8	
X	JP 56-78630 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1981.06.27, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第11行~右下欄第12行、第4頁右上欄第9行~左下欄第3行 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.11.2006		国際調査報告の発送日 21.11.2006	
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) 小川 知宏	4Q 3344
		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 請求の範囲の番号
X	JP 56-148272 A (東亜合成化学工業株式会社) 1981. 11. 17, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第1行~第12行、第2頁左下欄第20行~右下欄第14行、第4頁左下欄第3行~第5頁左上欄第11行 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
X	JP 56-150433 A (東亜合成化学工業株式会社) 1981. 11. 20, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第11行~右上欄第3行、第2頁右上欄第11行~左下欄第6行、第2頁右下欄第10行~第17行、第3頁左下欄第4行~第4頁左上欄第2行 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8
X	JP 59-213440 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1984. 12. 03, 特許請求の範囲、第1頁右欄第6行~第2頁左上欄第16行、第2頁右上欄第4行~第10行、第2頁右上欄第17行~左下欄第20行 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 8
X	JP 59-232078 A (凸版印刷株式会社) 1984. 12. 26, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第2行~右上欄第8行第2頁右下欄 (ファミリーなし)	1-3, 6, 7
X	JP 10-235189 A (凸版印刷株式会社) 1998. 09. 08, 特許請求の範囲、【0019】【0023】【0024】 (ファミリーなし)	1, 6-8
X	JP 11-506694 A (アモコ・コーポレーション) 1999. 06. 15, 特許請求の範囲、第10頁第5行~第25行、第13頁第6行~第21行 & WO 1996/040412 A2 & EP 830195 A2 & US 5744056 A	1-3, 5, 7
X	JP 2002-506904 A (チバ スペシャルティ ケミカルズホールディング インコーポレーテッド) 2002. 03. 05, 特許請求の範囲、【0024】 & WO 1999/047596 A1 & EP 1062267 A1 & US 2001/18480 A1	1-3, 5, 7
X	JP 2003-144113 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 05. 20, 特許請求の範囲、【0012】 - 【0016】【0018】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-8
X	WO 2004/033088 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2004. 04. 22, 請求の範囲、第5頁第1行~第25行、第6頁第20行~第7頁第3行 & EP 1550506 A1 & US 2006/163534 A1	1, 2, 4, 6-8