



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I554218 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：102128465

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : A23L3/358 (2006.01)

B01D53/14 (2006.01)

B65D81/26 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/08 日本

2012-176306

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.

(JP)

日本

(72)發明人：石原繪美 ISHIHARA, EMI (JP)；田中宏和 TANAKA, HIROKAZU (JP)；岩井辰

雄 IWAI, TATSUO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 460385B

CN 1088270A

US 2009/0158890A1

審查人員：柯昱安

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 26 頁

(54)名稱

氧吸收劑

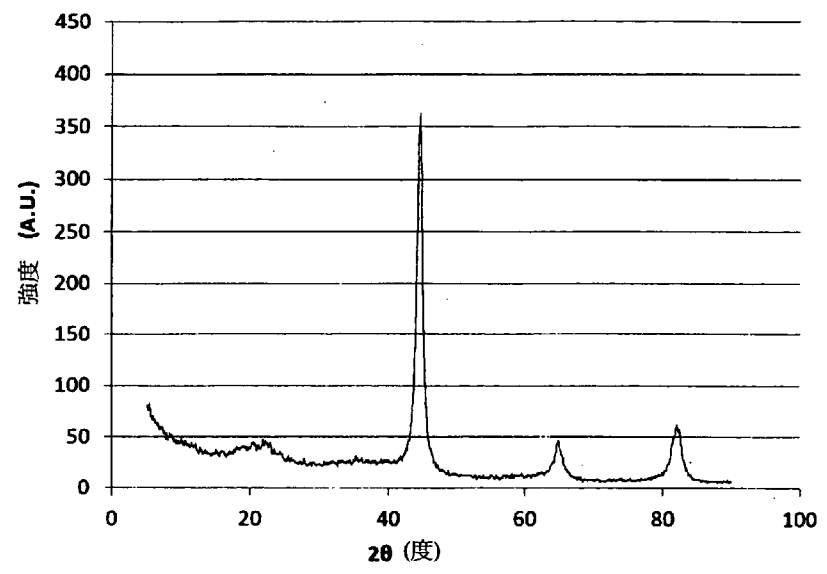
(57)摘要

本發明之課題在於提供即使在無或幾乎無水分的環境下，也具有吸收環境中的氧之能力的氧吸收劑，具有優異的氧吸收性能之氧吸收劑。

本發明之手段在於：含有將含(A)選自錳族、鐵族、白金族及銅族所構成組群之至少 1 種過渡金屬與(B)選自鋁、鋅、錫、鉛、鎂及矽所構成組群之至少 1 種金屬的合金(X)供給至鹼之水溶液處理，使前述合金(X)之成分(B)之至少一部份溶出除去而得到的合金(Y)而成，且前述合金(Y)之 X 線繞射輪廓中，源自前述成分(A)及/或前述成分(A)與(B)之固溶體的繞射峰的半高寬為  $W_1$ ，繞射強度為  $I_1$ ，繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_2$ ，繞射強度為  $I_2$  之場合，以  $S_1=W_1 \times I_1$  及  $S_2=W_2 \times I_2$  定義的繞射峰面積滿足  $S_2/S_1 < 0.3$  的關係。

指定代表圖：

圖 1



## 發明摘要

※申請案號：102128465

※申請日：102年08月08日

※IPC分類：

*A23L 3/358 (2006.01)*

*B01D 53/14*

*B65D 81/56*

【發明名稱】(中文/英文)

氧吸收劑

## 【中文】

本發明之課題在於提供即使在無或幾乎無水分的環境下，也具有吸收環境中的氧之能力的氧吸收劑，具有優異的氧吸收性能之氧吸收劑。

本發明之手段在於：含有將含(A)選自錳族、鐵族、白金族及銅族所構成組群之至少1種過渡金屬與(B)選自鋁、鋅、錫、鉛、鎂及矽所構成組群之至少1種金屬的合金(X)供給至鹼之水溶液處理，使前述合金(X)之成分(B)之至少一部份溶出除去而得到的合金(Y)而成，且前述合金(Y)之 X 線繞射輪廓中，源自前述成分(A)及/或前述成分(A)與(B)之固溶體的繞射峰的半高寬為  $W_1$ ，繞射強度為  $I_1$ ，繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$ 之繞射峰的半高寬為  $W_2$ ，繞射強度為  $I_2$ 之場合，以  $S_1=W_1\times I_1$  及  $S_2=W_2\times I_2$  定義的繞射峰面積滿足  $S_2/S_1<0.3$  的關係。

## 【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

氧吸收劑

## 【技術領域】

本發明關於氧吸收劑，更詳細地，本發明關於即使在低濕度環境中也可吸收、除去氧之氧吸收性能優異的氧吸收劑。

## 【先前技術】

作為食品或醫藥品等之保存技術的一個，有藉由氧吸收劑（脫氧劑）的保存技術。具體地，為藉由將除去環境中的氧之脫氧劑與對象物一起置入密閉包裝體之內部，使密閉包裝體的內部成為無氧狀態，而抑制對象物的氧化劣化、黴菌、變色等之技術。

迄今為止，作為除去環境中的氧之脫氧劑，有提案由各種無機系材料所構成者及由有機系材料所構成者。例如，使用鐵等的金屬粉、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、連二亞硫酸鹽（dithionite）等作為無機系主劑者，使用 L-抗壞血酸、異抗壞血酸及彼等之鹽、葡萄糖等之糖類、兒茶酚、焦棓酚等之還原性多元醇類作為有機系主劑者等。

然而，此等以往的脫氧劑，若在使用時無供給水或水分，則有無法得到實用的脫氧能力之問題點。即，以往的

脫氧劑係在使用時，混合能保持水或水分之物質，例如具有結晶水的化合物，或利用自所要保存的食品等所出來的水蒸氣才能得到實用的脫氧能力。因此，採用以往的脫氧劑於必須在乾燥條件下使用或保存的醫藥品或乾燥食品、或討厭水或水分之存在的金屬製品之防銹保存者係困難。

因此，要求於此等用途中，在氧吸收之際，不需要水分之氧吸收劑。作為能符合如此要求之氧吸收劑，例如有報告以利用氧缺陷的氧化鈾作為主劑之脫氧劑（特開 2007-185653 號公報），以具有氧缺陷的氧化鈦作為主劑之脫氧劑（特開 2005-104064 號公報），以已進行氫還原的金屬作為主劑之脫氧劑（特開昭 62-277148 號公報），及利用有機物的自動氧化之脫氧劑等。

然而，於上述的脫氧劑之中，特開 2007-185653 號公報或特開 2005-104064 號公報揭示的脫氧劑，由於其原料的金屬為稀有金屬，故稀少且昂貴。又，不得不仰賴來自海外的輸入，隨著情勢而採購係變動，亦有無法期望安定的生產量之情況。因此，從成本與安定供給之觀點來看，未必能說是可滿足者。又，特開昭 62-277148 號公報揭示的脫氧劑，由於在製造時需要附帶龐大的氫還原設備，而不是簡便的手法，在大氣中的操作性亦不能說是良好。再者，於上述利用有機物的自動氧化之脫氧劑中，由於利用主劑的有機物之氧化反應，在氧吸收後有發生副生成物之問題。

因此，依然期望一種即使在無或幾乎無水分的環境

下，也具有吸收環境中的氧之能力的氧吸收劑，原料為便宜且安定，幾乎沒有副生成物之問題，不需要附帶如進行氫還原時之大規模的裝置。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：特開 2007-185653 號公報

專利文獻 2：特開 2005-104064 號公報

專利文獻 3：特開昭 62-277148 號公報

### 【發明內容】

發明所欲解決的問題

本發明者們發現：自由鋁與鐵所構成的合金或由鋁與鎳所構成的合金中，使用氫氧化鈉水溶液，僅去掉鋁後之金屬，係即使在如 30%RH (25°C) 以下之無或幾乎無水分的環境中，也可能用與以往的脫氧劑同等之水準，吸收・除去環境中的氧，同時若為如此金屬，則即使不使用如進行氫還原時的大規模之裝置，也可簡易且便宜地製造，得到若使用此金屬作為脫氧劑，則即使在無或幾乎無水分的環境中也可吸收氧之知識見解。

然而，於如上述地製造氧吸收劑之際的鋁之溶出時，由於鋁與氫氧化鈉之反應，而形成特定的金屬氫氧化物，判斷此金屬氫氧化物會對氧吸收劑的氧吸收性能造成影響。而且，得到藉由自己溶出鋁的金屬中，除去此金屬氫氧化物，而顯著提高氧吸收性能之知識見解。本發明係根

據該知識見解者。

因此，本發明之目的在於提供即使於無或幾乎無水分的環境下，也具有吸收環境中的氧之能力的氧吸收劑，具有優異的氧吸收性能之氧吸收劑。

#### 解決問題的手段

本發明之氧吸收劑係含有將含 (A) 選自錳族、鐵族、白金族及銅族所構成組群之至少 1 種過渡金屬與 (B) 選自鋁、鋅、錫、鉛、鎂及矽所構成組群之至少 1 種金屬的合金 (X) 供給至酸或鹼之水溶液處理，使前述合金 (X) 之成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的合金 (Y) 而成，且前述合金 (Y) 之 X 線繞射輪廓中，源自前述成分 (A) 及 / 或前述成分 (A) 與 (B) 之固溶體的繞射峰的半高寬為  $W_1$ ，繞射強度為  $I_1$ ，繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_2$ ，繞射強度為  $I_2$  之場合，以  $S_1=W_1\times I_1$  及  $S_2=W_2\times I_2$  定義的繞射峰面積滿足  $S_2/S_1<0.3$  的關係。

根據本發明之態樣，於前述合金 (Y) 之 X 線繞射輪廓中，繞射角  $2\theta=23\sim 25^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_3$ ，繞射強度為  $I_3$  之場合，以  $S_3=W_3\times I_3$  定義的繞射峰面積滿足  $S_3/S_1<0.3$  的關係。

又，根據本發明之態樣，前述合金 (Y) 實質上不含由前述成分 (B) 之金屬所構成的金屬氫氧化物。

另外，根據本發明之態樣，將前述成分 (B) 之至少

一部份溶出除去而得到的合金 (Y) 可為多孔質形狀。

還有，根據本發明之態樣，前述成分 (A) 可為選自鐵、鈷、鎳及銅所構成組群。

又，根據本發明之態樣，前述成分 (B) 可為鋁。

另外，根據本發明之態樣，將前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的合金 (Y) 中成分 (B) 之含有率可為 0.01 ~ 50 質量%。

還有，根據本發明之態樣，可將含前述成分 (A) 與前述成分 (B) 之合金 (X) 之粉末供給至酸或鹼之水溶液處理，使前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到粉末狀之合金 (Y)。

又，根據本發明之態樣，前述鹼之水溶液可為氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液。

另外，根據本發明之態樣，將前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的合金 (Y) 之以 BET 法測定的比表面積可為至少  $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

還有，根據本發明之態樣，上述氧吸收劑係可為將前述合金 (Y) 供給至比前述水溶液之酸或鹼濃度更高的追加酸或鹼之水溶液處理，使前述合金 (Y) 之成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到者。

根據本發明之另一態樣，亦提供：使上述之氧吸收劑以全部或部分使用通氣性包裝材的包裝材進行包裝而成之上氧吸收性包裝體，或含有氧吸收劑與熱可塑性樹脂而成之氧吸收性樹脂組成物。

又，本發明之另一態樣，亦提供由上述氧吸收性樹脂組成物所構成的氧吸收性樹脂薄片或薄膜。

### 發明的效果

依照本發明，藉由使用已自含有特定成分（A）及（B）的合金（X）中除去成分（B）的一部份之合金（Y）作為氧吸收劑，即使在無或幾乎無水分的環境中，也可能用與以往的脫氧劑同等之水準，吸收・除去環境中的氧。因此，可適用於以往之脫氧劑所難以適用之使討厭水分的乾燥食品、醫藥品、電子材料之包裝的環境中成為脫氧狀態等之用途。

又，本發明之氧吸收劑係於已溶出成分（B）的合金（Y）之 X 線繞射輪廓中，源自成分（A）及/或前述成分（A）與（B）之固溶體的繞射峰面積  $S_1$  與源自特定雜質的繞射峰面積  $S_2$ ，係滿足  $S_2/S_1 < 0.3$  的關係，由於減低合金（Y）中所含有的金屬氫氧化物等之特定雜質，故可實現優異的氧吸收性能。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 係實施例 1 所得之 Al-Fe 合金粉的 X 線繞射圖型。

圖 2 係參考例 1 所得之 Al-Fe 合金粉的 X 線繞射圖型。

## 【實施方式】

實施發明的形態

< 氧吸收劑 >

本發明之氧吸收劑係含有將含特定的 2 成分，即 (A) 選自錳族、鐵族、白金族及銅族所構成群組之至少 1 種過渡金屬與 (B) 選自鋁、鋅、錫、鉛、鎂及矽所構成群組之至少 1 種的合金 (X) 供給至酸或鹼之水溶液處理，使前述合金 (X) 之成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的合金 (Y)，前述合金 (Y) 之 X 線繞射輪廓中，源自前述成分 (A) 及/或前述成分 (A) 與 (B) 之固溶體的繞射峰的半高寬為  $W_1$ ，繞射強度為  $I_1$ ，繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_2$ ，繞射強度為  $I_2$  之場合，以  $S_1=W_1\times I_1$  及  $S_2=W_2\times I_2$  定義的繞射峰面積滿足  $S_2/S_1<0.3$  的關係。再者，於本說明書中，所謂的「氧吸收劑」，就是指可自設置有該劑的周圍之環境中，選擇地吸收氧者。又，所謂的「半高寬」，就是意味當 X 線繞射峰之強度為  $I$  時，繞射強度成爲  $I/2$  之繞射角度寬 ( $2\theta$ ) 者。

成分 (A)

作為構成氧吸收劑的成分 (A)，可使用之過渡金屬係選自錳族 (錳、鎳、銻)、鐵族 (鐵、鈷、鎳)、白金族 (鈦、銻、鈮、銲、鉍、鉑)、銅族 (銅、銀、金)。上述過渡金屬係可為單獨或組合 2 種以上使用，例如當選

擇鐵與鎳時，可使用 Fe-Ni 合金作為成分 (A)。

作為成分 (A)，較佳為錳、鐵、鈷、鎳或銅，更佳為鐵、鈷、鎳或銅，尤佳為鐵或鎳，特佳為鐵。其中，鐵由於安全性高且便宜而較宜。

#### 成分 (B)

作為構成氧吸收劑之成分 (B)，使用由鋁、鋅、錫、鉛、鎂及矽中選出者。此等係可為單獨或組合 2 種以上使用。於作為成分 (B) 所例示者中，較佳為由鋁、鋅、鎂或矽中選出者，更佳為鋁、鋅、鎂或矽，尤佳為鋁。其中，鋁由於便宜而較宜。

本發明之氧吸收劑係調製含有上述成分 (A) 與成分 (B) 之合金 (X)，但此時於合金 (X) 中，作為添加的金屬，可添加鈾、鉻、鈦、鈇、鎢等。也可更含有氰酸類等之添加成分。

含有如上述之成分 (A) 與成分 (B) 的合金 (X)，係可藉由熔融法來調製。此時，成分 (A) 與成分 (B) 之組成的比例，較佳係成分 (A) 為 20~80 質量%時，成分 (B) 為 80~20 質量%，更佳係成分 (A) 為 30~70 質量%時，成分 (B) 為 70~30 質量%。若舉出更具體之例，則在成分 (A) 為鐵或鎳，成分 (B) 為鋁之場合，鐵或鎳之比例較佳為 30~55 質量%，鋁之比例較佳為 45~70 質量%。

所得之合金 (X) 係可直接供給至酸或鹼之水溶液處

理，但通常於微粉碎後，供給至酸或鹼之水溶液處理。再者，本說明書中所謂的「合金」，不僅是具有特定的結晶構造之單一組成者，而且包含彼等之混合物及金屬本身之混合物。

作為將合金（X）微粉碎之方法，可適宜使用慣用的金屬之解碎・粉碎的方法，例如可用顎式破碎機或輥式破碎機、鎚碎機等進行粉碎，更且按照需要可用球磨機進行微粉碎。或者，亦可藉由噴散法等之急速冷卻凝固法，將前述合金之熔液予以微粉化。於此，藉由噴散法時，較佳為在氬氣等的惰性氣體中進行。作為噴散法，可使用如特開平 5-23597 號公報中記載之方法。

所得之合金粉末的粒徑較佳為  $5\sim 200\mu\text{m}$  之範圍內，而且此粒徑分布較佳為儘可能地窄。從排除粒徑大者，或使粒徑分布一致之觀點來看，可使用市售的網篩（例如 200 網眼篩等），適宜進行分開（分級）。再者，藉由噴散法時，粉末有接近球狀之傾向，而且有可窄化粒徑分布之傾向。

其次，將如上述所得之合金（X）或其粉末供給至酸或鹼之水溶液處理，使自合金（X）中溶出除去成分（B）之至少一部份。即，於本發明中，使用自上述合金（X）中溶出除去成分（B）之至少一部份後而得到的合金（Y）作為氧吸收劑。作為酸或鹼之水溶液，只要是不溶解或幾乎不溶解成分（A）而且主要溶解成分（B）者，或溶解成分（A）及（B）之任一個但成分（B）之溶

解速度比成分 (A) 還高者，則可沒有特別的制限地使用。作為酸水溶液中的酸，例如可使用鹽酸、硫酸、硝酸等，作為鹼水溶液中的鹼，例如可使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化四甲銨 (TMAH)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、氨等。關於此等酸及鹼水溶液，各自按照需要亦可組合 2 種以上使用。

依照本發明之較佳態樣，較佳為使用鹼水溶液作為酸或鹼之水溶液，更佳為氫氧化鈉水溶液或氫氧化鉀水溶液。例如，使用鋁作為成分 (B) 時，若使用氫氧化鈉作為鹼水溶液，則容易地藉由水洗來除去過剩量的氫氧化鈉，而且除去所溶出的鋁，因此可期待能削減水洗次數之效果。

於酸或鹼之水溶液處理中，通常若為合金粉末，則邊攪拌邊少量一點一點地將合金粉末投入酸或鹼之水溶液中，但亦可預先將合金粉末加入水中，於其中滴下濃稠的酸或鹼。

如上述地使用酸或鹼之水溶液，自合金 (X) 中溶出成分 (B) 時，有成分 (B) 所構成的金屬之一部份係不動態化，在合金 (Y) 之表面上形成不動態被膜，或如後述地成分 (B) 溶出而成為多孔質的合金 (Y) 之細孔係被不動態化的金屬化合物所塞住之狀況。結果，所得之合金 (Y)，即氧吸收劑的氧吸收性能有降低之情況。

例如，當成分 (B) 為鋁時，使用氫氧化鈉水溶液，自合金 (X) 中溶出鋁時，金屬氫氧化物 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )

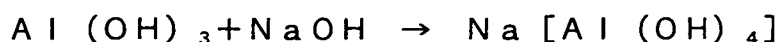
係生成。此時，已溶出鋁的合金（Y）之 X 線繞射輪廓，係除了源自成分（A）及/或前述成分（A）與（B）的固溶體之繞射峰以外，還有源自上述的金屬氫氧化物等之雜質的繞射峰（繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$  及  $2\theta=23\sim 25^\circ$ ）存在之情況。於本發明中，成為以源自前述成分（A）及/或前述成分（A）與（B）之固溶體的繞射峰的半高寬為  $W_1$ ，繞射強度為  $I_1$ ，繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_2$ ，繞射強度為  $I_2$  之場合，以  $S_1=W_1\times I_1$  及  $S_2=W_2\times I_2$  定義的繞射峰面積滿足  $S_2/S_1<0.3$  的關係者之合金（Y）。藉由成為源自合金（Y）的繞射峰面積（ $S_1$ ）與源自雜質的繞射峰面積（ $S_2$ ）滿足如上述的關係之合金（Y），可實現氧吸收性能更優異之氧吸收劑。源自雜質的繞射峰面積（ $S_2$ ）相對於源自合金（Y）的繞射峰面積（ $S_1$ ）之比（ $S_2/S_1$ ）愈小，則指合金（Y）中所存在的雜質量愈少。於本發明中， $S_2/S_1$  之值較佳為比 0.1 更小，較佳為比 0.01 更小，特佳為可忽視之程度的小（即  $S_2=0$ ）。

又，本發明中，係於合金（Y）之 X 線繞射輪廓中，繞射角  $2\theta=23\sim 25^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_3$ ，繞射強度為  $I_3$  之場合，以  $S_3=W_3\times I_3$  定義的繞射峰面積較佳滿足  $S_3/S_1<0.3$  的關係。藉由成為使源自雜質的繞射峰面積（ $S_3$ ）相對於源自合金（Y）的繞射峰面積（ $S_1$ ）滿足如上述的關係之合金（Y），可實現氧吸收性能更進一步優異的氧吸收劑。源自雜質的繞射峰面積（ $S_3$ ）相對於源自合金（Y）的繞射峰面積（ $S_1$ ）之比（ $S_3/S_1$ ）愈小，指合金

(Y) 中存在的雜質量愈少。 $S_3/S_1$  之值較佳為比 0.1 更小，更佳為比 0.01 更小，特佳為可忽視之程度的小（即  $S_3=0$ ）。

爲了成爲繞射峰面積  $S_1$ 、 $S_2$  及  $S_3$  滿足如上述的關係之合金 (Y)，可自合金 (Y) 中除去金屬氫氧化物等之雜質。於本發明中，發現藉由自合金 (Y) 中除去此金屬氫氧化物等之雜質，而顯著提高氧吸收劑的氧吸收性能。爲了自合金 (Y) 中除去金屬氫氧化物，可在自合金 (X) 中溶出成分 (B) 後，更用濃度高的酸或鹼水溶液來洗淨而進行。

雖然並非受理論所拘束，但例如在用氫氧化鈉水溶液洗淨之場合，可推測鋁溶出時所生成的金屬氫氧化物係藉由如下述的反應而被除去。

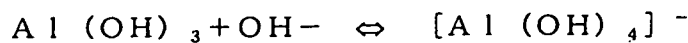


即，藉由使金屬氫氧化物變化成如鋁酸鹽之金屬氫氧化物錯合物，可除去在合金 (Y) 之表面或細孔上所附著的金屬氫氧化物，可得到實質上不含金屬氫氧化物等的雜質之合金 (Y)。如此所得之合金 (Y)，係於 X 線繞射輪廓中，源自上述金屬氫氧化物等之雜質的繞射峰（繞射角  $2\theta=10\sim 11^\circ$  及  $2\theta=23\sim 25^\circ$ ）變小，視情況而消失。再者，本說明書中所謂的「實質上不含」，就是意味無檢測出源自上述雜質的繞射峰（即  $S_2$  及/或  $S_3$  成爲 0）之程度，合金 (Y) 中不含金屬氫氧化物等之雜質。

作爲自合金 (Y) 中除去金屬氫氧化物時所使用的高

濃度之鹼，可使用氫氧化鈉水溶液或氫氧化鉀水溶液。又，金屬氫氧化物之除去係可在上述成分（B）之溶出步驟後進行，當用氫氧化鈉水溶液或氫氧化鉀水溶液進行成分（B）之溶出時，亦可使用濃度高的水溶液，同時地進行成分（B）之溶出及金屬氫氧化物之除去。例如，爲了在氫氧化鋁（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）與鋁酸鈉（ $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ）之間，使如下述的溶解平衡成立，可藉由使用高溫且高濃度的鹼水溶液，有效率地除去氫氧化鋁。

[化1]



於酸或鹼之水溶液處理中，所使用的酸或鹼水溶液之濃度例如爲 5~60 質量%，更具體地例如氫氧化鈉之場合，較佳爲 10~40 質量%。

於酸或鹼之水溶液處理中，該水溶液之溫度例如較佳爲 20~120°C 左右。更佳的溫度爲 25~100°C。

將合金或合金粉末供給至酸或鹼之水溶液處理的處理時間，係可隨著所使用的合金之形狀、狀態及其量、酸或鹼之水溶液之濃度、處理時的溫度等而變化，但通常可爲 30~300 分鐘左右。藉由調整處理時間，亦可調節來自合金的成分（B）之溶出量。

本發明中，藉由酸或鹼之水溶液處理，自合金（X）中溶出除去成分（B）之至少一部份。此處，所謂的溶出除去「成分（B）之至少一部份」，就是意味除了自含有成分（A）及成分（B）的合金（X）中溶出除去成分

(B)之一部份，還包含自合金(X)中溶出除去成分(B)之全部的情況。因此，本發明中所謂的「合金(Y)」，亦為包含成分(B)已全部溶出之金屬(即，僅由成分(A)所構成的金屬)之概念。再者，於成分(B)之溶出過程中，由於亦無法否定結果有成分(A)之一部份溶解的可能性，故對於「成分(B)之至少一部份」，在解釋上不需要限定於僅成分(B)被酸或鹼之水溶液處理所溶出之情況。

藉由酸或鹼之水溶液處理，自合金(X)中溶出成分(B)(例如鋁)之至少一部份，較佳為其大部分。成分(B)自合金(X)中溶出之比例，係可以藉由溶出除去而得到的合金(Y)中之成分(B)的含有率(質量基準)(殘存率)來表示。

於作為氧吸收劑使用的金屬(即溶出成分(B)後的合金(Y))中，成分(B)之含有率較佳為0.01~50質量%，更佳為0.1~40質量%。更具體地，例如當合金(X)為Al-Fe合金時，藉由酸或鹼之水溶液處理來溶出除去鋁而得到的合金(Y)中，鋁之含有率較佳為0.01~50質量%，更佳為0.1~40質量%，尤佳為1~5質量%。再者，用於氧吸收劑的合金(Y)中之成分(B)(例如鋁)之含有量，例如可藉由ICP法進行測定。

如上述所得之合金(Y)係具有多孔質形狀(或多孔體)。特別地，自合金(X)中溶出成分(B)而得到的合金(Y)，由於如上述地實質上不含金屬氫氧化物，故

合金（Y）所形成的細孔亦不會被金屬氫氧化物所塞住。於此，所謂的多孔質形狀，就是指在表面及內部具有用電子顯微鏡可確認的程度之多數細孔的狀態。本發明中，金屬所具有的多孔質形狀之程度係可以其比表面積來表示。具體地，本發明之氧吸收劑中所用的金屬之以 BET 法測定的比表面積為至少  $10\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為至少  $20\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為至少  $40\text{m}^2/\text{g}$ ，尤佳為至少  $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

例如，於本發明中，當使用鐵作為成分（A），使用鋁作為成分（B）時，所得之多孔質形狀的合金（Y）之比表面積（藉由 BET 法測定者）為  $20\sim 40\text{m}^2/\text{g}$  左右，另一方面，於不是多孔質的一般鐵粉（還原鐵粉或噴散鐵粉）之場合，其比表面積為  $0.07\sim 0.13\text{m}^2/\text{g}$  左右，可明白是否為多孔質形狀。

又，合金（Y）所具有的多孔質形狀之程度，亦可以鬆密度表示。本發明之氧吸收劑所用的合金（Y）之鬆密度為  $2\text{g}/\text{cm}^3$  以下，較佳為  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下。附帶一提，於不是多孔質的一般鐵粉（還原鐵粉或噴散鐵粉）之場合，其鬆密度為  $2\sim 3\text{g}/\text{cm}^3$  左右。

本發明中，作為氧吸收劑使用之多孔質的合金（Y），由於具有高的氧吸收活性，而即使在低濕度條件（例如 30%RH（相對濕度）（ $25^\circ\text{C}$ ）以下之條件）之環境下，也可適用作為氧吸收劑。不用說當然即使在高濕度條件（例如 100%RH（相對濕度）（ $25^\circ\text{C}$ ）之條件）之環境下，也可適用作為氧吸收劑。

因此，如上述所得之合金（Y）係在 30%RH（相對濕度）（25℃）以下之低濕度環境下，可吸收至少 5mL/g 之氧，較佳 10mL/g 之氧。又，使用該合金（Y）作為氧吸收劑時的氧吸收量，例如於 30%RH（相對濕度）（25℃）以下之低濕度環境下為 5~150mL/g。

#### < 氧吸收劑之使用 >

上述合金（Y）所構成的氧吸收劑，尤其當合金（Y）為多孔質時，由於在大氣中容易氧化劣化，故在使用時，可將此合金（Y）混合（混煉）於熱可塑性樹脂中，以所得之氧吸收性樹脂的形態來使用。此氧吸收性樹脂亦可在混煉後，使擠出延伸而薄膜化或薄片化，而成為氧吸收性的薄膜或薄片。

作為所使用的熱可塑性樹脂，其種類並沒有特別的限製，例如可使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、彈性體或此等之混合物。

又，於上述的氧吸收性樹脂中，亦可含有在將樹脂薄膜或薄片成形時所添加之滑劑、交聯劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑、填充劑、補強劑、抗靜電劑、顏料等之添加劑。

另外，氧吸收劑亦可成為以全部或部分使用通氣性包裝材之包裝材所包裝的氧吸收劑包裝體。作為包裝材，可舉出貼合 2 片的通氣性包裝材而成為袋狀者，或貼合 1 片的通氣性包裝材與 1 片的非通氣性包裝材而成為袋狀者，

折彎 1 片的通氣性包裝材，去除折彎部，將邊緣部彼此密封而成爲袋狀者。又，作爲通氣性包裝材，可使用氧與二氧化碳能穿透之包裝材。作爲如此通氣性包裝材，除了紙或不織布，還可舉出對習知的塑膠薄膜賦予通氣性者。

本發明之氧吸收劑係與水分活性無關地進行氧吸收，可適用於自水分活性高的區域至低的區域爲止。又，可較宜適用於水分活性低、必須在低濕度的乾燥條件下保存之物品。再者，所謂的水分活性，就是表示物品中的自由水含量之尺度，以 0~1 之數字表示，無水分的物品爲 0，純水爲 1。即，某一物品之水分活性  $A_w$ ，於將該物品密封而到達平衡狀態後之空間內的水蒸氣壓當作  $P$ ，將純水之水蒸氣壓當作  $P_0$ ，將同空間內的相對濕度當作  $RH$  (%) 時，係定義爲  $A_w = P/P_0 = RH/100$ 。

爲了將需要低濕度的保存條件之低含水分物品予以保存，保持低含水分物品的環境之相對濕度 (RH) 較佳爲 20~70%，更佳爲 20~50%。低含水分物品之水分含有率較佳爲 50 質量%以下，更佳爲 30 質量%以下，特佳爲 10 質量%以下者係皆適合。作爲需要低濕度的保存條件之低含水分物品 (被包裝物)，例如可例示粉末、顆粒食品類 (湯粉末、飲料粉末、糕點粉末、調味料、穀物粉、營養食品、健康食品、著色料、香味料、香辛料)、粉末、顆粒藥品 (散藥類、肥皂粉、齒磨粉、工業藥品)、此等之成形體 (錠劑型) 等之討厭水分之增加且需要避免異物的混入之食品、藥品等。特別地，於如後述之氧吸收性包裝

體中，填充此等被包裝物時，即使在無或幾乎無水分的環境中，也可能用與以往的脫氧劑同等之水準，吸收・除去環境中的氧。因此，可適用於以往之脫氧劑所難以適用之使討厭水分的乾燥食品、醫藥品、電子材料之包裝的環境中成爲脫氧狀態等之用途。例如，可適用於調味料粉末、咖啡粉末、咖啡豆、米、茶、豆、米菓、煎餅等之乾燥食品或醫藥品、維生素劑等之健康食品。

### 實施例

以下，藉由實施例來更具體說明本發明，惟本發明不受以下的實施例所特別限定。

#### 實施例 1

將 Al (鋁) 粉與 Fe (鐵) 粉各自以 50 質量%之比例混合，於氮中溶解，而得到 Al-Fe 合金。所得之 Al-Fe 合金係使用顎式破碎機、輥式破碎機及球磨機進行粉碎，使用孔徑 200 網眼 (0.075mm) 之網將粉碎物分級，得到 200 網眼以下之 Al-Fe 合金粉。將所得之 Al-Fe 合金粉 150g 在 50°C 的 30 質量%氫氧化鈉水溶液中攪拌混合 1 小時後，進行過濾分離，更在 50°C 的 40 質量%氫氧化鈉水溶液中進行攪拌混合 1 小時。接著，將混合溶液靜置，除掉上層液。用蒸餾水洗淨殘留的沈澱物直到 pH 成爲 10 以下爲止，得到 Al-Fe 多孔質合金粉。因此，爲了避免接觸氧，多孔質合金粉係藉由在水溶液中之反應而得。

將所得之多孔質合金粉在 200Pa 以下，於 80°C 真空乾燥 2 小時，而得到 Al-Fe 多孔質合金粉乾燥物。所得之合金粉的鬆密度為  $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ （依照 JIS Z2504 測定）。將其 0.3g 包裝於通氣性小袋內，與乾燥劑一起置入阻氣袋（Al 箔層合塑膠袋），填充 300mL 之空氣（氧濃度 20.9%），然後密封，於 25°C 保存 1 日後的氧濃度為 11.7%，自阻氣袋內的減少氧濃度來算出氧吸收量，結果氧吸收量為 100mL/g。

又，使用粒度・形狀分布測定器（股份有限公司 SEISIN 企業製「PITA-2」）測定所得之 Al-Fe 多孔質合金粉的平均粒徑，結果平均粒徑為  $31\mu\text{m}$ 。再者，使用自動比表面積測定裝置（股份有限公司島津製作所製「Gemini VII2390」）測定所得之 Al-Fe 多孔質合金粉的比表面積，結果比表面積為  $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

再者，對於所得之 Al-Fe 多孔質合金粉，使用 X 線繞射裝置（RINT-2000，股份有限公司 RIGAKU 製），在下述之測定條件下進行 X 線分析。

輸出：30kV、50mA

靶：Cu (CuK $\alpha$ )

測定範圍： $2\theta=10\sim 80^\circ$

所得之 X 線繞射輪廓係如圖 1 中所示。根據 X 線繞射輪廓，繞射角  $2\theta=44.46^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $0.97^\circ$ ，繞射峰強度為 383 (a.u)，所算出的繞射峰面積 ( $S_1$ ) 為 372。又，於繞射角  $2\theta=11\sim 13^\circ$  及  $23\sim 25^\circ$  之範圍中，繞

射峰不存在（即，繞射峰面積（ $S_2$ 及 $S_2$ ）為0）。

#### 參考例 1

將 Al（鋁）粉與 Fe（鐵）粉各自以 50 質量%之比例混合，於氮中溶解，而得到 Al-Fe 合金。所得之 Al-Fe 合金係使用顎式破碎機、輥式破碎機及球磨機進行粉碎，使用孔徑 200 網眼（0.075mm）之網將粉碎物分級，得到 200 網眼以下之 Al-Fe 合金粉。將所得之 Al-Fe 合金粉 150g 在 50℃的 30 質量%氫氧化鈉水溶液中攪拌混合 1 小時後，接著將混合溶液靜置，除掉上層液，用蒸餾水洗淨殘留的沈澱物直到 pH 成爲 10 以下爲止，得到 Al-Fe 多孔質合金粉。

對於所得之 Al-Fe 合金粉，與實施例 1 同樣地測定鬆密度，結果爲  $0.9\text{g/cm}^3$ ，氧吸收量爲  $60\text{mL/g}$ ，比表面積爲  $40\text{m}^2/\text{g}$ 。又，與實施例 1 同樣地進行所得之 Al-Fe 合金粉的 X 線分析。所得之 X 線繞射輪廓係如圖 1 中所示。根據 X 線繞射輪廓，繞射角  $2\theta=44.58^\circ$ 之繞射峰的半高寬爲  $0.56^\circ$ ，繞射峰強度爲 541（a.u），所算出的繞射峰面積（ $S_1$ ）爲 303。又，繞射角  $2\theta=11.74^\circ$ 之繞射峰的半高寬爲  $0.27^\circ$ ，繞射峰強度爲 604（a.u），所算出的繞射峰面積（ $S_2$ ）爲 163。再者， $23.62^\circ$ 之繞射峰的半高寬爲  $0.36^\circ$ ，繞射峰強度爲 225（a.u），所算出的繞射峰面積（ $S_3$ ）爲 81。

根據圖 1 及圖 2 之 X 線繞射輪廓，Al-Fe 多孔質合金

粉中在 50°C 的 40 質量%氫氧化鈉水溶液中進行 1 小時攪拌混合者（實施例 1），係源自氫氧化鋁的（ $2\theta=11\sim 13^\circ$  或  $2\theta=23\sim 25^\circ$ ）不存在，可知合金粉係實質上不含金屬氫氧化物。又，與不在 50°C 的 40 質量%氫氧化鈉水溶液中進行 1 小時攪拌混合而調製的 Al-Fe 多孔質合金粉（參考例 1）比較下，可知實施例 1 之 Al-Fe 多孔質合金粉係表面積大，顯著地提高氧吸收性能。

## 申請專利範圍

1. 一種氧吸收劑，其特徵係含有

將含 (A) 選自鐵、鈷、鎳及銅所構成組群之至少 1 種過渡金屬與 (B) 鋁的合金 (X) 供給至鹼之水溶液處理，使前述合金 (X) 之成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的金屬 (Y) 而成，

前述金屬 (Y) 之平均粒徑為  $5 \sim 200 \mu\text{m}$ ，

且前述金屬 (Y) 之以 BET 法測定的比表面積為至少  $20 \text{m}^2/\text{g}$ ，

前述金屬 (Y) 之 X 線繞射輪廓中，令源自前述成分 (A) 及 / 或前述成分 (A) 與 (B) 之固溶體的繞射峰的半高寬為  $W_1$ 、繞射強度為  $I_1$ ，令繞射角  $2\theta = 10 \sim 11^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_2$ 、繞射強度為  $I_2$  之場合，以  $S_1 = W_1 \times I_1$  及  $S_2 = W_2 \times I_2$  定義的繞射峰面積滿足  $S_2 / S_1 < 0.3$  的關係。

2. 如請求項 1 之氧吸收劑，其中，前述金屬 (Y) 之 X 線繞射輪廓中，令繞射角  $2\theta = 23 \sim 25^\circ$  之繞射峰的半高寬為  $W_3$ 、繞射強度為  $I_3$  之場合，以  $S_3 = W_3 \times I_3$  定義的繞射峰面積滿足  $S_3 / S_1 < 0.3$  的關係。

3. 如請求項 2 之氧吸收劑，其中，前述金屬 (Y) 之 X 線繞射輪廓中， $S_2$  及  $S_3$  為 0。

4. 如請求項 1 或 2 之氧吸收劑，其中，將前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的金屬 (Y) 為多孔質形狀。

5.如請求項 1 或 2 之氧吸收劑，其中，將前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的金屬 (Y) 中成分 (B) 之含有率為 0.01~50 質量%。

6.如請求項 1 或 2 之氧吸收劑，其中，前述金屬 (Y) 係由將含前述成分 (A) 與前述成分 (B) 之合金 (X) 之粉末供給至鹼之水溶液處理，使前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到之金屬粉所構成。

7.如請求項 1 或 2 之氧吸收劑，其中，前述鹼之水溶液為氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液。

8.如請求項 1 或 2 之氧吸收劑，其中，將前述成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到的金屬 (Y) 之以 BET 法測定的比表面積至少為  $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

9.如請求項 1 或 2 之氧吸收劑，其係使前述金屬 (Y) 供給至比前述水溶液之鹼濃度更高的追加之鹼之水溶液處理，使前述金屬 (Y) 之成分 (B) 之至少一部份溶出除去而得到者。

10.一種氧吸收性包裝體，其特徵係使請求項 1~9 中任一項之氧吸收劑以全部或部分使用通氣性包裝材的包裝材進行包裝而成。

11.一種氧吸收性樹脂組成物，其特徵係含有請求項 1~9 中任一項之氧吸收劑與熱可塑性樹脂而成。

12.一種氧吸收性樹脂薄片或薄膜，其特徵係由請求項 11 之氧吸收性樹脂組成物所構成。

# 圖式

圖 1

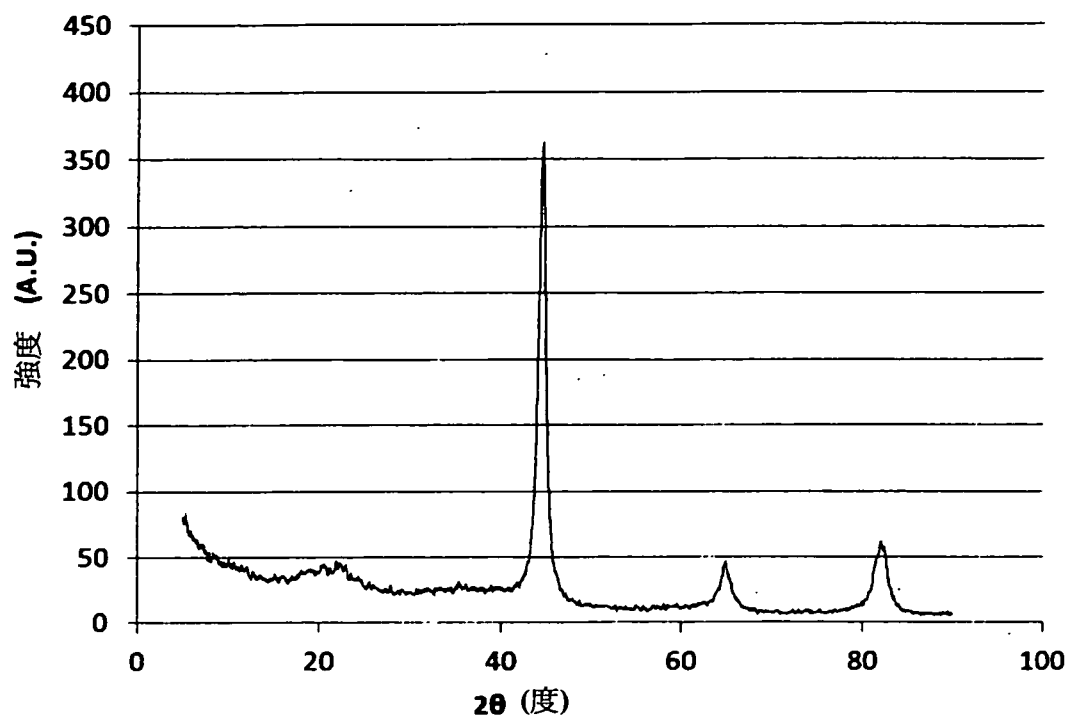


圖 2

