

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 14 日 (14.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/095641 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/08 (2006.01) *A23L 3/3436* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304045
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 3 日 (03.03.2006)
- (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2005-062600 2005 年 3 月 7 日 (07.03.2005) JP
特願2005-218588 2005 年 7 月 28 日 (28.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成
ライフ&リビング株式会社 (ASAHI KASEI LIFE &
LIVING CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都
千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号 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, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山根 三知代
(YAMANE, Michiyo) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代
田区有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP). 大野 俊明
(OONO, Toshiaki) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区
有楽町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- 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: OXYGEN ABSORBING AGENT

(54) 発明の名称: 酸素吸収剤

(57) Abstract: Provided is an oxygen absorbing agent containing a mixture (X) composed of aluminum (A) and an aluminum compound (B) which has characteristics similar to those of conventional oxygen absorbing agents such as easy disposability and undetectability to metal detectors. The oxygen absorbing agent exhibits much more excellent performance in the maximum oxygen absorption since aluminum absorbs oxygen more effectively.

(57) 要約: 従来技術と同様の易廃棄性、金属検出器非感知といった特徴を具備した、アルミニウム (A) とアルミニウム化合物 (B) からなる混合物 (X) を含む酸素吸収剤を提供する。該酸素吸収剤は、アルミニウムがより有効に酸素を吸収して最大酸素吸収量が遥かに優れた性能を発揮する。。



WO 2006/095641 A1

明 細 書

酸素吸収剤

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウムを主剤とする混合物を含む酸素吸収剤、その混合物を用いた酸素吸収方法及び発熱方法に関する。

[0002] 特に、食品等の包装時に同梱等され、内容物の酸化劣化を好適に防止できる酸素吸収剤に関する。

背景技術

[0003] 食品等の包装体に小袋同梱等の形態を用いることで、包装体内部を無酸素状態に保ち、保存中の内容物の酸化劣化による変色、退色、味の変化やその他の性能変化等を防止できる酸素吸収剤が、近年多用されている。これらの酸素吸収剤は、例えば、鉄粉やシリコン微粉等の無機系酸素吸収剤を主剤としたものや、アスコルビン酸や不飽和脂肪酸等の有機系酸素吸収剤を主剤としたものが多い。

[0004] ところで、アルミニウムは、鉄とは異なり磁気による金属検出器には検知されないため、アルミニウムを主剤とした酸素吸収剤は、食品と共に密封したあとに食品の異物混入検査が可能となる利点を有する。また、アルミニウムは比較的安価である。また、一般に包装材料として多用されるアルミ箔やアルミ蒸着フィルムと同素材であるためゴミの分別廃棄が容易（易廃棄性）であるという利点も有する。さらに、酸素との反応活性も高い。これらのため、アルミニウムを酸素吸収剤の主剤として用いる提案もなされている。

[0005] しかし、アルミニウムは酸化により表面に緻密な酸化被膜を形成し、この酸化被膜は酸素や水の透過性が低いことがよく知られている。つまり、酸素吸収が表面だけに限定される。そのため、アルミニウムに塩化ナトリウム等の塩類を加えたり（例えば、特許文献1参照）、アルミニウムとアルカリ金属酸化物および／又はアルカリ土類金属との混合物としたり（例えば、特許文献2参照）、アルミニウムに強力な腐食増強剤を加えたりすることで（例えば、特許文献3参照）、アルミニウムの酸素吸収量をわずかも増加させようとする試みがなされてきた。しかし、いずれの場合も酸素吸収量の大きな

改善は見られず、アルミニウムを主剤とする酸素吸収剤の実用化にはほど遠いのが実情である。

[0006] また、特許文献4には、金属単体、水、反応促進物質からなる酸素吸収剤が開示されており、金属単体の例としてアルミニウムが、反応促進剤の例として塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムが挙げられている。しかしながら、文献4にはこれらの組み合わせの具体的な開示がない。

[0007] さらに、特許文献5には、アルミニウムとアルミニウム化合物であるベーマイトをスペック・ミル中で混合し、ペレタイズしたものを水中に投入し水素を効率よく発生させる方法が開示されている。この水素発生方法は、上記組成物を多量の水中に投入することで、酸素の拡散を極限まで少なくし、水素発生効率を高める方法である。したがって、酸素吸収に関する開示は無い。

[0008] 特許文献1:特開平9-117660号公報

特許文献2:特開平3-137935号公報

特許文献3:特表2001-525449号公報

特許文献4:特開昭54-11089号公報

特許文献5:特表2004-505879号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、従来技術と同様の易廃棄性、金属探知器非感知といった特徴を具備し、且つアルミニウムの単位質量あたりの酸素吸収能を大幅に向上した酸素吸収剤、酸素吸収方法と発熱方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、アルミニウム(A)およびアルミニウム化合物(B)との混合物(X)が酸素吸収性能を発揮する酸素吸収剤であることを見出し、本発明をなすに至った。

[0011] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1)アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)との混合物(X)を含む酸素吸収剤。

(2)アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)の質量比が3:7~7:3である上記(1)に記載の酸素吸収剤。

(3) アルミニウム化合物(B)がアルミニウム酸化物またはアルミニウム水酸化物である上記(1)または(2)に記載の酸素吸収剤。

(4) アルミニウム化合物(B)が1gを100ccの水に分散させたときのpHが3～11であるアルミニウム化合物である上記(1)または(2)に記載の酸素吸収剤。

(5) アルミニウム化合物(B)がアルミニウム化合物の一水和物である上記(1)または(2)に記載の酸素吸収剤。

(6) アルミニウム化合物(B)が γ -アルミナである上記(1)または(2)に記載の酸素吸収剤。

(7) アルミニウム化合物(B)がベーマイトである上記(1)または(2)に記載の酸素吸収剤。

(8) アルミニウム(A)が平均粒径100 μ m以下の粒子である上記(1)から(7)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(9) アルミニウム化合物(B)の比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上である上記(1)から(8)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(10) アルミニウム化合物(B)の平均粒径が200 μ m以下である上記(1)から(9)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(11) 水素発生阻害剤(D)が0.00000001～10質量%含まれる上記(1)から(10)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(12) 酸素吸収剤中に水分(E)が5～85質量%含まれる上記(1)から(11)のいずれかに記載の酸素吸収剤。

(13) 上記(1)から(12)のいずれかに記載の酸素吸収剤を通気性袋に封入する袋状酸素吸収剤。

(14) 上記(1)から(12)のいずれかに記載の酸素吸収剤が少なくとも2枚の基材に挟持された酸素吸収シート。

(15) 混合物(X)が15～99質量%、バインダー(F)が1～85質量%である塗布型酸素吸収剤(Y)。

(16) 水または有機溶剤に分散された上記(15)に記載の塗布型酸素吸収剤(Y)。

(17) 上記(15)または(16)に記載の塗布型酸素吸収剤(Y)を基材に含浸または塗

布した酸素吸収材。

(18) 基材が少なくとも1層の酸素バリア層を有するシートまたはフィルムである上記(17)に記載の酸素吸収材料。

(19) 上記(17)または(18)に記載の酸素吸収材料からなる容器またはその蓋材。

(20) 上記(17)または(18)に記載の酸素吸収材料からなるキャップシール。

(21) 混合物(X)が5～80質量%、熱可塑性樹脂が20～95質量%からなることを特徴とする樹脂型酸素吸収剤(Z)。

(22) 上記(21)に記載の樹脂系酸素吸収剤(Z)からなる層を少なくとも1層含むことを特徴とする酸素吸収シートまたはフィルム。

(23) 少なくとも1層の酸素バリア層を含むことを特徴とする上記(22)に記載の酸素吸収シートまたはフィルム。

(24) 上記(22)または(23)に記載の酸素吸収シートまたはフィルムからなる容器。

(25) アルミニウム(A)を含む層とアルミニウム化合物(B)を含む層が接触している酸素吸収材。

(26) 上記(25)に記載の酸素吸収材の少なくとも片面に基材層が積層されているシートまたはフィルム。

(27) 上記(26)に記載のシートまたはフィルムからなる容器。

(28) 混合物(X)に水分を供給することによって酸素を吸収させる方法。

(29) 混合物(X)に水分を供給することによって発熱させる方法。

(30) 混合物(X)と電解質(C)を含む上記(1)に記載の酸素吸収剤。

発明の効果

[0012] 本発明における酸素吸収剤は、アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)との混合物を含む。本発明の酸素吸収剤は易廃棄性、利便性、金属検出器非感知の特徴を有する。また、本発明の酸素吸収剤はアルミニウムの酸素吸収能力を最大限に発揮するので大きな酸素吸収性能を有する。このため、少量添加で包装体内の酸素を除去するので、本発明の酸素吸収剤は比較的安価である。また、包装体に具備する絶対的な金属使用量が減少するため、該酸素吸収剤を汎用的な金属検出器に掛けても検知されることが無く、食品の異物混入検査ができるところが優れている。

[0013] また、本発明の酸素吸収剤は、従来技術と異なり、水のような中性の溶液にほとんど溶解しないので衛生性に優れているといった利点がある。

[0014] また、混合物(X)は水分の存在下で、酸素を吸収する際の発熱を利用した発熱体としても利用できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の実施例及び比較例の酸素吸収剤の酸素吸収曲線である。

符号の説明

[0016] (a) 実施例1の酸素吸収曲線

(b) 比較例1の酸素吸収曲線

(c) 比較例2の酸素吸収曲線

(d) 比較例3の酸素吸収曲線

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0018] 本発明の酸素吸収剤は、アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)との混合物(X)を含む。これら2種類の物質のそれぞれは、互いに独立した形態をなしている。アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)は粉末などの粒子状や繊維状または多孔質体状でも良い。またアルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)は、水などの酸素吸収反応に寄与しうる溶媒に分散可能であれば溶液状でもよく、その形態は問わない。まず、本発明が従来技術よりも格段に優れていることを図1を用いて説明する。

[0019] 図1は各酸素吸収剤の酸素吸収曲線を示しており、縦軸は後述する評価方法によって算出された任意時間経過後の酸素吸収量(V_{os})(cc/g)、横軸は時間である。図1中の(a)は本発明の酸素吸収剤(実施例1)の酸素吸収曲線、(b)はアルミニウムと酸化カルシウムからなる酸素吸収剤(比較例1)の酸素吸収曲線、(c)はアルミニウムと塩化ナトリウムからなる酸素吸収剤(比較例2)の酸素吸収曲線、(d)は鉄系の酸素吸収剤(比較例3)の酸素吸収曲線を示している。

[0020] 図1の本発明の酸素吸収剤の酸素吸収曲線(a)は、測定開始後10～15分が最も勾配が大きい。そのときの酸素吸収曲線(a)の接線から求められる酸素吸収速度は160cc/g・hrである。アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)はそれぞれを単独で

水中に入れても酸素吸収反応を起こさないが、その混合物(X)を含む本発明の酸素吸収剤を水の存在下で酸素に曝すだけで、10～15分という極短時間でアルミニウム(A)が激しく酸化することは驚くべきことである。更に測定を続けていくと本発明の酸素吸収剤は3時間後では250～300cc/gの酸素を吸収した。最終的には60時間で本発明の酸素吸収剤の酸素吸収量はほぼ飽和に達して515cc/gとなった。この酸素吸収量は、アルミニウムの理論上の最大酸素吸収量(620cc/g)の83%である。一方、アルミニウムと酸化カルシウムとからなる酸素吸収剤(比較例1:曲線(b))あるいはアルミニウムと塩化ナトリウムとからなる酸素吸収剤(比較例2:曲線(c))は10時間後においても殆ど酸素吸収せず、酸素吸収性能が本発明とは明らかに異なるレベルのものである。また、比較例1および比較例2の飽和酸素吸収量はアルミニウムの理論上の最大酸素吸収量に対して5%未満で、アルミニウムが有効に酸素吸収に利用されていなかった。また鉄系の酸素吸収剤(比較例3:曲線(d))は、本発明の酸素吸収剤よりも酸素吸収量及び酸素吸収速度が共に劣っていた。

[0021] 以上のことから、本発明はアルミニウムを用いた従来技術ばかりか、鉄系の酸素吸収剤よりも遥かに大きな酸素吸収量及び酸素吸収速度を有しており、非常に優れていることがわかる。

[0022] 次に酸素吸収剤を構成する成分について説明する。

[0023] アルミニウム(A)について説明する。

[0024] アルミニウム(A)は、酸素吸収物質であり、アルミニウムが酸素分子と接触することにより酸化されて、結果的に酸素ガスを吸収する役割を担っている。アルミニウム(A)は、表面に酸化被膜が形成されていないものでも良いが、製造時に空気中の酸素に触れて表面に薄い酸化被膜が自然に生じたものをそのまま用いてもよい。また、アルミニウム(A)に含まれる他の金属等の不純物は、酸素吸収の妨げになる傾向があるので、アルミニウム純度は高いほうが良い。望ましくは95質量%以上、より望ましくは99質量%以上である。

[0025] 酸素吸収速度を大きくするには、金属アルミニウム1gあたりの表面積が大きい形態が望ましい。よって、アルミニウム(A)の形態は例えば、箔状、繊維状、粒子状、微粒子状、粉体状等とするのが望ましい。また、粒子や粉体等が集合した塊状のものでも

良い。製造の容易さも加味すると、微粒子状とするのが望ましい。具体的には、アルミニウム粒子の平均粒径の上限は、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、より好ましくは $300\ \mu\text{m}$ 以下である。特に好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下である。一方、一定期間にわたって酸素吸収を安定して持続させる観点からは、外気にされされない部分もある程度確保しておくことが望ましい。また小さくなりすぎると粉塵爆発の危険性が伴うことから、アルミニウム粒子の平均粒径の下限は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上を用いるのが好ましい。特に好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0026] このようなアルミニウム(A)は、通常のアトマイズ法や破碎法等の各種の方法で得ることが出来る。また、アルミニウム(A)は、反応活性をより向上させる目的で、酸やアルカリ、表面処理剤等による前処理を行っても良いが、行わなくとも良い。

[0027] アルミニウム(A)は、後述するアルミニウム化合物(B) (及び水分(E))の共存下における酸素吸収によって、全く意外にも、表面だけではなく金属アルミニウムの内部に至るまでほぼ完全に酸化されうる。そのため、当初のアルミニウム(A)が一定の平均粒径を有する球形粒子だったとしても、十分な酸素吸収後は、ほぼ全体が、鉄の赤錆に類似した酸化アルミニウム粉体の集合体に変化する。この集合体は容易に崩れやすく、元の形状を留めることが困難である。従って、アルミニウム当量から計算した酸素吸収の理論値(上限値)に近いところまで酸化を生ぜしめることも可能であり、酸素吸収性能(酸素吸収速度、酸素吸収量)が大幅に向上する。

[0028] このような意外な現象が生じる原因は不明であるが、共存するアルミニウム化合物(B)のなんらかの作用により、アルミニウム(A)の表面酸化被膜が破壊されると共に、新たな被膜形成が阻害されているのではないかと推測している。

[0029] 次にアルミニウム化合物(B)について説明する。

[0030] アルミニウム化合物(B)は、上記のとおり、アルミニウム(A)の酸化促進剤であり、水分との共存下でアルミニウム(A)を表面のみならず内部まで酸化せしめる作用を有する。ここで、アルミニウム化合物(B)とは、アルミニウム元素と、アルミニウム元素等に結合しているその他の元素との質量比率が、 $1:9\sim 8:2$ の範囲内のものが好ましい。この範囲内で本発明の酸素吸収剤の酸素吸収性能が高くなる。より好ましくは $2:8\sim 7:3$ である。さらに好ましくは $3:7\sim 6:4$ であり、最も好ましくは $3:7\sim 5.5:4.5$ で

ある。アルミニウム化合物(B)におけるアルミニウム元素の酸化数は1、2、3のいずれでも良いが、酸化数3のものが好ましい。

[0031] 好適なアルミニウム化合物(B)としては、アルミニウムの酸化物、水酸化物、アルミン酸塩、アルミノケイ酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物、酢酸塩等が挙げられ、中でも酸化物または水酸化物が好ましい。

[0032] アルミニウムの酸化物または水酸化物としては、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、 η -アルミナ、 δ -アルミナ、 κ -アルミナ、 ρ -アルミナ等の無水アルミニウム化合物や、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ または $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で表されるギブサイト、バイヤライト、ノルストランダイト等のアルミニウム化合物の3水和物や、 $\text{AlO}(\text{OH})$ または $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で表されるベーマイト、ダイアスポア等のアルミニウム化合物の1水和物や、さらにトーダイト($5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)や、アルミナゲル($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)等の単体やこれらを1種以上含む混合物が挙げられる。

[0033] 酸素吸収速度を大きくするには、無水酸化物の中では γ -アルミナが好ましく、水和物の中では1水和物が好ましい。アルミニウム酸化物は、水和物とするのがより好ましく、最も好ましくはベーマイトである。

[0034] また、アルミニウム化合物(B)には、酸素吸収速度をより大きくするために、アルミニウム以外の元素としてイオン化傾向の高い金属元素を1種以上含んでいてよい。イオン化傾向が高い金属元素としては、例えば、カリウム、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、クロム、マンガン、鉄(II)等が挙げられる。

[0035] アルミニウム化合物(B)の形態は、アルミニウム(A)の表面との接触点が生じやすいように、表面積が大きく分散性が高い形態とするのが良い。例えば、繊維状、粒子状、微粒子状、粉体状等が挙げられ、さらに粒子形状としては、球状、針状、鱗片状、不定形状等が挙げられる。粒子形状とする場合の平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ とするのが好ましく、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ である。特に好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ である。

[0036] アルミニウム化合物(B)は、アルミニウム(A)との接触性を確保するために、アルミニウム化合物(B)1gあたりの比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。特に好ましくは $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。

- [0037] ここで前記アルミニウム化合物(B)の平均粒径及び比表面積とは、アルミニウム化合物(B)の結晶が化学的または物理的に結合した塊状の粒子の平均粒径及び比表面積をいう。例えば、アルミニウム化合物(B)がベーマイトの場合、一般にその結晶サイズは数nm～数10nmであるが、凝集しやすい性質を有するため、測定された平均粒径は数10nm～数mmを示す。また結晶サイズは小さくなるほど凝集粒子のBET比表面積は大きくなる傾向がある。
- [0038] なお、アルミニウム化合物(B)は、その1gを100ccの水に分散させたときのpHが、3～11となるものであることが好ましい。このようなpHを示すように組成を調整したアルミニウム化合物(B)を選択することで、アルミの酸化反応の副反応である水素発生反応がある程度は抑制される。より好ましくは4～9である。
- [0039] アルミニウム化合物(B)は、例えば、乾式または湿式の化学反応を経て、必要により乾燥処理、焼成処理、精製処理、粉碎処理等を行って製造することが出来る。
- [0040] アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)の質量比は、3:7～7:3が好ましい。アルミニウム(A)の比率が大きい場合には、吸収できる酸素量は多くなるが、一方で酸素吸収速度は小さくなり、特に吸収初期の酸素吸収速度が小さくなる。アルミニウム化合物(B)の比率が大きい場合はこの逆となる。混合する比率は、アルミニウム(A)の表面積なども考慮しながら酸素吸収剤に求められるスペックに応じて適宜定めれば良い。
- [0041] なお、アルミニウム化合物(B)と水の共存下におけるアルミニウム(A)の内部までの酸化作用は、アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)とを薬さじで軽く混合するだけでも生じる。従って、アルミニウム(A)の表面酸化被膜の破壊は、混合時の機械的作用によるものではないと考えられる。
- [0042] 上記アルミニウム(A)、及びアルミニウム化合物(B)に加え、本発明の酸素吸収剤は電解質(C)を添加しても良い。電解質(C)は酸素吸収剤の酸素吸収速度をさらに促進する役割を担っている。例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、有機酸塩等が挙げられる。具体的には、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カ

ルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。これらは必要に応じて単独で使用しても良いし、2種類以上を混合して使用しても良い。また電解質(C)を酸素吸収剤に混合する方法としては、固形のまま酸素吸収剤に混合しても良いし、電解質(C)を水分に溶解・分散させたものを酸素吸収剤に混合しても良い。

[0043] またアルミの酸化反応には副反応として水素発生反応が起こることがあるが、本発明の酸素吸収剤には、その酸素吸収剤1gを100ccの水に分散した際に示すpHを緩衝剤等を添加することによって中性域に調整したり、水素発生阻害剤(D)を添加しても良い。

[0044] 水素発生阻害剤(D)としては、酸化銀、白金、チタン、ゼオライト、活性炭、硫化物、リン酸及びその塩、シュウ酸及びその塩、酒石酸及びその塩、炭酸及びその塩、硫酸及びその塩、安息香酸及びその塩、飽和直鎖第一アミン類($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_2$ など)、飽和直鎖第二アミン類、飽和直鎖第三アミン類、芳香族アミン、チオ尿素類、イミダゾリン類、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒドフェノール類、タンニン類、等が挙げられる。

[0045] 水素発生阻害剤(D)の形態は特に制限されないが、酸素吸収剤中で分散しやすい形態とするのが良い。例えば、粉末などの粒子状、粒子を担持させた担体状、繊維状、多孔体状でも良いし、酸素吸収反応に寄与しうる溶媒である水に溶解可能であれば溶液状であっても良い。

[0046] 水素発生阻害剤(D)は酸素吸収剤中に0.0000001質量%～10質量%の範囲で含まれることが好ましい。この範囲で望ましい水素発生抑制効果が得られ、さらに酸素吸収の効率も向上する。より好ましくは0.0000001質量%～5質量%であり、さらに好ましくは0.0000001質量%～1質量%である。

[0047] さらに本発明の酸素吸収剤は、上記の添加物の外に、電子レンジのスパーク防止剤を入れたり、性能を改良するための添加剤を添加しても良い。

[0048] 本発明の酸素吸収剤には、その用途に合わせて、アルミニウム(A)の酸素吸収反応に化学量論的に必要な量の水分(E)をあらかじめ添加するようにしても良い。水分(E)は酸素吸収剤中に5質量%～85質量%含まれることが好ましく、10質量%～70

質量%がより好ましい。この範囲に水分(E)の添加量を調整することで、高い酸素吸収性能を保持したまま水素発生反応を抑制することができる。添加の方法としては、水分(E)をそのまま直接添加しても良いし、保水剤や担体等に担持させて添加しても良い。また上記の水素発生阻害剤(D)のような添加剤を溶解または分散した水溶液または水分散液としても良い。

[0049] 水分(E)を直接添加する場合は、特定成分の凝集等の不均一性が生じないようにするために、まず、いずれかの成分、例えばアルミニウム化合物(B)を水分(E)に分散させた後、分散液を攪拌しながらアルミニウム(A)を添加するなどの方法をとれば良い。

[0050] 保水剤は、親水性で自重より多い水分を保持してゾルやゲルを構成できる増粘剤やゲル化剤であり、例えば、ポリアクリル酸塩のような合成高分子やカラギーナンのような多糖類等を挙げることができる。

[0051] 担体としては、脱脂綿や織布、不織布等の保水性のある繊維製品や、活性炭やゼオライト、珪藻土、活性白土、シリカ、タルク、石膏、ケイ酸カルシウム、塩化カルシウム、黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等の無機粉末あるいは無機粒状物が挙げられる。保水剤や担体は1種を用いても良いし2種以上を併用しても良い。

[0052] なお、本発明の酸素吸収剤には必ずしも水分(E)を添加せず、酸素吸収剤と一緒に包装される食品等の被包装物から分離した水分や、包装袋の包装時に袋内に残存する空気内の水蒸気や、包装後に包装袋を通過して袋内に侵入してくる水蒸気を利用して、酸素吸収反応させるようにしても良い。

[0053] 本発明の酸素吸収剤は、上記の各成分を所定の比率で混合し、攪拌して均一化することにより得られる。均一化にあたっては、アルミニウム(A)やアルミニウム化合物(B)等を同時に粉砕しながら攪拌しても良い。混合及び均一化処理は、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスや炭酸ガス等を用いた無酸素雰囲気下で行うことが望ましい。さらに、酸素吸収剤を製造してから使用するまでの期間も、同様に無酸素雰囲気下で保管するのが好ましい。

[0054] また、本発明の酸素吸収剤を通気性の素材からなる袋に封入して袋状酸素吸収剤として用いても良い。通気性袋は、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー

酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂からなるフィルムや紙、織布、不織布、微多孔膜等、または、これらの多層体から作製することができる。また通気性袋の通気性を向上させる目的で、袋に穴を空けたり、傷をつけたりしても良い。通気性袋の通気性は、JIS-P-8117に準拠したガーレー式透気度が100,000秒/100ml空気以下であることが好ましい。また通気性の素材からなる袋の形状は、四角形、三角形、球形、楕円形、直方体、錐体等が挙げられる。通気性袋の大きさは、小さすぎると誤食の危険性が増加する。しかしながら、通気性袋の大きさが大きすぎると被包装体の美観を損ねる問題がある。したがって、酸素吸収性能や酸素吸収剤の嵩高さ、被包装体の大きさ等を考慮して適宜選択すれば良い。また、本発明の酸素吸収剤を少なくとも2枚の基材に挟持して酸素吸収シートとして用いても良い。基材の材質は例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂からなるフィルムや紙、織布、不織布、微多孔膜等及びこれらの多層体からなり、酸素吸収反応を円滑に行わせる点より、酸素ガス透過速度が $5,000\text{ml}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ 以上、ならびにJIS-Z-0208-1976(温湿度条件B)による透湿度が $500\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以上であることが好ましい。

- [0055] また、混合物(X)にバインダー(F)を添加して、塗布型酸素吸収剤(Y)として用いても良い。
- [0056] バインダー(F)は、混合物(X)を均一に分散させる外、酸素吸収剤を溶液あるいはペースト状にすることで塗布、印刷等のし易さを向上させる役目を担う。
- [0057] バインダー(F)としては、下記に示す熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂や水溶性高分子等が挙げられる。
- [0058] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、セルロースアセテート樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられ、熱硬化性樹脂ではユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が挙げられ、これらの単独樹脂または共重合樹脂等の単体あるいはこれらの組み合わせ

せが挙げられる。

[0059] また、水溶性高分子としては、親水性天然高分子又はその誘導体(澱粉、コーンスターチ、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、グアーガム、ローカストビーンガム、クインシード、カラギーナン、ガラクトン、ペクチン、マンナン、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン、デキストリン、キサンタンガムなど)、セルロース誘導体(メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルローススルフェート、ヒドロキシプロピルセルロースなど)、ビニルアルコール系重合体(ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体など)、エチレン系重合体(エチレンー無水マレイン酸共重合体など)、酢酸ビニル系共重合体(酢酸ビニルーアクリル酸メチル共重合体など)、ポリアルキレンオキサイド(ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドープロピレンオキサイドブロック共重合体など)、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体又はその塩[ポリ(メタ)アクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチルー(メタ)アクリル酸共重合体、アクリル酸ーポリビニルアルコール共重合体など]、ビニルエーテル系重合体(ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルなどのポリビニルエーテルアルキルエーテル、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体など)、スチレン系重合体(スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなど)、窒素原子含有重合体(ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアルリジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩、酸塩などのカチオン性重合体又はその塩、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなど)、ポリエステル系重合体などの単体あるいはこれらの組み合わせが挙げられる。

[0060] 水溶性高分子は混合物(X)の分散を助ける外、アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)との酸化作用に必要な水分を保持・供給する役目を担うため好ましい。

[0061] 混合物(X)とバインダー(F)との混合比率は、各々の質量の和を100質量%としたとき、混合物(X)が15～99質量%、バインダー(F)が1～85質量%であると好ましい。上記混合物(X)の比率が大きい場合は、混合物(X)の質量が多いため、少量の塗布型酸素吸収剤(Y)で有効な酸素吸収能を得ることが出来る。しかしながら、混合物

(X)の比率が多すぎるとバインダー(F)の量が少なくなりすぎてバインダー(F)により混合物(X)を保持しにくくなる。バインダー(F)の比率が大きい場合は、その逆となる。

[0062] またバインダー(F)が水溶性高分子の場合、混合物(X)の比率が大きくなりすぎると、水の担持・供給が少なくなる。一方、バインダー(F)の比率が大きくなりすぎると、水の担持・供給が多くなりすぎて水素発生反応を効果的に抑制できなくなる。水溶性高分子はpHが4～9のものを使用するのが好ましく、pHが5～9のものを使用するのがより好ましい。ここで水溶性高分子のpHとは、水溶性高分子2gを100gの水に分散したときのpHを示す。このようなpH範囲の水溶性高分子を使用することにより、水素発生反応がある程度抑制される。また水溶性高分子水溶液のpHを水中の溶存酸素量が大きい中性域に調整することで、アルミニウム(A)の酸化に必要な酸素の供給を円滑にする。また水溶性高分子水溶液のpHを調整する目的でバインダー(F)に電解質を添加しても良い。この際添加される電解質としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、有機酸塩等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を混合しても良い。

[0063] 水溶性高分子の好適な粘度は、23℃で水溶性高分子2gを100gの水に分散させたときの粘度が1mPa・s～10,000mPa・sである。またバインダー(F)が熱可塑性樹脂の場合、酸素吸収剤の酸素吸収反応を円滑に行う目的で、バインダー(F)を構成する熱可塑性樹脂を厚み10 μ mのフィルムに成形したときの酸素透過速度が5,000ml/m²/day/MPa以上、ならびにJIS-Z-0208-1976(温湿度条件B)による透湿度が500g/m²・24hr以上である樹脂であることが好ましい。

[0064] また本発明の塗布型酸素吸収剤(Y)は、塗布性向上の目的で水や有機溶剤等に分散して用いても良い。有機溶剤としては、例えば、エーテル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エステル類、アミド類、動植物油類などが挙げられる。

[0065] 塗布に用いられる塗布型酸素吸収材(Y)の粘度は塗布性、分散性の観点より1～1,000mPa・sの範囲に調整されることが好ましく、10～800mPa・sの範囲に調整されることが好ましい。特に好ましい粘度の調整範囲は50～500mPa・sである。

- [0066] また塗布型酸素吸収剤(Y)は基材表面に塗布あるいは基材に含浸させて酸素吸収材としても用いることが出来る。
- [0067] ここで基材としては、安全性の観点より食品接触が可能な材料であるほうが好ましいが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエステル等の熱可塑性樹脂からなるフィルムや紙、織布、不織布、微多孔膜等及びこれらの多層体等が挙げられる。
- [0068] 基材の形状は、塗布のしやすさから、フィルムまたはシート状であることが好ましいが、酸素吸収性能の点より、塗布面積の広いほうが好ましい。したがって、シート、フィルム状の基材に塗布型酸素吸収剤(Y)を塗布した後、圧空成形や真空成形等の方法を用いてシート、フィルムに凹凸をつけたり、塗布型酸素吸収剤(Y)を塗布した基材を何枚も重ね合わせて、分厚いシートにすることも可能である。さらに得られたシート、フィルムを容器や蓋材、キャップシール等に加工することも可能である。
- [0069] 塗布型酸素吸収剤(Y)を塗布あるいは含浸させた基材は、単体で用いられても良いし、多層シートの中間層に用いられても良い。例えば、塗布型酸素吸収剤(Y)を塗布した基材(単層または多層材料)、塗布型酸素吸収剤(Y)を含浸させた基材／基材(単層材料または多層材料)、基材(単層または多層材料)／塗布型酸素吸収剤(Y)を塗布した基材(単層材料または多層材料)(塗布層は中間に位置する)、基材(単層材料または多層材料)／塗布型酸素吸収剤(Y)を含浸させた基材／基材(単層材料または多層材料)等の構成が挙げられる。特に塗布型酸素吸収剤(Y)を塗布あるいは含浸させた基材を外装用の包装材料として使用する場合、酸素ガスバリア樹脂を含む層(酸素バリア層)を塗布型酸素吸収剤(Y)を含む層よりも、外層に用いることが好ましい。
- [0070] ここで酸素バリア層に用いられる樹脂とは高密度ポリエチレン系樹脂(HDPE)、ポリプロピレン系樹脂(PP)、エチレンービニルアルコール系共重合体系樹脂(EVOH等)、ポリアミド系樹脂(Ny)、ポリエチレンテレフタレート系(含変性)樹脂(PET等)及び、ポリブチレンテレフタレート系(含変性)樹脂(PBT等)をはじめとする脂肪族成分のポリエステル系樹脂(PEST)等が挙げられる。またアルミ、シリカ、アルミナ、非晶性カーボン等の金属や無機材料をコーティングする等した材料も酸素バリア性の

観点より好ましい。

- [0071] また塗布型酸素吸収剤(Y)は、基材表面あるいは基材中に含浸した後、乾燥工程で処理しても良い。乾燥工程の条件は、バインダー(F)の種類や量、水分・溶剂量等より乾燥温度、風量、風速等を適宜選択すれば良いが、酸素吸収性能保持の観点より、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス中で乾燥されることが好ましく、特に炭酸ガス中で乾燥されることが好ましい。
- [0072] また塗布型酸素吸収剤(Y)の基材への塗布の方法は、ハンドローラー、スプレーガン、フローガン、へら、こて、櫛目ごて、コーキングガン等を用いて手作業で行うことも可能であるが、フローコーター、ナイフコーター、グラビアロール、ホットメルトアプリケーション等の塗布機を用いて塗布することもでき、塗布型酸素吸収剤(Y)の塗布面積、粘度等に応じて適宜選択できる。
- [0073] 塗布型酸素吸収剤(Y)の基材への塗布量は、塗布の厚さ及び塗布面積で表されるが、用途、塗布方法、所望の酸素吸収性能に応じて適宜選択すればよく、例えば、基材が薄いフィルムのため、割れ、はがれ抑制の観点より塗布の厚さを薄くした場合、塗布面積を調整することにより酸素吸収量を調節することが出来る。
- [0074] 塗布型酸素吸収剤(Y)をインキとして使用する場合には、美粧性の観点より、色、光沢等の機能を発現するための添加剤、耐摩擦剤、乾燥調整剤、安定剤等の添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加しても良い。
- [0075] また、混合物(X)を熱可塑性樹脂と混練して樹脂型酸素吸収剤(Z)として用いても良い。
- [0076] また樹脂型酸素吸収剤(Z)は、カレンダー法、T-ダイ法等の溶融製膜法によってフィルムやシートにすることも可能である。
- [0077] 樹脂型酸素吸収剤(Z)は、混合物(X)と熱可塑性樹脂との和を100質量%としたとき、混合物(X)が5～80質量%、熱可塑性樹脂が20～95質量%からなることが好ましい。
- [0078] 混合物(X)が多くなりすぎると、樹脂型酸素吸収剤(Z)の成形性が悪くなると共に、得られるフィルムやシートの強度が低下する外、混合物(X)の質量によって得られたフィルムやシートの質量が増加し取り扱い性が悪くなる。また混合物(X)が少なくなり

すぎると、所望の酸素吸収性能を得るために必要な樹脂型酸素吸収剤(Z)が多くなりすぎるため、製造効率が悪くなる。

[0079] 樹脂型酸素吸収剤(Z)によって成形されるフィルムやシートの厚みは特に制限は無いが、0.01mm～5mmの範囲が好適である。

[0080] なお、本発明の樹脂型酸素吸収剤(Z)より得られたフィルムやシートは、単層で用いられても良いし、同種あるいは他の熱可塑性樹脂からなる層や酸素バリア層からなる層等と積層して使用することもできる。

[0081] 特に樹脂型酸素吸収剤(Z)より得られたフィルムやシートを外装用の包装材料として使用する場合、既述の酸素バリア層を樹脂型酸素吸収剤(Z)を含む層よりも、外層に用いることが好ましい。また、樹脂型酸素吸収剤(Z)を含む層に、内層を設ける場合、酸素吸収剤の酸素吸収反応を円滑に行う目的で、その内層は酸素透過速度が $5000\text{ml}/\text{m}^2/\text{day}/\text{MPa}$ 以上、ならびに、JISZ0208-1976(温湿度条件B)による透湿度が $500\text{g}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ 以上であることが好ましい。

[0082] 積層する方法は、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、押し出しラミネーション等の方法を使用して行うことができ、積層する層は、樹脂型酸素吸収剤(Z)を含む層の片側だけであっても、両側でも良い。

[0083] また得られた樹脂型酸素吸収剤(Z)からなるシート、フィルムを、圧空成形や真空成形等の方法を用いてシート、フィルムに凹凸をつけたり、容器や蓋材等に加工することも可能である。

[0084] 以上の塗布型酸素吸収剤(Y)が塗布された基材及び樹脂型酸素吸収剤(Z)からなるシート、フィルムは、(i)箱やカップ、トレイ、チューブ、ボトル、袋等の容器、(ii)容器の上部を少なくとも一部分以上覆う蓋、(iii)医薬品、飲料、乳製品、加工食品等の製品が充填された缶や瓶等の容器に、容器の保護、衛生、或いは商標等の表示や装飾の目的で、飲み口が形成された頭部を封緘するキャップシール、(iv)更に粘着剤を塗布してラベル型酸素吸収剤、等に加工される。

[0085] またアルミニウム(A)を含む層とアルミニウム化合物(B)を含む層をそれぞれ別々に加工した後に接触させて酸素吸収材として利用しても良い。この際、酸素吸収材の少なくとも片面に紙製、樹脂製、これらの組み合わせ等からなる基材層を積層して

シート、またはフィルムとして用いても良いし、これらを既述の方法等を用いて加工して容器として使用しても良い。

- [0086] 本発明の酸素吸収剤は上記のように高い酸素吸収性能を有するため、酸化雰囲気好ましくない内容物の包装に好適に使用される。例えば、医薬、写真用薬剤、IC製造用薬品など易酸化性または酸化を嫌う化学薬品類、飲料、酒類、食品等の香気を必要とする飲料や粉末、あるいは酸素を含有する雰囲気との接触を嫌う小型精密機械部材、金属材料、好気性菌類等の繁殖防止が求められる用途等が挙げられる。食品としては、米飯類、惣菜類、蒲鉾、竹輪等の水練製品類、クレープ、ケーキ、ワッフルなどの洋菓子類、きんつば、饅頭等の和菓子類、チーズ、ヨーグルト等の乳製品、ソーセージ等の畜肉加工品、するめ等の珍味類、うどん、そば、ラーメン、パスタ等の半生麺や生麺、等が挙げられる。

実施例

- [0087] 本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、これに限定されるものではない。

- [0088] まず、本発明における評価方法について説明する。

< 1. 平均粒径 (μm) >

サンプル粒子を、ヘキサメタリン酸ナトリウムを分散剤として水に分散させたものを、島津製作所社製・レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2200(商品名)を用いて粒度分布を測定した。粒子の数の積算値が全粒子数の50%となる粒子径を平均粒径とした。

< 2. 比表面積 (m^2/g) >

サンプル粒子を標準セルに採り、島津製作所社製・細孔分布／比表面積測定装置ASAP-2010(商品名)を用いて、装置の試料前処理部で、温度35℃で約6時間、脱ガス処理して、Krガス吸着法により、BET近似式を用いて測定した。

< 3. pH >

アルミニウム化合物(B) 1gを100ccの水に浸漬し、ガラス棒でよく攪拌した後、分散液のpHを新電元工業社製pH計・Shindengen ISFET pH計KS723(商品名)を使用して測定した。

< 4. 最大酸素吸収量 ($V_{\text{OS, MAX}}$) >

最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は以下に示す酸素吸収量(V_{OS})の飽和値である。

- [0089] 容器本体がガラス製で蓋がPMMA製で蓋パッキンがシリコーン製であり、口内径×胴径×高さ(mm) = $\phi 98 \times \phi 113 \times 158$ 、容量1,300ccの保存密閉容器内に空気と共に所定量の酸素吸収剤サンプルを封入後23°C雰囲気下に放置し、任意時間経過後の容器内の酸素ガス濃度をPBI Dansensor社製酸素および二酸化炭素濃度計チェックポイント(商品名)により測定した。任意時間経過後の酸素吸収量(V_{OS})は下式により算出した。

$$[0090] \quad V_{OS} = \{(C_0 - C_t) \div 100\} \times V \div x$$

ここで

V_{OS} : 任意時間経過後の酸素吸収量[cc/g]

C_t : 任意時間経過後の容器内酸素ガス濃度[vol%]

C_0 : 測定開始時の容器内酸素ガス濃度[vol%]

V : 容器内空間体積(=1,300cc)

x : 容器内に封入した酸素吸収剤中に含まれるアルミニウム(A)の質量[g]

< 5. 初期酸素吸収速度(S_{OS}) >

初期酸素吸収速度(S_{OS})は、測定開始時から3時間後までに吸収した酸素吸収量($V_{OS, 3}$)を1時間あたりの平均値に換算したものである。

$$[0091] \quad S_{OS} [\text{cc}/(\text{g} \cdot \text{hr})] = V_{OS, 3} [\text{cc}/\text{g}] \div 3 [\text{hr}]$$

[実施例1]

平均粒径8 μm のエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.5g、河合石灰工業社製ベーマイト粉末・セラシュールBMF(商品名)(平均粒径2.3 μm 、pH=9.0、比表面積16m²/g)を0.5g、和光純薬製の純度99.9%の酸化カルシウムを0.1g、純水とを1gを薬さじで軽く混合し酸素吸収剤を作成した。最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は515cc/g(60時間後)で、初期酸素吸収速度(S_{OS})は87cc/(g・hr)であった。

[比較例1]

平均粒径8 μm のエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.85g、純度が99.9%でpHが12.0の和光純薬製酸化カルシウム0.15gを混合

して酸素吸収剤を作成し、純水1gを含浸させた脱脂綿と共に容器に入れ、実施例1と同様に評価を行った。最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は1.0cc/gであり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は0cc/(g・hr)であった。

[比較例2]

平均粒径8 μ mのエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を3g、純度99.9%の和光純薬製塩化ナトリウムを3g、純水を3g、和光純薬製の活性炭を5g、混合して酸素吸収剤を作成し、実施例1と同様に評価を行なった。最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は26cc/gであり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は0cc/(g・hr)であった。

[比較例3]

市販の鉄系酸素吸収剤である三菱瓦斯化学社製エージレス SA50(商品名)の内容物3gを鉄系の酸素吸収剤とした。実施例1と同様に評価を行った。最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は68cc/gであり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は6.3cc/(g・hr)であった。

[0092] 以上の実施例1、比較例1～3の評価結果より、本発明が従来技術より格段に優れていることが分かる。特に実施例1の酸素吸収剤はアルミニウムの理論上の最大酸素吸収量である620cc/gに対して515cc/gとアルミニウムの理論上の最大酸素吸収量の約83%に達していたのに対して、比較例1及び2の最大酸素吸収量がそれぞれ上記理論上の最大酸素吸収量の0.16%及び4%であった。

[0093] また実施例1の酸素吸収剤は、鉄系の酸素吸収剤よりも遥かに優れた酸素吸収性能を有していることが分かる。

[実施例2]

平均粒径8 μ mのエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.5g、河合石灰工業社製ベーマイト粉末・セラシュールBMF(商品名)(平均粒径2.3 μ m、pH=9.0、比表面積16m²/g)を0.5g、純水を1g、を混合し酸素吸収剤を作成した。実施例1と同様に評価を行った結果、最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は325cc/gであり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は14.5cc/(g・hr)であった。

[比較例4]

平均粒径 $8\mu\text{m}$ のエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.5g、純水を1g、を混合し酸素吸収剤を作成した。実施例1と同様に評価を行った結果、殆ど酸素を吸収せず、従って最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)は 0cc/g であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は $0\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ であった。

[比較例5]

実施例1で用いた河合石灰工業社製ベーマイト粉末・セラシユールBMF(商品名)(平均粒径 $2.3\mu\text{m}$ 、 $\text{pH}=9.0$ 、比表面積 $16\text{m}^2/\text{g}$)を0.5g、純水を1g、を混合し酸素吸収剤を作成した。実施例1と同様に評価を行った結果、殆ど酸素を吸収せず、従って最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)は 0cc/g であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は $0\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ であった。

- [0094] 以上の実施例2、比較例4及び5の評価結果より、実施例2の酸素吸収剤のように、アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)とが共存する場合は、酸素吸収剤は優れた酸素吸収性能を示した。ところで、比較例4及び5の酸素吸収剤のように、アルミニウム(A)またはアルミニウム化合物(B)が単独では酸素吸収反応がほとんど起こらなかった。アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)とを共存させると格段に優れた酸素吸収性能を示すことは驚嘆に値する。

[実施例3]

実施例2に記載した酸素吸収剤を 70°C の窒素雰囲気内に10分間保持した。その後、この酸素吸収剤を大気中に取り出し、実施例1と同様の評価を行った。その結果、最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)は 361cc/g (24時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は $100\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ であった。

- [0095] 以上実施例3において、高温環境下にさらした状態で保持することにより反応開始直後の酸素吸収速度がより優れることがわかる。

[実施例4]

平均粒径 $8\mu\text{m}$ のエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.5g、テクトアルミノケイ酸塩である和光純薬製粉末状合成ゼオライト(平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、 $\text{pH}=11.0$ 、比表面積 $450\text{m}^2/\text{g}$)を1.0g、純水を1.0g、を混合し酸素吸収剤を作成した。実施例1と同様に評価を行った結果、最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)は2

78cc/g(24時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は57cc/(g・hr)であった。

[0096] 以上実施例4においては、アルミニウム化合物(B)としてテクトアルミノケイ酸塩であるゼオライトを使用しても、酸素吸収量、酸素吸収速度が従来技術よりも遥かに優れた酸素吸収性能を有することがわかった。

[実施例5]

平均粒径8 μ mのエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.5g、pHが8.6、平均粒径が0.17 μ m、比表面積116m²/gの大明化学工業社製ベーマイト粉末・AE-001(商品名)を1.0g、純水を1.5g、を薬さじで軽く混合し酸素吸収剤を作成した。実施例1と同様の評価を行った結果、最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は426cc/g(14時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は63cc/(g・hr)であった。

[実施例6]

平均粒径8 μ mのエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・8F02A(商品名)を0.5g、pHが4.3、平均粒径が54 μ m、比表面積が105m²/gで結晶サイズが0.04 μ mのサソール社製ベーマイト粉末・DISPERAL40(商品名)を1.0g、純水を1.5g、を薬さじで軽く混合し酸素吸収剤を作成した。実施例1と同様の評価を行った結果、最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は160cc/g(28時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は2.4cc/(g・hr)であった。

[実施例7]

実施例6において、ベーマイト粉末をpHが6.0で結晶サイズが0.02 μ mのサソール社製ベーマイト粉末・DISPAL11N7-80(商品名)(平均粒径0.2 μ m、pH=6.0、比表面積110m²/g)に代えた外は実施例6と同様な操作を繰り返した。最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)は355cc/g(23時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は46cc/(g・hr)であった。

[実施例8]

実施例6においてベーマイト粉末を、pHが7.2、比表面積190m²/g、平均粒径が0.007 μ mの大明化学工業社製 γ -アルミナ粉末TM-300(商品名)に代えたもの、pHが7.2、比表面積12m²/g、平均粒径が0.1 μ mの大明化学工業社製 α

ーアルミナ粉末TM-DAR(商品名)に代えたもの、pHが7.2、比表面積 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $0.014\mu\text{m}$ の大明化学工業社製θーアルミナ粉末TM-100J(商品名)に代えたものについて、実施例6と同様な操作を繰り返した。最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)及び初期酸素吸収速度(S_{OS})はそれぞれ順に、 $327\text{cc}/\text{g}$ 、 $42\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ 、 $131\text{cc}/\text{g}$ 、 $2.1\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ 、 $281\text{cc}/\text{g}$ 、 $21\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ であった。

[実施例9]

実施例6において、ベーマイト粉末を主成分の化学式が $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表されるアルミニウム化合物である平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 、pHが5.6の共立マテリアル社製Gairome Clay粉末・原蛙目粘土KH(商品名)に代えた外は実施例6と同様な操作を繰り返した。最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)は $416\text{cc}/\text{g}$ (60時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は $2.6\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ であった。

[実施例10]

実施例6において、ベーマイト粉末を主成分の化学式が $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ で表されるアルミニウム化合物である平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 、比表面積が $16\text{m}^2/\text{g}$ 、pHが4.5の共立マテリアル社製カオリン粉末ECKALITE1(商品名)に代えた外は実施例6と同様な操作を繰り返した。最大酸素吸収量($V_{\text{OS, MAX}}$)は $238\text{cc}/\text{g}$ (60時間後)であり、初期酸素吸収速度(S_{OS})は $0\text{cc}/(\text{g}\cdot\text{hr})$ であった。

[0097] 上記実施例5～実施例10において、酸・アルカリ処理や粉碎処理等によりアルミニウム(A)の金属表面を露出させる様な処理をせずに、アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)とを軽く薬さじで混合するだけで、本発明の酸素吸収剤は優れた酸素吸収性能を発揮することがわかった。

[0098] また上記実施例5～実施例10において、アルミニウム化合物(B)のpHが4～10の中性付近で優れた酸素吸収性能を発現することがわかる。

[実施例11]

実施例5においてアルミニウムを、平均粒径が $3\mu\text{m}$ のエカ・グラニューージャパン社製のアルミニウムに代えたもの、平均粒径が $50\mu\text{m}$ のエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・75K Classified(商品名)に代えたもの、平均粒径が $100\mu\text{m}$ のエカ・グラニューージャパン社製アルミニウム・ー400 μm (400/60 μm)に代えたもの

のについて、実施例5と同様な操作を繰り返した。最大酸素吸収量($V_{OS, MAX}$)及び初期酸素吸収速度(S_{OS})はそれぞれ順に、412cc/g、54cc/(g・hr)、325cc/g、56cc/(g・hr)、156cc/g、5.6cc/(g・hr)であった。

[0099] 実施例5及び実施例11において、アトマイズ法で製造したアルミニウム粉末の場合、特にアルミニウム(A)の平均粒径が100 μ m以下で優れた酸素吸収性能を発現することがわかった。

[実施例12]

実施例2に記載した酸素吸収剤を、ポリエステル／不織布／ポリエチレンに孔が施されたJIS-P-8117に準拠したガーレー式透気度が8,000秒/100mlの通気性の多層体からなる3方シールにより形成した5cm×5cmの袋に封入し、袋の表面の温度変化をティアンドデイ社製温度計おんどとりTR-71S(商品名)で測定した。その結果、袋の表面の温度は約10°C上昇した。以上、実施例12より、本発明の酸素吸収剤は、発熱体としても利用できることがわかった。

産業上の利用可能性

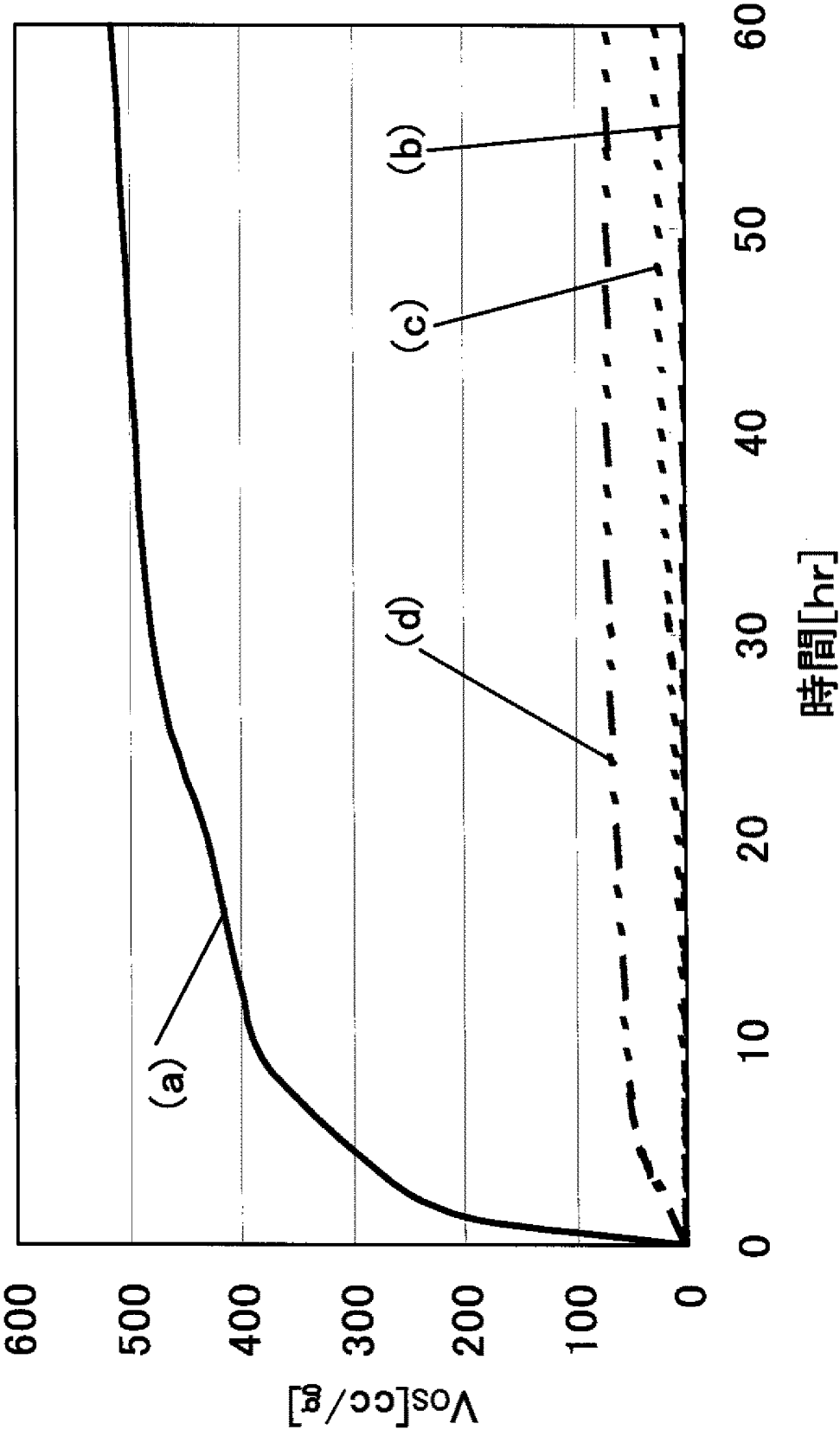
[0100] 本発明は、酸素吸収材料及び発熱材料として利用が可能で、特に包装体内部の酸素ガスを吸収する酸素吸収剤の分野で好適に利用できる。

請求の範囲

- [1] アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)との混合物(X)を含む酸素吸収剤。
- [2] アルミニウム(A)とアルミニウム化合物(B)の質量比が3:7～7:3である請求項1に記載の酸素吸収剤。
- [3] アルミニウム化合物(B)がアルミニウム酸化物またはアルミニウム水酸化物である請求項1または請求項2に記載の酸素吸収剤(X)。
- [4] アルミニウム化合物(B)が1gを100ccの水に分散させたときのpHが3～11であるアルミニウム化合物である請求項1または請求項2に記載の酸素吸収剤。
- [5] アルミニウム化合物(B)がアルミニウム化合物の一水和物である請求項1または請求項2に記載の酸素吸収剤。
- [6] アルミニウム化合物(B)がγ-アルミナである請求項1または請求項2に記載の酸素吸収剤。
- [7] アルミニウム化合物(B)がベーマイトである請求項1または請求項2に記載の酸素吸収剤。
- [8] アルミニウム(A)が平均粒径100 μm以下の粒子である請求項1から請求項7のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [9] アルミニウム化合物(B)の比表面積が1m²/g以上である請求項1から請求項8のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [10] アルミニウム化合物(B)の平均粒径が200 μm以下である請求項1から請求項9のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [11] 水素発生阻害剤(D)が0.00000001～10質量%含まれる請求項1から請求項10のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [12] 酸素吸収剤中に水分(E)が5～85質量%含まれる請求項1から請求項11のいずれかに記載の酸素吸収剤。
- [13] 請求項1から請求項12のいずれかに記載の酸素吸収剤を通気性袋に封入する袋状酸素吸収剤。
- [14] 請求項1から請求項12のいずれかに記載の酸素吸収剤が少なくとも2枚の基材に挟持された酸素吸収シート。

- [15] 混合物(X)が15～99質量%、バインダー(F)が1～85質量%である塗布型酸素吸収剤(Y)。
- [16] 水または有機溶剤に分散された請求項15に記載の塗布型酸素吸収剤(Y)。
- [17] 請求項15または請求項16に記載の塗布型酸素吸収剤(Y)を基材に含浸または塗布した酸素吸収材。
- [18] 基材が少なくとも1層の酸素バリア層を有するシートまたはフィルムである請求項17に記載の酸素吸収材料。
- [19] 請求項17または請求項18に記載の酸素吸収材料からなる容器またはその蓋材。
- [20] 請求項17または請求項18に記載の酸素吸収材料からなるキャップシール。
- [21] 混合物(X)が5～80質量%、熱可塑性樹脂が20～95質量%である樹脂型酸素吸収剤(Z)。
- [22] 請求項21に記載の樹脂型酸素吸収剤(Z)からなる層を少なくとも1層含む酸素吸収シートまたはフィルム。
- [23] 少なくとも1層の酸素バリア層を含む請求項22に記載の酸素吸収シートまたはフィルム。
- [24] 請求項22または請求項23に記載の酸素吸収シートまたはフィルムからなる容器。
- [25] アルミニウム(A)を含む層とアルミニウム化合物(B)を含む層が接触している酸素吸収材。
- [26] 請求項25に記載の酸素吸収材の少なくとも片面に基材層が積層されているシートまたはフィルム。
- [27] 請求項26に記載のシートまたはフィルムからなる容器。
- [28] 混合物(X)に水分を供給することによって酸素を吸収させる方法。
- [29] 混合物(X)に水分を供給することによって発熱させる方法。
- [30] 混合物(X)と電解質(C)を含む請求項1に記載の酸素吸収剤。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J20/08 (2006.01) , A23L3/3436 (2006.01)		
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) B01J20/08 (2006.01) , A23L3/3436 (2006.01)		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN) , WPIDS (STN) , JSTPlus (JDream2)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-137935 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) , 12 June, 1991 (12.06.91) , & EP 428898 A1 & US 5102673 A	1-14, 16-20, 22-27, 30
A	JP 9-234363 A (Toppan Printing Co., Ltd.) , 09 September, 1997 (09.09.97) , (Family: none)	1-14, 16-20, 22-27, 30
A	JP 2003-205583 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) , 22 July, 2003 (22.07.03) , (Family: none)	1-14, 16-20, 22-27, 30
☐ 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 25 May, 2006 (25.05.06)		Date of mailing of the international search report 06 June, 2006 (06.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304045

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 15, 21, 28 and 29
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The "mixture (X)" ("X") is considered to be merely a symbol used by the applicant as a convenient means to "mixture" or "oxygen absorbing agent") described in claim 1 is clearly composed of aluminum and an aluminum compound, whereas, (continued to extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 to 11

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304045

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet (2)

the "mixture (X)" described in the above claims has no definition and the above claims are not defined by referring to claim 1. Accordingly, the inventions described in the above claims are unclear.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B01J20/08(2006.01), A23L3/3436(2006.01)			
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. B01J20/08(2006.01), A23L3/3436(2006.01)			
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） CAplus(STN), WPIDS(STN), JSTPlus(JDream2)			
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 3-137935 A（三菱瓦斯化学株式会社）1991.06.12 & EP 428898 A1 & US 5102673 A	1-14, 16-20, 2 2-27, 30	
A	JP 9-234363 A（凸版印刷株式会社）1997.09.09 （ファミリーなし）	1-14, 16-20, 2 2-27, 30	
A	JP 2003-205583 A（三菱瓦斯化学株式会社）2003.07.22 （ファミリーなし）	1-14, 16-20, 2 2-27, 30	
☐ 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 25.05.2006		国際調査報告の発送日 06.06.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 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） 森井 隆信 電話番号 03-3581-1101 内線 3448	4B 9455

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2) (a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 15, 21, 28, 29 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
請求の範囲 1 に記載される「混合物（X）」（「(X)」は、出願人が、「混合物」や「酸素吸収剤」に対して便宜的に使用している記号にすぎないと認められる）は、アルミニウムとアルミニウム化合物とで構成されることが明らかだが、上記請求の範囲に記載される「混合物（X）」には、特に定義がなく、また、請求の範囲 1 を引用するものでもないため、これらの請求の範囲に記載される発明は明確でない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。