(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3541859号
(P3541859)
(45)発行日　平成16年7月14日(2004.7.14)　(24)登録日　平成16年4月9日(2004.4.9)

(51)Int.Cl.[7]　F I
B01J 20/22　B01J 20/22　A
A23L 3/3436　A23L 3/3436

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-193465
(22)出願日　平成7年7月28日(1995.7.28)
(65)公開番号　特開平9-38486
(43)公開日　平成9年2月10日(1997.2.10)
審査請求日　平成14年7月25日(2002.7.25)

(73)特許権者　000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内２丁目５番２号
(72)発明者　馬渕　義則
東京都葛飾区新宿６丁目１番１号　三菱瓦斯化学株式会社　東京研究所内
(72)発明者　江藤　晴明
東京都葛飾区新宿６丁目１番１号　三菱瓦斯化学株式会社　東京研究所内
(72)発明者　西沢　千春
東京都葛飾区新宿６丁目１番１号　三菱瓦斯化学株式会社　東京研究所内
(72)発明者　長谷川　浩
東京都葛飾区新宿６丁目１番１号　三菱瓦斯化学株式会社　東京研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】脱酸素剤及びその包装体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
グリセリン１００重量部、t-ブチルヒドロキノン５重量部以上、遷移金属またはその化合物１重量部以上、アルカリ性物質１０重量部以上、水及び担体としての水難溶性固体からなる、粒状の脱酸素剤。
【請求項２】
水難溶性固体の量が、担持される脱酸素剤組成物に対し２０～５０重量％である請求項１記載の脱酸素剤。
【請求項３】
請求項１記載の脱酸素剤を、ガーレ式透気度８，０００～２０，０００s／１００ｍｌの通気性包材に収容した脱酸素剤包装体。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、グリセリンを主剤とする安価で安全な脱酸素剤及びその包装体に関する。
ここで「脱酸素剤」とは主として「脱酸素作用を有する組成物」（脱酸素剤組成物）の意味で用いるが、「脱酸素作用を有する組成物の包装体」（脱酸素剤包装体）の意味で用いることもある。
【０００２】
【従来の技術】

食品等の保存技術として脱酸素剤を用いる方法がある。この方法は、ガスバリヤー性の密封袋または密封容器（以下、単に密封容器という）内の被保存物品に脱酸素剤を共存させるものであり、密封系内の酸素を脱酸素剤に吸収させ、保存雰囲気を実質的に無酸素状態に保つことにより、酸化による品質劣化、細菌や微生物の増殖等を抑える方法である。この方法は酸素の存在によって品質に変化を来す物品の品質保持に広く用いられる。
脱酸素剤としては、その酸素吸収能力、取扱い易さ、安全性、コスト等の点から、主に鉄粉を主剤とする脱酸素剤が従来から使用されてきた。しかし、脱酸素剤の用いられる包装食品は、包装工程で密封後金属異物の混入をチェックするために金属探知機による製品検査が行われることが多いが、当然のことながら主剤となる鉄粉は金属探知機に感応するために、鉄粉を主剤とする脱酸素剤を同封した包装食品の検査に金属探知機は使用することができなかった。

【０００３】
上記のような事情から、鉄粉主剤の脱酸素剤以外で金属探知機に感応することのない有機物を主剤とする脱酸素剤が望まれ、これら要望に対応できるものとして、特開昭51-136845 に示されるアスコルビン酸を主剤とする脱酸素剤、特公昭61-39098に示されるフェノール類を主剤とする脱酸素剤が挙げられる。しかし、アスコルビン酸主剤のものは、アスコルビン酸が高価であるため、コスト高となる問題があった。また、フェノール類主剤のものは、誤食などの安全性の点で問題であった。これらに対し、本出願人は特開平3-8441、特開平3-10663 、特開平3-10664 に示される糖または多価アルコールを主剤とする脱酸素剤を開発した。この中でも特開平3-10664 に示されるグリセリンを主剤とする脱酸素剤が、安全性、酸素吸収能、コストの面で優れていることがわかった。しかし、グリセリンを主剤とする脱酸素剤も、依然、鉄系脱酸素剤に比べ酸素吸収量が低く、製品がコスト高となる問題があった。

【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、グリセリンを主剤とする脱酸素剤の上記問題点を解決して、酸素吸収性能の大幅な向上を図ることにより、安価かつ食品衛生上安全で実用性に優れた金属探知機にかけても検知されない脱酸素剤を提供することにある。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、従来のグリセリンを主剤とする脱酸素剤の酸素吸収性能を改善すべく、脱酸素剤組成物の一成分であるフェノール類に着目して、鋭意検討した結果、驚くべきことに、ｔ－ブチルヒドロキノンがラジカル生成能に優れ、主剤の脱酸素反応の優れた開始剤として作用することを見いだし本発明に至った。
すなわち、本発明は、課題を解決するための手段として、グリセリンを主剤としフェノール類を含有する脱酸素剤において、フェノール類にｔ－ブチルヒドロキノンを用いることを特徴とする。

【０００６】
本発明においては、ｔ－ブチルヒドロキノンがラジカル生成能に特に優れ、優れた開始剤として作用することにより、酸素吸収速度が大幅に向上し、かつ酸素吸収量が増大すると考えられる。一般に、グリセリンを主剤としフェノール類を含有する脱酸素剤においてフェノール類は、そのもの自身が酸化され易く容易にラジカルとなるため、主剤のグリセリンの水素引き抜きを起こして酸素と反応させる自働酸化の開始剤の役割を果たしていると考えてよい。しかし、従来のグリセリン主剤の脱酸素剤においてフェノール類として例示される種々の化合物は開始剤としてのラジカル生成能が低く、このために、これらのフェノール類を用いた脱酸素剤は、その酸素吸収能が必ずしも満足すべきものとならなかったのである。
以下に本発明について詳しく説明する。

【０００７】
本発明の脱酸素剤は、主剤となるグリセリンおよびｔ－ブチルヒドロキノンの他に、遷移

金属またはその化合物、アルカリ性物質、水難溶性固体および水からなり、上記組成物よりなる粒状の脱酸素剤である。
主剤に用いられるグリセリンは、通常市販されているものでよく、水等の不純物が含まれるものでもよい。また、グリセリンとして、本発明の目的を達成することができるものであれば、グリセリンの混合物であってもよい。
【０００８】
ｔ－ブチルヒドロキノンは、前記のように反応の開始剤として作用し、主剤のグリセリンに対し少量の添加でも酸素吸収量の増大をもたらすことができる。ｔ－ブチルヒドロキノンの配合量は、グリセリン１００重量部に対し５重量部以上であり、１０～３０重量部が好ましく、１０～１５重量部がより好ましい。主剤のグリセリンに対するｔ－ブチルヒドロキノンの配合量が少ないと、その効果は十分でなく酸素吸収量が低く、また、配合量を上記範囲を超えて増やしても、酸素吸収量は増加せず頭打ちとなるので、それ以上に増やすことはコスト面から得策でない。さらに脱酸素剤の安全衛生面からも、ｔ－ブチルヒドロキノンの量が多くなることは好ましくない。
【０００９】
遷移金属またはその化合物は、主剤の反応の触媒として働くものである。遷移金属としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マンガンが好ましく、銅、マンガン、ニッケルがより好ましい。遷移金属化合物としては、遷移金属のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物、有機酸塩、その他の複塩、キレート化合物等が挙げられ、好ましい具体例として、塩化第一銅、塩化第２銅、硫酸第２銅、水酸化第２銅、酸化第一銅、酸化第２銅、塩化マンガン、硝酸マンガン、炭酸マンガン、金属マンガン、塩化ニッケル等を挙げることができる。
遷移金属の化合物の配合量は、グリセリン１００重量部に対し１重量部以上が好ましく、５～３０重量部がより好ましい。遷移金属化合物の配合量が少ないと十分な触媒効果が得られず酸素吸収量が低く、また上記配合量を超えて多くなっても酸素吸収量は頭打ちとなり、コスト面、安全衛生面で好ましくない。
【００１０】
アルカリ性物質とは、水と作用してまたは水に溶解してアルカリ性を呈し、ＰＨが９～１４程度の物質をいう。アルカリ性物質としては、アルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、水酸化カルシウムが特に好ましい。アルカリ性物質の配合量は、グリセリン１００重量部に対し１０重量部以上が好ましく、５０～２００重量部がより好ましい。アルカリ性物質の配合量が少ないと反応が十分に進行せず酸素吸収量が少ない。また上記範囲を超えて配合量が多くなっても、その効果は増大することなく、脱酸素剤の総量を増やすことになるだけで得策でない。
【００１１】
水難溶性固体とは、水に不溶または難溶性の固体であり、ここでは担体の役割を果たすものである。水難溶性固体としては、具体的には、活性炭、パーライト、珪藻土、活性白土等の粒状物が挙げられ、この中でも、体積当たりの吸水量が大きい珪藻土が好ましい。水難溶性固体の量は、脱酸素剤組成物を担持することができる量であればよく、その量は、例えば、脱酸素剤組成物に対し２０～５０重量％の範囲で適宜選ぶことができる。
【００１２】
本発明においては、脱酸素剤の製造方法として、上記脱酸素剤組成物を粒状のものとすることができ、得られた粒状組成物が脱酸素剤として所期の性能を発揮することができれば、その製造方法は必ずしも限定されない。
脱酸素剤の製造方法としては、例えば、グリセリン、ｔ－ブチルヒドロキノン、遷移金属またはその化合物および水からなる溶液を、粒状水難溶性固体に含浸し、さらに粉末アルカリ性物質を混合して被覆することにより、粒状脱酸素剤を製造することができる。この場合、前記溶液の各成分は、必ずしも全ての成分を一度に溶液にして担体に含浸させる必要はなく、各成分を適宜組み合わせて溶液とし、逐次、含浸させてもよい。また、水難溶性固体に粒状のアルカリ性物質を選び、アルカリ性物質に前記各成分の溶液を含浸させる

方法でもよい。
【００１３】
さらに本発明においては、上記粒状の脱酸素剤組成物は、通常、通気性包材に収納され、脱酸素剤包装体とされる。
通気性包材は、通気性としてガーレ式透気度２０，０００ｓ／１００ｍｌ以下のものが好ましく、特にガーレ式透気度８，０００～２０，０００ｓ／１００ｍｌのものが好適に用いられる。通気性包材の透気度が上記範囲よりも大きいと脱酸素剤組成物中の水分の逃散が大きくなり、酸素吸収反応に必要な水分が不足して酸素吸収量が低下する原因となる。勿論、通気性包材の通気性を小さく抑えすぎると酸素吸収速度が遅くなるので好ましくなく、本発明の脱酸素剤の酸素吸収性能を効率的に発揮させるためには、通気性包材の透気度を上記範囲とすることが肝要である。
通気性包材としては、脱酸素剤の通気性包材として公知の包装材料、例えば、有孔プラスチックフィルム、不織布、マイクロポーラスフィルム、紙等の単体又はこれをを基材とする複合の通気性包装材料が使用できる。また、適切な通気性のものとするために、例えば、前記基材の通気性包装材料にポリオレフィン等の有孔プラスチックフィルムをラミネートして、ラミネートした有孔フィルムの開口率を調節することができる。
【００１４】
本発明の脱酸素剤は、脱酸素剤包装体として、食品等の保存すべき物品とともにガスバリヤー性の包装袋又は容器内に密封するなどの方法で食品等の物品の保存に供することができる。
【００１５】
【実施例】
実施例１
グリセリン１００重量部、塩化マンガン４水和物４．５重量部、ｔ－ブチルヒドロキノン８．８重量部および水７６重量部を混合して溶液とし、この溶液に粒状珪藻土（平均粒径１．５ｍｍ、見かけ密度０．３２）１４１重量部を混合して溶液を含浸させ、得られた粒状物に粉末消石灰１００重量部を加え表面を均一に被覆するように十分混合して粒状脱酸素剤を得た。次いで、得られた粒状脱酸素剤２ｇを、通気度を調節した有孔ポリエステルフィルム／有孔ポリエチレンフィルムのラミネートフィルム（ガーレ式透気度１０，０００ｓ／１００ｍｌ）を用いて作った小袋（縦５５ｍｍ×横４５ｍｍ）に収納し、開口部をヒートシールして脱酸素剤包装体とした。
上記の脱酸素剤包装体をナイロン／ポリエチレンラミネートフィルムのガスバリヤー性袋（縦３００ｍｍ×横２２０ｍｍ）に入れ、空気１２５０ｍｌを充填して密封した。空気を封入したこの脱酸素剤包装体の密封袋を室温に保持し、袋内の酸素濃度の測定を行った。４８時間（２日）の酸素吸収量を表１に示した。
また、上記に得られた粒状脱酸素剤について、ＥＳＲを用いてラジカル発生量の経時変化を追跡し、結果を図１に示した。
【００１６】
比較例１－７
実施例１の脱酸素剤組成物においてｔ－ブチルヒドロキノンを、下記の他のフェノール類に変えた以外は同一の組成とし、実施例１と全く同様にして粒状脱酸素剤組成物を得、酸素吸収性能を測定した。結果を表１に併記した。
比較例１；カテコール　　比較例２；ｔ－ブチルカテコール
比較例３；ヒドロキノン　　比較例４；レゾルシン
比較例５；ピロガロール　　比較例６；没食子酸
また、比較のために、比較例１の粒状脱酸素剤のラジカル発生量の経時変化を図１に示した。
【００１７】
【表１】

	フェノール系触媒種	酸素吸収量（ｍｌ／主剤１ｇ）
実施例１	t-ブチルヒドロキノン	３８１
比較例１	カテコール	２６５
比較例２	t-ブチルカテコール	１７８
比較例３	ヒドロキノン	２４２
比較例４	レゾルシン	２３７
比較例５	ピロガロール	２３２
比較例６	没食子酸	１７３

注：酸素吸収量は４８時間の吸収量で示す。

【００１８】

【発明の効果】

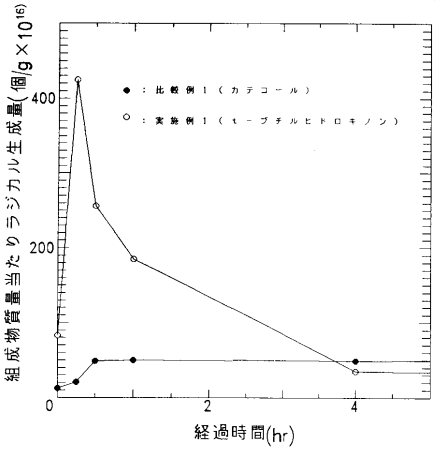
グリセリンを主剤とする脱酸素剤においては、従来のフェノール類を用いたのでは、反応開始剤としてラジカル発生量が少なく、その効果は必ずしも十分なものでなかったが、本発明のｔ－ブチルヒドロキノンは、ラジカルが大量に発生するために、反応開始剤として優れた作用を示し、ｔ－ブチルヒドロキノンを用いることにより、本発明の脱酸素剤は、大幅に酸素吸収能が向上し、酸素吸収量増大する。この結果、主剤のグリセリンをはじめ脱酸素剤組成物量を減らして脱酸素剤をコンパクト化することが可能となり、大幅なコスト減を可能にするものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】脱酸素組成物のラジカル生成量の経時変化を示す。

【図１】

図１　脱酸素剤のラジカル生成量経時変化



フロントページの続き

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開平０４－１３１０７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５７３９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１７７１３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２８４６４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 20/00～34