

(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 1 月 5 日(05.01.2017)

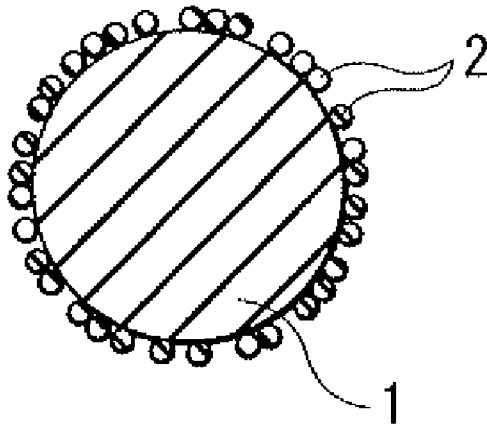


(10) 国際公開番号
WO 2017/002954 A1

- (51) 国際特許分類:
A23B 7/144 (2006.01) C07C 53/10 (2006.01)
A01N 3/00 (2006.01) C07C 309/06 (2006.01)
A23L 3/3427 (2006.01) C07C 309/29 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) C07F 1/10 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069589
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 1 日(01.07.2016)
- (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 2015-132490 2015 年 7 月 1 日(01.07.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 沢本 大介 (SAWAMOTO, Daisuke); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 本間 正敏 (HONMA, Masatoshi); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 科野 裕克 (SHINANO, Hirokatsu); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人つばさ国際特許事務所 (TSUBASA PATENT PROFESSIONAL CORPORATION); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 5 番 9 号 さわだビル 3 階 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, 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, KN, KP, KR, 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), 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))

(54) Title: SUPPORTER, ETHYLENE REMOVAL AGENT, AND FRESHNESS-MAINTAINING AGENT

(54) 発明の名称: 担持体、エチレン除去剤及び鮮度保持剤



(57) Abstract: This supporter is provided with a carrier 1 and a supported material 2 supported on the carrier 1. The supported material 2 contains an organic acid silver salt.

(57) 要約: 担持体は、担体 1 と、その担体 1 により担持された担持材料 2 とを備えており、その担持材料 2 は、有機酸銀を含んでいる。

WO 2017/002954 A1

明 細 書

発明の名称：担持体、エチレン除去剤及び鮮度保持剤

技術分野

[0001] 本発明は、担体により担持材料が担持された担持体、ならびにその担持体を用いたエチレン除去剤及び鮮度保持剤に関する。

背景技術

[0002] 各種用途において、様々な機能を発揮する担持体が用いられている。この担持体は、担体により各種材料（担持材料）が担持された構造（担持構造）を有しており、その担持体の機能は、用途に応じて異なる。

[0003] 担持体の用途は、特に限定されないが、エチレン除去剤が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。この用途において、担持体は、野菜及び果物に代表される青果物等から発生するエチレンガスを除去する機能を発揮するため、いわゆる鮮度保持剤としての役割を果たす。

[0004] この担持体の構成に関しては、既に様々な検討がなされている。具体的には、鮮度保持剤（エチレン除去剤）の用途において、活性炭及びゼオライト等からなる担体により、塩化パラジウム（ PdCl_2 ）からなる担持材料が担持されている（例えば、特許文献1～5参照。）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：日本国特許庁作成 標準技術集（食品用包装容器、1－5－4、エチレン除去剤封入包装容器）

特許文献

[0006] 特許文献1：特公昭61－025340号公報

特許文献2：特開平01－168233号公報

特許文献3：特開平03－224438号公報

特許文献4：特開平04－211326号公報

特許文献5：特開平07－163293号公報

発明の概要

- [0007] 容易かつ安価に担持体を設計するためには、担持体の機能を維持したまま、担持材料の形成材料としてパラジウム（Pd）等の希少金属を用いずに担持構造を構築する必要がある。
- [0008] 従って、希少金属を用いずに担持構造を構築すると共に所望の機能を発揮することが可能な担持体、エチレン除去剤及び鮮度保持剤を提供することが望ましい。
- [0009] 本発明者は、上記した目的を達成するために鋭意検討した結果、担体により担持材料が担持された担持体において、その担持材料が有機酸銀を含むことにより、上記した課題が解決されることを見出した。
- [0010] 本発明は、上記した知見に基づいてなされたものであり、本発明の一実施形態の担持体は、担体と、その担体により担持されると共に有機酸銀を含む担持材料とを備えたものである。
- [0011] 本発明の一実施形態のエチレン除去剤は、上記した本発明の一実施形態の担持体を用いたものであると共に、本発明の一実施形態の鮮度保持剤は、上記した本発明の一実施形態のエチレン除去剤を用いたものである。
- [0012] ここで、「有機酸銀」とは、有機酸に由来する陰イオンと銀イオン（ Ag^+ ）とがイオン結合された化合物である。なお、有機酸の種類は、特に限定されない。
- [0013] 本発明の一実施形態の担持体によれば、担体により担持された担持材料が有機酸銀を含んでいるので、希少金属を用いずに担持構造を構築すると共に所望の機能を発揮することができる。
- [0014] 本発明の一実施形態のエチレン除去剤によれば、上記した本発明の一実施形態の担持体を用いているので、パラジウム等の希少金属を用いずにエチレンガスを除去することができる。また、本発明の一実施形態の鮮度保持剤によれば、上記した本発明の一実施形態のエチレン除去剤を用いているので、パラジウム等の希少金属を用いずに青果物等の鮮度を保持することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態の担持体の構成を模式的に表す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態の担持体の他の構成を模式的に表す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の一実施形態に関して詳細に説明する。説明する順序は、下記の通りである。但し、本発明に関する詳細は、以下で説明する態様に限定されるわけではなく、適宜変更可能である。

[0017] 1. 担持体

1-1. 構成

1-2. 製造方法

1-3. 作用及び効果

2. 担持体の用途

2-1. エチレン除去剤

2-2. 鮮度保持剤

[0018] <1. 担持体>

本発明の一実施形態の担持体に関して説明する。

[0019] ここで説明する担持体は、後述する担持構造を有しており、その担持構造を利用して所望の機能を発揮する。この担持体の機能は、その担持体が用いられる用途に応じて異なる。なお、担持体の具体的な用途及び機能に関しては、後述する。

[0020] <1-1. 構成>

まず、担持体の構成に関して説明する。図1及び図2のそれぞれは、担持体の断面構成を模式的に表している。

[0021] この担持体は、図1及び図2に示したように、担体1と、その担体1により担持された担持材料2とを備えている。すなわち、担持体は、担体1により担持材料2が担持された構造（担持構造）を有している。

[0022] [担体]

担体1は、担持材料2を支持する支持体（担持体）である。この担体1の

構成は、担持材料 2 を支持可能であれば、特に限定されない。

[0023] 具体的には、担体 1 は、例えば、無機材料等のうちのいずれか 1 種類又は 2 種類以上を含んでいる。この無機材料は、例えば、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、ゼオライト、酸化チタン、活性炭及びその他の鉱物等である。中でも、酸化ケイ素及び活性炭が好ましく、活性炭がより好ましい。優れたエチレン除去機能を有する担体 1 が得られるからである。

[0024] 酸化ケイ素の種類は、特に限定されないが、中でも、多孔質の非晶質シリカが好ましい。エチレン除去機能がより向上するからである。

[0025] 非晶質シリカの種類は、特に限定されないが、例えば、天然非晶質シリカ及び湿式法合成シリカ等である。天然非晶質シリカは、例えば、珪藻土及び酸性白土等であり、湿式法合成シリカは、例えば、沈降法シリカ、ゲル法シリカ及びメソポーラスシリカ等である。中でも、沈降法シリカ及びゲル法シリカが好ましい。エチレン除去機能が更に向上すると共に、安価だからである。

[0026] 担体 1 の形状は、特に限定されないが、例えば、粒子状、板状及び塊状等である。中でも、粒子状が好ましい。担体 1 の表面積が大きくなるため、その担体 1 により担持される担持材料 2 の量（担持量）が増加するからである。なお、図 1 及び図 2 では、例えば、担体 1 の形状が複数の粒子状（球状）である場合を示している。

[0027] 複数の粒子状である担体 1 の平均粒径は、特に限定されないが、中でも、十分に小さいことが好ましい。具体的には、担体 1 の平均粒径は、例えば、約 $10\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \text{mm}$ であり、好ましくは約 $100\ \mu\text{m}$ ～ $5\ \text{mm}$ である。担体 1 の単位体積当たりの表面積が大きくなるため、担持材料 2 の担持量が大きくなるからである。ここで説明する平均粒径は、メジアン径 D_{50} である。

[0028] なお、担体 1 は、例えば、図 1 に示したように、1 又は 2 以上の細孔 3 を有していなくてもよいし、図 2 に示したように、1 又は 2 以上の細孔 3 を有

していてもよい。この細孔3の構成、具体的には数、平均細孔径及び細孔容積等は、特に限定されない。また、細孔3に影響を受ける担体1の構成、具体的には比表面積等は、特に限定されない。中でも、比表面積は、約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。優れたエチレン除去機能を有する担体1が得られるからである。図2では、図示内容を簡略化するために、担体1が2つの細孔3を有している場合を示している。

[0029] [担持材料]

担持材料2は、上記したように、担体1により担持されている。このため、担持材料2は、例えば、図1に示したように、担体1の表面のうちの少なくとも一部に存在している。すなわち、担持材料2は、担体1の表面のうちの全部を被覆するように存在していてもよいし、その担体1の表面のうちの一部を被覆するように存在していてもよい。もちろん、後者の場合には、担体1の表面のうちの複数箇所に担持材料2が存在していてもよい。

[0030] なお、例えば、図2に示したように、担体1が1又は2以上の細孔3を有している場合には、担持材料2の一部は、細孔3の内部に入り込んでいてもよい。細孔3の内部に担持材料2の一部が入り込んでいる場合には、その細孔3の内部に担持材料2の一部が入り込んでいない場合と比較して、担持材料2の担持量が増加する。

[0031] 担持材料2の形状は、特に限定されないが、例えば、粒子状、板状及び塊状等である。なお、図1及び図2では、例えば、担持材料2の形状が複数の粒子状である場合を示している。

[0032] この担持材料2は、有機酸銀のうちのいずれか1種類又は2種類以上を含んでいる。担体1により担持された担持材料2が有機酸銀を含んでいることにより、以下の利点を得られるからである。

[0033] 第1に、有機酸銀は、金属元素として銀(Ag)を含んでおり、パラジウム等の希少金属を含んでいない。これにより、パラジウム等の希少金属を用いずに担持構造が構築される。

[0034] 第2に、パラジウム等の希少金属は、比較的入手が困難であると共に高価であるのに対して、銀は、比較的入手が容易であると共に安価である。これにより、担持構造が容易かつ安価に実現される。

[0035] 第3に、担持体では、担持材料2が有機酸銀を含んでいても、その担持材料2がパラジウム等の希少金属の塩を含んでいる場合と同様の機能が確保される。具体的には、担持材料2が塩化パラジウムを含んでいる担持体は、エチレンガスを酸化する機能を発揮するため、いわゆるエチレン除去剤（鮮度保持剤）としての役割を果たす。これに対して、担持材料2が有機酸銀を含んでいる担持体も、エチレンガスを酸化する機能を発揮できるため、エチレン除去剤（鮮度保持剤）としての役割を果たす。

[0036] 第4に、有機酸銀は、硝酸銀等の無機酸銀と比較して、担体1になじみやすい性質を有する。これにより、担持材料2（有機酸銀）が水等に起因して担体1から離脱されにくくなる。

[0037] ここで、「有機酸銀」とは、上記したように、有機酸に由来する陰イオンと銀イオンとがイオン結合された化合物である。なお、有機酸の種類は、特に限定されない。

[0038] 具体的には、有機酸銀は、例えば、カルボン酸銀及びスルホン酸銀のうちの一方又は双方を含んでいる。すなわち、有機酸銀は、カルボン酸銀だけを含んでいてもよいし、スルホン酸銀だけを含んでいてもよいし、双方を含んでいてもよい。

[0039] カルボン酸銀は、1又は2以上のカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）を含む酸に由来する陰イオンと銀イオンとがイオン結合された化合物である。スルホン酸は、1又は2以上のスルホン基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）を含む酸に由来する陰イオンと銀イオンとがイオン結合された化合物である。

[0040] カルボン酸銀は、例えば、飽和脂肪酸銀、不飽和脂肪酸銀、ヒドロキシ酸銀、芳香族カルボン酸銀、非芳香族カルボン酸銀、ポリカルボン酸銀及びオキソカルボン酸銀等である。

[0041] 飽和脂肪酸銀は、1つのカルボキシル基を含む共に炭素間不飽和結合（炭

素間二重結合及び炭素間三重結合)を含まない鎖状のカルボン酸銀である。この飽和脂肪酸銀は、例えば、ギ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、吉草酸銀、カプロン酸銀、エナント酸銀、カプリル酸銀、ペラルゴン酸銀、カプリン酸銀(デカン酸銀)、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マルガリン酸銀及びステアリン酸銀等である。

[0042] なお、飽和脂肪酸銀は、例えば、上記した一連の具体例(ギ酸銀等)のハロゲン化物でもよい。このハロゲン化物とは、ギ酸銀等のうちの一部又は全部の水素がハロゲンにより置換された化合物であり、そのハロゲンは、例えば、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)及びヨウ素(I)等のうちのいずれか1種類又は2種類以上である。ハロゲン化物である飽和脂肪酸銀は、例えば、トリフルオロ酢酸銀、クロロ酢酸銀、ジクロロ酢酸銀及びトリクロロ酢酸銀等である。

[0043] 不飽和脂肪酸銀は、1つのカルボキシル基を含むと共に1又は2以上の炭素間不飽和結合を含む鎖状のカルボン酸銀である。この不飽和脂肪酸銀は、例えば、オレイン酸銀、リノール酸銀、リノレン酸銀、アラキドン酸銀、ドコサヘキサエン酸銀及びエイコサペンタエン酸銀等である。

[0044] なお、不飽和脂肪酸銀は、例えば、上記した飽和脂肪酸銀と同様に、一連の具体例(オレイン酸銀等)のハロゲン化物でもよい。このハロゲン化物に関する詳細は、飽和脂肪酸銀に関して説明した場合と同様である。

[0045] ヒドロキシ酸銀は、1つのカルボキシル基を含むと共に1又は2以上のヒドロキシ基(-OH)を含む鎖状のカルボン酸銀である。このヒドロキシ酸銀は、例えば、乳酸銀、リンゴ酸銀及びクエン酸銀等である。なお、ヒドロキシ酸銀に該当するカルボン酸銀は、上記した飽和脂肪酸銀及び不飽和脂肪酸銀に該当しないこととする。

[0046] 芳香族カルボン酸銀は、1つのカルボキシル基を含むと共に1又は2以上の芳香族環を含むカルボン酸銀である。この芳香族カルボン酸銀は、例えば、安息香酸銀、フタル酸銀、イソフタル酸銀、テレフタル酸銀、サリチル酸銀、没食子酸銀、メリト酸銀及びケイ皮酸銀等である。

- [0047] 非芳香族カルボン酸銀は、1つのカルボキシ基を含むと共に1又は2以上の非芳香族環を含むカルボン酸銀である。この非芳香族カルボン酸銀は、例えば、シクロヘキサン酪酸銀等である。
- [0048] ポリカルボン酸銀は、2つ以上のカルボキシ基を含むカルボン酸銀である。このポリカルボン酸銀は、例えば、シュウ酸銀、マロン酸銀、コハク酸銀、グルタル酸銀、アジピン酸銀、フマル酸銀、マレイン酸銀、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸銀、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸銀及びエデト酸銀等である。
- [0049] オキシカルボン酸銀は、1つのカルボキシ基を含むと共に1つのカルボニル基($-\text{C}=\text{O}-$)を含むカルボン酸銀である。このオキシカルボン酸銀は、例えば、ピルビン酸銀等である。
- [0050] この他、カルボン酸銀は、例えば、ヒドロキシ酸銀、芳香族カルボン酸銀、非芳香族カルボン酸銀、ポリカルボン酸銀及びオキシカルボン酸銀のそれぞれのハロゲン化物でもよい。また、カルボン酸銀は、例えば、アコニット酸銀、アミノ酸銀及びニトロカルボン酸銀等でもよい。
- [0051] スルホン酸銀は、例えば、メタンスルホン酸銀、モノフルオロメタンスルホン酸銀、ジフルオロメタンスルホン酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀、ベンゼンスルホン酸銀及びp-トルエンスルホン酸銀等である。
- [0052] 中でも、有機酸銀は、ギ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、デカン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、オレイン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、安息香酸銀、シクロヘキサン酪酸銀、シュウ酸銀、マロン酸銀、コハク酸銀、エデト酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀及びp-トルエンスルホン酸銀のうちのいずれか1種類又は2種類以上であることが好ましい。より高い効果が得られるからである。
- [0053] 担持材料2中における有機酸銀の含有量(質量%)は、特に限定されないが、中でも、10質量%~100質量%であることが好ましく、50質量%~100質量%であることがより好ましい。上記した担持材料2が有機酸銀を含むことに基づく利点が十分に得られるからである。なお、担持材料2が

2種類以上の有機酸銀を含んでいる場合において、上記した「有機酸銀の含有量」とは、各有機酸銀の含有量の和である。

[0054] 担持材料2中における有機酸銀の含有量が100質量%未満である場合には、その担持材料2は、例えば、有機酸銀と一緒に、後述する他の材料等を含んでいる。

[0055] なお、担持材料2は、上記した有機酸銀と一緒に、他の材料のうちのいずれか1種類又は2種類以上を含んでいてもよい。

[0056] 他の材料は、例えば、パラジウム塩のうちのいずれか1種類又は2種類以上であり、そのパラジウム塩は、例えば、塩化パラジウム等である。担持材料2がパラジウム塩を含んでいる場合においても、その担持材料2が有機酸銀を含んでいる場合と同様の機能を発揮し得るからである。

[0057] 担持材料2が有機酸銀と一緒にパラジウム塩を含んでいる場合には、その担持材料2中におけるパラジウム塩の含有量(ppm)は、特に限定されない。中でも、担持材料2中におけるパラジウム塩及びパラジウムイオンの総含有量は、十分に小さいことが好ましく、より具体的には、100ppm以下であることが好ましい。上記した担持材料2が有機酸銀を含むことに基づく利点が阻害されにくいため、その利点が十分に得られるからである。

[0058] ここで、「パラジウム塩及びパラジウムイオンの総含有量」とは、担持材料2中に含まれているパラジウム塩の含有量(ppm)と、その担持材料2中に含まれているパラジウムイオンの含有量(ppm)との和である。パラジウム塩の含有量だけでなく、パラジウムイオンの含有量も考慮しているのは、担持材料2中では、パラジウム塩のうちの一部が解離していることに起因して、そのパラジウム塩中のパラジウム元素がイオンの状態で存在している可能性があるからである。担持材料2がパラジウム塩及びパラジウムイオンを含んでいる場合には、上記したように、担持材料2が有機酸銀を含んでいる場合と同様の機能を発揮できる反面、場合によっては機能を低下させる原因となり得る。そこで、担持材料2が有機酸銀と一緒にパラジウム塩を含んでいる場合には、その担持材料2が有機酸銀を含んでいることにより得ら

れる機能が阻害されないようにするために、その担持材料 2 中に含まれているパラジウム塩及びパラジウムイオンの総含有量は十分に小さいことが望ましい。

[0059] また、他の材料は、例えば、金属化合物のうちのいずれか 1 種類又は 2 種類以上である。ただし、上記した有機酸銀及びパラジウム塩に該当する化合物は、ここで説明する「金属化合物」から除かれる。

[0060] この金属化合物の種類は、任意の金属元素を構成元素として含む化合物であれば、特に限定されないが、例えば、銅化合物及び亜鉛化合物等である。銅化合物は、例えば、硫酸銅 (CuSO_4)、塩化第一銅 (CuCl)、塩化第二銅 (CuCl_2)、炭酸銅 (CuCO_3) 及び水酸化銅 (Cu(OH)_2) 等である。亜鉛化合物は、例えば、酸化亜鉛 (ZnO)、二酢酸亜鉛 ($\text{Zn(O}_2\text{CCH}_3)_2$)、硫酸亜鉛 (ZnSO_4)、塩化亜鉛 (ZnCl_2) 及び炭酸亜鉛 (ZnCO_3) 等である。

[0061] なお、担持材料 2 である有機酸銀中に含まれている銀の含有量（いわゆる担持量： mg/g ）は、特に限定されないが、中でも、 1 g の担体 1 に対して約 $0.05\text{ mg} \sim 30\text{ mg}$ であることが好ましく、約 $0.1\text{ mg} \sim 20\text{ mg}$ であることがより好ましく、約 $0.2\text{ mg} \sim 15\text{ mg}$ であることが更に好ましい。銀の担持量が少なすぎると、十分なエチレン除去機能が得られない可能性があるからである。一方、銀の担持量が多すぎると、有機酸銀の量に見合うエチレン除去機能が得られない可能性があるからである。

[0062] <1-2. 製造方法>

次に、上記した担持体の製造方法に関して説明する。なお、担持体の構成、より具体的には一連の構成要素の形成材料に関しては既に詳細に説明したため、以下では、その説明を随時省略する。

[0063] 最初に、有機酸銀を水に投入した後、その水を攪拌する。この水の種類は、特に限定されないが、例えば、イオン交換水等である。これにより、水により有機酸銀が溶解されるため、その有機酸銀を含む水溶液が得られる。

[0064] この場合には、有機酸銀と一緒に他の材料を水に投入してもよい。これに

より、有機酸銀及び他の材料を含む水溶液が得られる。なお、他の材料を用いる場合には、その他の材料の水和物を用いてもよい。

[0065] 続いて、水溶液を担体 1 に含浸させる。これにより、水溶液中の有機酸銀が担体 1 の表面に定着するため、その有機酸銀を含む担持材料 2 が担体 1 の表面に形成される。よって、有機酸銀を含む担持材料 2 が担体 1 により担持されるため、担持構造を有する担持体が製造される。

[0066] 水溶液を担体 1 に含浸させる方法は、特に限定されない。具体的には、例えば、水溶液中に担体 1 を浸漬させてもよいし、その水溶液を担体 1 の表面に塗布してもよい。中でも、水溶液中に担体 1 を浸漬させることが好ましい。担体 1 の表面に対して水溶液が十分に接触するため、その水溶液中の有機酸銀が担体 1 の表面に定着しやすいからである。浸漬条件は、特に限定されないが、例えば、浸漬温度は室温（約 23℃）、浸漬時間は約 1 時間～24 時間である。

[0067] 水溶液中に担体 1 を含浸させた場合には、例えば、担体 1 が浸漬された水溶液を濾過してもよい。これにより、水溶液中から担持体を取り出すことができる。この場合には、担持体が水溶液から分離されるため、その担持体の取り扱い性が向上する。濾過方法は、特に限定されないが、例えば、自然濾過法及び減圧濾過法等のうちのいずれか 1 種類又は 2 種類以上である。

[0068] 水溶液を担体 1 に含浸させた後、その水溶液が含浸された担体 1 を乾燥させてもよい。担持体から余分な水分が除去されるからである。乾燥方法は、特に限定されないが、中でも、担持体を加熱することが好ましい。余分な水分を短時間で容易に除去できるからである。加熱条件は、特に限定されないが、例えば、加熱温度は約 80℃～150℃、加熱時間は約 1 時間～48 時間である。

[0069] なお、水溶液を担体 1 に含浸させるために、その水溶液中に担体 1 を浸漬させた場合には、濾過処理を行ってもよいし、濾過処理を行わなくてもよい。

[0070] 濾過処理を行わない場合には、例えば、担体 1 が浸漬された水溶液を加熱

することにより、担持体を乾燥させる。一方、濾過処理を行う場合には、例えば、濾過物を加熱することにより、担持体を乾燥させる。

[0071] これらの場合には、濾過処理に消費される量を見越して、水溶液の使用量を調整してもよい。具体的には、濾過処理を行わない場合に用いられる水溶液の使用量 X を基準とする。この場合には、量 X の水溶液が担体1の表面近傍に存在する状態において乾燥処理が行われる。これに対して、濾過処理を行う場合には、例えば、濾過処理を行わない場合に用いられる使用量 X の2倍に相当する量 $2X$ の水溶液を用いる。この場合には、濾過処理を行うと、例えば、ほぼ半分の量 X の水溶液が濾液中に残存すると共に、ほぼ半分の量 X の水溶液が担体1の表面に接触するため、乾燥工程では、量 X の水溶液が担体1の表面近傍に存在する状態において乾燥処理が行われる。このため、濾過処理の有無にかかわらず、同量（量 X ）の水溶液が担体1の表面近傍に存在する状態において乾燥処理が行われることになる。

[0072] <1-3. 作用及び効果>

この担持体によれば、担体1により担持材料2が担持されており、その担持材料2が有機酸銀を含んでいる。この場合には、上記したように、担持材料2がパラジウム等の希少金属を含んでいないため、そのパラジウム等の希少金属を用いずに担持構造が容易かつ安価に構築される。しかも、担持材料2が有機酸銀を含んでいても、その担持材料2がパラジウム等の希少金属の塩を含んでいる場合と同様の機能が発揮される。よって、希少金属を用いずに担持構造を構築すると共に所望の機能を発揮することができる。

[0073] 特に、有機酸銀は、カルボン酸銀及びスルホン酸銀のうち的一方又は双方を含んでおり、より具体的には、ギ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、デカン酸銀、トリフロロ酢酸銀、オレイン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、安息香酸銀、シクロヘキサン酪酸銀、シュウ酸銀、マロン酸銀、コハク酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀及びトシル酸銀のうちのいずれか1種類又は2種類以上を含んでいれば、より高い効果を得ることができる。

[0074] また、担持材料2が更にパラジウム塩を含んでおり、より具体的には塩化

パラジウムを含んでいても、同様の効果を得ることができる。この場合には、担持材料 2 中におけるパラジウム塩及びパラジウムイオンの総含有量が 100 ppm 以下であれば、担持材料 2 が有機酸銀を含んでいることにより得られる機能が阻害されにくいため、より高い効果を得ることができる。

[0075] <2. 担持体の用途>

次に、上記した担持体の用途に関して説明する。

[0076] 担持体は、上記したように、担持構造、すなわち担体 1 により担持材料 2 が担持された構造を利用して、用途に応じた特定の機能を発揮する。この担持体がどのような機能を発揮するかは、主に、担体 1 の形成材料及び担持材料 2 の形成材料等に応じて決定される。

[0077] <2-1. エチレン除去剤>

この担持体は、例えば、エチレン除去剤として用いられる。

[0078] 詳細には、上記したように、担体 1 が無機材料等を含んでいると共に担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる担持体は、エチレンガスを酸化することにより、そのエチレンガスを除去する機能を発揮する。このため、何らかの理由によりエチレンガスが存在している環境中において、その環境中におけるエチレンガスの濃度を減少させる必要がある場合には、そのエチレンガスのうちの一部又は全部を除去することにより、環境中におけるエチレンガスの濃度を減少させるために、担持体が用いられる。

[0079] エチレン除去剤として機能する担持体の具体的な用途は、何らかの理由により意図せずにエチレンガスが存在している環境中において、そのエチレンガスの存在に起因して生じる問題を改善するために、そのエチレンガスの濃度を減少させることを要する用途であれば、特に限定されない。

[0080] このエチレン除去剤によれば、上記した担持体を用いているため、その担持体と同様の作用及び効果が得られる。すなわち、パラジウム等の希少金属を用いずにエチレンガスを除去することができる。

[0081] この場合には、特に、以下の理由により、パラジウム等の希少金属を用いた場合と比較して、より高い効果を得ることができる。

[0082] 担持材料 2 が塩化パラジウム等のパラジウム塩を含んでいる担持体は、その担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる担持体と同様に、酸化現象を利用してエチレンガスを除去する機能を発揮する。しかしながら、担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる担持体は、その担持材料 2 がパラジウム塩を含んでいる担持体と比較して、エチレンガスをより除去しやすい性質を有している。これにより、エチレンガスを除去する能力は、担持材料 2 がパラジウム塩を含んでいる担持体と比較して、その担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる担持体において高くなる。よって、担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる担持体では、その担持材料 2 がパラジウム塩を含んでいる担持体と比較して、希少金属であるパラジウムを用いずに担持構造を構築できるだけでなく、エチレンガスをより除去することができる。

[0083] < 2 - 2. 鮮度保持剤 >

エチレン除去剤として機能する担持体は、例えば、鮮度保持剤として用いられる。

[0084] 詳細には、青果物等は、一般的に、調理又は食事のために用いられるまでの期間中において、冷蔵庫の内部等に保管される傾向にある。このため、青果物等の鮮度は、保管期間中において、可能な限り保持されることが望ましい。

[0085] しかしながら、保管期間中において、青果物等からエチレンガスが発生するため、そのエチレンガスの存在に起因して青果物等の呼吸が促進される。これにより、青果物等が変形及び劣化するため、その青果物等の鮮度が低下してしまう。この青果物等の鮮度が低下する現象は、エチレンガスの発生量が数 ppm 程度でも生じるため、そのエチレンガスの存在は、青果物等の鮮度に対して大きな影響を及ぼす。

[0086] この青果物等の鮮度を保持するために、エチレン除去剤として機能する担持体は有効である。具体的には、青果物等と一緒に担持体が保管されていると、その青果物等からエチレンガスが発生しても、担持体がエチレンガスを酸化する。これにより、エチレンガスの濃度が増加しにくくなるため、青果

物等の呼吸が促進されにくくなる。よって、青果物等の鮮度が低下しにくくなるため、その青果物等の鮮度が保持される。この用途において、エチレン除去剤として機能する担持体は、青果物等の鮮度を保持する機能を果たすため、いわゆる鮮度保持剤としての役割を果たす。

[0087] この鮮度保持剤によれば、上記したエチレン除去剤を用いているため、そのエチレン除去剤と同様の作用及び効果が得られる。すなわち、パラジウム等の希少金属を用いずに青果物等の鮮度を保持することができる。

[0088] この場合には、特に、担持材料 2 が塩化パラジウム等のパラジウム塩を含んでいる場合と比較して、青果物等の鮮度をより保持することができる。

実施例

[0089] 以下、本発明の実施例に関して説明する。説明する順序は、下記の通りである。但し、本発明の態様は、ここで説明する態様に限定されない。

[0090] 1. 担持体（鮮度保持剤）の製造

2. 担持体（鮮度保持剤）の評価

[0091] <1. 担持体（鮮度保持剤）の製造>

（実験例 1-1～1-6）

まず、以下の手順により、担体 1 により担持材料 2 が担持された担持体（鮮度保持剤）を製造した（実験例 1-1～1-3）。

[0092] 有機酸銀の水溶液（濃度＝ $6\text{ mmol/l} = 6\text{ mmol/dm}^3$ ） 6300 g 中に、担体 1（酸化ケイ素） 5250 g を浸漬させた。有機酸銀としては、酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀及びp-トルエンスルホン酸銀を用いると共に、酸化ケイ素としては、沈降法シリカを用いた。沈降法シリカの構成は、粒度分布幅＝ $1.18\text{ mm} \sim 2.36\text{ mm}$ 、平均細孔径＝ 6 nm 、細孔容積＝ $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ （＝ 0.6 ml/g ）、比表面積＝ $450\text{ m}^2/\text{g}$ である。ここで説明した「粒度分布幅」とは、粒度分布中において粒度が分布する範囲の幅であり、その範囲を規定する粒径の下限値及び上限値により表される。浸漬条件は、浸漬温度＝室温（ 23°C ）、浸漬時間＝15時間とした。これにより、有機酸銀を含む担持材料 2 が担体 1 の表面に形成さ

れたため、その担持材料 2 が担体 1 により担持された。よって、担持構造を有する担持体が製造された。

[0093] 続いて、担体 1 が浸漬された水溶液を濾過することにより、濾過物を得た。これにより、水溶液中から担持体が回収された。最後に、オーブン中において担持体を加熱することにより、その担持体を乾燥（加熱温度＝100℃，加熱時間＝24時間）させた。

[0094] なお、比較のために、担持材料 2 を形成せずに、担体 1 をそのまま用いると共に（実験例 1－4）、担体 1 を用いずに、担持材料 2 をそのまま用いた（実験例 1－5）。

[0095] また、比較のために、有機酸銀以外の材料（パラジウム塩）として塩化パラジウムを用いた。この場合には、塩化パラジウムの水溶液（濃度＝6 mmol/l）を用いて担持材料 2 を形成したことを除いて、同様の手順により担持体を製造した（実験例 1－6）。なお、塩化パラジウムの水溶液は、塩化パラジウム（濃度＝6 mmol/l）と共に、その塩化パラジウムの可溶化剤である塩化ナトリウム（濃度＝240 mmol/l＝240 mmol/dm³）を含んでいる。

[0096] ここで製造された担持体等の構成は、表 1 に示した通りである。なお、「担持量（mg/g）」とは、上記したように、担体 1（1 g）に対する銀の担持量（mg）を表しており、後述する表 2 および表 3 に関しても同様である。

[0097] （実験例 2－1～2－7）

表 2 に示したように、担体 1 として異なる酸化ケイ素（ゲル法シリカ）を用いたことを除いて、実験例 1－1～1－6 と同様の手順により、担持体等を製造した（実験例 2－1～2－6）。ゲル法シリカの構成は、粒度分布幅＝180 μm～500 μm、平均細孔径＝5.2 nm、細孔容積＝0.72 cm³/g（＝0.72 ml/g）、比表面積＝552 m²/g である。

[0098] なお、比較のために、有機酸銀以外の材料として硝酸銀を用いた。この場合には、硝酸銀の水溶液（濃度＝6 mmol/l）を用いて担持材料 2 を形

成したことを除いて、同様の手順により担持体を製造した（実験例 2 - 7）。

[0099] （実験例 3 - 1 ~ 3 - 6）

以下の手順により、担体 1 により担持材料 2 が担持された担持体（鮮度保持剤）を製造した（実験例 3 - 1, 3 - 2）。

[0100] 有機酸銀の水溶液（濃度 = 6 mmol/l ） 1000 g に担体 1（活性炭） 100 g を添加した後、その水溶液を攪拌（温度 = 室温（ 23°C ）, 攪拌時間 = 1 時間）した。有機酸銀としては、酢酸銀及び p-トルエンスルホン酸銀を用いた。活性炭の構成は、粒度分布幅 = $0.15 \text{ mm} \sim 0.25 \text{ mm}$ 、細孔容積 = $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ （= 0.72 ml/g ）、比表面積 = $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。続いて、水溶液を濾過した後、オーブン中において濾過物を乾燥（乾燥温度 = 150°C , 乾燥時間 = 2 時間）させることにより、乾燥物を得た。これにより、有機酸銀を含む担持材料 2 が担体 1 の表面に形成されたため、その担持材料 2 が担体 1 により担持された。よって、担持構造を有する担持体が製造された。

[0101] また、有機酸銀（酢酸銀）の水溶液の濃度を変更したことを除いて、ほぼ同様の手順により、担持体を製造した（実験例 3 - 3）。この場合には、有機酸銀の水溶液（濃度 = $60 \text{ mmol/l} = 60 \text{ mmol/dm}^3$ ） 1000 g に担体 1（上記した活性炭） 100 g を添加した後、その水溶液を攪拌（温度 = 室温（ 23°C ）, 攪拌時間 = 10 分間）した。続いて、水溶液を濾過した後、オーブン中において濾過物を乾燥（乾燥温度 = 150°C , 乾燥時間 = 2 時間）させることにより、乾燥物を得た。続いて、乾燥物を用いて、有機酸銀の水溶液に対する乾燥物の添加、その水溶液の濾過及び濾過物の乾燥からなる一連の工程を 2 回繰り返した。これにより、有機酸銀を含む担持材料 2 が担体 1 の表面に形成されたため、その担持材料 2 が担体 1 により担持された。よって、担持構造を有する担持体が製造された。

[0102] なお、比較のために、担持材料 2 を形成せずに、加熱（加熱温度 = 150°C , 加熱時間 = 2 時間）された担体 1 を用いると共に（実験例 3 - 4）、担

体 1 を用いずに、担持材料 2 をそのまま用いた（実験例 3－5）。また、比較のために、有機酸銀以外の材料（硝酸銀）を用いた（実験例 3－6）。

[0103] ここで製造された担持体等の構成は、表 3 に示した通りである。

[0104] （実験例 4－1，4－2）

実験例 2－1 の担持体 20 g に水 30 g を加えた後、その水を攪拌（温度＝室温（23℃），攪拌時間＝10 分間）することにより、水中に担持体が分散された分散液を得た。続いて、分散液を濾過した後、その濾過物を風乾させることにより、担持体を得た（実験例 4－1）。

[0105] 実験例 2－1 の担持体に代えて実験例 2－7 の担持体を用いたことを除いて、同様の手順により、担持体を得た（実験例 4－2）。

[0106] ここで得られた担持体等の構成は、表 4 に示した通りである。

[0107] <2. 担持体（鮮度保持剤）の評価>

上記した担持体等を鮮度保持剤として用いて、その鮮度保持剤の性能を調べたところ、表 1～表 4 に示した結果が得られた。

[0108] 鮮度保持剤の性能を調べる場合には、テドラーフィルム製の袋の内部に担持体等 7.5 g を収容した後、その袋の内部を真空減圧した。続いて、シリンジを用いて袋の内部にエチレンガスの希釈ガス 300 ml（＝300 cm³）を導入した。この希釈ガスは、空気を用いて濃度が 600 ppm になるまで希釈されたエチレンガスである。続いて、袋を封止した後、その袋を放置（放置時間＝1 時間）した。続いて、袋の内部にエチレンガス用検知管（株式会社ガステック製 No. 172）を差し込んだ後、検知管用ガス採取器を用いて袋の内部からガス 100 ml（＝100 cm³）を吸引することにより、エチレンガスの濃度（ppm）を測定した。最後に、放置前におけるエチレンガスの濃度から放置後におけるエチレンガスの濃度を差し引くことにより、そのエチレンガスの濃度の減少量（エチレン減少量：ppm）を算出した。また、二酸化炭素用検知管（株式会社ガステック製 No. 2LC）を用いて、エチレンガス用検知管を用いた場合と同様の手順により、二酸化炭素の濃度（CO₂ 発生量：ppm）を測定した。

[0109] [表1]

酸化ケイ素:沈降法シリカ

実験例	担体		担持材料		担持量 (mg/g)	エチレン 減少量 (ppm)
	種類	粒度分布幅 (mm)	有機酸銀	その他		
1-1	酸化ケイ素	1.18~2.36	酢酸銀	—	0.456	500
1-2	酸化ケイ素	1.18~2.36	トリフルオロメタン スルホン酸銀	—	0.456	500
1-3	酸化ケイ素	1.18~2.36	p-トルエン スルホン酸銀	—	0.456	500
1-4	酸化ケイ素	1.18~2.36	—	—	—	200
1-5	—	—	酢酸銀	—	—	0
1-6	酸化ケイ素	1.18~2.36	—	塩化パラジウム	0.456	400

[0110] [表2]

酸化ケイ素:ゲル法シリカ

実験例	担体		担持材料		担持量 (mg/g)	エチレン 減少量 (ppm)	CO ₂ 発生量 (ppm)
	種類	粒度分布幅 (mm)	有機酸銀	その他			
2-1	酸化ケイ素	180~500	酢酸銀	—	0.632	550	200
2-2	酸化ケイ素	180~500	トリフルオロメタン スルホン酸銀	—	0.632	550	200
2-3	酸化ケイ素	180~500	p-トルエン スルホン酸銀	—	0.632	550	200
2-4	酸化ケイ素	180~500	—	—	—	200	—
2-5	—	—	酢酸銀	—	—	0	—
2-6	酸化ケイ素	180~500	—	塩化パラジウム	0.632	450	100
2-7	酸化ケイ素	180~500	—	硝酸銀	0.632	500	100

[0111]

[表3]

実験例	担体		担持材料		担持量 (mg/g)	エチレン 減少量 (ppm)	CO ₂ 発生量 (ppm)
	種類	粒度分布幅 (mm)	有機酸銀	その他			
3-1	活性炭	0.15～0.25	酢酸銀	—	0.405	550	300
3-2	活性炭	0.15～0.25	p-トルエン スルホン酸銀	—	0.405	550	300
3-3	活性炭	0.15～0.25	酢酸銀	—	10.3	550	400
3-4	活性炭	0.15～0.25	—	—	—	470	0
3-5	—	—	酢酸銀	—	—	0	0
3-6	活性炭	0.15～0.25	—	硝酸銀	0.405	550	300

[0112] [表4]

実験例	担体		担持材料		エチレン 減少量 (ppm)	CO ₂ 発生量 (ppm)
	種類	粒度分布幅 (mm)	有機酸銀	その他		
4-1	酸化ケイ素	180～500	酢酸銀	—	525	200
4-2	酸化ケイ素	180～500	—	硝酸銀	250	50

[0113] 表1に示したように、担体1が酸化ケイ素である場合には、エチレンガスの濃度の減少量は、担持構造の有無及びその担持構造の構成に応じて大きく変動した。

[0114] 詳細には、担持材料2を形成せずに、担体1をそのまま用いた場合（実験例1-4）には、エチレンガスの濃度は減少したが、その減少量は僅かであった。すなわち、担持材料2が形成されていない担体1は、それ単独でも（担持構造が構築されていなくても）エチレンガスを除去する能力を有している。しかしながら、担体1が単独でエチレンガスを除去する能力は、著しく低い。

[0115] また、担体1を用いずに、担持材料2をそのまま用いた場合（実験例1-5）には、エチレンガスの濃度は減少しなかった。すなわち、上記した担体1とは異なり、担持材料2は、それ単独ではエチレンガスを除去する能力を

有していない。

[0116] なお、担持材料 2 が担体 1 により担持されている（担持構造が構築されている）が、その担持材料 2 が有機酸銀以外の材料（塩化パラジウム）を含んでいる場合（実験例 1-6）には、エチレンガスの濃度が減少した。この場合の減少量は、上記した担体 1 をそのまま用いた場合（実験例 1-4）の減少量と比較して、増加した。しかしながら、担持材料 2 が塩化パラジウムを含んでいる場合の減少量は、十分でなかった。

[0117] これに対して、担持材料 2 が担体 1 により担持されており、その担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる場合（実験例 1-1～1-3）には、エチレンガスの濃度が減少すると共に、その減少量は十分に大きくなった。この場合の減少量は、特に、上記した担体 1 をそのまま用いた場合（実験例 1-4）の減少量の 2 倍以上であった。すなわち、エチレンガスの濃度を減少させるためには、担持材料 2 の形成材料としてパラジウム塩（塩化パラジウム）よりも有機酸銀（酢酸銀等）を用いることが極めて有利である。

[0118] 表 2 に示したように、担体 1 の構成（粒度分布幅）を変更しても、表 1 と同様の結果が得られた。すなわち、担持材料 2 が担体 1 により担持されており、その担持材料 2 が有機酸銀を含んでいる場合（実験例 2-1～2-3）には、それ以外の場合（実験例 2-4～2-6）と比較して、減少量が十分に大きくなった。

[0119] 表 3 に示したように、担体 1 が活性炭である場合には、担持材料 2 を用いた場合（実験例 3-1～3-3）と担持材料 2 を用いなかった場合（実験例 3-4）とにおいて、エチレンガスの濃度の減少量がほぼ同等であった。

[0120] ただし、担持材料 2 を用いた場合には、担持材料 2 を用いなかった場合とは異なり、二酸化炭素が発生した。この二酸化炭素は、エチレンガスが発生した後、担持材料 2 中に含まれている有機酸銀を酸化触媒としてエチレンガスが酸化されたことに起因して発生したと考えられる。これにより、担持材料 2 を用いた場合には、吸着現象を利用してエチレンガスの濃度を減少できるだけでなく、有機酸銀を酸化触媒とした酸化現象も利用してエチレンガス

の濃度を減少できると考えられる。よって、ここで説明した結果は、担持材料 2 を用いると、担持材料 2 を用いなかった場合よりも多量のエチレンガスを除去できる可能性があることを示唆している。

[0121] なお、担体 1 が活性炭である場合において、担持材料 2 として有機酸銀以外の材料（硝酸銀）を用いると（実験例 3－6）には、担持材料 2 として有機酸銀を用いた場合（実験例 3－1，3－2）と比較して、エチレンガスの濃度の減少量が同等であると共に、二酸化炭素の発生量も同等であった。

[0122] しかしながら、表 4 に示したように、担持材料 2 として有機酸銀以外の材料（硝酸銀）を用いた場合（実験例 4－2）には、担体 1 に対する担持材料 2 の担持状態が水の影響を受けて劣化しやすくなったため、その担持材料 2 が担体 1 から離脱しやすくなった。よって、エチレンガスの濃度の減少量が減少すると共に、二酸化炭素の発生量も減少した。この場合には、結露等起因して発生した水の影響を受けることにより、担持材料 2 が担体 2 からより離脱しやすくなることが懸念される。

[0123] これに対して、担持材料 2 として有機酸銀（酢酸銀）を用いた場合（実験例 4－1）には、担体 1 に対する担持材料 2 の担持状態が水の影響を受けにくくなったため、その担持材料 2 が担体 2 から離脱しにくくなった。よって、エチレンガスの濃度の減少量がほぼ維持されると共に、二酸化炭素の発生量が維持された。

[0124] これらの結果から、担持材料が担体により担持されており、その担持材料が有機酸銀を含んでいると、希少金属を用いずに担持構造を構築すると共に所望の機能を発揮することができた。具体的には、担持体を鮮度保持剤として用いると、パラジウム等の希少金属を用いずにエチレンガスを十分に除去することができたため、その鮮度保持剤の機能を確保することができた。

[0125] 以上、実施形態及び実施例を挙げながら本発明を説明したが、その本発明は、実施形態及び実施例において説明した態様に限定されず、種々に変形させることが可能である。

[0126] 本出願は、日本国特許庁において 2015 年 7 月 1 日に出願された日本特

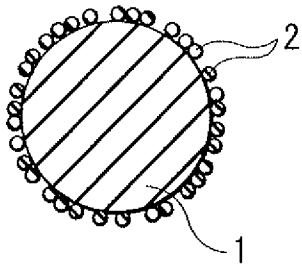
許出願番号第2015-132490号を基礎として優先権を主張するものであり、この出願のすべての内容を参照によって本出願に援用する。

[0127] 当業者であれば、設計上の要件や他の要因に応じて、種々の修正、コンビネーション、サブコンビネーション、及び変更を想到し得るが、それらは添付の請求の範囲の趣旨やその均等物の範囲に含まれるものであることが理解される。

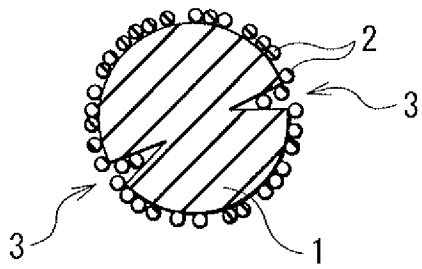
請求の範囲

- [請求項1] 担体と、
前記担体により担持されると共に有機酸銀を含む担持材料と
を備えた、担持体。
- [請求項2] 前記有機酸銀は、カルボン酸銀及びスルホン酸銀のうちの少なくとも一方を含む、
請求項1記載の担持体。
- [請求項3] 前記有機酸銀は、ギ酸銀、酢酸銀、プロピオン酸銀、酪酸銀、デカン酸銀、トリフルオロ酢酸銀、オレイン酸銀、乳酸銀、クエン酸銀、安息香酸銀、シクロヘキサン酪酸銀、シュウ酸銀、マロン酸銀、コハク酸銀、エデト酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀及びp-トルエンスルホン酸銀のうちの少なくとも1種を含む、
請求項1又は請求項2に記載の担持体。
- [請求項4] 請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の担持体を用いた、
エチレン除去剤。
- [請求項5] 請求項4記載のエチレン除去剤を用いた、
鮮度保持剤。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A23B7/144(2006.01)i, A01N3/00(2006.01)i, A23L3/3427(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J23/50(2006.01)i, C07C53/10(2006.01)i, C07C309/06(2006.01)i, C07C309/29(2006.01)i, C07F1/10(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)

A23B7/144, A01N3/00, A23L3/3427, B01J20/02, B01J23/50, C07C53/10, C07C309/06, C07C309/29, C07F1/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII),
CAPLUS/REGISTRY/MEDLINE/BIOSIS(STN), FROSTI(STN), FSTA(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
$\frac{X}{Y}$	JP 2012-075985 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), claim 1; paragraph [0022] (Family: none)	$\frac{1-3}{1-5}$
$\frac{X}{Y}$	JP 2014-166620 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 September 2014 (11.09.2014), claim 1; paragraph [0036] (Family: none)	$\frac{1-3}{1-5}$
$\frac{X}{Y}$	JP 2009-241003 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claim 1; paragraph [0027] (Family: none)	$\frac{1-3}{1-5}$

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August 2016 (30.08.16)

Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)

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/JP2016/069589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> <u>Y</u>	JP 10-503709 A (Scientific Design Co., Inc.), 07 April 1998 (07.04.1998), claim 1; page 9, lines 16 to 18 & WO 1996/004989 A1 claim 1; page 7, lines 28 to 33 & GB 2297278 A & DE 4481119 T & CA 2196059 A & AU 7558394 A & NL 9420033 T & NL 9420033 A	<u>1-2</u> <u>1-5</u>
X	JP 2010-075418 A (Fujifilm Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims 4, 8; paragraph [0085] (Family: none)	1-2
X	JP 2009-090088 A (Fujifilm Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims 1 to 3; paragraph [0020] & WO 2009/038236 A1 claims 1 to 3; page 13, line 14 to page 14, line 16 & US 2010/0196222 A1 & KR 10-2010-0058576 A & CN 101801424 A & TW 200925529 A	1-2
<u>X</u> <u>Y</u>	JP 2006-129707 A (Kanae Chemical Industry Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claim 1; paragraphs [0012], [0015], [0035] to [0036] (Family: none)	<u>1-5</u> <u>1-5</u>
<u>X</u> <u>Y</u>	JP 11-215950 A (Tokuyama Corp.), 10 August 1999 (10.08.1999), claim 1; paragraphs [0001], [0010] to [0011] (Family: none)	<u>1-5</u> <u>1-5</u>
<u>X</u> <u>Y</u>	JP 11-216359 A (Tosoh Corp.), 10 August 1999 (10.08.1999), claim 1; paragraph [0024] & EP 888815 A2 claim 1; page 5, lines 51 to 56 & US 6042797 A & US 6103208 A & US 6309616 B1	<u>1-4</u> <u>1-5</u>
A	JP 01-117744 A (Kabushiki Kaisha Haitekku Japan), 10 May 1989 (10.05.1989), (Family: none)	1-5
A	JP 11-189501 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 July 1999 (13.07.1999), (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. A23B7/144(2006.01)i, A01N3/00(2006.01)i, A23L3/3427(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J23/50(2006.01)i, C07C53/10(2006.01)i, C07C309/06(2006.01)i, C07C309/29(2006.01)i, C07F1/10(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. A23B7/144, A01N3/00, A23L3/3427, B01J20/02, B01J23/50, C07C53/10, C07C309/06, C07C309/29, C07F1/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/REGISTRY/MEDLINE/BIOSIS (STN), FROSTI (STN), FSTA (STN)

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
<u>X</u> Y	JP 2012-075985 A (株式会社日本触媒) 2012.04.19, 請求項 1, [0022] (ファミリーなし)	<u>1-3</u> 1-5
<u>X</u> Y	JP 2014-166620 A (株式会社日本触媒) 2014.09.11, 請求項 1, [0036] (ファミリーなし)	<u>1-3</u> 1-5
<u>X</u> Y	JP 2009-241003 A (株式会社日本触媒) 2009.10.22, 請求項 1, [0027] (ファミリーなし)	<u>1-3</u> 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

30.08.2016

国際調査報告の発送日

13.09.2016

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)

伊藤 良子

4 B

3 6 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

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
<u>X</u> Y	JP 10-503709 A (サイエンティフィック・デザイン・カンパニー・ インコーポレーテッド) 1998. 04. 07, 特許請求の範囲 1, 第 9 頁第 16 行～第 18 行 & WO 1996/004989 A1, Claim 1, 第 7 頁第 28 行～第 33 行 & GB 2297278 A & DE 4481119 T & CA 2196059 A & AU 7558394 A & NL 9420033 T & NL 9420033 A	<u>1-2</u> 1-5
X	JP 2010-075418 A (富士フイルム株式会社) 2010. 04. 08, 請求項 4, 8, [0085] (ファミリーなし)	1-2
X	JP 2009-090088 A (富士フイルム株式会社) 2009. 04. 30, 請求項 1-3, [0020] & WO 2009/038236 A1, Claim 1-3, 第 13 頁第 14 行～第 14 頁第 16 行 & US 2010/0196222 A1 & KR 10-2010-0058576 A & CN 101801424 A & TW 200925529 A	1-2
<u>X</u> Y	JP 2006-129707 A (カナエ化学工業株式会社) 2006. 05. 25, 請求項 1, [0012], [0015], [0035]-[0036] (ファミリーなし)	<u>1-5</u> 1-5
<u>X</u> Y	JP 11-215950 A (株式会社トクヤマ) 1999. 08. 10, 請求項 1, [0001], [0010]-[0011] (ファミリーなし)	<u>1-5</u> 1-5
<u>X</u> Y	JP 11-216359 A (東ソー株式会社) 1999. 08. 10, 請求項 1, [0024] & EP 888815 A2, Claim 1, 第 5 頁第 51 行～第 56 行 & US 6042797 A & US 6103208 A & US 6309616 B1	<u>1-4</u> 1-5
A	JP 01-117744 A (株式会社ハイテックジャパン) 1989. 05. 10, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-189501 A (住友化学工業株式会社) 1999. 07. 13, (ファミリーなし)	1-5