



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119031972 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 26

(21) 申请号 202380026590.2

(22) 申请日 2023.03.16

(30) 优先权数据

2022-045666 2022.03.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/010254 2023.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/182130 JA 2023.09.28

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 染谷昌男 渡边慧介

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C01D 3/10 (2006.01)

C01F 11/20 (2006.01)

C01G 49/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

脱氧剂组合物、脱氧剂包装体和脱氧剂包装体的制造方法

(57) 摘要

一种脱氧剂组合物,其包含:铁、金属盐和水,存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g) / {铁的含  
量(g) × 铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下。

1. 一种脱氧剂组合物,其包含:铁、金属盐和水,  
存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下。
2. 根据权利要求1所述的脱氧剂组合物,其中,所述金属盐的至少一部分存在于所述铁的表面。
3. 根据权利要求2所述的脱氧剂组合物,其是由存在于所述铁的表面的金属盐覆盖所述铁的表面而成的。
4. 根据权利要求2或3所述的脱氧剂组合物,其中,存在于所述铁的表面的金属盐为选自由氯化钙、溴化钙和溴化钠组成的组中的1种以上。
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,存在于所述铁的表面的金属盐的含量相对于铁100质量份为0.1质量份以上且10质量份以下。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述铁的比表面积为0.03m<sup>2</sup>/g以上且0.20m<sup>2</sup>/g以下。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述铁的平均粒径(D50)为1μm以上且1000μm以下。
8. 一种脱氧剂包装体,其具备:权利要求1~7中任一项所述的脱氧剂组合物、和收纳有该脱氧剂组合物的透气性包装容器。
9. 一种脱氧剂包装体的制造方法,其包括下述工序(I)~(III),  
工序(I):得到包含金属盐和铁的脱氧剂组合物(a)的工序,  
工序(II):向所述脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水、且存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下的脱氧剂组合物(A)的工序,  
工序(III):将所述脱氧剂组合物(a)和所述脱氧剂组合物(A)中的至少一者收纳于透气性包装容器(b1)的工序。
10. 根据权利要求9所述的脱氧剂包装体的制造方法,其中,接着所述工序(I),依次具备下述工序(III-1)和工序(II-1),  
工序(III-1):将所述脱氧剂组合物(a)收纳于所述透气性包装容器(b1)的工序,  
工序(II-1):通过所述透气性包装容器(b1),向所述脱氧剂组合物(a)供给水,得到所述脱氧剂组合物(A)的工序。
11. 根据权利要求10所述的脱氧剂包装体的制造方法,其还具备下述工序(IV-1),  
工序(IV-1):将收纳有所述脱氧剂组合物(A)的所述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序。
12. 根据权利要求9所述的脱氧剂包装体的制造方法,其中,接着所述工序(I),依次具备下述工序(III-2)、工序(IV-2)和工序(II-2),  
工序(III-2):将所述脱氧剂组合物(a)和供水剂收纳于所述透气性包装容器(b1)的工序,  
工序(IV-2):将收纳有所述脱氧剂组合物(a)和所述供水剂的透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序,  
工序(II-2):从所述供水剂向所述脱氧剂组合物(a)供给水,得到所述脱氧剂组合物

(A)的工序。

## 脱氧剂组合物、脱氧剂包装体和脱氧剂包装体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及脱氧剂组合物、脱氧剂包装体和脱氧剂包装体的制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为食品、药物等的保存技术,已知有使用脱氧剂的方法。该方法中,通过在阻气性的密封容器内封入被保存物品和脱氧剂并密封,从而使脱氧剂吸收密封容器内的氧,可以将密封容器内的气氛实质上保持为无氧状态。作为脱氧剂的功能,需要其为小型且吸收较多的氧。换言之,需要每单位体积的吸氧量高的脱氧剂组合物。

[0003] 作为代表性的脱氧剂,可列举出以铁(铁粉)作为主剂的铁系脱氧剂、以抗坏血酸、甘油等作为主剂的非铁系脱氧剂。脱氧剂根据用途适当选择,但是从吸氧性能的观点考虑,广泛使用铁系脱氧剂。

[0004] 这种情况下,进行了改善铁系脱氧剂的吸氧速度的尝试。

[0005] 例如专利文献1中公开了,通过铁系的脱氧剂组合物中包含保水剂、溶胀剂、铵盐、水,从而实现了吸氧速度的改善的脱氧剂组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2021-146292号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 另一方面,有越改善铁系脱氧剂的吸氧速度,大气中的操作越困难的倾向。通常,脱氧剂在使用前脱气包装于阻气性的包装材料中并保管,在使用前开封包装材料并在大气中取出脱氧剂,与被保存物品一起封入至密封容器内而使用。在这种使用的情况下,存在特别是吸氧速度快的铁系脱氧剂在大气中操作的期间脱氧反应也急速推进,封入至密封容器内后吸氧性能发生劣化的问题。

[0011] 因此,迄今为止,针对吸氧速度的改善与大气中的劣化(失活)的抑制这样的二律背反的课题,已经进行了(1)以使两者适度平衡的方式进行脱氧剂组合物的组成设计、或(2)预先考虑大气中劣化的程度,大量使用脱氧剂组合物等应对,但要求进一步的改善。

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供:在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能的脱氧剂组合物、脱氧剂包装体和脱氧剂包装体的制造方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 即,本发明的主旨构成如以下所述。

[0015] [1]一种脱氧剂组合物,其包含:铁、金属盐和水,

[0016] 存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下。

[0017] [2]根据上述[1]所述的脱氧剂组合物,其中,前述金属盐的至少一部分存在于前

述铁的表面。

[0018] [3]根据上述[2]所述的脱氧剂组合物,其是由存在于前述铁的表面上的金属盐覆盖前述铁的表面而成的。

[0019] [4]根据上述[2]或[3]所述的脱氧剂组合物,其中,存在于前述铁的表面上的金属盐为选自由氯化钙、溴化钙和溴化钠组成的组中的1种以上。

[0020] [5]根据上述[2]~[4]中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,存在于前述铁的表面上的金属盐的含量相对于铁100质量份为0.1质量份以上且10质量份以下。

[0021] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述铁的比表面积为 $0.03\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $0.20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0022] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述铁的平均粒径(D50)为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下。

[0023] [8]一种脱氧剂包装体,其具备:上述[1]~[7]中任一项所述的脱氧剂组合物、和收纳有该脱氧剂组合物的透气性包装容器。

[0024] [9]一种脱氧剂包装体的制造方法,其包括下述工序(I)~(III)。

[0025] 工序(I):得到包含金属盐和铁的脱氧剂组合物(a)的工序

[0026] 工序(II):向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水、且存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g) $\times$ 铁的比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )}]超过 $2.00\text{g}/\text{m}^2$ 且为 $3.50\text{g}/\text{m}^2$ 以下的脱氧剂组合物(A)的工序

[0027] 工序(III):将前述脱氧剂组合物(a)和前述脱氧剂组合物(A)中的至少一者收纳于透气性包装容器(b1)的工序

[0028] [10]根据上述[9]所述的脱氧剂包装体的制造方法,其中,接着前述工序(I),依次具备下述工序(III-1)和工序(II-1)。

[0029] 工序(III-1):将前述脱氧剂组合物(a)收纳于前述透气性包装容器(b1)的工序

[0030] 工序(II-1):通过前述透气性包装容器(b1),向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到前述脱氧剂组合物(A)的工序

[0031] [11]根据上述[10]所述的脱氧剂包装体的制造方法,其还具备下述工序(IV-1)。

[0032] 工序(IV-1):将收纳有前述脱氧剂组合物(A)的前述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序

[0033] [12]根据上述[9]所述的脱氧剂包装体的制造方法,其中,接着前述工序(I),依次具备下述工序(III-2)、工序(IV-2)和工序(II-2)。

[0034] 工序(III-2):将前述脱氧剂组合物(a)和供水剂收纳于前述透气性包装容器(b1)的工序

[0035] 工序(IV-2):将收纳有前述脱氧剂组合物(a)和前述供水剂的透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序

[0036] 工序(II-2):从前述供水剂向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到前述脱氧剂组合物(A)的工序

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明,可以提供:在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能的脱氧剂组合物、脱氧剂包装体和脱氧剂包装体的制造方法。

## 具体实施方式

[0039] 对根据本发明的脱氧剂组合物、脱氧剂包装体和脱氧剂包装体的制造方法的实施方式以下详细地进行说明。

[0040] 需要说明的是,本说明书中,关于数值的记载的“A~B”这种术语指的是“A以上且B以下”(A<B的情况)或“A以下且B以上”(A>B的情况)。另外,本发明中,优选方式的组合为更优选的方式。

[0041] [脱氧剂组合物]

[0042] 本发明的脱氧剂组合物包含:铁、金属盐和水,存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下。

[0043] 需要说明的是,本说明书中,“存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量”是“形成于铁的表面的水膜的厚度”的指标,“存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量”如果为上述规定的范围内,则表示在铁的表面形成具有规定厚度的水膜。

[0044] 本发明的脱氧剂组合物通过为上述构成从而在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能。

[0045] 关于本发明的脱氧剂组合物发挥上述效果的理由并不确定,但如以下推测。

[0046] 首先,对于铁系脱氧剂,铁与水及氧发生反应,从而发生快速的脱氧反应。另外,已知这种铁系脱氧剂通常在脱氧反应的初始的反应速度快。

[0047] 另外,上述脱氧反应中的水有:利用脱氧环境中的水蒸气(从被保存物等蒸发的水分等)的情况(水分依赖型);和,预先在脱氧剂包装体内一同包含有含水载体(供水剂等)的情况(自力反应型)。任意情况下,为了使铁吸收氧,均需要将水分引入至铁的表面,对此利用金属盐的潮解现象。

[0048] 另外,本发明人等对铁的吸氧进一步进行了反应解析,结果推测:上述反应不是铁与气体状态的水(水蒸气)、氧直接反应,而是首先利用金属盐的潮解现象,在铁的表面形成水膜,该水膜中的水和溶存氧与铁发生反应的机制。

[0049] 出于上述机制认为,作为脱氧反应的初始阶段,在铁的表面形成水膜时,向铁的表面供给适度的水分和氧(溶存氧),脱氧反应的反应速度变快。认为,由于吸水进一步推进,水膜的厚度逐渐增加时,水膜中的溶存氧浓度变低的扩散律速,而脱氧反应的反应速度变慢。

[0050] 认为,本发明的脱氧剂组合物中,通过预先在铁的表面形成具有规定厚度的水膜,从而在脱氧反应的初期,基于厚的水膜而可以减慢反应速度,可以抑制大气中的劣化。另外认为,通过使水膜的厚度为规定的厚度,从而基于大气中的蒸发、反应进行而最初的水膜的厚度减少,在一定时间后成为最佳的水膜的厚度,能发挥高的吸氧性能。

[0051] 以下,对各成分等进行说明。

[0052] (铁)

[0053] 本发明的脱氧剂组合物中所含的铁的形状没有特别限定,从吸氧性能、获得容易性和操作容易性的观点出发,优选铁粉。铁粉优选铁(0价的金属铁)的表面露出者,但在不妨碍本发明的效果的范围内,可以如通常的金属表面那样,具有极薄的氧化覆膜。具体而言,可以使用还原铁粉、电解铁粉、喷雾铁粉(雾化铁粉)等。另外,也可以使用铸铁等粉

碎物、切削品。

[0054] 铁粉可以单独使用1种,也可以根据需求组合使用2种以上而使用。另外,这些铁粉的市售品可以容易获得,也可以使用。

[0055] 对于铁粉的平均粒径(D50),从使与氧的接触良好的观点出发,优选3000 $\mu\text{m}$ 以下、更优选1000 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选300 $\mu\text{m}$ 以下,而且从抑制粉尘的发生的观点出发,优选1 $\mu\text{m}$ 以上、更优选10 $\mu\text{m}$ 以上、进一步优选20 $\mu\text{m}$ 以上。而且,更具体而言,铁粉的平均粒径(D50)优选1 $\mu\text{m}$ 以上且3000 $\mu\text{m}$ 以下、更优选1 $\mu\text{m}$ 以上且1000 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选10 $\mu\text{m}$ 以上且1000 $\mu\text{m}$ 以下、更进一步优选20 $\mu\text{m}$ 以上且300 $\mu\text{m}$ 以下。

[0056] 需要说明的是,平均粒径处于上述范围的铁粉可以适宜选择市售的铁粉而获得。另外,例如也可以使用符合期望的平均粒径的筛进行分级而得到。

[0057] 另外,平均粒径例如可以利用市售的激光衍射/散射式粒径分布测定装置(株式会社堀场制作所制LA-960)等、作为体积基准粒度分布中的累积频率50%的平均粒径(D50)而测定。

[0058] 另外,对于铁粉的比表面积,从吸氧性能的观点出发,优选0.03 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选0.05 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上,而且从抑制粉尘的发生的观点出发,优选0.20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选0.10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选0.09 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下。而且,更具体而言,铁粉的比表面积优选0.03 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上且0.20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、更优选0.03 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上且0.10 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、进一步优选0.05 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上且0.09 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0059] 需要说明的是,铁粉的比表面积可以以BET多点法测定。具体而言,可以根据实施例中记载的方法而测定。

[0060] 本发明的脱氧剂组合物包含铁作为主剂。铁的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中,优选40质量%以上且98质量%以下、更优选45质量%以上且95质量%以下、进一步优选50质量%以上且90质量%以下。

[0061] 需要说明的是,脱氧剂组合物不含供水剂的情况下,脱氧剂组合物中的铁的含量可以为优选70质量%以上且98质量%以下、更优选75质量%以上且95质量%以下、进一步优选75质量%以上且90质量%以下、更进一步优选75质量%以上且85质量%以下。

[0062] 另外,脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,脱氧剂组合物中的铁的含量可以为优选40质量%以上且75质量%以下、更优选45质量%以上且65质量%以下、进一步优选50质量%以上且60质量%以下。

[0063] (金属盐)

[0064] 本发明的脱氧剂组合物中所含的金属盐是对铁的氧化反应起催化作用、改善铁的活性的物质。另外,金属盐发挥防止脱氧剂组合物中所含的水蒸发而从脱氧剂组合物失去的作用。

[0065] 另外,本发明的脱氧剂组合物需要预先在铁的表面形成规定厚度的水膜,但将水分引入至铁的表面时,利用金属盐的潮解现象。因此,金属盐的优选至少一部分、更优选主要存在于铁的表面。

[0066] 此处,“金属盐的至少一部分存在于铁的表面”是指,脱氧剂组合物中所含的金属盐中的一部分或全部存在于铁的表面。本发明的脱氧剂组合物如后述,也可以包含供水剂,且供水剂中有时包含金属盐,但该金属盐负载于供水剂的载体,因此,与存在于铁的表面

金属盐相区别。因此,脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,只要金属盐的一部分存在于铁的表面即可,其他也可以负载于供水剂的载体。

[0067] 另外,“金属盐主要存在于铁的表面”例如可以举出在脱氧剂组合物中不配混供水剂等包含金属盐的成分的情况等,是指实质上金属盐的全部存在于铁的表面情况。

[0068] 另外,存在于铁的表面金属盐更优选覆盖铁的表面而成。需要说明的是,金属盐覆盖铁表面的方法没有特别限定,例如,如后述,将铁粉与包含金属盐的水溶液混合后,干燥,去除水分,使金属盐附着于铁粉的表面,从而可以进行。

[0069] 金属盐没有特别限定,优选具有潮解性的金属盐。其中,优选卤化金属。作为卤化金属,只要为通常已知者就可以没有特别限制地使用。

[0070] 作为卤化金属中的金属,没有特别限定,例如可以举出选自碱金属、碱土金属、铜、锌、铝、锡、铁、钴和镍组成的组中的1种以上。其中,更优选选自自由锂、钾、钠、镁、钙、钡和铁组成的组中的1种以上,进一步优选选自自由钠和钙组成的组中的1种以上。

[0071] 另外,作为卤化金属中的卤化物,没有特别限定,例如可以举出氯化物、溴化物、和碘化物,优选选自自由氯化物和溴化物组成的组中的1种以上。

[0072] 对于卤化金属,出于操作性、安全性等方面,优选选自自由氯化钙、氯化钠、溴化钙、溴化钠、碘化钙和碘化钠组成的组中的1种以上。

[0073] 特别是作为存在于铁的表面金属盐,从控制水膜厚度的观点出发,更优选选自自由氯化钙、溴化钙和溴化钠组成的组中的1种以上。

[0074] 金属盐可以单独使用1种,也可以根据需要组合使用2种以上而使用。另外,这些金属盐可以容易获得市售品,也可以使用。

[0075] 金属盐的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中、优选0.09质量%以上且20质量%以下、更优选0.10质量%以上且15质量%以下、进一步优选0.50质量%以上且10质量%以下。另外,除供水剂之外的脱氧剂组合物中的金属盐的含量优选0.09质量%以上且9.0质量%以下、更优选0.10质量%以上且7.0质量%以下、进一步优选0.50质量%以上且5.0质量%以下。

[0076] 另外,金属盐的含量相对于铁100质量份,优选0.1质量份以上且25质量份以下、更优选0.1质量份以上且20质量份以下。需要说明的是,脱氧剂组合物不含供水剂的情况下,金属盐的含量相对于铁100质量份,进一步优选0.1质量份以上且10质量份以下、更进一步优选0.1质量份以上且5质量份以下、更进一步优选0.2质量份以上且5质量份以下、更进一步优选0.2质量份以上且3质量份以下。另外,脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,金属盐的含量相对于铁100质量份,进一步优选1.0质量份以上且20质量份以下、更进一步优选5.0质量份以上且15质量份以下、更进一步优选10质量份以上且15质量份以下。

[0077] 存在于铁的表面金属盐的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中、优选0.09质量%以上且9.0质量%以下、更优选0.10质量%以上且5.0质量%以下、进一步优选0.10质量%以上且2.9质量%以下。另外,存在于铁的表面金属盐的含量在除供水剂之外的脱氧剂组合物中,优选0.09质量%以上且9.0质量%以下、更优选0.10质量%以上且7.0质量%以下、进一步优选0.50质量%以上且5.0质量%以下。

[0078] 另外,存在于铁的表面金属盐的含量相对于铁100质量份,优选0.1质量份以上且20质量份以下、更优选0.1质量份以上且15质量份以下、进一步优选0.1质量份以上且10

质量份以下、更进一步优选0.3质量份以上且10质量份以下、更进一步优选超过0.8质量份且为10质量份以下。需要说明的是,脱氧剂组合物不含供水剂的情况下,存在于铁的表面的金属盐的含量相对于铁100质量份,更进一步优选0.7质量份以上且5质量份以下、更进一步优选0.7质量份以上且3质量份以下。另外,脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,存在于铁的表面的金属盐的含量相对于铁100质量份,更进一步优选1.0质量份以上且7.0质量份以下、更进一步优选2.0质量份以上且7.0质量份以下。

[0079] (水)

[0080] 本发明的脱氧剂组合物中所含的水是使脱氧反应进行所需的成分。

[0081] 另外,本发明的脱氧剂组合物需要预先在铁的表面形成规定厚度的水膜,但认为,此时水利用金属盐的潮解现象被引入至存在于铁的表面的金属盐。因此,水优选至少一部分、更优选主要与金属盐一起存在于铁的表面。

[0082] 此处,“水的至少一部分存在于铁的表面”是指,脱氧剂组合物中所含的水中的一部分或全部存在于铁的表面。本发明的脱氧剂组合物如后述,可以包含供水剂,且供水剂中包含水,但该水负载于供水剂的载体,因此,与存在于铁的水相区别。因此,脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,只要水的一部分存在于铁的表面即可,其他可以负载于供水剂的载体。

[0083] 另外,“水主要存在于铁的表面”例如可以举出在脱氧剂组合物中不配混供水剂等包含水的成分的情况等,是指实质上水的全部存在于铁的表面情况。

[0084] 另外,更优选存在于铁的水与金属盐一起覆盖铁的表面而成。

[0085] 本发明的脱氧剂组合物中,通过将形成于铁的水膜的厚度控制为规定的厚度,从而即使在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能。需要说明的是,水膜的厚度可以将存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量作为指标。

[0086] 存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量 $[\text{存在于铁的水的含量}(\text{g})/\{\text{铁的含量}(\text{g}) \times \text{铁的比表面积}(\text{m}^2/\text{g})\}]$ 超过 $2.00\text{g}/\text{m}^2$ 且为 $3.50\text{g}/\text{m}^2$ 以下。存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量如果为 $2.00\text{g}/\text{m}^2$ 以下,则水膜薄,吸氧速度快,因此,在大气中放置一定时间时发生劣化,无法发挥充分的吸氧性能。另外,认为如果存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量超过 $3.50\text{g}/\text{m}^2$ ,则水膜过度厚,因此,即使在大气中放置一定时间也无法使水膜的厚度最佳化,吸氧速度变慢。另外,存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量优选 $2.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $3.10\text{g}/\text{m}^2$ 以下、更优选 $2.10\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $3.10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0087] 将上述存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量 $[\text{存在于铁的水的含量}(\text{g})/\{\text{铁的含量}(\text{g}) \times \text{铁的比表面积}(\text{m}^2/\text{g})\}]$ 控制在规定的范围内的方法没有特别限定,例如(1)适宜选择水对铁的表面的供给方法、其条件,或(2)调整存在于铁的金属盐的含量,从而可以控制为期望的厚度。特别是,将水分引入至铁的表面时,利用金属盐的潮解现象,因此,更优选以(2)的方法进行控制。该情况下,认为,越增加存在于铁的金属盐的含量,可以越高存在于铁的水相对于铁的每单位表面积的含量 $[\text{存在于铁的水的含量}(\text{g})/\{\text{铁的含量}(\text{g}) \times \text{铁的比表面积}(\text{m}^2/\text{g})\}]$ 。

[0088] 需要说明的是,脱氧剂组合物中的水的含量没有特别限定,优选5质量%以上且40质量%以下、更优选10质量%以上且30质量%以下、进一步优选10质量%以上且25质量%

以下。另外,水的含量在除供水剂之外的脱氧剂组合物中,优选5质量%以上且34质量%以下、更优选10质量%以上且30质量%以下、进一步优选14质量%以上且28质量%以下、更进一步优选14质量%以上且25质量%以下。

[0089] 另外,对于水的含量,从吸氧性能的观点出发,相对于铁100质量份,优选6质量份以上且35质量份以下、更优选10质量份以上且35质量份以下、更优选15质量份以上且30质量份以下。

[0090] (供水剂)

[0091] 本发明的脱氧剂组合物可以还包含供水剂。供水剂为使水分浸渗于载体而成者(含水载体),是向铁供给水者。

[0092] 供水剂优选包含:载体、金属盐和水。

[0093] 作为载体,只要可以向铁供给所负载的水分即可,通常适合使用沸石、焙烧硅藻土、硅胶、珠光体、蛭石、活性氧化铝、活性白土、活性炭、膨润土等粒状物,其中,优选沸石、焙烧硅藻土、活性炭。

[0094] 作为金属盐,可以使用前述成分,但优选氯化钠。

[0095] 本发明的脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,供水剂的含量没有特别限定,只要为可以给予所需水分量的量即可,例如在脱氧剂组合物中、优选12质量%以上且85质量%以下、更优选25质量%以上且70质量%以下、进一步优选35质量%以上且70质量%以下、更进一步优选35质量%以上且60质量%以下。另外,供水剂的含量相对于铁100质量份,优选15质量份以上且500质量份以下、更优选30质量份以上且200质量份以下、进一步优选30质量份以上且150质量份以下、更进一步优选50质量份以上且130质量份以下、更进一步优选50质量份以上且100质量份以下。

[0096] 另外,本发明的脱氧剂组合物包含供水剂的情况下,载体的含量在脱氧剂组合物中优选15质量%以上且100质量%以下、更优选15质量%以上且60质量%以下、进一步优选20质量%以上且40质量%以下、更进一步优选20质量%以上且30质量%以下。另外,载体的含量相对于铁100质量份,优选20质量份以上且150质量份以下、更优选30质量份以上且100质量份以下、进一步优选30质量份以上且80质量份以下、更进一步优选30质量份以上且50质量份以下。

[0097] (其他成分)

[0098] 本发明的脱氧剂组合物除上述成之外,根据需要也可以包含其他成分。作为其他成分,可以举出碱性物质、溶胀剂、流动性改善剂、催化剂、臭气吸附剂、热分散剂等。

[0099] <脱氧剂组合物的形状>

[0100] 本发明的脱氧剂组合物的形状没有特别限定,例如可以举出球形、大致球形、椭圆形和圆柱,从有填充性更优异、体积密度变得更高的倾向的方面出发,优选球形和大致球形,更优选球形。

[0101] [脱氧剂组合物的制造方法]

[0102] 制造本发明的脱氧剂组合物的方法没有特别限定,例如优选依次具备下述工序(i)和(ii)。

[0103] 工序(i):得到包含铁和金属盐的脱氧剂组合物(a)的工序

[0104] 工序(ii):向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水、且存在于铁

的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g) / {铁的含  
量(g) × 铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下的脱氧剂组合物(A)的工序

[0105] <工序(i)>

[0106] 工序(i)为得到包含铁和金属盐的脱氧剂组合物(a)的工序。

[0107] 关于铁和金属盐,如上述。

[0108] 得到的脱氧剂组合物(a)中,金属盐优选存在于铁的表面,更优选覆盖铁的表面而  
成。得到这种脱氧剂组合物(a)的方法没有特别限定,例如在铁粉中混合金属盐的水溶液并  
干燥,从而也可以得到附着有金属盐的铁粉。

[0109] 将金属盐制成水溶液作为原料时的该盐的浓度优选1质量%以上且40质量%以  
下、更优选2质量%以上且30质量%以下、进一步优选10质量%以上且30质量%以下。通过  
为上述范围内,从而可以将铁粉与金属盐水溶液均匀地混合,可以在铁粉表面均匀地覆盖  
金属盐。

[0110] <工序(ii)>

[0111] 工序(ii)为向上述脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水、且存在于  
铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g) / {铁的含  
量(g) × 铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下的脱氧剂组合物(A)的工  
序。

[0112] 根据本工序,可以在铁的表面形成具有期望厚度的水膜,得到在大气中操作一定  
时间后也能发挥充分的吸氧性能的脱氧剂组合物。

[0113] 向脱氧剂组合物(a)供给水的方法没有特别限定,例如可以举出以下那样的方法。

[0114] 首先,(1)以来自于外部的吸湿供给水的情况下,可以举出将脱氧剂组合物(a)在  
调整成规定的湿度的气氛下放置一定时间,使水分吸收的方法;使脱氧剂组合物(a)与含水  
体(例如润湿的脱脂棉等)接触,从含水体向脱氧剂组合物(a)供给水的方法等。根据这些方  
法,通过适宜调整湿度和放置时间、以及含水体的水分量和接触时间等,从而可以在铁的表  
面形成具有期望厚度的水膜。

[0115] 另外,还可以举出(2)在脱氧剂组合物(a)中进一步配混含水载体(供水剂等),从  
该含水载体向脱氧剂组合物(a)供给水分的方法。根据本方法,通过调整含水载体的量、含  
水载体的含水量等,从而可以在铁的表面形成具有期望厚度的水膜。需要说明的是,通过本  
方法得到的脱氧剂组合物(A)除铁、金属盐和水之外,实质上还包含载体。

[0116] 需要说明的是,上述任意方法的情况下,一旦向脱氧剂组合物(a)开始供给水分,  
则铁的脱氧反应均会进行,因此,工序(ii)优选在非活性气氛中进行,进一步得到的脱氧剂  
组合物(A)直至作为脱氧剂使用为止,优选保存在非活性气氛中。

[0117] 将上述各成分混合的混合装置没有特别限定,作为具体例,可以使用螺带混合机  
(大野化学机械株式会社制)、诺塔混合机(Hosokawa Micron Corporation制)、锥形混合器  
(大野化学机械公司制)、立式造粒机(POWREX CORP.制)、SP造粒机(株式会社Dalton制)、高  
速混合机(EARTHTECHNICACo.,Ltd.制)和造粒机(AKIRAKIKO Co.,Ltd.制)。

[0118] [脱氧剂包装体]

[0119] 本发明的脱氧剂包装体具备:上述脱氧剂组合物、和收纳有该脱氧剂组合物的透  
气性包装容器。

[0120] (透气性包装容器)

[0121] 透气性包装容器只要为包含脱氧剂用途中使用的包装材料的容器就没有特别限制,从脱氧剂包装体发挥充分的吸氧性能的观点出发,至少包含透气性包装材料,可以举出例如:将2张透气性包装材料贴合形成袋状者;将1张透气性包装材料和1张非透气性包装材料贴合形成袋状者;将1张透气性包装材料折叠、并将除了折叠部之外的边缘部彼此密封而形成袋状者料。此外,还可以举出在非透气性的刚性容器的开口面上粘附有透气性包装材料的容器等。

[0122] 此处,透气性包装材料和非透气性包装材料为方形的情况下,透气性包装材料可列举出将2张透气性包装材料重叠、将4边热封而形成袋状者;将1张透气性包装材料和1张非透气性包装材料重叠、且将4边热封而形成袋状者;将1张透气性包装材料折叠、并将除了折叠部之外的3边热封而形成袋状者。另外,包装材料也可以为将透气性包装材料形成筒状、且将该筒状体的两端部和主体部进行热封而形成袋状者。

[0123] (透气性包装材料)

[0124] 作为透气性包装材料,选择透过氧和水蒸气的包装材料。其中,适合使用基于格利式试验机法的透气抵抗度为600秒以下、更优选90秒以下、进一步优选30秒以下者。此处,透气抵抗度是指,根据JIS P8117:2009的方法而测得的值。更具体而言,是指使用格利式透气度测定仪(株式会社东洋精机制作所制)100mL的空气透过透气性包装材料所需的时间。

[0125] 作为上述透气性包装材料,除了纸、无纺布之外,还使用对于塑料薄膜赋予透气性而成的透气性包装材料。作为塑料薄膜,可以使用例如将聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚丙烯、聚碳酸酯等的薄膜、和作为密封层的聚乙烯、离聚物、聚丁二烯、乙烯丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸共聚物或乙烯乙酸乙烯酯共聚物等的薄膜进行层叠粘接而成的层叠薄膜等。另外,它们的层叠物也可以用作透气性包装材料。

[0126] 作为赋予透气性的方法,除了利用冷针、热针进行的穿孔加工之外,还能够采用各种方法。通过穿孔加工赋予透气性的情况下,透气性可以通过所穿孔的孔的直径、个数、材质等进行自由调整。

[0127] 另外,层叠薄膜的厚度优选为50~300 $\mu\text{m}$ 、特别优选60~250 $\mu\text{m}$ 。此时,与厚度不在上述范围内的情况相比,能够制成保持强度、热封性、包装适性优异的包装材料。

[0128] (非透气性包装材料)

[0129] 作为非透气性包装材料,可以使用脱氧剂用途中使用的包装材料,适合的是,可以阻断被保存物品的水分、醇、油分、固体成分、另外有密封性的包装材料。具体而言,可以举出如聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙系的共挤出多层片、薄膜那样的、氧透过率0.05~20mL/m<sup>2</sup>·24hr·atm(25°C、50%RH)的层叠体等。

[0130] (阻气性容器)

[0131] 本发明的脱氧剂包装体可以具备:进一步将收纳有上述脱氧剂组合物的透气性包装容器收纳的阻气性容器。通过将收纳有上述脱氧剂组合物的透气性包装容器收纳在阻气性容器中,从而可以阻断与外部的透气,特别是可以防止氧对阻气性容器内的流入和水蒸气的流出,可以良好地维持吸氧性能直至作为脱氧剂的使用时。

[0132] 阻气性容器只要能密封且实质上具有阻气性就没有特别限定,从阻断外部的透气的观点出发,优选由上述非透气性材料构成。

[0133] 具体而言,可以简便地使用如聚对苯二甲酸乙二醇酯/铝蒸镀/聚乙烯、拉伸聚丙烯/聚乙烯醇/聚乙烯、聚偏二氯乙烯涂布拉伸尼龙/聚乙烯等具有层叠结构的多层片、薄膜、尼龙系的共挤出多层片、薄膜那样的、氧透过率 $0.05 \sim 20\text{mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot \text{atm}(25^\circ\text{C}, 50\% \text{RH})$ 的层叠体所形成的袋、包装容器。

[0134] 另外,除上述之外,作为阻气性容器,还可以使用金属罐、玻璃瓶、塑料容器等。

[0135] [脱氧剂包装体的制造方法]

[0136] 脱氧剂包装体的制造方法没有特别限定,例如优选包括下述工序(I)~(III)。根据这种方法,可以得到在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能的脱氧剂包装体。需要说明的是,下述工序(II)和(III)的顺序不受限制。

[0137] 工序(I):得到包含铁和金属盐的脱氧剂组合物(a)的工序

[0138] 工序(II):向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水、且存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g) $\times$ 铁的比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )}]超过 $2.00\text{g}/\text{m}^2$ 且为 $3.50\text{g}/\text{m}^2$ 以下的脱氧剂组合物(A)的工序

[0139] 工序(III):将前述脱氧剂组合物(a)和前述脱氧剂组合物(A)中的至少一者收纳于透气性包装容器(b1)的工序

[0140] <工序(I)和(II)>

[0141] 工序(I)和(II)与制造上述脱氧剂组合物的方法中的工序(i)和(ii)相同。

[0142] <工序(III)>

[0143] 工序(III)为将脱氧剂组合物(a)和脱氧剂组合物(A)中的至少一者收纳于透气性包装容器(b1)的工序。

[0144] 通过具备本工序,从而可以将脱氧剂组合物(a)和脱氧剂组合物(A)收纳于透气性包装容器内,可以得到在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能的脱氧剂包装体。

[0145] 需要说明的是,关于透气性包装容器(b1),可以使用上述容器。

[0146] 上述制造方法优选还具备下述工序(IV)。

[0147] 工序(IV):将收纳有脱氧剂组合物(a)和脱氧剂组合物(A)中的至少一者的前述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序

[0148] 通过具备上述工序(IV),从而可以将收纳有脱氧剂组合物(a)和脱氧剂组合物(A)中的至少一者的前述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2),可以阻断氧、水蒸气向阻气性容器的内部的流入。因此,可以抑制铁的氧化,且可以适当管理铁的表面的水分量。

[0149] 本工序特别适合透气性包装容器(b1)收纳脱氧剂组合物(A)的情况。脱氧剂组合物(A)已经形成有水膜,因此,在氧的存在下脱氧反应缓慢地进行。因此,从良好地维持吸氧性能直至作为脱氧剂的使用时的观点出发,本工序是有效的。

[0150] 需要说明的是,将收纳有脱氧剂组合物(a)和脱氧剂组合物(A)中的至少一者的前述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的情况下,优选阻气性容器(b2)的内部实质上成为密闭体系,更优选使体系内成为无氧的还原性气氛。

[0151] 作为上述制造方法的具体例,例如可以举出以下的方法1和2。

[0152] <方法1>

[0153] 作为方法1,上述工序(I)中,优选依次具备下述工序(III-1)和工序(II-1)。

[0154] 工序(III-1):将前述脱氧剂组合物(a)收纳于前述透气性包装容器(b1)的工序

[0155] 工序(II-1):通过前述透气性包装容器(b1),向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到前述脱氧剂组合物(A)的工序

[0156] 工序(III-1)对应于上述工序(III),是将脱氧剂组合物(a)收纳于透气性包装容器(b1)的工序。

[0157] 工序(II-1)对应于上述工序(II),是通过前述透气性包装容器(b1),向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到前述脱氧剂组合物(A)的工序。

[0158] 此处,通过透气性包装容器(b1),向前述脱氧剂组合物(a)供给水的方法没有特别限定,例如可以举出从收纳有脱氧剂组合物(a)的透气性包装容器(b1)的外侧使含水体(例如润湿的脱脂棉等)接触,从而使含水体中所含的水通过(透过)透气性包装容器(b1),向脱氧剂组合物(a)供给的方法。通过具备本工序,从而在得到的脱氧剂组合物(A)中,容易形成具有期望厚度的水膜。

[0159] 这种方法1优选还具备下述工序(IV-1)。

[0160] 工序(IV-1):将收纳有前述脱氧剂组合物(A)的前述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序

[0161] 工序(IV-1)为将收纳有前述脱氧剂组合物(A)的前述透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序。脱氧剂组合物(A)的吸氧性能优异,因此,优选收纳于阻气性容器直至作为脱氧剂使用。

[0162] <方法2>

[0163] 作为方法2,上述工序(I)中,优选依次具备下述工序(III-2)、工序(IV-2)和工序(II-2)。

[0164] 工序(III-2):将前述脱氧剂组合物(a)和供水剂收纳于前述透气性包装容器(b1)的工序

[0165] 工序(IV-2):将收纳有前述脱氧剂组合物(a)和前述供水剂的透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序

[0166] 工序(II-2):从前述供水剂向前述脱氧剂组合物(a)供给水,得到前述脱氧剂组合物(A)的工序

[0167] 工序(III-2)对应于上述工序(III),是将脱氧剂组合物(a)收纳于透气性包装容器(b1)的工序,但此时是将供水剂与脱氧剂组合物(a)一起收纳于透气性包装容器(b1)的工序。根据本工序,得到自力反应型的脱氧剂。

[0168] 需要说明的是,供水剂可以使用上述供水剂。

[0169] 工序(IV-2)为将收纳有前述脱氧剂组合物(a)和前述供水剂的透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2)的工序。通过将收纳有前述脱氧剂组合物(a)和前述供水剂的透气性包装容器(b1)进一步收纳于阻气性容器(b2),从而可以阻断与外部的透气。其结果,可以从供水剂有效地向脱氧剂组合物(a)供给水,可以得到形成有具有期望厚度的水膜的脱氧剂组合物(A)(对应于工序(II-2))。另外,如上述,向铁供给水分时,脱氧反应缓慢地进行,但通过阻气性容器阻断与外部的通气,从而可以良好地维持吸氧性能直至作为脱氧剂使用时。

[0170] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式,包括本发明的概念和权利要求书中所含的一切方式,可以在本发明的保护范围内进行各种改变。

[0171] 实施例

[0172] 以下使用实施例和比较例对于本实施方式进行详细说明,但是本实施方式只要发挥本发明的作用效果则可以适当变更。另外,实施例和比较例中的各种测定如以下进行。

[0173] (比表面积)

[0174] 比表面积的测定用定容量法的比表面积测定装置(MicrotracBEL Corp.制、“BELSORP mini II”),在以下的条件下进行氮气吸附量测定,根据BET法算出比表面积。

[0175] 测定温度:-196°C

[0176] 前处理:300°C、3小时、氮气流通

[0177] (透气抵抗度)

[0178] 透气抵抗度使用格列式透气度测定仪(株式会社东洋精机制作所制)测定100mL的空气透过透气性包装材料所需的时间。

[0179] (水分活度)

[0180] 水分活度的测定如下进行:在专用培养皿中放入供水剂1.0g,用水分活度测定装置(METER公司制“AquaLab TDL 2”),在25°C下,按照装置规定的步骤进行。

[0181] (实施例1)

[0182] (1)使氯化钙无水物( $\text{CaCl}_2$ ):2g溶解于水6g,将该水溶液( $\text{CaCl}_2$ 浓度:25质量%)混合在还原铁粉(Hoganas公司制、平均粒径80 $\mu\text{m}$ (用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的D50直径)、比表面积0.085 $\text{m}^2/\text{g}$ )100g中,并干燥,使氯化钙附着于铁粉的表面,从而得到用氯化钙覆盖了表面的铁粉(脱氧剂组合物(a))。

[0183] (2)将上述(1)中得到的脱氧剂组合物(a)1.00g填充至使用了透气性层叠薄膜(构成:聚乙烯制无纺布(UNITIKA LTD.制、“Eleves”)/耐油合成纸(阿波制纸株式会社制、“ALT”)、透气抵抗度:10秒、厚度:200 $\mu\text{m}$ )的40mm×40mm的袋(透气性包装容器(b1)),进行三边密封,得到脱氧剂包装体(x1)。

[0184] (3)将上述(2)中得到的脱氧剂包装体(x1)和吸水后的脱脂棉(脱脂棉3.5g、水5.0g)导入至铝三边封袋(将Sun A Kaken Co.,Ltd.制“700铝袋”切成180mm×250mm而制作、阻气性容器(b2))中,以袋内的氧浓度成为0.1体积%以下的方式将袋内用氮气进行置换,将袋口热封并封固,得到脱氧剂包装体(y1)。

[0185] (4)将上述(3)中得到的脱氧剂包装体(y1)在25°C下保存2天,从上述吸水后的脱脂棉(含水体)向脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水的脱氧剂组合物(A)以及将其收纳于透气性包装容器(b1)的脱氧剂包装体(x2)。然后,在上述保存期间后,在大气中(24°C、40%RH)开封铝三边封袋,取出脱氧剂包装体(x2),进行下述脱氧实验,评价吸氧性能。

[0186] (5)需要说明的是,脱氧剂组合物(A)中的、存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ )}]由以下方法求出。

[0187] 首先,预先测定刚刚制作后(吸水前)的脱氧剂包装体(x1)的重量 $W_1$ 。

[0188] 接着,测定向脱氧剂包装体(x1)供给水而得到的脱氧剂包装体(x2)的重量 $W_2$ 。该

测定在大气中(24°C、40%RH)、从铝三边封袋取出脱氧剂包装体(x2)后迅速地进行。

[0189] 另外,上述各重量的测定用精密天平进行。

[0190] 进而,由于确认了从铝三边封袋取出脱氧剂包装体(x2)时的、在包装材料的外部、内部无结露水,因此用下述式(1)算出的水分量的全部可以推定为从吸水后的脱脂棉向脱氧剂组合物(a)的铁的表面供给的水量,即、脱氧剂组合物(A)中的存在于铁的表面的水的含量。

[0191] 因此,由用下述式(1)算出的水分量、以及脱氧剂组合物(A)中的铁的含量和比表面积,算出存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]。将结果示于表1。

[0192] 水分量(g) =  $W_2 - W_1 \cdot \dots \cdot (1)$

[0193] (实施例2和3、以及比较例1~6)

[0194] 实施例2和3、以及比较例1~6中,如表1所示变更金属盐的种类和配混量、以及保存天数,除此之外,以与实施例1同样的方法制作脱氧剂组合物(A)和脱氧剂包装体(x2)。

[0195] 对于得到的脱氧剂包装体(x2),进行与实施例1同样的测定和下述的评价。将结果示于表1。

[0196] (实施例4)

[0197] (1)使氯化钙二水合物5.88g溶解于水7.43g,将该水溶液混合在雾化铁粉(株式会社神户制钢所制、平均粒径100 $\mu$ m(用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的D50直径)、比表面积0.073m<sup>2</sup>/g)100g中,并干燥,使氯化钙附着于铁粉的表面,从而得到用氯化钙覆盖了表面的铁粉(脱氧剂组合物(a))。

[0198] (2)接着,使氯化钠17.5g溶解于水51.5g,并浸渗于粒状硅藻土(昭和化学工业株式会社制、平均粒径1000 $\mu$ m(用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测得的D50直径))75g,准备供水剂。得到的供水剂的水分活度为75%RH。

[0199] (3)将上述(1)中得到的脱氧剂组合物(a)1.06g和上述(2)中得到的供水剂0.70g填充至使用了透气性层叠薄膜(同上)的40mm×40mm的袋(透气性包装容器(b1)),进行三边密封,得到脱氧剂包装体(x1)。

[0200] (4)将上述(3)中得到的脱氧剂包装体(x1)导入至铝三边封袋(同上、阻气性容器(b2))中,以袋内的氧浓度成为0.1体积%以下的方式将袋内用氮气进行置换,将袋口进行热封并封固,得到脱氧剂包装体(y1)。

[0201] (5)将得到的脱氧剂包装体(y1)在25°C下保存14天,从上述供水剂向脱氧剂组合物(a)供给水,得到包含铁、金属盐和水的脱氧剂组合物(A)和供水剂、以及将其收纳于透气性包装容器(b1)的脱氧剂包装体(x2)。然后,在上述保存期间后,在大气中(24°C、40%RH),将铝三边封袋开封,取出脱氧剂包装体(x2),进行下述脱氧实验,评价吸氧性能。

[0202] (6)需要说明的是,脱氧剂组合物(A)中的、存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]用以下的方法求出。

[0203] 首先,将氯化钙二水合物5.88g放入至烧杯(容器)中,迅速地连同容器一起用精密天平测定初始重量。之后,在符合上述供水剂的水分活度的湿度75%RH的环境下、在24°C下进行吸湿,自吸湿开始起第7天和第14天,连同容器一起用精密天平进行吸湿后的重量测

定。其结果,第7天和第14天均比初始重量增量17.60g,将该增量成分作为氯化钙二水合物的饱和水分量。

[0204] 进而,由于确认了从铝三边封袋取出脱氧剂包装体(x2)时的、在包装材料的外部、内部无结露水,因此将上述氯化钙二水合物的饱和水分量(17.60g)与氯化钙二水合物中的水分量(1.44g)的总计量(19.04g)推定为从供水剂向脱氧剂组合物(a)的铁的表面供给的水量,即、脱氧剂组合物(A)中的存在于铁的表面的水的含量。

[0205] 然后,由上述存在于铁的表面的水的含量、以及脱氧剂组合物(A)中的铁的含量和比表面积,算出存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]。将结果示于表1。

[0206] (比较例7)

[0207] 将氯化钙二水合物变更为1.99g,除此之外,以与实施例4同样的方法,制作脱氧剂组合物(A)和脱氧剂包装体(x2),进行与实施例4同样的测定和下述的评价。将结果示于表1。

[0208] 需要说明的是,与实施例4(6)同样的试验在以下的条件下进行。

[0209] 将氯化钙二水合物1.99g放入至烧杯(容器),迅速地连同容器一起用精密天平测定初始重量。之后,在符合上述供水剂的水分活度的湿度75%RH环境下、在24°C下进行吸湿,自吸湿开始起第7天和第14天,连同容器一起用精密天平进行吸湿后的重量测定。其结果,第7天和第14天均比初始重量增量6.00g,将该增量成分作为氯化钙二水合物的饱和水分量。

[0210] 进而,由于确认了从铝三边封袋取出脱氧剂包装体(x2)时的、在包装材料的外部、内部无结露水,因此将上述氯化钙二水合物的饱和水分量(6.00g)与氯化钙二水合物中的水分量(0.49g)的总计量(6.49g)推定为从供水剂向脱氧剂组合物(a)的铁的表面供给的水量,即、脱氧剂组合物(A)中的存在于铁的表面的水的含量。

[0211] 然后,由上述存在于铁的表面的水的含量、以及脱氧剂组合物(A)中的铁的含量和比表面积,算出存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g)/{铁的含量(g)×铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]。将结果示于表1。

[0212] <评价>

[0213] 用实施例1~4和比较例1~7中制作的脱氧剂包装体(x2)进行以下的评价。将结果示于表1。

[0214] (脱氧实验)

[0215] 首先,在铝袋(铝箔层压塑料薄膜袋、大日本印刷株式会社制、“#01铝袋素色85×75”、75mm×85mm、厚度0.065mm)的一面上粘接取样用橡胶片(25mm×25mm、厚度2mm),得到测定用铝袋。

[0216] 接着,将脱氧剂包装体(x2)在大气中(24°C、40%RH)放置2小时(开封铝三边封袋,取出脱氧剂包装体(x2)后的2小时)。

[0217] 在上述测定用铝袋中收纳放置2小时后的脱氧剂包装体(x2)和空气400mL,将开口部进行热封并封固。然后,连同铝袋一起迅速地放入至25°C的恒温槽中。

[0218] 之后,24小时内每隔3小时依次测定铝袋内的氧浓度,标绘氧浓度的变化,将铝袋内的氧浓度成为0.1体积%以下的推定时间作为脱氧时间,评价吸氧性能。

[0219] 测定如下进行:使用氧分析计 (ISM-3、MOCON公司),从橡胶片向铝袋内部插入测定针自动测定24小时。

[0220] 本实施例中,将脱氧时间超过24小时者(表中,表示为“>24”)判定为脱氧能力不足。

[0221] [表1]

[0222] 表1

[0223]

	存在于铁的表面的金属盐		保存天数	存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量	脱氧时间
	种类	相对于铁100质量份的含量			
	-	质量份			
比较例1	CaCl <sub>2</sub>	1	2	1.76	>24
实施例1		2	2	3.06	12
比较例2		4	2	3.65	>24
比较例3	CaBr <sub>2</sub>	1	1	1.65	>24
实施例2		2	4	2.71	10
比较例4		4	8	4.12	>24
比较例5	NaBr	0.5	4	1.88	>24
实施例3		1	4	2.47	22
比较例6		2	8	4.59	>24
比较例7	CaCl <sub>2</sub>	1.5※	14	0.89	>24
实施例4		4.4※	14	2.61	4

[0224] ※将作为氯化钙二水合物的配混量换算为氯化钙无水物而得到的值

[0225] 以下示出表1中的成分。

[0226] • CaCl<sub>2</sub>:氯化钙无水物

[0227] • CaBr<sub>2</sub>:溴化钙

[0228] • NaBr:溴化钠

[0229] 如表1所示确认了,存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量[存在于铁的表面的水的含量(g) / {铁的含(g) × 铁的比表面积(m<sup>2</sup>/g)}]处于超过2.00g/m<sup>2</sup>且为3.50g/m<sup>2</sup>以下的范围内的脱氧剂组合物在大气中操作一定时间后也能发挥充分的吸氧性能(实施例1~4)。

[0230] 另一方面确认了,存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量为2.00g/m<sup>2</sup>以下的脱氧剂组合物由于吸氧速度快,因此,在大气中放置2小时后发生劣化,无法发挥充分的吸氧性能(比较例1、3、5和7)。另外确认了,存在于铁的表面的水相对于铁的每单位表面积的含量超过3.50g/m<sup>2</sup>的脱氧剂组合物即使在大气中放置2小时后也无法使水膜的厚度最佳化,吸氧速度慢(比较例2、4和6)。