

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-192485

(P2020-192485A)

(43) 公開日 令和2年12月3日(2020.12.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 20/02 (2006.01)	B 0 1 J 20/02 A	4 B 0 2 1
B 0 1 J 20/30 (2006.01)	B 0 1 J 20/30	4 D 0 2 0
B 0 1 D 53/14 (2006.01)	B 0 1 D 53/14 3 1 1	4 G 0 6 6
A 2 3 L 3/3436 (2006.01)	A 2 3 L 3/3436 5 0 1	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2019-97960 (P2019-97960)
 (22) 出願日 令和1年5月24日 (2019.5.24)

(71) 出願人 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (74) 代理人 110002620
 特許業務法人大谷特許事務所
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (74) 代理人 100118131
 弁理士 佐々木 渉
 (72) 発明者 佐藤 大揮
 東京都葛飾区新宿六丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社 東京テクノパーク内
 (72) 発明者 井上 敦
 東京都葛飾区新宿六丁目1番1号 三菱瓦
 斯化学株式会社 東京テクノパーク内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱酸素剤組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】鉄の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速い脱酸素剤組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を含む組成物の混合造粒物を含む脱酸素剤組成物、並びに保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒する工程を含む、脱酸素剤組成物の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を含む組成物の混合造粒物を含む脱酸素剤組成物。

【請求項 2】

前記混合造粒物の外側に多孔性担体を含む層を有する、請求項 1 に記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 3】

前記保水剤が、珪藻土、シリカ及び活性炭からなる群より選択される少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 4】

前記膨潤剤が、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少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 5】

前記混合造粒物が加圧成形物ではない、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 6】

前記混合造粒物中の全体に鉄が分散している、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の脱酸素剤組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の脱酸素剤組成物を製造する方法であって、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒する工程を含む、脱酸素剤組成物の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の脱酸素剤組成物と、該脱酸素剤組成物を収容した通気性包装材とを備える、脱酸素剤包装体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、脱酸素剤組成物及びその製造方法に関し、詳しくは鉄系脱酸素剤組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

食品や医薬品等の保存技術として、脱酸素剤を用いる方法が知られている。この方法では、ガスバリア性の密封容器内に被保存物品と脱酸素剤とを封入して密封することで、密封容器内の酸素を脱酸素剤に吸収させ、密封容器内の雰囲気を実質的に無酸素状態に保つことができる。脱酸素剤の機能として、小型であり、かつ、多くの酸素を吸収することが必要とされる。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】

代表的な脱酸素剤としては、鉄（鉄粉）を主剤とする鉄系脱酸素剤、アスコルビン酸やグリセリン等を主剤とする非鉄系脱酸素剤が挙げられる。脱酸素剤は用途に応じて適宜選択されるが、酸素吸収性能の観点からは鉄系脱酸素剤が広く使用されている。

【0004】

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

10

20

30

40

50

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。

【0005】

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。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、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について改善の余地がある。

【0006】

特許文献2には、特許文献1の脱酸素剤組成物における課題を解決して単位体積当たりの酸素吸収量が優れた脱酸素剤組成物を提供することを目的として、保水剤、膨潤剤、金属塩及び水を含む層と、鉄を含む層と、多孔性担体を含む層と、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、前記層、前記層、前記層の順に層構造を形成している脱酸素剤組成物が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第2007/046449号

【特許文献2】国際公開第2017/169015号

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

密封容器内の被保存物品の酸化を防ぐ観点からは、できるだけ短時間で密封容器内の酸素を吸収する脱酸素剤が求められている。また、特許文献2の脱酸素剤は、保水剤及び膨潤剤を混合しながらハロゲン化金属塩の水溶液を投入して層の原料である粉粒体を調製した後に、この粉粒体に鉄粉を投入して層の外側に鉄粉を付着させて(層/層)粉粒体を調製するという製造工程を経る必要があり、より効率的に脱酸素剤を製造する方法が求められている。

したがって、本発明が解決しようとする課題は、鉄の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速い脱酸素剤組成物を提供することである。また、本発明が解決しようとする別の課題は、鉄の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速い脱酸素剤組成物を効率的に製造する方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、以下の脱酸素剤組成物及びその製造方法に関する。

<1> 保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を含む組成物の混合造粒物を含む脱酸素剤組成物。

<2> 前記混合造粒物の外側に多孔性担体を含む層を有する、上記<1>に記載の脱酸素剤組成物。

<3> 前記保水剤が、珪藻土、シリカ及び活性炭からなる群より選択される少なくとも1種を含有する、上記<1>又は<2>に記載の脱酸素剤組成物。

40

<4> 前記膨潤剤が、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少なくとも1種を含有する、上記<1>~<3>のいずれか1つに記載の脱酸素剤組成物。

<5> 前記混合造粒物が加圧成形物ではない、上記<1>~<4>のいずれか1つに記載の脱酸素剤組成物。

<6> 前記混合造粒物中の全体に鉄が分散している、上記<1>~<5>のいずれか1つに記載の脱酸素剤組成物。

<7> 上記<1>~<6>のいずれか1つに記載の脱酸素剤組成物を製造する方法であ

50

って、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒する工程を含む、脱酸素剤組成物の製造方法。

< 8 > 上記< 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の脱酸素剤組成物と、該脱酸素剤組成物を収容した通気性包装材とを備える、脱酸素剤包装体。

【発明の効果】

【0010】

本発明の脱酸素剤組成物は、鉄の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速く、短時間で密閉容器内の酸素を吸収することができる。また、本発明の製造方法によれば、鉄の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速く、短時間で密閉容器内の酸素を吸収する脱酸素剤組成物を、効率的に製造することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明の内容は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

なお、本明細書において、数値の記載に関する「A ~ B」という用語は、「A 以上 B 以下」(A < B の場合)又は「A 以下 B 以上」(A > B の場合)を意味する。また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0012】

〔脱酸素剤組成物〕

本発明の脱酸素剤組成物は、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を含む組成物の混合造粒物を含む。本発明における混合造粒物は、混合造粒物中の全体に鉄が分散していることが好ましい。本発明の脱酸素剤組成物は、前記混合造粒物のみからなるものでもよく、前記混合造粒物の外側に多孔性担体を含む層を有するものであってもよい。

20

【0013】

本発明者らは、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒して得られる、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を含む組成物の混合造粒物を含む脱酸素剤組成物が、鉄の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速く、短時間で密閉容器内の酸素を吸収することができることを見出した。

上記特許文献 2 では、保水剤及び膨潤剤を混合しながらハロゲン化金属塩の水溶液を投入して 層の原料である粉粒体を調製した後に、この粉粒体に鉄粉を投入して 層の外側に鉄粉を付着させて (層 / 層) 粉粒体を調製し、更にこの (層 / 層) 粉粒体に疎水性シリカを投入して 層の外側に疎水性シリカを付着させて (層 / 層 / 層) 粉粒体を調製している。特許文献 2 に記載の脱酸素剤組成物は実用的には十分な反応初期の酸素吸収速度を有するが、本発明の脱酸素剤組成物は、更に反応初期の酸素吸収速度が速く、短時間で密閉容器内の酸素を吸収することができる。

30

本発明の効果が得られる詳細な機構は不明であるが、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒することで造粒物中の全体に鉄が分散し、鉄と水とが近接して存在するため、鉄の酸化反応の反応初期の反応量が大きく、その結果として反応初期の酸素吸収速度が速く、短時間で密閉容器内の酸素を吸収できると推定される。

【0014】

40

(保水剤)

本発明の脱酸素剤組成物に含まれる保水剤は、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。

保水剤としては、水を保持できるものであれば特に限定されないが、一般的に入手できる多孔性物質や高吸水性樹脂を使用できる。多孔性物質としては、例えば、珪藻土、ゼオライト、セピオライト、クリストパライト、多孔質ガラス、シリカ、活性白土、酸性白土、活性炭、パーミキュライト及び木粉が挙げられる。高吸水性樹脂としては、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。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少なくとも 1 種

50

を含有することが好ましい。上述した保水剤は、1種を単独で用いることができ、又は必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。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。

【0015】

上記の保水剤の中でも活性炭は、保水機能に加えて、鉄の酸化反応を促進する機能を有するため特に好ましい。活性炭の種類は特に限定されず、木質、ヤシ殻、石炭等のいずれであってもよい。

【0016】

保水剤の性状は特に限定されないが、脱酸素剤の製造時の取り扱い性の観点から流動性が高い粉体状のものが好適に用いられ、形状は球形に近いものがより好ましい。また、保水剤の平均粒子径は、脱酸素剤の製造時の取り扱い性の観点から、好ましくは10 μ m以上1000 μ m以下であり、より好ましくは100 μ m以上500 μ m以下である。保水剤の粒子は、上記範囲の粒度を有するものであれば、一次粒子、凝集粒子、造粒物の別を問わず用いることができる。上記範囲の粒度を有する保水剤は一種単独で用いることもでき、異なる粒度を有する複数種を任意の割合で混合して用いることもできる。

10

【0017】

脱酸素剤組成物中の保水剤の含有量は特に限定されないが、脱酸素剤組成物100質量%において、好ましくは10質量%以上40質量%以下、より好ましくは15質量%以上30質量%以下である。また、水100質量部に対して、好ましくは20質量部以上300質量部以下、より好ましくは50質量部以上200質量部以下である。保水剤の含有量が当該範囲内であれば、脱酸素剤組成物が水を十分に保持することができるとともに、脱酸素剤組成物の単位体積当たりの酸素吸収量を高くすることができる。

20

【0018】

(膨潤剤)

本発明の脱酸素剤組成物に含まれる膨潤剤は、水分により膨潤し、造粒物の形状を保持するための粘結機能を有する物質である。膨潤剤は、実質的に乾燥状態で用いるか又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とが好ましい。

【0019】

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く、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。

30

無機膨潤剤としては、ナトリウムベントナイト、カルシウムベントナイト、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等が挙げられる。上述した膨潤剤は、1種を単独で用いることができ、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。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。

40

【0020】

粘土鉱物は安価で性能的にも優れているので好ましい。粘土鉱物は、無機石鹸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。これらの中でも、安価でかつ粘結力が強いことから、カルシウムベントナイト、ナトリウムベントナイト等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等が好ましい。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少なくとも1種を含有することが好ましい。

【0021】

50

膨潤剤の平均粒子径は、粉塵の発生を抑制する観点及び粘結機能の観点から、好ましくは0.001 μm以上10 μm以下であり、より好ましくは0.01 μm以上1.0 μm以下である。

【0022】

脱酸素剤組成物中の膨潤剤の含有量は特に限定されないが、脱酸素剤組成物100質量%において、好ましくは0.1質量%以上20質量%以下、より好ましくは1質量%以上15質量%以下である。また、鉄100質量部に対して、好ましくは1質量部以上15質量部以下、より好ましくは3質量部以上10質量部以下である。膨潤剤の含有量が当該範囲内であれば、脱酸素剤組成物の形状を維持しやすくなるとともに、保水剤の割合が小さくなりすぎず、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。

10

【0023】

(金属塩)

本発明の脱酸素剤組成物に含まれる金属塩は、鉄の酸化反応に触媒的に作用し、鉄の活性を向上させる物質である。また、金属塩は、脱酸素剤組成物に含まれる水が蒸散して脱酸素剤組成物から失われるのを防止する役割を果たす。

【0024】

金属塩は特に限定されないが、ハロゲン化金属が好ましい。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。

ハロゲン化金属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少なくとも1種が挙げられる。中でも、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム及び鉄からなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。また、ハロゲン化金属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。

20

【0025】

ハロゲン化金属としては、取り扱い性、安全性等の点から、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く、塩化カルシウム及び塩化ナトリウムがより好ましい。

金属塩は、1種を単独で用いることができ、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。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。

30

【0026】

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。鉄に十分な水分が供給されずに酸素吸収量が少なくなることを抑制できる。

【0027】

脱酸素剤組成物中の金属塩の含有量は特に限定されないが、脱酸素剤組成物100質量%において、好ましくは0.5質量%以上15質量%以下、より好ましくは1質量%以上10質量%以下である。また、鉄100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上20質量部以下、より好ましくは2質量部以上10質量部以下である。

40

【0028】

(水)

鉄系脱酸素剤が酸素吸収性能を発揮する観点から、本発明の脱酸素剤組成物は水を含む。脱酸素剤組成物中の水の含有量は特に限定されないが、脱酸素剤組成物100質量%において、好ましくは10質量%以上40質量%以下、より好ましくは15質量%以上30質量%以下である。また、酸素吸収性能の観点から、鉄100質量部に対して、好ましくは20質量部以上50質量部以下、より好ましくは25質量部以上40質量部以下である。

【0029】

50

(鉄)

本発明の脱酸素剤組成物に含まれる鉄の形状は特に限定されないが、酸素吸収性能、入手容易性及び取扱い容易性の観点から、好ましくは鉄粉である。鉄粉は、鉄の表面が露出したものであれば特に限定されるものではなく、還元鉄粉、電解鉄粉、噴霧鉄粉等を好適に用いることができる。また、鑄鉄等の粉碎物、切削品を用いることもできる。

鉄粉は、1種を単独で用いることができ、必要に応じて2種以上を併用して用いることもできる。また、これらの鉄粉は、市販品を容易に入手することもできる。

また、金属ハロゲン化物で表面を被覆した鉄粉も使用することができる。金属ハロゲン化物で被覆した鉄粉は、鉄粉と金属ハロゲン化物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。鉄粉に被覆する金属ハロゲン化物は、前述した金属塩を被覆したものでよい。

10

【0030】

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1mm以下、より好ましくは500 μ m以下、更に好ましくは200 μ m以下であり、そして、粉塵の発生を抑制する観点から、好ましくは1 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上、更に好ましくは20 μ m以上である。なお、ここで言う粒子径とは、ISO 3310-1:2000 (JIS Z 8801-1:2006相当)に準拠する標準篩を用いて、5分間振動させた後の篩目のサイズによる重量分率から測定される粒子径を示す。

【0031】

また、鉄粉の比表面積は、酸素吸収能の観点から、好ましくは0.05m²/g以上、より好ましくは0.1m²/g以上である。鉄粉の比表面積は、BET多点法にて測定することができる。

20

【0032】

本発明の脱酸素剤組成物は、主剤として鉄を含む。脱酸素剤組成物中の鉄の含有量は、脱酸素剤組成物に対して40質量%以上90質量%以下が好ましく、45質量%以上80質量%以下が好ましく、50質量%以上70質量%以下が特に好ましい。

【0033】

<混合造粒物>

本発明の脱酸素剤組成物は、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を含む組成物の混合造粒物を含む。ここで、本発明において「造粒」とは、単一もしくは多成分からなる原料粉体を、結合剤等を用いて混合することにより、原料粉体の状態と比べて微粉の存在比率を減らし、原料粉体より大きな粒状に加工する操作をいう。「造粒物」とは、造粒操作により得られた粉粒体であって、原料粉体の状態と比べて微粉の存在比率が減少し、原料粉体より大きな粒状に加工された粉粒体をいう。本発明における混合造粒物は、加圧成形物ではない。すなわち、本発明の脱酸素剤組成物に含まれる造粒物は、加圧成形を行うことなく混合するだけで、簡便に低コストで製造することができる。

30

【0034】

また、本発明における混合造粒物は、混合造粒物中の全体に鉄が分散していることが好ましい。上記特許文献2では、保水剤及び膨潤剤を混合しながらハロゲン化金属塩の水溶液を投入して層の原料である粉粒体を調製した後に、この粉粒体に鉄粉を投入して層の外側に鉄粉を付着させて(層/層)粉粒体を調製するため、鉄粉が粉粒体の外側付近に局在する。これに対して、後述するように、本発明の脱酸素剤組成物の製造方法は、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒する工程を含む方法であり、当該方法によって得られる造粒物では、造粒物中の全体に鉄が分散している。

40

【0035】

本発明の脱酸素剤組成物中の前記混合造粒物の含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上であり、更に好ましくは実質的に100質量%である。

【0036】

(多孔性担体)

50

本発明の脱酸素剤組成物は、前記混合造粒物のみからなるものでもよく、前記混合造粒物の外側に多孔性担体を含む層を有するものであってもよい。

本発明に使用され得る多孔性担体は、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。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、二酸化ケイ素 (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、得られる粉粒体の嵩密度が増大し、酸素吸収量が高くなる。

【0037】

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。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。

【0038】

本発明の脱酸素剤組成物が多孔性担体を含む層を有する場合、多孔性担体を含む層中の多孔性担体の含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは80質量%以上である。

【0039】

本発明の脱酸素剤組成物が多孔性担体を含む層を有する場合、脱酸素剤組成物中の多孔性担体の含有量は、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上3質量%以下である。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、脱酸素剤組成物の嵩密度が増大し、酸素吸収量がより高くなる傾向にあるとともに、脱酸素剤組成物の流動性が向上して脱酸素剤包装体の製造時の取扱い性を向上させることができる。

【0040】

<脱酸素剤組成物の形状>

本発明の脱酸素剤組成物の形状は、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、嵩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。

【0041】

本発明の脱酸素剤組成物の平均粒子径は、好ましくは0.3mm以上5.0mm以下であり、より好ましくは0.5mm以上2.0mm以下である。上記平均粒子径が0.3mm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5.0mm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0.3mm及び2mm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。

【0042】

本発明の脱酸素剤組成物の嵩密度は、特に限定されないが、好ましくは1.0g/mL以上であり、より好ましくは1.3g/mL以上であり、更に好ましくは1.5g/mL以上である。嵩密度が1.0g/mL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。嵩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「ハイスピードアスピレータ」等)により、目的とする嵩密度のものを選別すればよい。嵩密度は、JIS Z 8901に準拠して測定することができる。

【0043】

[脱酸素剤組成物の製造方法]

10

20

30

40

50

本発明の脱酸素剤組成物を製造する方法は特に限定されないが、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒する工程を含む方法（本発明の製造方法）が好ましい。本発明の製造方法によれば、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を均一に分散するまで混合することで混合造粒物を調製し、脱酸素剤組成物を効率的に調製することができる。上記特許文献2では、保水剤及び膨潤剤を混合しながらハロゲン化金属塩の水溶液を投入して層の原料である粉粒体を調製した後に、この粉粒体に鉄粉を投入して層の外側に鉄粉を付着させて（層/層）粉粒体を調製し、更にこの（層/層）粉粒体に疎水性シリカを投入して層の外側に疎水性シリカを付着させて（層/層/層）粉粒体を調製している。すなわち、層の原料である粉粒体を調製した後に、層の外側に鉄粉を付着させるという二段階の工程を要する。これに対し、本発明の製造方法では、保水剤、膨潤剤、金属塩、水及び鉄を一括混合して造粒するという一段階の工程で脱酸素剤組成物を製造することができるため、特許文献2の方法よりも効率的に脱酸素剤組成物を製造することができる。また、本発明の脱酸素剤組成物に含まれる混合造粒物は、加圧成形を行うことなく混合するだけで、簡便に低コストで製造することができる。

10

混合装置は特に限定されないが具体例として、ナウターミキサー（ホソカワミクロン株式会社製）、コニカルミキサー（大野化学機械株式会社製）、パーチカルグラニューラ（株式会社パウレック製）、ハイスピードミキサー（株式会社アーステクニカ製）及び造粒機（アキラ機工株式会社製）を使用することができる。

【0044】

また、多孔性担体を含む層を有する脱酸素剤組成物を製造する方法としては、前記混合造粒物に疎水性シリカを投入して混合し、前記混合造粒物の外側に多孔性担体を含む層を形成して脱酸素剤組成物を調製することができる。

20

【0045】

脱酸素剤の主剤である鉄は酸素と反応するので、水や金属塩等がない場合にも酸素との反応は徐々に進行する。そのため、混合は、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。

【0046】

[脱酸素剤包装体]

本発明の脱酸素剤包装体は、上述した脱酸素剤組成物と、該脱酸素剤組成物を収容した通気性包装材とを備える。

30

【0047】

(包装材)

包装材としては、2枚の通気性包装材を貼り合わせて袋状としたものや、1枚の通気性包装材と1枚の非通気性包装材とを貼り合わせて袋状としたもの、1枚の通気性包装材を折り曲げ、折り曲げ部を除く縁部同士をシールして袋状としたものが挙げられる。

【0048】

ここで、通気性包装材及び非通気性包装材が四角形状である場合には、包装材は、2枚の通気性包装材を重ね合わせ、4辺をヒートシールして袋状としたものや、1枚の通気性包装材と1枚の非通気性包装材とを重ね合わせ、4辺をヒートシールして袋状としたもの、1枚の通気性包装材を折り曲げ、折り曲げ部を除く3辺をヒートシールして袋状としたものが挙げられる。また包装材は、通気性包装材を筒状にしてその筒状体の両端部および胴部をヒートシールして袋状としたものであってもよい。

40

【0049】

(通気性包装材)

通気性包装材としては、酸素と二酸化炭素を透過する包装材が選択される。なかでも、ガーレ式試験機法による透気抵抗度が600秒以下、より好ましくは90秒以下のものが好適に用いられる。ここで、透気抵抗度とは、JIS P 8117(1998)の方法により測定された値を言うものとする。より具体的には、ガーレ式デンソメーター（株式会社東洋精機製作所製）を使用して100mLの空気が通気性包装材を透過するのに要した

50

時間を言う。

【0050】

上記通気性包装材としては、紙や不織布の他、プラスチックフィルムに通気性を付与したものが用いられる。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリカーボネート等のフィルムと、シール層としてポリエチレン、アイオノマー、ポリブタジエン、エチレンアクリル酸コポリマー、エチレンメタクリル酸コポリマーまたはエチレン酢酸ビニルコポリマー等のフィルムとを積層接着した積層フィルム等が使用できる。また、これらの積層物も通気性包装材として使用することができる。

【0051】

通気性を付与する方法としては、冷針、熱針による穿孔加工の他、種々の方法が採用可能である。穿孔加工により通気性を付与する場合、通気性は、穿孔する孔の径、数、材質等により自由に調整することができる。

【0052】

また、積層フィルムの厚さは、50～300 μ mであることが好ましく、60～250 μ mであることが特に好ましい。この場合、厚さが上記範囲を外れる場合に比べて、強度を保持しヒートシール性や包装適性に優れた包装材とすることができる。

【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】

(脱酸素剤組成物の平均粒子径)

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。

【0055】

(脱酸素剤組成物の嵩密度)

脱酸素剤組成物の嵩密度(単位:g/mL)は、JIS Z8901に準拠して測定した。

【0056】

(脱酸素剤組成物の酸素吸収量)

脱酸素剤組成物1gを、空気3000mL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250mm×400mm)に入れ、密封した。このガスバリア袋を、25℃下で4時間及び72時間保持した後に、ガスバリア袋内の酸素濃度を測定し、酸素吸収量(単位: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(単位:mL)で除して、単位体積当たりの酸素吸収量(単位:mL/mL)を算出した。

【0057】

実施例1

珪藻土(イソライト工業株式会社製「CG-2U」)1240部、活性炭(フタムラ化学株式会社製「S-W50」)1120部、カルシウムベントナイト(クニミネ工業株式会社製「ネオクニボン」)225部、カルボキシルメチルセルロースナトリウム(日本製紙ケミカル株式会社製「F350HC-4」)20部、水2008部に塩化ナトリウム407部を溶かした塩化ナトリウム水溶液及び鉄粉(平均粒子径100 μ m)6000部を、ハイスピードミキサ(株式会社アステクニカ製「SPG20L」)に投入し、240rpmで3分間混合して、混合造粒物を得た。

【0058】

さらに、疎水性シリカ(東ソー・シリカ株式会社製「SS-30P」)110部を投入し、240rpmで30秒間混合して、混合造粒物の外側に多孔性担体層が形成された脱

10

20

30

40

50

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。

【0059】

実施例2

実施例1において、疎水性シリカを投入する前の混合造粒物を採取し、実施例2の脱酸素剤組成物とした。

【0060】

比較例1

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

10

【0061】

次に、鉄粉（平均粒子径100 μ m）6000部を投入し、240rpmで3分間混合して、層の原料である粉粒体の外側に層が形成された粉粒体（層/層）を得た。

【0062】

さらに、疎水性シリカ（東ソー・シリカ株式会社製「SS-30P」）110部を投入し、240rpmで30秒間混合して、粉粒体（層/層）の外側に層が形成された粉粒体（層/層/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。

20

なお、得られた脱酸素剤組成物をカッターで切断した断面についてデジタルマイクロスコープ（株式会社キーエンス製「VHX-2000」）により断面写真を撮影したところ、粉粒体（層/層/層）が、中心部に層を有し、その外側に層を有し、更にその外側に層を有する構造であることを確認した。

【0063】

比較例2

比較例1において、疎水性シリカを投入する前の粉粒体（層/層）を採取し、比較例2の脱酸素剤組成物とした。

30

【0064】

得られた脱酸素剤組成物の嵩密度及び単位体積当たりの酸素吸収量を表1に示す。表1中、「原料の添加方法」は疎水性シリカ以外の原料の添加方法を示しており、「一括混合」は疎水性シリカ以外の原料を一括混合したことを示し、「層/層」は疎水性シリカ及び鉄粉以外の原料を混合して層の原料である粉粒体を形成した後に、鉄粉を添加して、層の外側に層を形成したことを示す。

【0065】

【表 1】

表 1

	嵩密度 (g/mL)	酸素吸収量 (mL/mL)		原料の 添加方法	多孔性 担体層
		4時間後	72時間後		
実施例1	1.53	128	221	一括混合	あり
比較例1	1.52	62	231	α 層/ β 層	あり
実施例2	1.19	100	172	一括混合	無し
比較例2	1.22	50	185	α 層/ β 層	無し

10

【0066】

実施例1と比較例1との対比及び実施例2と比較例2との対比から、層の外側に層を形成した比較例1及び2の脱酸素剤組成物に比べて、原料を一括混合した実施例1及び2の脱酸素剤組成物の方が4時間後の酸素吸収量が顕著に多く、鉄粉の酸化反応の反応初期の酸素吸収速度が速いことが分かる。すなわち、実施例1及び2の脱酸素剤組成物の方が短時間で密閉容器内の酸素を吸収できることが分かる。

【0067】

また、実施例1と比較例1との対比及び実施例2と比較例2との対比から、層の原料である粉粒体を形成した後に、鉄粉を添加して、層の外側に層を形成した二段階の工程を要する比較例の製造方法に比べて、疎水性シリカ以外の原料を一括混合した実施例の方法によれば、嵩密度及び72時間後の単位体積当たりの酸素吸収量がほぼ同等である脱酸素剤組成物を一段階で効率的に製造することができることが分かる。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4B021 MK02 MK08 MK10 MK28 MP05
4D020 AA02 BA04 BB01 CA04 DA03 DB10
4G066 AA02B AA05D AA22D AA64D AA70D AC02D BA05 BA12 BA20 BA22
BA36 BA38 CA37 DA03 EA07 FA03 FA26