



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0115091
(43) 공개일자 2013년10월21일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 20/28</i> (2006.01) <i>B01J 20/26</i> (2006.01)
 <i>A23L 3/3436</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7032371
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년12월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2011/029724
 (87) 국제공개번호 WO 2011/142890
 국제공개일자 2011년11월17일
 (30) 우선권주장
 12/778,629 2010년05월12일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 멀티서브 테크놀로지스 인코포레이티드
 미국 뉴욕 버팔로 할렘 로드 325 (우:14224-1893)
 (72) 발명자
 맥케디, 조지 이.
 미국 14221 뉴욕 윌리엄스빌 오크뷰 드라이브 261
 차우, 치에-춘
 미국 14564 뉴욕 빅터 세인트 존스 파크웨이 6700
 솔로비요프, 스타니슬라프 예.
 미국 14068 뉴욕 갯즈빌 사우스웨지 드라이브 12
 (74) 대리인
 양영준, 양영환</p> |
|--|--|

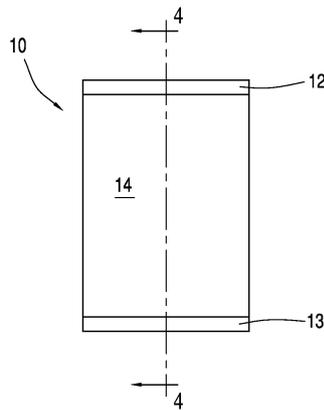
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 산소 제거제로의 물의 방출 조절법

(57) 요약

본 발명은 수용성 이온 공급원, 물 활성 산소 제거제(scavenger), 및 수화된 중합체의 과열가능한 통을 함유하는 용기를 포함하는 산소 흡수용 물품을 제공한다. 본 발명은 또 다른 실시양태에서, 수용성 이온 공급원, 물 활성 산소 제거제 및 수화된 중합체의 과열가능한 통을 함유하는 용기를 포함하는 산소 흡수용 물품을 제공하고, 통을 과열시켜, 수화된 중합체 및 수용성 이온 공급원이 접촉하고 물을 방출하고, 이렇게 방출된 물이 산소 제거제를 활성화하는 것을 포함하는, 정기적인 또는 조절되는 산소 흡수를 제공하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

수용성 이온 공급원, 물 활성 산소 제거제, 및 수화된 중합체의 파열가능한 통을 함유하는 용기를 포함하는 산소 흡수용 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수용성 이온 공급원이 초흡수성 중합체를 포함하고, 이온 공급원이 염을 포함하는 것인 물품.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 수화된 중합체가 초흡수성 중합체를 포함하는 것인 물품.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수용성 이온 공급원이 전해질을 포함하는 것인 물품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 용기가 샷세(sachet)를 포함하는 것인 물품.

청구항 6

수용성 이온 공급원, 물 활성 산소 제거제 및 수화된 중합체의 파열가능한 통을 함유하는 용기를 포함하는 산소 흡수용 물품을 제공하고, 통을 파열시켜, 수화된 중합체 및 수용성 이온 공급원이 접촉하고 물을 방출하고, 이렇게 방출된 물이 산소 제거제를 활성화하는 것을 포함하는, 정기적인 산소 흡수를 제공하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 산소 제거제가 철을 포함하고, 수화된 중합체가 초흡수제를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 수화된 중합체가 초흡수성 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 수용성 이온 공급원이 전해질을 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 용기가 샷세를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 파열가능한 통이 압력에 의해 파열되는 것인 방법.

청구항 12

제6항에 있어서, 상기 파열가능한 통이 부서지기 쉬운 것인 방법.

청구항 13

제6항에 있어서, 산소 제거제의 일 부분이, 방출된 물에 즉시 이용될 수 없는 것인 방법.

청구항 14

제6항에 있어서, 통이 파열된 후에 본질적으로 수소가 생성되지 않는 것인 방법.

명세서

기술분야

[0001] 식품 및 제약학적 분야에서, 식품 또는 제약의 유통 기한을 연장하기 위해 제품 포장에 산소 제거제(scavenger)를 제공하는 것이 공지되어 있다. 전이 금속을 기초로 하고 물과 같은 양성자성 용매에 의해 활성화되는 산소 제거제의 활용의 어려움은 그들이 건조함 (보통 50 % RH 미만)을 유지함으로써 포장 시까지 불활성을 유지하여야 하고 이어서 물 공급원과 접촉함으로써 빠르게 활성화되어야 한다는 것이다. 많은 경우에서, 포장될 제품으로부터 이용가능한 수증기에 의한 활성화는 너무 느려서 산소에 민감한 제품을 보호하기 위한 포장의 빠른 탈산소화를 보장하지 못한다. 또 다른 어려움은 산소 제거제가 물과 접촉하지만 많은 산소와 접촉하지 않는 경우, 수소가 생성될 수 있다는 것이고, 이는 산소 흡수제의 백이 부풀어 오르기 때문에 바람직하지 않다.

배경 기술

[0002] 철(iron)계 산소 제거제는 고기의 신선도 기간을 연장하여 먼 거리를 운반하기 위한 및 다른 소매 고기 포장을 위한 포장된 고기의 포장 백에 사용된다. 철 및 다른 전이 금속 분말은 일반적으로 산소 제거 공정을 촉발시키기 위해 양성자성 용매 (보통 물)를 요구한다. 전통적으로, 이런 수분은 산소 제거제가 위치하는 주위 환경으로부터 얻을 수 있다. 그러나, 산소 흡수제가 비교적 건조한 환경에 위치하는 경우가 있거나, 또는 고기 도축 산업의 경우에서처럼, 삽입되는 시점에서 완전히 활성화되어 가장 효율적인 산소 제거를 제공하는 것이 바람직한 경우가 있다. 이들 경우에, 수분 공급원은 보통 철과 함께 포장되어 반응을 가속화시킨다. 무기 염 (전해질, 산성화제, 등)은 보통 산화 반응을 증진시키기 위해 철 분말과 혼합된다. (제거제 저장 동안 그것의 반응 능력을 보호하기 위해) 산소를 걸쭉시켜 제공하는 경우, 이 방법은 불가피하게 금속과 물의 반응을 통해 수소 기체를 생성하고, 이것은 이 가동에서 바람직하지 않다. 한편, 혼합물의 pH를 증가시키고 및 수소 생성을 방해하기 위한 완충 시스템의 첨가가 수소 기체의 생성을 최소화할 수 있는 반면에, 이것은 불가피하게 바람직하지 않은 더 느린 제거 속도를 야기한다. 제거 속도를 최대화하고, 그 반응 능력을 최대한 활용하고 및 수소 생성을 막기 위해 식품 포장 시에 제거 반응이 일어나도록 하는 것이 이상적이다.

[0003] 본 방법 중 하나는 철과 염 블렌드 및 수분 조절제를 하나의 혼합물로 제조하고 샷세(sachet)를 진공 포장하는 것을 포함한다. 선행 기술은 미리 혼합된 포장된 철/염 조성물 내에 물 또는 염 용액을 주입하는 방법을 설명했다. 이런 접근은 제거제 패킷(packet) 및 포장 마스터 백을 위한 물 주입 장치의 복잡한 구성을 포함한다. 이 구성은 보통 비싸고, 고장나기 쉬우며 가동상의 변화에 유연하지 않다. 따라서, 제거제 사용 시에 비활성 제거 조성물의 적절한 활성화를 제공하여 제거 반응의 속도를 올리는 방법을 발견하는 것이 바람직하다.

[0004] 델두카(DeIDuca) 등의 특허 U.S. 5,928,560, 6,315,921, 6,508,955, 6,666,988, 6,926,846 및 7,147,799가 수용액을 산소 제거 패킷 내에 주입하기 위한 시스템 및 산소 흡수 패킷에 수용액을 함유하는 캡슐을 부수기 위한 시스템을 설명한다. 포장 작업 동안 낮은 산소 환경에서 주어진 제거 제제 내로의 수용액의 빠르고 조절되지 않는 방출은 보통 수소 기체 형성을 야기한다.

[0005] 여기에 물 활성 산소 제거제를 활용하는 산소 흡수제에 초기 수소 형성을 막는 방법에 대한 필요성이 있다.

[0006] 본 발명의 분야

[0007] 본 발명은 물 활성 산소 제거제를 활용하는 산소 제거제에 관한 것이다. 본 발명은 물 활성 산소 제거제로의 물 방출 조절법을 제공한다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 수용성 이온 공급원, 물 활성 산소 제거제, 및 수화된 중합체의 과열가능한 통을 함유하는 용기를 포함하는 산소 흡수용 물품을 제공한다.

[0009] 본 발명은 또 다른 실시양태에서, 수용성 이온 공급원, 물 활성 산소 제거제 및 수화된 중합체의 과열가능한 통을 함유하는 용기를 포함하는 산소 흡수용 물품을 제공하고, 통이 과열되어 수화된 중합체 및 수용성 이온 공급원이 접촉하고 물을 방출하고, 이렇게 방출된 물이 산소 제거제를 활성화하는 것을 포함하는 정기적인 또는 조절되는 산소 흡수를 제공하는 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1, 도 2 및 도 3은 본 발명과 관계된 산소 제거 물품의 평면도, 측면도 및 단부도이다.
 도 4는 도 1의 단면선 4-4 상에서 본 발명 물품의 단면도이다.
 도 5는 본 발명의 대체 물품의 단면도이다.
 도 6은 본 발명에서 활용되는 통의 도면이다.
 도 7 및 도 8은 본 발명의 물품을 형성하기에 적합한 시트의 선 8-8 상의 평면도 및 단면도이다.
 도 9는 상이한 SAP 겔 및 NaCl 함량의 샘플에 대한 산소 제거 비율 대 시간의 비교이다.
 도 10은 물 주입 및 SAP 겔에 의해 활성화되는 샘플에 대한 산소 제거 거동의 비교이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명은 선행 산소 제거 물품에 대해 많은 장점을 가진다. 산소 제거 물질과 접촉하는 물의 지연되는 또는 정기적 방출이 장점을 생성한다. 본 발명에서, 한 방법은 산소 제거제의 조절되는 활성화를 제공하는 것을 개시한다. 본 방법은 산소 제거 물품의 두 격실의 설계로 제공한다. 건조한 철 또는 다른 금속 분말(산소 제거제) 및 염(이온 공급원) 혼합물이 수분 공급원 없이 용기에 포장되고, 수분 공급원은 용기 내 별도의 통 내에 포장된다. 구체적으로, 수분 공급원은 액체의 물이 아니고, 오히려 이온 공급원 물질과 접촉 시에 조절되는 방식으로 액체 물을 생성할 수 있는 고체이다. 본질적으로 모든 수성 용매가 구조 내 결합되어 있는 고정화 콜로이드성 입자 현탁액 또는 가교결합된 중합체 시스템을 포함하는 고체는 보통 하이드로겔(hydrogel) 또는 간단히 겔로 지칭된다. 액체 물을 생성하기 위해 매립된 고체를 사용함으로써, 포장에 삽입 시 물 주입의 복잡성을 피할 수 있다. 물품의 두 격실 설계를 사용함으로써, 필요한 만큼 빨리 산화 반응이 촉발될 수 있고 제거 속도가 최대화될 수 있다. 그리고 추가적인 이점으로, 수소 기체 형성이 최소화될 수 있고 일반적으로는 예방된다.
- [0012] 두 격실(용기 및 통) 접근의 사용에는 많은 장점이 있다. 물 촉발되는 제거 조성물은 사용될 때까지 약 50% RH 미만으로 건조 상태를 제조하고 유지함으로써 비활성을 유지한다. 활성화에 필요한 액체 물은 활성화 전에는 포장에 존재하지 않고, 이것은 내장형 설계로 생성되며, 주입 장치를 필요로 하지 않는다. 조절되고 가속화되는 제거 속도는 활성화 시에 달성된다. 조절되는 활성화 및 산화 속도는 수소 기체 형성을 최소화한다.
- [0013] 도 1, 도 2, 및 도 3은 본 발명에 따른 물품(10)의 단면도, 측면도 및 단부도이다. 물품은(12) 및(13)으로 밀봉된 튜브의 사이드인, 사이드(14) 및(16)을 가진다. 물 불투과성이나 산소 투과성인 직물 튜브를 덮는 밀봉은, 비록 접착제로 밀봉될 수 있을지라도, 보통은 가열 밀봉이다. 밀봉된 튜브(10)은 산소 흡수제 및 이온 공급원 미립자 물질(18) 및 수화된 중합체(22)의 파열가능한 통(19)를 포함한다.
- [0014] 도 5는 파열가능한 통이 수화된 중합체를 함유하는 잘 부서지는 캡슐(21)로 나타나는 대체 단면도이다. 도 6은 파열가능한 튜브 통(23)의 도면이다. 튜브(23)은 변형가능한 중합체로 형성된다. 튜브는 시일(seal)(26) 및(28)에 의해 말단에서 가열 밀봉된다. 튜브에는 말단 시일(28)에서 노치(notch)(32)가 제공되고, 이것이 튜브(22)가 압축되었을 때 파열되는 약한 지점이다. 노치(32)를 시일(28)의 말단에 나타냈지만, 이것은 노치(32) 또는 약한 지점이 튜브의 임의의 부분을 따라 위치할 수 있고 많은 노치들 또는 다른 약한 지점들이 포함될 수 있다는 것을 인정해야 한다.
- [0015] 도 7 및 도 8은 본 발명 물품의 용기를 형성하는데 사용하기 위한 대체 구조를 가지는 시트(40)을 보여준다. 시트(40)은 산소 투과성이고 본질적으로 물 불투과성인 직물 또는 시트(42)를 포함한다. 영역(44), (45), (48), 및(52)에서, 접착제(46)에 이온 공급원 및 산소 흡수 입자(18)를 적용한다. 시트(40)은 본 발명의 물품의 하나 또는 양쪽 사이드로서 사용될 수 있다. 이들 시트가 용기 형성에 사용되는 경우, 파열가능한 통이 파열가능한 통과 인접한 시트의 부분 상에서 단지 산소 흡수 물질 및 이온 공급원과 접촉한다. 이 접촉은 이온 공급원이 겔과 접촉하게 한다. 초흡수제는 물을 함유하는 많은 이온을 흡수하고 고정할 수 없어 겔과 접촉하는 이온 공급원은 물을 방출할 것이다. 물이 통으로부터 방출되고 인접한 이온 공급원이 통에서 수화된 중합체로 이용가능하게 되어, 초기에 방출된 물이 산소 흡수성 물질의 더욱 먼 부분과 접촉하고 이들 물질을 활성화한다. 이것은 수소를 방출하지 않기 위해서 조절할 수 있는 물 방출을 제공하지만, 여전히 거의 즉각적인 산소 흡수를 제공한다. 본 발명의 한 실시양태에서, 도시하지 않았지만, 통(23)은 도 7 및 8의 물질로 형성된 용기의 중심에 위치한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 도시하지 않았지만, 통은 도 7 및 8 물질로부터 형성되는 용기의 한쪽 끝에 부착된다. 통(23)의 상이한 위치는 산소 제거제로 방출되는 물의 상이한 속도를 야기할 것이다.
- [0016] 철 및 다른 전이 금속의 산화를 가속화하기 위한 물의 사용은 기초 화학에서 잘 공지되어 있으나 금속 산화를

조절하기 위한 고체 물질로부터의 조절되거나 또는 정기적인 물 방출 메카니즘의 설계 및 적용에 대해서는 잘 공지되지 않았었다.

[0017] 본 발명은 고기 포장 또는 다른 산소 제거제 포장을 전시하는 경우에 산소 제거제에 대해 간단하고 조절되는 활성화를 제공하는 방법을 개시한다. 본 방법은 초흡수성 중합체 겔이 순수한 물을 특정 포화도 초과로 소유하는 거동을 활용한다. 이런 초흡수성 중합체 겔이 NaCl과 같은 무기 염과 접촉하는 경우, 초흡수성 중합체의 겔이 자발적으로 부서지고 겔에 잡혀있던 많은 액체 물이 방출된다. 이 방법을 설명하는 또 다른 방법은 농축된 염 용액에 대한 겔의 평형 포화 용량이 순수한 물을 고정하고 있는 용량보다 보통 훨씬 더 적다는 경험적 사실이다. 상이한 염 용액은 상이한 겔 포화 용량을 소유한다. 건조 염이 겔과 접촉하고 접촉 경계면에서 용해되기 시작하는 경우, 그 구조 안에서 고정된 소금물을 유지하기 위한 겔 용량은 감소된다. 결과적으로, 액체 물이 조절되는 방식으로 고체 겔로부터 방출된다.

[0018] 초흡수성 중합체 (SAP) 겔은 (심지어 겔 내에 고정된 흡수된 물의 고농도에서) 문헌 ["Rheological Determination of the Swollen Gel Strength of Superabsorbent Polymer Hydrogels", Polymer Testing, 25, 470 (2006)]에서 설명하는 비유동성 거동 및 삼차원 구조에 의해 특징화될 수 있는 고체 구조이다. SAP 겔의 구조는 문헌 ["Micromorphology of macromolecular superabsorbent polymer and its fractal characteristics" in J. Appl. Polym. Sci., 113, 6, 3510 (2009)] 및 문헌 ["Effects of structural variables on AUL and rheological behavior of SAP gels" in J Appl. Polym Sci., 113, 3676, (2009)]와 같은 간행물에서 설명한다. SAP 겔은 문헌 ["Determination of the Elastic Modulus of Superabsorbent Gel Beads" in Polymer Gels and Networks, 5, 107 (1997)]에서 설명하는 것처럼 그것의 탄성 계수에 의해 특징화되는 고체이다. 겔 구조는 고체의 특징이고, 낮은 점도를 가지는 액체와 뚜렷하게 구별되며 결정질 구조를 가지지 않는다. 일부 물은 수압의 적용에 의해 겔로부터 방출될 수 있는 반면에, 이 물은 압력이 사라지면 재흡수될 것이다. 건조 염 혼합물과 겔 접촉시의 물 방출은 영구적이고 이 물은 금속계 산소 제거 조성물의 활성화에 이용될 수 있게 된다.

[0019] 이 방법을 사용함으로써, SAP가 염과 접촉하자마자, 물 방출이 시작되기 때문에 제거제 물품의 반응 능력은 사용하기 전에 남아있을 수 있고, 산소 제거 속도는 적절히 조절되며, 자발적인 산화가 촉발될 수 있다.

[0020] 본 발명은 물-방출성 고체 예컨대 무기 염과 접촉시에 분해될 수 있는 초흡수성 중합체 겔인 물질을 활용한다. 초흡수성 중합체 겔은 바람직한 형태 및 모양으로 만들어질 수 있는 고체 물질이다.

[0021] 본 발명의 바람직한 산소 제거제 물품은 SAP 겔을 함유하는 통을 가지는 설계로 제공되고 적어도 철계 산소 제거제 및 철계 산소 제거제의 분산을 도울 수 있는 염의 혼합물을 함유하는 용기에 위치한다. 본 발명은 용기에 물을 생성하는 방법을 제공한다. 본 방법은 초흡수성 중합체 겔이 염의 존재하에서 물을 방출하기 위해 과열되게 하는 것이다. 이렇게 하는 방법은 용기를 과열시켜 열도록 하여 겔이 물품 내 산소 제거제 및 둘러싸고 있는 염과 접촉하는 것이다.

[0022] 본 발명의 용기는 용기 내로 산소의 통과는 허용할 것이나 산소 제거제 물질 또는 물의 탈출은 허용하지 않는 임의의 적합한 물질일 수 있다. 통상적인 이런 물질은 본질적으로 액체 물 불투과성이나 기체 투과성의 부직포 및 폴리올레핀 필름, 예컨대 상표명 티벡(Tyvek) 및 발레론(Valeron)으로 판매되는 것들이다. 용기는 단지 기체 투과성 물질로 만들어지는 일 부분이 필요하다. 예를 들어, 용기는 단지 한쪽 벽이 기체 투과성인 주머니일 수 있다.

[0023] 본 발명의 수화된 중합체는 그 자체의 중량에 비하여 많은 양의 물을 흡수하고, 모든 흡수된 물이 결정 구조에 결합되는 경우 고체 겔을 형성하며, 이온 공급원과 접촉하게 되는 경우 그 물을 방출하는 임의의 중합체 물질일 수 있다. 통상적인 이런 물질은 아가로오스, 메틸셀룰로오스, 다양한 천연 검, 알지네이트 및 다른 천연 유기 겔-형성 흡수제이다. 적합한 물질은 초흡수성 중합체 (SAP)로 공지된 중합체의 종류인 것이 발견되었다. SAP 겔-형성 물품은 나트륨의 살짝 가교결합된 중합체 또는 매우 극성인 흡수성 중합체 및 다른 폴리아크릴레이트 중합체 및 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴아미드, 나트륨 폴리아크릴레이트 분지된-단독중합체, 폴리에틸렌 옥사이드, 바이오-유래의 중합체 및 이들의 공중합체 또는 유도체로부터 제조될 수 있다. 통상적으로 어느 정도의 가교 결합을 가지는 수용성 중합체는 본 목적을 제공할 수 있다. 폴리아크릴산의 경우, 겔 구조가 50 ml 물에서 물질의 약 0.5 내지 5 gm, 바람직하게는 1 내지 3 gm을 용해함으로써 생성될 수 있다. 본 발명에서 철에 대한 SAP 겔 함량은 바람직하게는 중량 대비 5/95, 더욱 바람직하게는 10/90 및 가장 바람직하게는 20-30 중량%의 겔 대 70-80 중량%의 철이다. 바람직한 SAP는, 염의 존재하에서 물이 빠르게 방출되기 때문에 아크릴레이트-아크릴아미드 공중합체이다.

- [0024] 이온 공급원은 수화된 중합체의 물을 잡고있는 능력을 감소시키는 이온을 생성할 임의의 수용성 물질일 수 있다. 이들 물질은 통상적으로 무기 또는 유기 염이다. 바람직한 염은 물에 용해되는 나트륨, 칼륨 또는 칼슘 계 이온성 화합물과 같은 임의의 무기 염일 수 있다. 통상적인 실시예는 NaCl, KCl 및 Na₂HPO₄ 및 다른 것들을 포함한다. 효율적이고, 안전하고, 비용이 낮으므로 NaCl이 바람직하다. 분리된 전해질 및 산성화 염 성분의 혼합물이 유리하게는 선행 기술에서 설명하는 제제로 사용될 수 있다. 산성화 염의 예는 황산수소 나트륨이다.
- [0025] 산소 제거제는 물에 의해 활성화되는 임의의 적합한 물질일 수 있다. 통상적으로 산소 제거제는 철, 아연, 망간, 구리, 및 선행 기술로부터 공지된 다른 것들과 같은 전이 금속 분말이다. 바람직한 산소 제거제는 환원된 철 분말이다. 철계 산소 제거 물질은 그 전문이 참고문헌으로 인용되는, 멀티소브 테크놀로지스 인크.(Multisorb Technologies Inc.)의 미국 특허 6,899,822, 미국 특허 출원 제2005/0205841호 및 제 2007/020456호에서 설명하는 것들을 포함하는 선행 기술에서 사용된 임의의 유형일 수 있다. 철 입자가 불균일 입자로 구성된 균일한 분말을 형성하기 위해 활성화 및 산화 반응 촉진제 입자와 혼합 및/또는 미리-코팅되는 경우, 본 발명은 특히 1-100 um의 평균 입자 크기를 가지는 바람직한 철계 분말에 집중한다. 이 방법의 각 입자는 물을 제외하고 효율적인 산소 제거를 위해 필요한 모든 성분을 함유한다.
- [0026] 사용될 수 있는 철의 유형은 수소 환원 철, 특히 해면 등급의(sponge grade) 수소 환원 철, 열처리된 전해질의 환원 철 및 카르보닐 철이다. 다른 철보다 훨씬 더 나은 기능이 발견되었기 때문에 수소 환원 해면 등급의 철이 바람직하다. 더 나은 기능은, 표면이 구형의 열처리된 전해질의 환원 철 표면보다 더 크기 때문에 해면 등급의 수소 환원 철이 중량 단위 당 훨씬 더 큰 표면적을 가진다는 사실에서 기인한다고 믿어진다. 그러나, 또한 비제한적으로 비-열처리된 전해질의 환원 철을 포함하는 철의 다른 유형을 상기 나타난 다양한 철에 추가하여 사용될 수 있다.
- [0027] 철, 황산수소 나트륨 및 염화 나트륨을 포함하는 바람직한 조성물에서, 철은 약 50 중량% 내지 98 중량%, 더욱 바람직하게는 약 75 중량% 내지 95 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 80 중량% 내지 90 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0028] 대부분의 철은 약 150 마이크로미터 내지 1 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 약 100 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 및 가장 바람직하게는 약 50 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 크기를 가질 수 있다.
- [0029] 황산수소 나트륨은 철의 중량 중 약 1 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 약 4 중량% 내지 20 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 5 중량% 내지 18 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0030] 대부분의 황산수소 나트륨은 약 150 마이크로미터 내지 1 마이크로미터, 더욱 바람직하게는 약 100 마이크로미터 내지 5 마이크로미터, 및 가장 바람직하게는 약 50 마이크로미터 내지 5 마이크로미터의 크기를 가질 수 있다. 그러나, 바람직한 경우에는, 황산수소 나트륨 또는 임의의 다른 산성화제가 철에 용액으로 적용될 수 있고 이어서 용매는 제거되어, 철 상에 산성화제의 침전이 남을 수 있다.
- [0031] 황산수소 나트륨이 조성물에서 바람직한 산성화제인 동시에, 황산수소 칼륨이 만족스럽게 작용한다는 것이 발견되었다. 또한, 다른 산 및 산 염이 산성화제로 만족스럽게 작용할 것이다. 이들은 제한없이, 푸마르산, 디아세트산 나트륨, 시트르산 및 아세트산의 나트륨 염을 포함할 수 있다. 이들 다른 산성화제는 그들의 상대적인 분자량 및 산성도에 따라, 같은 크기 범위를 가질 수 있고, 황산수소 나트륨에 관하여 상대적인 비율로 사용될 수 있다.
- [0032] 바람직한 전해질인 염화 나트륨은 다른 성분과 충분히 잘 혼합되어 바람직한 전해질 작용을 생성하는 한, 적어도 약 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 4 중량%, 및 가장 바람직하게는 약 1 중량% 내지 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 실질적인 문제로서, 단지 최소 양의 염이 바람직한 전해질 작용을 생성하는데 필요하고, 임의의 과량의 염은 단지, 실제로 산소와 반응하는 철을 대신한다.
- [0033] 수화된 중합체를 고정하는 통은 통 내부에 이온 공급원의 접근 또는 누설을 허용하지 않으며 수화된 물질을 담을 임의의 물질로 형성될 수 있다. 통은 이온 공급원의 수화된 중합체로의 접근을 제공하기 위해 부서지도록 충격을 가하거나 또는 구부릴 수 있는 부서지기 쉬운 캡슐일 수 있다. 통은 추가로, 튜브에 압력을 인가할 때 구멍이 생겨나고 거기서 이온 공급원이 수화된 중합체에 접근하여 물을 생성할 수 있도록 하나 이상의 약한 지점이 제공되어 있는 밀봉된 중합체 튜브일 수 있다. 파열가능한 통은 이온 공급원이 수화된 중합체와 접촉할 수 있는 구멍을 형성하기 위해 이것이 압축되거나 또는 변형되게 할 수 있는 물질 및 임의의 모양일 수 있다는 것이 예상된다. 파우치, 튜브, 캡슐 또는 박스를 포함하는 임의의 모양이 사용될 수 있다. 통은 중합체 시트로 형성된 파우치와 같이 단단하고, 유연하고 또는 부드러울 수 있다. 바람직한 파열가능한 통은, 압력이 통에

적용된 후에, 겔과 산소 흡수 조성물 사이에 소통을 허용하는 방법으로 구멍이 나거나 또는 부서지기 쉬운 양 말단에서 밀봉된 가요성 플라스틱 튜브를 포함한다. 동일하게 바람직한 파열가능한 통은 네 개의 사이드가 밀봉된 파우치를 포함하고, 여기서 겔은 하부 웹(web) 상의 매트릭스에 압출되거나 또는 침착되고, 이어서 상부 웹이 그 위에 위치하며 하부 웹을 밀봉하고, 이어서 웹으로부터 불연속 주머니를 길게 자르고 컷팅하여, 두 개의 가요성 플라스틱 시트 사이에 밀봉된 인쇄된 사각형 겔 또는 가요성 플라스틱의 별개의 꾸러미를 형성하여 파우치를 형성하는데; 이는 압출된 겔의 튜브 내로의 계량분배를 통해 이들 통을 고체 겔로 채우기 용이하기 때문이다. 또 다른 실시양태에서는, 가요성 시트 상으로 사각형 겔을 다이컷팅 및 인쇄하고, 이어서 그들을 파열가능한 통에 캡슐화한다. 파열의 조절은 바람직하게는 가요성의 캡슐화된 통에 적절한 길이의 스코어 또는 노치를 생성함으로써 달성된다.

[0034] 통 내 물의 양은 산소 제거제 물질을 활성화시키기에 충분한 임의의 양이다. 통상적으로 철 대 물의 중량 범위는 10-30 중량%의 물 대 90-70 중량%의 철이다. 액체로서 이 물의 이런 분율로의 방출은 환경으로부터 수증기에 의한 활성화와 비교하여 제거제를 활성화하기 훨씬 더 효율적인 수단으로 제공한다.

[0035] 비록 상세히 설명되지 않았어도, 몇몇 공지된 첨가제 중 하나가 용기 또는 통에 존재할 수 있다. 물질은 산소 흡수제와 함께 사용한다고 알려진 살균제, 살진균제, 염료 및 향료를 포함한다.

[0036] 본 발명을 고기 및 채소와 같은 식품의 포장에서의 바람직한 사용에 대해 설명하였지만, 물품은 또한 다른 분야에서의 용도도 발견되었다. 특정 제약품을 포장하는 경우 산소 제거가 필요하다. 또한 특정한 빠른 산화 물질 예컨대 폭발성 및 미세 금속 입자를 포장하는 경우 산소 흡수가 필요하다.

[0037] 다음의 실시예는 본 발명에 의해 포함되는 실시양태의 모든 것을 망라하는 것은 아니다. 부 및 백분율은 달리 지시하지 않는 한 중량 기준이다.

[0038] 실시예 1 - SAP 겔 제조

[0039] 폴리아크릴산계 SAP (와스터락 770; Wasterlock 770)을 M2 중합체로부터 얻었다. 과립 형태의 중합체 2 그램을 100 gm의 물에 용해하여 겔을 형성했다. 겔 입자는 약 1-4 mm의 크기를 가진다. 겔 입자를 성기게 채우고 스폰으로 제거하였다. 선택된 중량의 겔을 ¼" (직경) × 1.5" 플라스틱 배관에 넣었다. 배관 양 말단을 가열 밀봉하여 배관에 겔이 동봉되도록 하였다.

[0040] 산소 제거 패킷 및 시험 방법

[0041] 5-50 um의 철 미립자를 약 97 철/ 3 염화 나트륨의 중량비를 가지도록 염화 나트륨 분말과 혼합하여 균질한 분말 혼합물을 형성하도록 산소 제거제 체제를 제조했다. 약 1 중량%의 실리카 겔을 첨가제로 혼합물에 첨가했다. 체제가 약 0.4 물 활성도를 유지하도록 미리 수분을 제공했다. 약 5 gm의 산소 제거 체제를 다공성 폴리에틸렌 사세 용기에 포장했다. SAP 겔을 0.5 또는 1.5 gm 함유하는 ¼" 폴리에틸렌 플라스틱 배관을 또한 사세에 넣었다. 튜브의 길이 상 세 개의 일정 간격의 영역에서 튜브의 둘레 주위를 잘라 금을 그어 만든 약한 영역을 배관에 제공했다. 임의로, 표 1을 참고로, 추가의 NaCl을 사세 용기에 더하여 겔 분해 및 물 방출 속도를 올리도록 도왔다.

[0042] 시험을 시작하기 전에, SAP 겔 통을 중량 장치로 압축하여 튜브 통을 납작하게 하였다. 납작해진 통에서 생성된 구멍을 통해 겔이 용기 내로 방출되었다. 이어서 O₂/CO₂/N₂=1/30/69 비율의 기체 혼합물 3 내지 3.5 리터를 함유하는 배리어(barrier) 플라스틱 백에 사세 용기를 밀봉했다. 4 °C에서 산소 농도는 시간에 대하여 모콘 팩체크 모델 450 헤드 스페이스 애널라이저(MOCON PacCheck Model 450 Head Space Analyzer)를 사용하여 측정했다.

[0043] 산소 제거 성능

[0044] SAP 겔 함량 및 NaCl 함량 두 가지 양에 대한 산소 흡수 성능을 표 1에서 나타낸다. 시작 산소 함량에 대한 산소 함량의 비율의 시간에 따른 변화는 SAP 겔 및 NaCl 함량의 두 가지 양에 대해 도 1에서 그래프를 그렸다. 산소 농도는 모든 샘플에 대해 시간에 따라 빠르게 감소했다. 감소율은 SAP 겔 샘플의 더 높은 로딩에서 더 크다. 또한 NaCl 함량의 더 높은 로딩을 가진 샘플에서 더 크다. 이런 관찰이 산소 제거를 가속화하는 SAP 겔의 효율을 입증했다.

표 1

SAP 겔 사세 샘플의 산소 제거 성질

산소 제거 제제	SAP 겔	추가 NaCl	기체 혼합물	온도	시간	농도	
Wt, gm	Wt, gm	Wt, gm	vol, cc	°C	hrs	O ₂ , %	비율
5	1.5	0	3000	4	0	2.95	1.00
					2	2.16	0.73
					17	0.95	0.32
					25	0.63	0.21
					48	0.07	0.02
					114	0.00	0.00
5	1.5	1	3000	4	0	1.45	1.00
					2	0.95	0.66
					17	0.00	0.00
					25	0.00	0.00
					48	0.00	0.00
					114	0.00	0.00
5.1	0.5	0	3000	4	0	2.95	1.00
					2	2.59	0.88
					17	1.47	0.50
					25	1.02	0.35
					48	0.20	0.07
					114	0.00	0.00
5	0.5	1	3000	4	0	1.54	1.00
					2	1.49	0.97
					17	0.72	0.47
					25	0.25	0.16
					48	0.00	0.00
					114	0.00	0.00

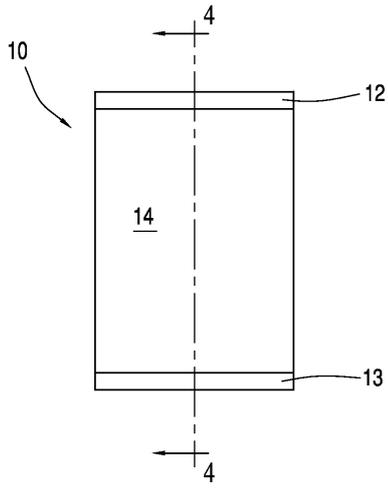
[0045]

[0046] 실시예 2 - SAP 겔과 물 주입 사이의 비교

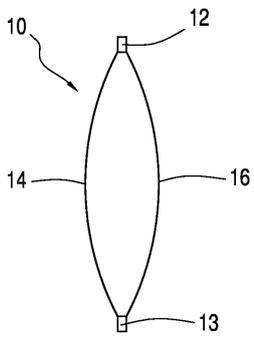
[0047] 철 5 그램과 NaCl 2 gm을 혼합했다. 동일 혼합물의 또 다른 샘플은 클레이 (사우던 클레이 클로이사이트 20A; Southern Clay Cloisite 20A) 1.3 gm과 블렌딩했다. 이 혼합물을 두 개 별개의 사세 용기에 포장했고 산소 흡수 시험 시작 전에 물 1.2 cc를 주입했다. 별개의 샘플 물품은 5 gm 철과 2 gm NaCl을 SAP 겔 1.4 gm을 함유하는 ¼" 플라스틱 배관 통이 있는 사세 용기에서 혼합하여 만들었다. 또 다른 샘플은 클레이 (사우던 클레이 클로이사이트 20A) 1.3 gm을 첨가하는 같은 제형을 사용하여 만들었다. 배관 통은 흡수 시험 전에 실시예 1과 같은 방법을 사용하여 부수었다. 3500 cc 기체 혼합물에서의 산소 흡수 결과는 도 10에서 나타난다. 결과는 SAP 겔의 경우에, 초기 산소 흡수 속도가 물을 주입하는 것과 비슷하거나 또는 더 빠르다는 것을 보여주었다. 클레이의 사용이 SAP 겔 샘플에 대한 산소 제거 속도에 작은 차이를 만들었다.

도면

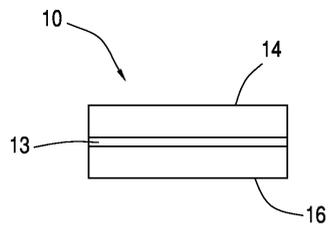
도면1



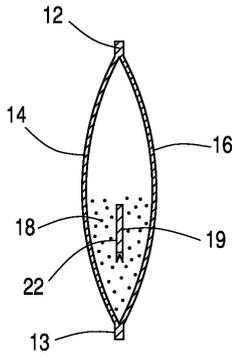
도면2



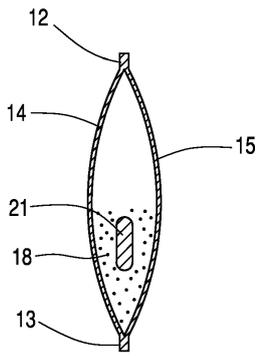
도면3



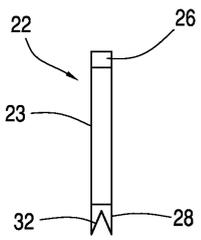
도면4



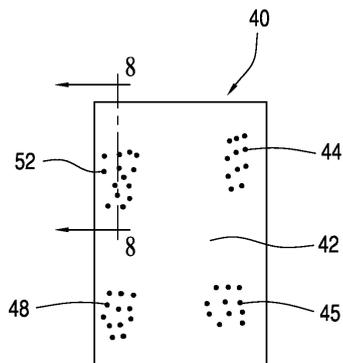
도면5



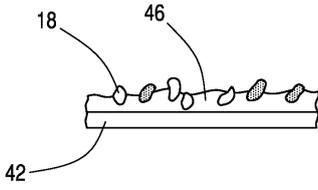
도면6



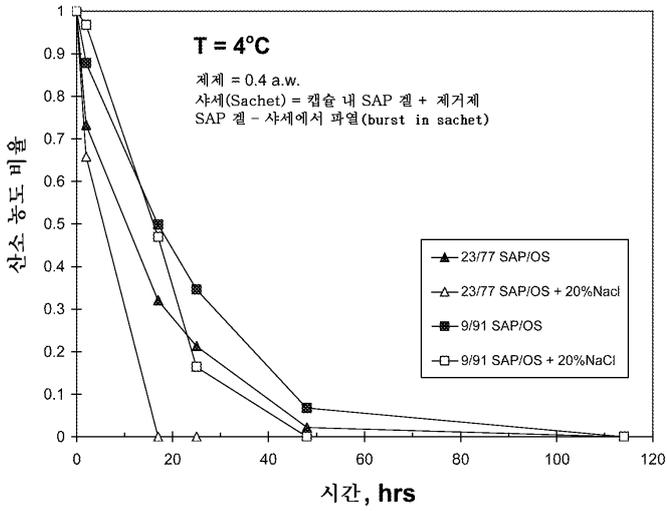
도면7



도면8



도면9



도면10

