

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6516202号
(P6516202)

(45) 発行日 令和1年5月22日 (2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日 (2019.4.26)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 1 B 11/02 (2006.01)
A 6 1 L 9/01 (2006.01)
A 6 1 L 9/04 (2006.01)
B 6 5 D 81/24 (2006.01)
B 6 5 D 81/26 (2006.01)

C O 1 B 11/02 F
A 6 1 L 9/01 F
A 6 1 L 9/04
B 6 5 D 81/24 G
B 6 5 D 81/26 J

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-148479 (P2015-148479)
(22) 出願日 平成27年7月28日 (2015.7.28)
(65) 公開番号 特開2017-24962 (P2017-24962A)
(43) 公開日 平成29年2月2日 (2017.2.2)
審査請求日 平成30年3月1日 (2018.3.1)

(73) 特許権者 000108993
株式会社大阪ソーダ
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号
(72) 発明者 原 金房
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号
ダイソー株式会社内
(72) 発明者 植田 秀昭
大阪府大阪市西区阿波座1丁目12番18号
ダイソー株式会社内

審査官 小野 久子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化塩素発生剤を有する包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二酸化塩素発生剤を有する包装体であって、包装材として吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムを用いること、及び包装体中が乾燥空気、又は窒素が充填されていることを特徴とする包装体。

【請求項 2】

吸着層がゼオライト、シリカゲル、及び活性アルミナからなるから選択される物理吸着系吸着剤を含有することを特徴とする請求項 1 記載の包装体。

【請求項 3】

吸着層が物理吸着系吸着剤と化学吸着系吸着剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の包装体。

【請求項 4】

物理吸着系吸着剤がゼオライトであり、化学吸着系吸着剤が酸化カルシウムであることを特徴とする請求項 3 記載の包装体。

【請求項 5】

アルミニウム箔の膜厚が 30～60 μmであることを特徴とする請求項 1～4 いずれかに記載の包装体。

【請求項 6】

基材層がポリエチレンテレフタレート、又はポリエチレンナフタレートであることを特徴とする請求項 1～5 いずれかに記載の包装体。

10

20

【請求項 7】

アルミニウムラミネートフィルムの厚みが100～300 μmであることを特徴とする請求項1～6いずれかに記載の包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、細菌、ウイルス、悪臭物質、カビ、および藻の除去、水の異臭味の除去、水の二価金属イオンの除去などの各用途において用いる二酸化塩素発生剤を有する包装体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

二酸化塩素は強力な酸化剤として漂白、殺菌、ウイルス不活化、殺藻、除鉄、除マンガン、水の異臭味の除去、空間の消臭など広範な用途で利用されている。しかし、このように有用な用途を有する二酸化塩素であるが、実用的な側面において様々な問題があった。

【0003】

二酸化塩素はガス（気体）として爆発性、毒性、光、および熱に対する分解性があるため、ガスの状態としてそのままでは運搬することができない。また、ガスに比べて比較的安定性の高い二酸化塩素溶液の状態でも、溶液中での二酸化塩素濃度の維持が難しい。そのためアメリカ環境保護局、アメリカ食品医薬品局、厚生労働省などにおいて、実際に使用する場所で二酸化塩素を発生させることを定めている。

20

【0004】

その結果、大規模な水の処理用に、二酸化塩素溶液の生成装置が数多く開発、販売されている。しかし、二酸化塩素溶液の生成装置は非常に高価である。また、反応の制御が難しく複雑な薬品の管理も必要であった。

【0005】

近年、亜塩素酸塩と多孔性物質を混合することによって、多孔性物質の持つ除湿、および調湿機能により、二酸化塩素ガスの徐放性を担持させるといった技術（特許文献1）が提案されている。

【0006】

30

また、亜塩素酸塩と固体酸と遊離塩素源を含んだ原料で錠剤を作製し、水に溶解させることで、低濃度の安定した二酸化塩素水溶液を調製する方法が提案されている。（特許文献2、特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2011-173758

【特許文献2】特開昭52-123399

【特許文献3】特表2003-521526

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

最近、二酸化塩素による処理は、上記のような水に溶かして二酸化塩素水溶液を調製するための二酸化塩素水調製錠剤や、二酸化塩素ガスを徐々に発生させる二酸化塩素ガス発生剤が各社から販売されて一般的に使用されている。

【0009】

二酸化塩素水溶液を調製するための二酸化塩素水調整錠剤については、原料を圧縮、固形化することによって色々な大きさや発生する濃度が設定された錠剤が提案されている。

【0010】

また、空間除菌等の柔軟な用途に供することができる二酸化塩素ガス発生剤については

50

、多孔性の粉末や顆粒に亜塩素酸を吸着させることによって二酸化塩素ガスの徐放性を確保した顆粒物や粉末などが提案されている。

【0011】

これらの二酸化塩素水調製錠剤や二酸化塩素ガス発生剤の包装材料については、二酸化炭素の透過率が $2.5 \times 10^{-11} \text{ cc (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下や水蒸気の透過率が $5 \times 10^{-9} \text{ cc (STP) / cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下のフィルムが提案されている。

【0012】

しかし、その二酸化塩素水調製錠剤や二酸化塩素ガス発生剤の保存に関してはガスバリア性の袋に保存しているだけで長期間の品質保証ができていないのが課題となっている。

10

【0013】

すなわち、本発明が解決する課題とは、長期間の品質安定性に優れる二酸化塩素発生剤を有する包装体を提供することである。

【0014】

本発明が解決するもう一つの課題とは、運搬や梱包等の取り扱い時にも破損を生じない十分な強度を持った包装材に入った二酸化塩素発生剤を有する包装体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

20

本発明者らは、研究を重ね、二酸化塩素水調製錠剤や二酸化塩素ガス発生剤等の二酸化塩素発生剤を収納する保存用の包装材として吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムを用いること、及び包装体中が乾燥空気、又は窒素が充填されていることにより、上記の課題を解決できることを見出した。

【0016】

本発明は、上記知見に基づき完成されたものであり、以下の二酸化塩素発生剤を有する包装体を提供する。

項1．二酸化塩素発生剤を有する包装体であって、包装材として吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムを用いること、及び包装体中が乾燥空気、又は窒素が充填されていることを特徴とする包装体。

30

項2．吸着層がゼオライト、シリカゲル、及び活性アルミナからなるから選択される物理吸着系吸着剤を含有することを特徴とする項1記載の包装体。

項3．吸着層が物理吸着系吸着剤と化学吸着系吸着剤を含有することを特徴とする項1又は2記載の包装体。

項4．物理吸着系吸着剤がゼオライトであり、化学吸着系吸着剤が酸化カルシウムであることを特徴とする項3記載の包装体。

項5．アルミニウム箔の膜厚が $30 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする項1～4いずれかに記載の包装体。

項6．基材層がポリエチレンテレフタレート、又はポリエチレンナフタレートであることを特徴とする項1～5いずれかに記載の包装体。

40

項7．アルミニウムラミネートフィルムの厚みが $100 \sim 300 \mu\text{m}$ であることを特徴とする項1～6いずれかに記載の包装体。

【発明の効果】

【0017】

本発明の包装体は、保管時には二酸化塩素を発生させず、長期間の保存でも包装されている二酸化塩素発生剤は安定した品質を保つことができ、使用時には、二酸化塩素発生剤が二酸化塩素水調製錠剤であれば、錠剤としての水へ適度な溶解性を有し、二酸化塩素発生剤が二酸化塩素ガス発生剤であれば、安定した二酸化塩素ガスの徐放を可能とすることができる。また、包装材として吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムを用いることにより、物理的強度を持ち、運搬にも適する。

50

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0019】

本発明の包装体は、未使用時には二酸化塩素の発生を抑えることができ、使用時に、包装材を取ることにより、空気中の水蒸気や水と接触させることにより、二酸化塩素ガスを徐々に発生させ、安定した二酸化塩素水溶液を調製することができる。

【0020】

包装材としては、吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムを用いることができる。アルミニウムラミネートフィルムの厚みは100～300 μm であることが好ましい。

10

【0021】

(吸着層)

本発明のアルミニウムラミネートフィルムにおける吸着層は吸着剤、更に必要であれば樹脂をインフレーション法、Tダイ法、共押出等によってフィルム状またはシート状に形成したものが好適に用いられる。

吸着層の厚さは、十分な量の水分、ガスを吸着させるため、30～100 μm とすることが好ましい。

【0022】

吸着層に用いられる吸着剤としては、物理吸着系吸着剤、化学吸着系吸着剤が用いられる。

20

【0023】

物理吸着系吸着剤としては、例えば、ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ、活性炭等が挙げられる。一般に、物理吸着系吸着剤は吸着速度が速いため水分を素早く吸着させることができる。この物理吸着系吸着剤のなかでも、ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナであることが好ましく、ゼオライトが吸着能力の点でより好ましい。

【0024】

化学吸着系吸着剤としては、例えば、酸化カルシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化バリウム、五酸化リン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウム、硫酸銅、塩化亜鉛、硫酸カルシウム、酸化マグネシウム等が挙げられる。なかでも酸化カルシウムはハンドリング性が高いため、より好ましい。一般に、化学吸着系吸着剤は、上記の物理吸着系吸着剤に比べると水分の吸着速度は遅いが徐々に吸着し、一度吸着すると吸着成分が分離することがないため、二酸化塩素発生剤の劣化を防止することができる。

30

【0025】

さらに、物理吸着系吸着剤と化学吸着系吸着剤を組み合わせることにより、相乗効果を高めることができる。具体的には、酸化カルシウムは水分の吸収により水酸化カルシウムとなり、酸性物質と反応して吸着、中和するので酸性物質の除去が可能となる。更に、物理吸着系吸着剤は高温時での水分を放出させるが、放出された水分が化学系吸着剤に移行し、保存環境によらず水分の放出を防止することができ、良好な保存状態を維持することができる。

40

【0026】

吸着層に使用される樹脂としては、高メルトフローレートであり、かつ低融点、低温ドロダウン性に優れた樹脂であることが好ましい。

【0027】

このような樹脂としては、例えばLDPE（低密度ポリエチレン）、LLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、塩素化ポリエチレン、飽和ポリエステル、EAA（エチレンーアクリル酸共重合体）、EMAA（エチレンーメタクリル酸共重合体）、EEA（エチレンーエチルアクリレート共重合体）、EMA（エチレンーメチルアクリレート共重合体）、EMMA（エチレンーメチルメタクリレート共重合体）等が

50

挙げられる。

【0028】

(アルミニウム箔)

本発明で使用するアルミラミネートフィルムのアルミニウム箔は、純アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔のいずれであってもよい。さらに、アルミニウム箔にPP（ポリプロピレン）系等の樹脂をコーティングしたものであってもよい。

また、アルミ箔の厚さは、良好な成形性を保持するとともに、容器の耐湿性、遮光性を保ち、さらに適度な剛性、および成形性を付与するため、10～60 μmとすることが好ましい。

【0029】

(基材層)

本発明で使用するアルミラミネートフィルムの基材層としては、延伸フィルムが用いられる。延伸フィルムの材料としてはPET（ポリエチレンテレフタレート）やポリスチレン等が挙げられる。強度や耐二酸化塩素ガス性の観点からPETが好ましい。延伸は一軸、又は二軸延伸いずれでもかまわない。

基材層の膜厚は、加工性や耐久性の観点から10～100 μmであることがこのましい。

【0030】

(シーラント層)

本発明で使用するアルミラミネートフィルムには、加熱等によりシールすることができるシーラント層を有することが好ましい。シーラント層には、特に限定されないが、熱可塑性樹脂等を用いることができる。

シーラント層の膜厚は、接着性や封止性の観点から10～50 μmであることがこのましい。

【0031】

このような樹脂としては、例えばLDPE（低密度ポリエチレン）、LLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、塩素化ポリエチレン、飽和ポリエステル、EAA（エチレン－アクリル酸共重合体）、EMAA（エチレン－メタクリル酸共重合体）、EEA（エチレン－エチルアクリレート共重合体）、EMA（エチレン－メチルアクリレート共重合体）、PMMA、アイオノマー、カルボン酸変性ポリエチレン、カルボン酸変性ポリプロピレン、カルボン酸変性EVA、PVC（ポリ塩化ビニル）、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、およびナイロン等のポリアミド等から選ばれる少なくとも1種、またはこれらを組み合わせて用いることができる。なかでも二酸化塩素ガスに対する耐性からポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、PMMAが好ましい。

【0032】

吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムは、基材層、アルミニウム箔、吸着層（要すれば、シーラント層）の順で積層されることが好ましく、密着層を有してもよい。

【0033】

(密着層)

本発明で使用するアルミラミネートフィルムの各層間に密着層を設けてもよい。

密着層に使用される樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。

【0034】

次に、本発明で包装材に包装される二酸化塩素発生剤について具体的に説明する。二酸化塩素発生剤は、水中に添加することにより二酸化塩素水を調製することができる二酸化塩素水調製錠剤、空気との接触により二酸化塩素ガスを発生させる二酸化塩素ガス発生剤等が挙げられる。

【0035】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤の具体例としては、金属亜塩素酸塩、水と接触したときに塩素を放出する塩素放出化合物、固体酸源を含有する錠剤である。また、本発明の錠剤は、水に溶解した際に二酸化塩素の溶液を迅速に生成する錠剤であることが好ましい。

【0036】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤に用いることのできる金属亜塩素酸塩は、通常、用いることのできるものであれば、特に制限なく使用することができる。具体的には、亜塩素酸のアルカリ金属塩である亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム、亜塩素酸リチウムなどを例示することができ、経済性および実用性の面から亜塩素酸ナトリウムが最も好ましい。錠剤中の亜塩素酸塩の添加量は、錠剤全体重量に対して、1重量%以上で有効であるが、25重量%を超えると劇物に該当するため、1重量%以上25重量%以下が好ましく、5重量%以上20重量%以下であることがより好ましい。

10

【0037】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤に用いることのできる水と接触したときに塩素を放出する塩素放出化合物は、通常、用いることのできるものであれば、特に制限なく使用することができる。具体的には、ナトリウムジクロロイソシアヌレート、カリウムジクロロイソシアヌレート、ナトリウムN-クロロ-p-トルエンスルホンアミド、ナトリウムN-クロロベンゼンスルホンアミド、次亜塩素酸カルシウムなどを例示することができる。経済性および実用性の面からナトリウムジクロロイソシアヌレートが最も好ましい。なお、上記化合物は、目的とする塩素放出率、および対応する二酸化塩素発生率に応じて、適宜選択することができる。錠剤中の、水と接触したときに塩素を放出する塩素放出化合物の添加量は、錠剤全体重量に対して、1重量%以上30重量%以下の範囲であればよい。

20

【0038】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤に用いることのできる固体酸源としては、通常、用いることのできるものであれば、特に制限なく使用することができる。具体的には、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム等の無機酸塩、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硝酸セリウム、硫酸鉄等の強酸のアニオンと弱塩基のカチオンを含んでなる塩、クエン酸、フマル酸、マロン酸、ステアリン酸、ピルビン酸、フタル酸、リンゴ酸、マレイン酸、アコニット酸、シュウ酸、コハク酸、酢酸、プロピオン酸、アスコルビン酸、乳酸、安息香酸、酒石酸、ケイ皮酸、イタコン酸、スルファミン酸、無水酢酸、無水クエン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水安息香酸等の有機固体酸を例示することができる。安全性、反応性、作業性の各観点から硫酸水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、クエン酸、コハク酸、マレイン酸が特に好ましい。錠剤中の固体酸源の添加量は、錠剤全体重量に対して、1重量%以上40重量%以下の範囲であればよい。

30

【0039】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤は、乾燥度合い（含水率）が二酸化塩素溶液を調製するための錠剤の性能に極めて大きな影響を与える。即ち、錠剤の含水率が高いと、金属亜塩素酸塩は塩素酸塩を生成する分解反応が促進される。また、生成した二酸化塩素が含有する水分でトラップされるためかは不明であるが、錠剤中の含水率が高いと発生する二酸化塩素量が少なくなる。以上の理由より、錠剤中の含水率は10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。

40

【0040】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤は、必要に応じて、発泡剤、高分子系崩壊剤、滑材等を適宜用いても良い。

【0041】

本発明の二酸化塩素水調製錠剤は、金属亜塩素酸塩、水と接触したときに塩素を放出する塩素放出化合物、固体酸源等を混合し、圧縮法によって打錠され成型加工されたものを例示できる。

【0042】

本発明で使用される二酸化塩素ガス発生剤は、空気中の水分との接触により、二酸化塩

50

素ガスを発生させ得る物質である限り、特に限定されるものではない。

【0043】

このような二酸化塩素ガス発生剤として亜塩素酸塩を含有する物質が使用される。亜塩素酸塩は酸性物質との接触により二酸化塩素ガスを発生させることが知られているところ、空気中の少なくとも水蒸気を用いて酸性物質を生成させ、該酸性物質を亜塩素酸塩と接触させることにより、二酸化塩素ガスを発生させることができる。

【0044】

亜塩素酸塩としては、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム、及び亜塩素酸リチウムのような亜塩素酸のアルカリ金属塩、並びに亜塩素酸マグネシウム、及び亜塩素酸カルシウムのような亜塩素酸のアルカリ土類金属塩などが挙げられる。中でも、低コストで、かつ市販品が汎用されている点で、アルカリ金属塩が好ましく、亜塩素酸ナトリウムがより好ましい。

【0045】

亜塩素酸塩を担持させた無機多孔質担体においては、該無機多孔質担体の孔の中に空気中の二酸化炭素と水蒸気が吸収されて炭酸が生成するので、当該孔の中において当該炭酸（弱酸性物質）と亜塩素酸塩とが接触し、二酸化塩素ガスが発生する。

【0046】

亜塩素酸塩を担持させた無機多孔質担体は好ましくはアルカリ剤も担持している。アルカリ剤を担持させることにより、二酸化塩素ガスを長期にわたって安定した量で発生させることができる。

【0047】

無機多孔質担体の種類は特に限定されず、公知の無機多孔質担体を制限なく使用できる。公知の無機多孔質担体として、例えば、セピオライト、パリゴルスカイト、モンモリロナイト、シリカゲル、珪藻土、ゼオライト、及びパーライト等が挙げられる。中でも、亜塩素酸塩の分解が抑えられる点で、濃度10重量%で水に懸濁させた懸濁液がアルカリ性、即ちpH8以上を示すものが好ましく、ゼオライト、パリゴルスカイト、及びセピオライトがより好ましく、ゼオライト、セピオライトが特に好ましい。

【0048】

亜塩素酸塩の担持量は、二酸化塩素ガス発生剤の全量に対して、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、5重量%以上がさらにより好ましい。この範囲であれば、十分に二酸化塩素を発生させることができる。また、亜塩素酸塩の担持量は、二酸化塩素ガス発生剤の全量に対して、25重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。この範囲であれば、発生剤の劇物指定を回避できる。

亜塩素酸塩の担持量は、無機多孔質担体100重量部に対して、亜塩素酸塩1～40重量部が好ましく、3～25重量部がより好ましく、5～20重量部がさらにより好ましい。

【0049】

アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化リチウムのような水酸化物、並びに炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、及び炭酸リチウムのような炭酸塩などが挙げられる。中でも、経済性の面から、水酸化ナトリウム、及び炭酸ナトリウムが好ましく、発生剤の保存安定性が良い点で、水酸化ナトリウムがより好ましい。

【0050】

アルカリ剤の担持量は、亜塩素酸塩（mol）に対して、0.7モル当量より多いのが適当であり、0.73モル当量以上がより好ましく、0.75モル当量以上がさらにより好ましい。この範囲であれば、担持された亜塩素酸塩が常温で分解され難い。また、過剰量の二酸化塩素を短期間に発生させてしまうことがなく、消毒などの二酸化塩素の効果を発揮できるだけの二酸化塩素を長期間安定して発生させることができる。

また、二酸化塩素ガス発生剤のアルカリ剤の担持量は、亜塩素酸塩（mol）に対して、2モル当量以下が適当である。1.7モル当量以下がより好ましく、1.4モル当量以下がさらにより好ましい。この範囲であれば、二酸化塩素の発生が確保される。また、二

10

20

30

40

50

酸化塩素ガス発生剤の危険物指定を避けることができ、過剰量の二酸化塩素ガスの発生などの危険性を避けることもできる。

【0051】

無機多孔質担体に、亜塩素酸塩または亜塩素酸塩およびアルカリ剤を担持させる方法は特に限定されない。例えば、含浸法、及びスプレー法などが挙げられる。二酸化塩素の発生量が多くなり、又は二酸化塩素を安定して発生させることができる点で、スプレー法の方が好ましい。以下、亜塩素酸塩およびアルカリ剤を担持させる場合について説明するが、アルカリ剤を担持させない場合には、アルカリ剤を使用しないこと以外、以下の説明と同様である。

【0052】

含浸法では、乾燥状態の無機多孔質担体に、亜塩素酸塩溶液およびアルカリ剤溶液をそれぞれ含浸させてもよく、亜塩素酸塩及びアルカリ剤を含む溶液を含浸させてもよい。無機多孔質担体への均一な担持を行える点で、亜塩素酸塩及びアルカリ剤を含む溶液を含浸させるのが好ましい。各溶液を含浸させる場合は、何れを先に含浸させてもよいが、アルカリ剤を先に含浸させるのが好ましい。

スプレー法でも、乾燥状態の無機多孔質担体に、亜塩素酸塩溶液及びアルカリ剤溶液をそれぞれスプレーしてもよく、亜塩素酸塩及びアルカリ剤を含む溶液をスプレーしてもよい。無機多孔質担体への均一な担持を行える点で、亜塩素酸塩及びアルカリ剤を含む溶液をスプレーするのが好ましい。各溶液をスプレーする場合は、何れを先にスプレーしてもよいが、アルカリ剤を先に含浸させるのが好ましい。

【0053】

含浸又はスプレーする溶液は、通常、水溶液であるが、亜塩素酸塩及びアルカリ剤を溶解させることができれば有機溶媒を含んでいてもよい。

亜塩素酸塩及びアルカリ剤を含む溶液を含浸又はスプレーする場合、無機多孔質担体100重量部に対して、亜塩素酸塩を1～46重量%、及びアルカリ剤を1～60重量%含む溶液を、10～100重量部含浸又はスプレーすればよい。

【0054】

無機多孔質担体に、亜塩素酸塩、及びアルカリ剤を含ませた後は、必要に応じて、乾燥すればよい。含浸又はスプレーと乾燥とを複数回繰り返すこともでき、それにより、亜塩素酸塩、及びアルカリ剤の担持量を増大させることができる。

乾燥方法は特に限定されないが、真空乾燥機、流動乾燥機、棚段乾燥機、回転式乾燥機、又は減圧乾燥器等を用いて乾燥させることができる。また、乾燥条件も特に限定されないが、30～150℃、好ましくは70～130℃で、0.5～10時間、好ましくは0.5～5時間の条件が例示される。

【0055】

本発明の包装体は乾燥空気、又は窒素により充填されている点も特徴である。本発明においては、乾燥空気は空気中の水分を低減させたものであり、水分量が1重量%以下であることが好ましい。窒素や乾燥空気を充填することにより、包装体中の水分の影響を少なくすることが可能となる。

【0056】

本発明の包装体の製造方法は、二酸化塩素発生剤を包装材である吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムで収納する工程、乾燥空気、又は窒素を封入する工程、二酸化塩素発生剤を包装材である吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムで密封する工程を有する。

【0057】

二酸化塩素発生剤を包装材である吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムで収納する工程においては、二酸化塩素発生剤、及び包装材は上述したものをを用いることができる。包装材である吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムの形状は、特に限定されないが、袋状であることが好ましい。

【0058】

乾燥空気、又は窒素を封入する工程においては、包装体を乾燥空気、又は窒素で充填することができれば、封入する方法は特に限定されることはない。また、上述の二酸化塩素発生剤を包装材である吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムで収納する工程と同時に進めてもよい。

【0059】

二酸化塩素発生剤を包装材である吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムで密封する工程においては、二酸化塩素発生剤を包装材で密封し、包装体を形成することができれば、特に限定されない。包装材にシーラント層を更に有する、即ち、シーラント層、吸着層、アルミニウム箔層、基材層を有するアルミニウムラミネートフィルムを包装材として用いることにより、熱等でシールすることにより、アルミニウムラミネートフィルムで二酸化塩素発生剤を有する包装体を製造することができる。

10

【0060】

本発明の二酸化塩素発生剤を有する包装体について以下、実施例、比較例を用いてさらに具体的に説明するがこれらに限定されるものではない。

【0061】

作製例1（二酸化塩素水調製錠剤の作製）

以下で示される組成の成分をあらかじめ70℃で1時間乾燥したのち各成分を、混合機を用いて混合した。混合した成分7gを直径20mmの金型に入れ、菊水製作所製連続打錠機で錠剤硬度が30kgになるように圧力をかけて錠剤成型を行なった。

20

錠剤の組成

亜塩素酸ナトリウム	1.050g
ナトリウムジクロロイソシアヌレート	0.525g
コハク酸	1.820g
無水塩化マグネシウム	2.100g
硫酸ナトリウム	0.749g
炭酸水素ナトリウム	0.560g
ステアリン酸マグネシウム	0.011g
ポリビニルピロリドン	0.185g

30

【0062】

実施例1

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF1（基材層、アルミニウム箔、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に乾燥空気とともに入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

[包装材フィルムF1の構成]

- シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20μm）
- 吸着層：ゼオライト含有低密度ポリエチレン（厚さ：60μm）
- アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：20μm）
- 基材層：延伸PETフィルム（厚さ：25μm）

40

【0063】

実施例2

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF2（基材層、アルミニウム箔、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に乾燥空気とともに入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

[包装材フィルムF2の構成]

- シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：25μm）
- 吸着層：ゼオライトと酸化カルシウム含有低密度ポリエチレン（厚さ：60μm）

50

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：30 μm ）

基材層：延伸PETフィルム（厚さ：25 μm ）

【0064】

実施例3

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF3（基材層、アルミニウム箔、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に乾燥空気とともに入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

〔包装材フィルムF3の構成〕

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm ）

10

吸着層：ゼオライトと酸化カルシウム含有ポリプロピレン（厚さ：50 μm ）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：10 μm ）

基材層：延伸PETフィルム（厚さ：30 μm ）

【0065】

実施例4

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF4（基材層、アルミニウム箔、密着層、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に窒素とともに入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

〔包装材フィルムF4の構成〕

20

シーラント層：ポリスチレン（厚さ：20 μm ）

吸着層：ゼオライトと酸化カルシウム含有低密度ポリエチレン（厚さ：50 μm ）

密着層：低密度ポリエチレン（厚さ10 μm ）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：20 μm ）

基材層：延伸PETフィルム（厚さ：25 μm ）

【0066】

比較例1

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF5（基材層、アルミニウム箔、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

30

〔包装材フィルムF5の構成〕

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm ）

吸着層：ゼオライト含有低密度ポリエチレン（厚さ：60 μm ）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：7 μm ）

基材層：延伸PETフィルム（厚さ：25 μm ）

【0067】

比較例2

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF6（基材層、アルミニウム箔、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に入れて、真空に吸引したのち加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

40

〔包装材フィルムF6の構成〕

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm ）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：10 μm ）

基材層：延伸PETフィルム（厚さ：25 μm ）

【0068】

比較例3

作製例1で得られた二酸化塩素水調製錠剤を以下の構成の包装材フィルムF7（基材層、アルミニウム箔、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に入れて、市販の袋

50

入り吸着剤（顆粒状シリカゲル 1 g）を同封したのち加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行い、包装体を作製した。

[包装材フィルム F7 の構成]

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm ）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：30 μm ）

基材層：延伸 PET フィルム（厚さ：25 μm ）

【0069】

得られた実施例 1～4、比較例 1～3 の包装体を 40℃、80% の環境下に 3 か月間保存した。

【0070】

10

溶解性

錠剤の溶解性（溶解時間）は、1 錠（7 g）を 1000 mL の蒸留水に投入し 30℃ で完全に溶解するまでの時間を測定することで評価した。

【0071】

二酸化塩素濃度、亜塩素酸イオン濃度、残留塩素イオン濃度（ヨウ素滴定法）

以下に記載の測定方法により二酸化塩素濃度、亜塩素酸イオン濃度、残留塩素イオン濃度を測定した。

1. 容器に指定量の蒸留水を取り、錠剤を投入する。
2. 錠剤溶解終了後、均一な溶液になるようにポリ瓶を攪拌する。
3. メスシリンダーを用いて 2. で得られた二酸化塩素溶液を 10 mL 秤量し、蒸留水にて希釈する。

20

試験 1

300 mL 三角フラスコに約 200 mL の蒸留水を取り、ヨウ化カリウム約 0.5 g と pH=7 の緩衝液約 1 mL を添加する。上記で調製した 10 mL 量の二酸化塩素溶液を、ピペットにて正確に秤量し、加える。直ちに調整した溶液を「0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液」にて滴定する。この滴定量を A (mL) とする。

$$A(\text{mL}) = \text{Cl}_2 + 1/5 \text{ClO}_2$$

上記滴定した溶液に 2.3 M 塩酸を 2～3 mL を加え、暗所にて約 5 分間反応を進行させる。そして、再び「0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液」にて滴定する。この滴定量を B (mL) とする。

30

$$B(\text{mL}) = 4/5 \text{ClO}_2 + \text{ClO}_2^-$$

試験 2

ガス洗浄ビンの中に、pH=7 の緩衝液約 1 mL を加えた蒸留水約 200 mL を用意する。上記試験 1 と同様に、10 mL 量の二酸化塩素溶液をピペットにて正確に秤量し加える。次に、約 10 分間、窒素ガスで曝気（0.4 L/min）して二酸化塩素を除去する。そして、そのサンプルを 300 mL 三角フラスコに移し替え、ヨウ化カリウム約 0.5 g を加える。直ちに調整した溶液を「0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液」にて滴定する。

この滴定量を C (mL) とする。

$$C(\text{mL}) = \text{Cl}_2$$

40

上記滴定した溶液に 2.3 M 塩酸を 2～3 mL を加え、暗所にて約 5 分間反応を進行させる。そして、再び「0.01 N チオ硫酸ナトリウム溶液」にて滴定する。この滴定量を D (mL) とする。

$$\text{この滴定量 } D(\text{mL}) = \text{ClO}_2^-$$

試験 3

5% 臭化カリウム溶液約 1 mL と、12 N 塩酸約 10 mL とを、50 mL ガラス栓付フラスコに取る。注意深く、上記で調製した二酸化塩素溶液をピペットにて 10 mL 正確に秤量し、上記フラスコに加える。直ちに栓をしめ、攪拌後、暗所に 20～30 分反応させる。ヨウ化カリウム約 1 g を加え、攪拌する。これを 300 mL 三角フラスコに移し、飽和リン酸ナトリウム溶液 25 mL を加え、蒸留水にて 200 mL まで希釈する。「0.0

50

1 Nチオ硫酸ナトリウム溶液」にて滴定する。このサンプリングを3回繰り返す。さらに、通常の供給水を使って(つまり、二酸化塩素溶液サンプルを添加しないで)、同様の手順で資料調製し測定を行い、ブランク値とする。

結果 $E \text{ (mL)} = \text{サンプル滴定量} - \text{ブランク滴定量}$

この滴定量 $E \text{ (mL)} = \text{Cl}_2 + \text{ClO}_2 + \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^-$

計算方法

下記の計算式より各酸化剤の含量を計算する。

亜塩素酸イオン ppm = $D \times F \times 0.01 \times 16,863 / 10$

二酸化塩素 ppm = $(B - D) \times F \times 0.01 \times 16,863 / 10$

遊離塩素 ppm = $[A - (B - D) / 4] \times F \times 0.01 \times 35,450 / 10$

塩素酸イオン ppm = $[E - (A + B)] \times F \times 0.01 \times 13,908 / 10$

F : 0.01 Mチオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

10 : サンプル量 10 mL

【0072】

初期（包装体による3ヶ月保存前）の二酸化塩素水調製用錠剤と実施例1～4、比較例1～3の包装体による3ヶ月保存後に包装体を開封し得られた二酸化塩素水調製用錠剤について1000 mLに溶解する溶解時間と、溶解させて得られた二酸化塩素水溶液の二酸化塩素濃度、亜塩素酸イオン濃度、残留塩素イオン濃度を、ヨウ素滴定法を用いて測定した。

結果を表1に示す。

【0073】

10

20

【表 1】

実施例 1	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 5 分	1. 6 分
二酸化塩素濃度	5 4 5 p p m	5 4 0 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	3 8 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	検出せず
実施例 2	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 4 分	1. 4 分
二酸化塩素濃度	5 5 0 p p m	5 5 0 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	4 0 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	検出せず
実施例 3	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 5 分	1. 5 分
二酸化塩素濃度	5 5 1 p p m	5 5 0 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	4 0 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	検出せず
実施例 4	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 4 分	1. 4 分
二酸化塩素濃度	5 5 0 p p m	5 4 8 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	3 9 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	検出せず
比較例 1	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 5 分	2. 0 分
二酸化塩素濃度	5 4 5 p p m	5 2 0 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	3 6 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	1 p p m
比較例 2	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 5 分	2. 5 分
二酸化塩素濃度	5 4 3 p p m	5 0 3 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	3 5 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	2 p p m
比較例 3	初期	3 ヶ月後
溶解時間	1. 5 分	1. 7 分
二酸化塩素濃度	5 4 5 p p m	5 3 8 p p m
亜塩素酸イオン濃度	4 0 p p m	3 8 p p m
残留塩素イオン濃度	検出せず	検出せず

【0074】

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 4 の包装体で保存された二酸化塩素水調製用錠剤は、高

10

20

30

40

50

温高湿下の長期保存においても、初期とほぼ同様の溶解性を有し、安定した二酸化塩素濃度を有する溶液を調製するとともに、亜塩素酸イオンや残留塩素イオンをほぼ含有しない安全性の高い溶液を得ることができた。

なお、比較例 2 では真空吸引してシールしたために包装袋の一部にクラックが発生していた。

【0075】

作製例 2（二酸化塩素ガス発生剤の作製）

セピオライト（近江鉱業社製「ミラクレー G-13F」、粒径 1～3 mm）を 700℃前後で 25 時間焼成した後、冷却した。

25 重量%の亜塩素酸ナトリウム水溶液および 25 重量%の水酸化ナトリウム水溶液を所定の割合で混合した溶液 70 重量部を、スプレー法により、上記セピオライト 100 重量部に噴射により含ませた後、70℃で 2 時間にわたって真空乾燥し、 $\text{NaClO}_2 = 6.0$ 重量%、 $\text{NaOH} = 2.0$ 重量%、水 = 3.0 重量%およびセピオライト = 89.0 重量%の組成を示す二酸化塩素ガス発生剤を得た。 NaClO_2 に対する NaOH のモル当量数は 1.33 であった。

【0076】

実施例 5

作製例 2 で得られた二酸化塩素ガス発生剤を以下の構成の包装材フィルム F8（基材層、アルミニウム箔、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に乾燥空気とともに入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行った。

〔包装材フィルム F8 の構成〕

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm）

吸着層：ゼオライト含有低密度ポリエチレン（厚さ：60 μm）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：20 μm）

基材層：延伸 PET フィルム（厚さ：25 μm）

【0077】

実施例 6

作製例 2 で得られた二酸化塩素ガス発生剤を以下の構成の包装材フィルム F10（基材層、アルミニウム箔、吸着層、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に乾燥空気とともに入れて、加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行った。

〔包装材フィルム F10 の構成〕

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm）

吸着層：ゼオライトと酸化カルシウム含有低密度ポリエチレン（厚さ：60 μm）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：10 μm）

基材層：延伸 PET フィルム（厚さ：25 μm）

【0078】

比較例 4

作製例 2 で得られた二酸化塩素ガス発生剤を以下の構成の包装材フィルム F11（基材層、アルミニウム箔、シーラント層の順で積層）で貼り合わされた包装袋に入れて、市販の袋入り吸着剤（顆粒状シリカゲル 1 g）を同封したのち加熱シーラー（富士インパルス社製：V-460G）を用いて熱シールして封止を行った。

〔包装材フィルム F11 の構成〕

シーラント層：低密度ポリエチレン（厚さ：20 μm）

アルミニウム箔：純アルミニウム箔（厚さ：7 μm）

基材層：延伸 PET フィルム（厚さ：25 μm）

【0079】

得られた実施例 5、6、比較例 4 の包装体を 40℃、80%の環境下に 3 か月間保存した。

10

20

30

40

50

【0080】

(二酸化塩素ガス発生評価)

初期（包装体による3ヶ月保存前）の二酸化塩素ガス発生剤と実施例5～7、比較例4の包装体による3ヶ月保存後に包装体を開封し得られた二酸化塩素ガス発生剤を、300mlガラス製充填塔（直径50×高さ150mm）に入れ温度25℃、湿度60%において空気を1L/minで5時間通気させ、出口ガスをリン酸緩衝液でpH=7調整したヨウ化カリウム溶液に吸収させ二酸化塩素により遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して二酸化塩素ガスの発生量を調べ、表2に示す結果を得た。単位は、二酸化塩素ガス発生剤1gあたりの二酸化塩素ガス発生量mg/g/hで表した。

【0081】

10

【表2】

	ガス発生量(mg/g/h)：初期	ガス発生量(mg/g/h)：3ヶ月後
実施例5	0.0038	0.0038
実施例6	0.0037	0.0037
比較例4	0.0037	0.0032

【0082】

表1に示すように、実施例5、6の包装体で保存された二酸化塩素ガス発生剤は高温高湿下の長期保存においても、初期とほぼ同様のガス発生量であり、包装体中の二酸化塩素ガス発生剤を安定した品質で保つことができることを確認できた。

20

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明の包装体は、高温高湿下において長期保存しても、包装体中の二酸化塩素発生剤を安定した品質で保つことができる。包装体より取り出された二酸化塩素発生剤は、細菌・ウイルス・悪臭物質・カビの除去等や藻の除去・水の異臭味の除去・水の二価金属イオンの除去の各用途において用いることができる二酸化塩素水溶液や二酸化塩素ガスを安全かつ簡便に調製、発生するために好適に用いることができる。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-278808 (JP, A)
特開2012-111522 (JP, A)
実開平03-126143 (JP, U)
特開平03-164403 (JP, A)
特開2016-016083 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 7/00-11/24
A61L 9/01
A61L 9/04
B65D 81/24
B65D 81/26
JSTPlus (JDreamIII)
JST7580 (JDreamIII)
JSTChina (JDreamIII)