



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 30 940 T2 2007.01.04**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 106 669 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 30 940.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 126 037.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.11.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.09.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 15/02 (2006.01)**

B65D 81/26 (2006.01)

A23L 3/3436 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

35037699 09.12.1999 JP

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo,
JP**

(74) Vertreter:

**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB, SE

(72) Erfinder:

**Eto, Mitsubishi Gas Chemical Company, Haruaki,
Tokyo, JP; Sugimoto, Mitsubishi Gas Chemical
Company, Inc, Ken, Tokyo, JP; Hatakeyama,
Mitsubishi Gas Chem.Com.Inc, Hidetoshi, Tokyo,
JP**

(54) Bezeichnung: **Sauerstoff-absorbierende Verpackung auf Eisenpulverbasis und deren Herstellungsverfahren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verpacken einer auf Eisenpulver basierenden Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung in einem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial unter Verwendung einer automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine und eine mit einem solchen Verfahren hergestellte Sauerstoff absorbierende Packung.

[0002] Die entsprechend der vorliegenden Erfindung hergestellte Sauerstoff absorbierende Packung kann zum Haltbarmachen von Lebensmitteln, Getränken, Kosmetika, täglichen Gebrauchsartikeln, pharmazeutischen Produkten usw. verwendet werden.

2. Stand der Technik

[0003] Sauerstoff entziehende Zusammensetzungen sind in US 4,230,595 beschrieben. Die beschriebenen Zusammensetzungen bestehen im Wesentlichen aus metallischem Eisen und mindestens einem Oxidationsaktivator, ausgewählt aus Natriumsilikathydraten, Kieselsäure, Natriumalaun und Natriumborathydraten und als wählbare Inhaltsstoffe mindestens einem Oxidationshilfsaktivator und einem inerten Füllstoff. Das metallische Eisen hat normalerweise die Form feiner Körner oder Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von nicht mehr als 1 700 Mikrometer, bevorzugt nicht mehr als 300 Mikrometer, besonders bevorzugt nicht mehr als 150 Mikrometer. Es werden verschiedene Arten die Zusammensetzung bereitzustellen, erwähnt, wobei die bevorzugte Form die Umhüllung mit einer sauerstoffdurchlässigen Folie ist.

[0004] Ein aus Partikeln bestehendes getempertes, elektrolytisch reduziertes Eisen wird in der in WO 95/13135, beschriebenen Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung, verwendet. Die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung wird in einem feuchtigkeits- und sauerstoffdurchlässigen Umschlag verpackt. Das aus Partikeln bestehende getemperte, elektrolytisch reduzierte Eisen hat eine Größe zwischen 44 µm und 297 µm und am meisten bevorzugt etwa 75 µm.

[0005] Weitere Sauerstoff absorbierende Zusammensetzungen werden in EP A 0864 630 beschrieben. Sauerstoff-Absorberpäckchen werden durch Umhüllen der Zusammensetzungen mit gasdurchlässigem Hüllmaterial hergestellt, jedoch steht keine Information über die Methode dieser Herstellung zur Verfügung. Die das Eisenpulver als wirksame Komponente enthaltende Sauerstoff absorbierende Zu-

sammensetzung wird umfassend verwendet, um bei der Konservierung verschiedener sauerstoffempfindlicher Produkte wie Lebensmittel, Sauerstoff zu entfernen. Gewöhnlich wird die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung durch Verpacken der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung einschließlich des feinen Pulvers in einem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial unter Verwendung einer automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine zu einer Sauerstoff absorbierenden Packung geformt.

[0006] Jedoch ist es bei dem industriellen Verfahren der Verpackung der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung unter Verwendung einer automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine hoher Produktivität wahrscheinlich, dass die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung an der äußeren Oberfläche der Packungen anhaftet, dadurch das Aussehen der Packungen verschlechtert und Sicherheits- und Hygieneprobleme verursacht. Insbesondere wird bei einem Abfüll-Verpackungsvorgang unter Verwendung einer automatischen dreiseitig siegelnden Abfüll-Verpackungsmaschine des Rotations-Fülltyps, welche in der Lage ist, dreiseitig gesiegelte Packungen mit einer Produktionsgeschwindigkeit von 400 Packungen oder mehr Packungen in der Minute herzustellen, jeder aus luftdurchlässigem Verpackungsmaterial hergestellte Beutel mit der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung einschließlich des feinen Pulvers in einer kurzen Zeitspanne von 0,15 Sekunden oder weniger, befüllt. Während einer solchen Befüllung springt ein Teil der aus der Füllrutsche in jeden Beutel eingefüllten Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung beim Herabfallen nach oben zur Öffnung des Beutels hin. Die nach oben springende Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung wird zwischen der Siegelzone der Beutelöffnung abgelagert, wodurch sie das Aussehen und die Siegelfestigkeit verschlechtert. Weiterhin wird die nach oben springende Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung aus dem Beutel heraus verstreut und an der äußeren Oberfläche des Beutels abgesetzt, was zu einer Verunreinigung der zu konservierenden Produkte, wie Lebensmittel, pharmazeutische Produkte und Kosmetika, führt. Die auf Eisenpulver basierende, an der äußeren Oberfläche der Packungen haftende Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung bildet nach Aufnahme von Sauerstoff Rost, was zu einer weiteren Verschlechterung des Aussehens führt.

[0007] Um die obigen Nachteile zu vermeiden, ist vorgeschlagen worden, die Arbeitsbedingungen der automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine sorgfältig zu kontrollieren und die äußere Oberfläche jeder Packung mit Bürste oder Tuch zu reinigen. Diese Methoden sind jedoch aufwendig und kostspielig und versagen darüber hinaus befriedigende Effekte zu erzielen.

[0008] Hinsichtlich Sauerstoff-Absorptionsvermö-

gen wird feines Eisenpulver bevorzugt, jedoch gibt es keine weitere Untersuchung bezüglich Größenverteilung des Eisenpulvers oder der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung in einer Sauerstoff absorbierenden Packung.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Dementsprechend ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die vorstehenden Probleme zu lösen und ein verbessertes industrielles Verfahren zur Herstellung einer Sauerstoff absorbierenden Packung, mit einer an deren äußerer Oberfläche minimiert anhaftenden Menge Sauerstoff absorbierender Zusammensetzung, zur Verfügung zu stellen.

[0010] Die Erfinder haben umfassende Forschung hinsichtlich der Beziehung zwischen der verstreuten Menge und der Partikelgröße des Eisenpulvers angestellt und als Ergebnis davon gefunden, dass unter Verwendung eines granulatformigen Eisenpulvers mit einem begrenzten Gehalt an feinem Eisenpulver die obigen Probleme gelöst werden können und das vorstehende Ziel erreicht werden kann. Die vorliegende Erfindung ist aufgrund dieser Erkenntnis vollendet worden.

[0011] Somit umfasst das Verfahren der Erfindung zur Herstellung einer Sauerstoff absorbierenden Packung die folgenden Aspekte:

(1) Verfahren zur Herstellung einer Sauerstoff absorbierenden Packung, welches umfasst

(a) Herstellung einer Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung, umfassend ein granulatformiges Eisenpulver als wirksame Komponente, welche feines Eisenpulver, das ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb unter Entfernen des feinen Eisenpulvers passiert, in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger enthält; und

(b) Verpacken der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung in einem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial unter Verwendung einer automatischen Füll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Versiegeln vom Rotationsabfülltyp mit hoher Produktivität von mindestens einigen hundert Packungen pro Minute.

(2) Verfahren nach obigem (1), wobei das Eisenpulver ein Eisenschwammpulver ist.

(3) Verfahren nach obigem (1) oder (2), wobei das granulatformige Eisenpulver ein beschichtetes Eisenpulver ist, hergestellt durch Beschichten eines Eisenpulvers mit einem Elektrolyten in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichts% bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers.

(4) Verfahren nach obigem (3), wobei das beschichtete Eisenpulver hergestellt wird, indem das Eisenpulver zunächst beschichtet und dann das feine Eisenpulver entfernt wird.

(5) Verfahren nach obigem (3), wobei das beschichtete Eisenpulver durch zunächst Entfernen

des feinen Eisenpulvers, Zurücklassen des verbleibenden Eisenpulvers und dann Beschichten des verbleibenden Eisenpulvers hergestellt wird.

(6) Verfahren nach obigem (5), wobei das beschichtete Eisenpulver durch weiteres erneutes Entfernen von feinem Pulver nach dem Beschichten hergestellt wird.

(7) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (6), wobei die Entfernung des feinen Eisenpulvers durch ein Sieb- oder Abtrennungsverfahren unter Verwendung von Schwerkraft oder Zentrifugalkraft durchgeführt wird.

(8) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (7), wobei die Menge des Eisenpulvers, das an der äußeren Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung haftet, 0,5 mg/m² oder weniger bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung ist.

(9) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (8), wobei das granulatformige Eisenpulver feines Eisenpulver in einer Menge von 3 Gewichts% oder weniger enthält, das ein 200-mesh Standardsieb passiert.

(10) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (9), wobei die mittlere Partikelgröße des granulatformigen Eisenpulvers 100 bis 250 µm beträgt.

(11) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (10), wobei das granulatformige Eisenpulver höchstens 3 Gewichts% grobes Eisenpulver mit einem Durchmesser von mehr als 500 µm einschließt.

(12) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (11), wobei die hohe Produktivität der automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Versiegeln vom Rotationsabfülltyp im Bereich von einigen 100 Packungen bis 1000 Packungen pro Minute liegt.

(13) Verfahren nach obigem (12), wobei die hohe Produktivität im Bereich von 420 bis 1000 Packungen pro Minute liegt.

(14) Verfahren nach einem der obigen (1) bis (13), wobei das Verpacken unter Verwendung der automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Versiegeln durch Beutelformungs-, Abmess- und Fülloperationen durchgeführt wird, die um eine Rotationsachse herum angeordnet sind.

(15) Verfahren nach obigem (14), wobei die Menge des an der äußeren Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung haftenden Eisenpulvers 0,5 mg/m² oder weniger bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung beträgt.

(16) Verfahren nach obigem (15), wobei die hohe Produktivität der automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Siegeln vom Rotationsabfülltyp im Bereich von einigen 100 Packungen bis 1000 Packungen pro Minute liegt.

(17) Verfahren nach obigem (16), wobei die hohe Produktivität im Bereich von 400 – 1000 Packungen pro Minute liegt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung nützt die Fähigkeit des Eisenpulvers aus, mit Sauerstoff zu reagieren. In der vorliegenden Erfindung wird eine Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung verwendet, die als wirksame Komponente ein Eisenpulver umfasst, enthaltend feines Eisenpulver, das durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger, bevorzugt 3 Gewichts% oder weniger bezogen auf das Gesamtgewicht des Eisenpulvers passiert. Hier entspricht das 200-mesh Standardsieb einem solchen mit einer Sieböffnung von 75 µm. Die mittlere Partikelgröße des Eisenpulvers beträgt bevorzugt 100 bis 250 µm. Größere Eisenpulver können im Verpackungsmaterial Löcher hervorrufen oder haben eine kleinere Geschwindigkeit bei der Sauerstoffabsorption. Ein Eisenpulver, das grobes Eisenpulver mit einem Durchmesser größer als 500 µm in einer Menge von 3 Gewichts% oder weniger enthält, ist bevorzugt. In der vorliegenden Erfindung wird das Problem, dass ein Teil der aus der Füllrutsche in den Beutel gefüllten Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung beim Herabfallen nach oben zur Öffnung des Beutels hin aufspringt, durch Reduzierung des Gehaltes an feinem Eisenpulver, das durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert, gelöst. Das in der vorliegenden Erfindung verwendete Eisenpulver enthält granulartförmiges Eisenpulver, das nicht durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert, in einer Menge von 95 Gewichts% oder höher.

[0013] Als Eisenpulver sind Pulver aus Eisen im reduzierten Zustand verwendbar. Beispiele für solche Eisenpulver schließen ein: Eisenschwammpulver (reduziertes Eisenpulver), das durch Reduzieren und Pulverisieren von Eisenerz hergestellt wird; elektrolytisches Eisenpulver, das durch elektrolytische Abscheidung von Eisen aus einer Eisenionen enthaltenden Lösung hergestellt wird; zerriebenes Eisenpulver, das durch Zerreiben von geschmolzenem Eisen in Wasser oder Öl hergestellt wird; und zerkleinertes Eisenpulver, das durch Zerkleinern oder Mahlen von Eisenblöcken hergestellt wird. Von diesen Eisenpulvern sind das Eisenschwammpulver (reduziertes Eisenpulver) und das zerriebene Eisenpulver im Hinblick auf ihr hohes Sauerstoff-Absorptionsvermögen bevorzugt und das Eisenschwammpulver (reduziertes Eisenpulver) ist am meisten bevorzugt.

[0014] In der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein Elektrolyt als Hilfsmittel mit dem Eisenpulver vermischt. Die resultierende Eisenpulver/Elektrolyt-Zusammensetzung gilt auch als Eisenpulver.

[0015] Die zu vermischende Menge an Elektrolyt beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Gewichts%, mehr bevor-

zugt 0,2 bis 4 Gewichts% bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers. Wenn der Gehalt an Elektrolyt unterhalb des genannten Bereichs liegt, ist die Sauerstoff-Absorptionsgeschwindigkeit herabgesetzt. Wenn der Gehalt an Elektrolyt über dem obigen Bereich liegt, bedeckt eine große Menge der absorbierten Feuchtigkeit die Oberfläche des Eisenpulvers, was dazu führt, dass die Reaktion mit Sauerstoff verhindert wird.

[0016] Beispiele für Elektrolyte als Hilfsmittel schließen Halogenide, Carbonate, Sulfate und Hydroxide von Metallen oder Ähnliche ein. Von diesen Elektrolyten sind Metallhalogenide bevorzugt. Weiterhin sind von den Metallhalogeniden mehr bevorzugt Alkalimetallhalogenide, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumbromid, Natriumjodid und Kaliumjodid; und Erdalkalimetallhalogenide, wie Calciumchlorid und Magnesiumchlorid. Ein Gemisch der Metallhalogenide ist auch verwendbar.

[0017] Der Elektrolyt kann einfach durch mechanisches Vermischen mit dem Eisenpulver vermengt werden. Bevorzugt wird der Elektrolyt auf die Oberfläche des Eisenpulvers durch Besprühen der Oberfläche des Eisenpulvers mit einer wässrigen Lösung des Elektrolyten und nachfolgendem Trocknen aufgebracht, oder durch Vermischen des Eisenpulvers und der wässrigen Lösung des Elektrolyten mit nachfolgendem Trocknen. In der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren zum Aufbringen des Elektrolyten auf das Eisenpulver als „Beschichtungsverfahren“ bezeichnet und das so hergestellte Eisenpulver mit dem aufgetragenen Elektrolyten als „beschichtetes Eisenpulver“ bezeichnet. Das beschichtete Eisenpulver ist eine Eisenpulver/Elektrolyt-Zusammensetzung mit einer Struktur, bei welcher der feste Elektrolyt direkt am Eisenpulver haftet. Bei dem Beschichtungsvorgang kann ein Additiv wie ein Deodorant, als Beispiel Aktivkohle, oder ein Dispergiermittel zusätzlich mit dem Elektrolyten in einer Gesamtmenge von etwa 0,1 bis 4 Gewichts% bezogen auf das Eisenpulver vermengt werden.

[0018] In der vorliegenden Erfindung wird das oben beschriebene beschichtete Eisenpulver bevorzugt als das Eisenpulver verwendet. Namentlich ist ein mehr bevorzugtes Eisenpulver ein beschichtetes Eisenpulver, bei welchem Eisenschwammpulver (reduziertes Eisenpulver) oder zerriebenes Eisenpulver mit Alkalimetallhalogenid oder Erdalkalimetallhalogenid beschichtet ist. Am meisten bevorzugt ist ein beschichtetes Eisenpulver, welches durch Beschichten des Eisenschwammpulvers (reduzierten Eisenpulvers) mit Alkalimetallhalogenid hergestellt ist.

[0019] Wie vorstehend erwähnt, enthält das in der vorliegenden Erfindung verwendete Eisenpulver feines Eisenpulver, das in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger durch ein Standardsieb von 75

µm (200-mesh) passiert. Der Gehalt an feinem Eisenpulver wird durch Messen beider, der Gesamtmenge des Eisenpulvers und der Menge des durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passierenden feinen Eisenpulvers und Dividieren der Letzteren durch die Erstere, bestimmt. Der Gehalt an feinem Eisenpulver wird aus der Menge des aus Eisenpulver allein bestehenden Pulvers oder der Menge der Eisenpulver/Elektrolyt-Zusammensetzung, umfassend das mit dem Hilfsmittel beschichtete Eisenpulver, erhalten, jedoch wird die Menge des kein Eisenpulver enthaltenden Hilfsmittels und die Menge anderer Additive selbst, von der Berechnung des Gehaltes ausgeschlossen.

[0020] Wie von dem oben beschriebenen nicht beschichteten Eisenpulver, wird auch von dem beschichteten Eisenpulver, welches durch Beschichten des Eisenpulvers mit dem Elektrolyten hergestellt wird, verlangt, feines Eisenpulver zu enthalten, welches in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Eisenpulvers durch das 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert.

[0021] Das wichtige Merkmal der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung von granulartförmigem Eisenpulver als wirksame Komponente der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung, enthaltend feines Eisenpulver, welches in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger bezogen auf das Gesamtgewicht des granulartförmigen Eisenpulvers durch das 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert, wenn die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung in einem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial unter Verwendung einer automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine verpackt wird.

[0022] Das granulartförmige Eisenpulver, enthaltend feines Eisenpulver (feines Pulver), welches durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger passiert, kann durch Entfernen des feinen Pulvers durch Sieben oder Ähnlichem hergestellt werden. Es kann auch ein granulartförmiges beschichtetes Eisenpulver verwendet werden, welches durch Beschichten des Eisenpulvers und dann Entfernen des feinen Pulvers hergestellt wird. Ebenso verwendbar ist ein granulartförmiges beschichtetes Eisenpulver, enthaltend feines beschichtetes Eisenpulver (feines Pulver), das durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb in einer Menge von 5 Gewichts% oder weniger passiert, welches hergestellt werden kann zuerst durch Entfernen des feinen Pulvers und dann Beschichten des verbleibenden Pulvers, wenn gewünscht, weiter gefolgt von erneutem Entfernen des feinen Pulvers. Das Entfernen des feinen Pulvers kann zusätzlich zum Sieben durch Trennungsmethoden, welche die Schwerkraft oder Zentrifugalkraft ausnützen, durchgeführt werden. In jedem Fall ist es erforderlich, dass der Gehalt an feinem Ei-

senpulver, welches durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert, zum Zeitpunkt, an dem die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung mit dem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial verpackt wird, innerhalb des Bereiches von 5 Gewichts% oder weniger liegt.

[0023] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung kann zusätzlich zum Eisenpulver und dem Elektrolyt verschiedene Additive enthalten wie Deodorantien, als Beispiel Aktivkohle; Befeuchtungsmittel, als Beispiel Diatomeenerde, Zeolith, granulartförmiges Siliciumdioxid und geschäumten Beton; Dispergiermittel, als Beispiel Aluminiumoxid, Perlit, Keramikpulver, Quarzsand, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Eisenoxide (Pyrit und rotes Eisenoxid), Siliciumdioxidpulver, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid und Gips; Kohlendioxidabsorber oder -entwickler; und Alkoholherzeuger; und ein Gemisch von mindestens zwei der obigen Additive. Die Befeuchtungsmittel können zugesetzt werden, um das Eisenpulver mit Wasser zu versehen, wenn die zu konservierenden Produkte das Eisenpulver nicht mit genügend Wasser versorgen, um mit dem Sauerstoff zu reagieren. Die Zusatzmenge an Additiven oder Additivgemisch ist nicht kritisch und kann entsprechend der Art der Additive und den zu konservierenden Produkten leicht bestimmt werden.

[0024] In der vorliegenden Erfindung wird die Sauerstoff absorbierende Packung durch Verpacken der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung in einem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial hergestellt. Als luftdurchlässige Verpackungsmaterialien können perforierte oder sauerstoffdurchlässige Kunststofffolien, Vliese, Papiere und deren laminierte Bahnen verwendet werden. Beispiele der Materialien für Kunststofffolien schließen Polyester, Polyamide, Polycarbonate und Polyolefine ein. Die sich gegenüberliegenden zu siegelnden Oberflächen der Verpackungsmaterialien bestehen bevorzugt aus heiß siegelbaren Materialien, wie Polyethylen und Polypropylen.

[0025] Die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung wird unter Verwendung einer automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine in ein sauerstoffdurchlässiges Verpackungsmaterial verpackt. Die automatische Abfüll-Verpackungsmaschine produziert die Sauerstoff absorbierenden Packungen mit hoher Produktionsgeschwindigkeit in den aufeinander folgenden Schritten Heißsiegeln des Verpackungsmaterials zu Beuteln, Zuführen der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung an den offenen Enden der Beutel, um die Beutel zu füllen und dann Verschließen der offenen Enden. Die automatische Abfüll-Verpackungsmaschine ist eine dreiseitig siegelnde automatische Abfüll-Verpackungsmaschine.

[0026] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung verhindert wirksam das Anhaften des Eisenpulvers an der äußeren Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packungen als Folge der Streuung eines Teils der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung während des Verpackungsvorgangs. Dieser verhin- dernde Effekt macht sich mehr bemerkbar, wenn die Sauerstoff absorbierende Zusammensetzung unter Verwendung der dreiseitig siegelnden automatischen Abfüll-Verpackungsmaschinen, besonders der drei- seitig siegelnden automatischen Abfüll-Verpackungs- maschinen vom Rotations-Fülltyp, verpackt wird.

[0027] Die dreiseitig siegelnden automatischen Abfüll-Verpackungsmaschinen vom Rotations-Fülltyp sind aus einer Vielzahl von schwenkbaren Heißsie- gelbacken, Abmessvorrichtungen für das Füllmateri- al und Einfüllrutschen zusammengesetzt. Diese Mit- glieder sind rings um eine Rotationsachse herum angeordnet und Beutelformungs-, Abmess- und Abfüll- operationen werden während der Drehung dieser Mitglieder zusammen mit dem doppelt gefalteten Verpackungsmaterial um die Rotationsachse herum, durchgeführt. An der Vorderseite der Maschinen ist eine Vorrichtung zur Zuführung des luftdurchlässigen Verpackungsmaterials und Doppelfalten desselben in Längsrichtung angeordnet. Am hinteren Ende der Maschinen ist eine Vorrichtung zum Heißsiegeln der Öffnungen der Beutel angeordnet. Die Maschinen dieses Typs können rechteckig verpackte Produkte mit drei heiß gesiegelten Seiten und einer gefalteten Seite mit hoher Produktivität von mehreren Hundert bis 1000 oder mehr Packungen pro Minute herstel- len.

[0028] Die nach der vorliegenden Erfindung herge- stellte Sauerstoff absorbierende Packung funktioniert als wasserabhängiger Sauerstoffabsorber, der ent- weder Sauerstoff mit Hilfe des aus Lebensmitteln oder Ähnlichen verdampften Wassers absorbiert oder als selbstreaktiver Sauerstoffabsorber, der Sau- erstoff mit Hilfe von Wasser absorbiert, welches aus dem Befeuchtungsmittel zugeführt wird, das der Sau- erstoff absorbierenden Zusammensetzung zugesetzt ist.

[0029] In der entsprechend der vorliegenden Erfin- dung hergestellten Sauerstoff absorbierenden Packung beträgt die Menge des an ihrer äußeren Ober- fläche haftenden Eisenpulvers 0,5 mg/m² oder weni- ger bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absor- bierenden Packung. Mit einer solch kleinen anhaften- den Menge werden Lebensmittel, Getränke, Kosme- tika, Gegenstände des täglichen Gebrauchs und pharmazeutische Produkte in geeigneter Weise konser- viert ohne jegliche Veränderung ihrer Farbe, selbst wenn sie Substanzen enthalten, die Addukte mit Eisen bilden, wie Ascorbinsäure, Cumarin, Tannin und Hinokitol, Spezielle Beispiele für solche Produk- te, die konserviert werden, schließen ein: Brot, Süß-

waren und Getränke, die Konservierungsstoffe ent- halten, wie Ascorbinsäure; Kosmetika und Parfüms, die mit Cumarin ihren Duft erhalten usw.; Seifen, die antibakterielle Substanzen enthalten, wie Kresol und Hinokitol; und medizinische Produkte, wie Transfusi- onsbeutel.

[0030] Die vorliegende Erfindung wird nun mehr im Detail auf dem Wege von Beispielen beschrieben. Jedoch ist anzumerken, dass die folgenden Beispiele veranschaulichen und nicht beabsichtigt ist, die vor- liegende Erfindung darauf zu beschränken.

BEISPIEL 1

[0031] In einem Industriemischer wurden 100 Teile (Gewichtsteile, das Gleiche gilt hierin nachfolgend) Eisenschwammpulver (reduziertes Eisenpulver; Ge- halt an feinem Eisenpulver, welches durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert: 0,9 Gewichts%), eine wässrige Lösung, enthaltend 1,0 Teile Natrium- chlorid und 0,4 Teile Aktivkohle, vermischt. Das resul- tierende Gemisch wurde unter Ausnutzen der Eigen- erhitzung getrocknet und dann gekühlt, um ein be- schichtetes Eisenpulver A zu erhalten. Ein Teil des beschichteten Eisenpulvers A wurde entnommen und gewogen (X Teil) und dann das feine Eisenpul- ver, welches durch das 75 µm (200-mesh) Standard- sieb passierte, gesammelt und gewogen (Y Teil). Der Gehalt an feinem Eisenpulver, welches das 75 µm (200-mesh) Standardsieb passierte hatte, betrug im beschichteten Eisenpulver A $(Y/X) \times 100$, 1,9 Ge- wichts%.

[0032] Unter Verwendung einer dreiseitig siegelnden automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine vom Rotations-Abfülltyp, hergestellt von Topack Co., Ltd., wurden 0,4 g des beschichteten Eisenpulvers A und 0,4 g des Befeuchtungsadditivs B, umfassend ein Gemisch aus 100 Teilen Zeolith, imprägniert mit 44 Teilen einer 17 Gewichts% Salzlösung, 5 Teilen Gips und 4 Teilen Magnesiumhydroxid vermischt und in jeden Beutel aus luftdurchlässiger Verpackungsfo- lie, bestehend aus perforiertem Polyester/perforier- tem Polyethylen/ölbeständigem Papier/perforiertem Polyethylen bei einer Produktionsgeschwindigkeit von 520 Packungen pro Minute verpackt, um dadurch ein gewickeltes Band einer Serie von 6000 selbst re- agierenden Sauerstoff absorbierenden Packungen, jeweils dreiseitig gesiegelt, als 40 × 30 mm Rechte- cke, zu erhalten.

[0033] Die Sauerstoff absorbierende Packung wies ein gutes Aussehen auf. Beide Oberflächen der auf- gerollten Sauerstoff absorbierenden Packung (ein- schließlich 6000 Packungen) wurden ausreichend mit einer 50 mm × 60 mm Gaze über einer Petrischa- le abgewischt. Die gesammelten Stäube von der Gaze in der Petrischale wurden in Chlorwasserstoff- säure eingebracht und erhitzt, um die gesammelten

Stäube und die in der Gaze zurückgebliebenen Stäube aufzulösen. Die resultierende Lösung wurde zusammengefasst und mittels eines induktiv gekuppelten Plasma-Atomemissionsspektrometers (ICP-AES) 1200VR, hergestellt von Seiko Denshi Kogyo Co., Ltd., analysiert, um die Menge des an der äußeren Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung haftenden Eisenpulvers zu bestimmen. Als Ergebnis bestätigte sich, dass die anhaftende Menge 1 mg/Rolle entsprechend 0,07 mg/m² bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung betrug.

[0034] Eine Sauerstoff absorbierende Packung aus der Rolle der Sauerstoff absorbierenden Packungen wurde zusammen mit 75 ml Luft in einen sauerstoffundurchlässigen Beutel durch Heißsiegeln eingeschlossen. Der heiß gesiegelte Beutel wurde in einem Thermostaten bei 25°C gelagert. Nach 12 Stunden Lagerung betrug die Sauerstoffkonzentration im Beutel weniger als 0,1 Volumen%, gemessen mit einem Zirkoniumdioxid-Typ Sauerstoffanalysator.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0035] Ein Gemisch von 100 Teilen pulverisiertem Eisenpulver (Gehalt an feinem Eisenpulver, das durch ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passierte: 45 Gewichts%) und einer wässrigen Lösung, enthaltend 0,4 Teile Natriumchlorid, wurde getrocknet und dann gekühlt, um beschichtetes Eisenpulver Z zu erhalten, welches feines Eisenpulver enthielt, das in einer Menge von 50 Gewichts% bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Eisenpulvers Z durch ein 75µm (200-mesh) Standardsieb passierte.

[0036] Der gleiche Verpackungsvorgang wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das beschichtete Eisenpulver Z anstelle des beschichteten Eisenpulvers A verwendet wurde, wobei ein aufgewickeltes Band einer Reihe von selbst reagierenden Sauerstoff absorbierenden Packungen erhalten wurde und jede eine dreiseitig gesiegelte Packung eines 40 mm × 30 mm Rechtecks war. Bezüglich Aussehen wurde an der Oberfläche einiger Sauerstoff absorbierender Packungen Eisenrost festgestellt. Die gemessene Menge des an der äußeren Oberfläche der aufgerollten Sauerstoff absorbierenden Packung (einschließlich 6000 Packungen) haftenden Eisenpulvers betrug 20 mg/Rolle, entsprechend 1,4 mg/m² bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packungen.

BEISPIEL 2

[0037] Unter Verwendung einer dreiseitig siegeln automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine vom Rotations-Abfülltyp, hergestellt von Topack Co., Ltd., wurden 0,4 g des beschichteten Eisenpulvers A und 0,6 g des Dispergieradditivs C, umfassend Alu-

miniumoxid, in jeden Beutel aus luftdurchlässiger Verpackungsfolie, bestehend aus perforiertem Polyester/Polyethylen/ölbeständigem Papier/perforiertem Polyethylen bei einer Produktionsgeschwindigkeit von 420 Packungen pro Minute verpackt, um dadurch ein gewickeltes Band einer Serie von wasserabhängig Sauerstoff absorbierenden Packungen, jeweils als dreiseitig gesiegelte rechteckige Packung, von 40 × 40 mm zu erhalten.

[0038] Die erhaltene Sauerstoff absorbierende Packung wies ein gutes Aussehen auf. Die gemessene Menge des an der äußeren Oberfläche der aufgerollten Sauerstoff absorbierenden Packung (einschließlich 6000 Packungen) haftenden Eisenpulvers betrug 3 mg/Rolle, entsprechend 0,16 mg/m² bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packung.

[0039] Eine Sauerstoff absorbierende Packung aus der Rolle der Sauerstoff absorbierenden Packungen und mit 10 g Wasser imprägnierte Baumwolle als Absorbens wurden zusammen mit 75 ml Luft durch Heißsiegeln in einen sauerstoffundurchlässigen Beutel eingeschlossen. Der heiß gesiegelte Beutel wurde in einem Thermostat bei 25°C gelagert. Nach 12 Stunden Lagerung betrug die Sauerstoffkonzentration im Beutel weniger als 0,1 Volumen%, gemessen mit einem Zirkoniumdioxid-Typ Sauerstoffanalysator.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0040] Der gleiche Verpackungsvorgang wie in Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das beschichtete Eisenpulver Z anstelle des beschichteten Eisenpulvers A verwendet wurde, um dadurch ein gewickeltes Band einer Serie von wasserabhängig Sauerstoff absorbierenden Packungen, jeweils als dreiseitig gesiegelte rechteckige Packung, von 40 × 40 mm zu erhalten. Bezüglich Aussehen wurde an der Oberfläche einiger Sauerstoff absorbierender Packungen Eisenrost festgestellt. Die gemessene Menge des an der äußeren Oberfläche der aufgerollten Sauerstoff absorbierenden Packung (einschließlich 6000 Packungen) haftenden Eisenpulvers betrug 30 mg/Rolle, entsprechend 1,6 mg/m² bezogen auf die Oberfläche der Sauerstoff absorbierenden Packungen.

BEISPIEL 3

[0041] Eine Hinokitol enthaltende Seife, mit einem Stück der in Beispiel 1 hergestellten Sauerstoff absorbierenden Packung darauf, wurde mit 100 ml Luft in einen hoch gasundurchlässigen Verpackungsbeutel aus gerecktem Nylon/Polyvinylidenchlorid/Polyethylen eingesiegelt und dazu eine Vielzahl von verpackten Seifen hergestellt, die bei 25°C gelagert wurden. Nach 30 Tagen Lagerung wurden die Seife und die Sauerstoff absorbierende Packung in jedem Beu-

tel visuell beobachtet ob Veränderungen aufgetreten waren oder nicht. Als Ergebnis der Beobachtung wurde an keiner der Seifen und Sauerstoff absorbierenden Packungen Farbveränderung und Verunreinigung entdeckt. Speziell waren die Seifen vor dem Verpacken schwach gelb gefärbt, wiesen jedoch danach keine weitere Farbveränderung auf.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0042] Eine Hinokitol enthaltende Seife, mit einem Stück der in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Sauerstoff absorbierenden Packung, wurde mit 100 ml Luft in einen hoch gasundurchlässigen Verpackungsbeutel aus gerecktem Nylon/Polyvinylidenchlorid/Polyethylen eingesiegelt. Die verpackten Seifen wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 gelagert. Nach 30 Tagen Lagerung wurden die Seife und die Sauerstoff absorbierende Packung in jedem Beutel visuell beobachtet ob Veränderungen aufgetreten waren oder nicht. Als Ergebnis der Beobachtung wurde keine weitere Vergilbung der Seifen beobachtet, jedoch waren auf 10% der Seifen rötlich braune Punkte zu sehen.

[0043] Mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird verhindert, dass das Eisenpulver zum Zeitpunkt des Füllvorgangs der Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung teilweise in Form von Stäuben hoch geschleudert wird und an der äußeren Oberfläche der Packung abgelagert wird. Besonders bemerkenswert ist der Effekt der vorliegenden Erfindung, wenn der Verpackungsvorgang an einer dreiseitig siegelnden automatischen Verpackungsmaschine des Rotations-Abfülltyps durchgeführt wird. Mit der entsprechend der vorliegenden Erfindung hergestellten Sauerstoff absorbierenden Packung können Produkte ohne jede Verunreinigung und Farbveränderung über einen langen Zeitraum konserviert werden. Insbesondere wird die entsprechend der vorliegenden Erfindung hergestellte Sauerstoff absorbierende Packung passend zum Haltbarmachen von Produkten, wie Lebensmitteln, Getränken, Kosmetika, Gegenständen des täglichen Gebrauchs und pharmazeutischen Produkten, welche Substanzen enthalten, die mit Eisen Addukte bilden, verwendet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sauerstoff absorbierenden Päckchens, welches umfasst
 (a) Herstellung einer Sauerstoff absorbierenden Zusammensetzung, umfassend ein granulatformiges Eisenpulver als wirksame Komponente, welche feines Eisenpulver, das ein 25 µm (200-mesh) Standardsieb unter Entfernen des feinen Eisenpulvers passiert, in einer Menge von 5 Gew.-% oder weniger enthält; und
 (b) Verpacken der Sauerstoff absorbierenden Zu-

sammensetzung in einem luftdurchlässigen Verpackungsmaterial unter Verwendung einer automatischen Füll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Versiegeln vom Rotationsabfülltyp mit hoher Produktivität von mindestens einigen hundert Päckchen pro Minute.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Eisenpulver ein Schwammeisenpulver ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das granulatformige Eisenpulver ein beschichtetes Eisenpulver ist, hergestellt durch Beschichten eines Eisenpulvers mit einem Elektrolyten in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Eisenpulvers.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das beschichtete Eisenpulver hergestellt wird, indem das Eisenpulver zunächst beschichtet und dann das feine Eisenpulver entfernt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das beschichtete Eisenpulver durch zunächst Entfernen des feinen Eisenpulvers, Zurücklassen des verbleibenden Eisenpulvers und dann Beschichten des verbleibenden Eisenpulvers hergestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das beschichtete Eisenpulver durch weiteres erneutes Entfernen von feinem Pulver nach dem Beschichten hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Entfernung des feinen Eisenpulvers durch ein Sieb- oder Abtrennungsverfahren unter Verwendung von Schwerkraft oder Zentrifugalkraft durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Menge des Eisenpulvers, das an der äußeren Oberfläche des Sauerstoff absorbierenden Päckchens haftet, 0,5 mg/m² oder weniger bezogen auf die Oberfläche des Sauerstoff absorbierenden Päckchens ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das granulatformige Eisenpulver feines Eisenpulver in einer Menge von 3 Gew.-% oder weniger enthält, das ein 75 µm (200-mesh) Standardsieb passiert.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die mittlere Partikelgröße des granulatformigen Eisenpulvers 100 bis 250 µm beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das granulatformige Eisenpulver höchstens 3 Gew.-% grobes Eisenpulver mit einem Durchmesser von mehr als 500 µm einschließt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die hohe Produktivität der automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Versiegeln vom Rotationsabfülltyp im Bereich von einigen 100 Packungen bis 1000 Päckchen pro Minute liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die hohe Produktivität im Bereich von 420 bis 1000 Päckchen pro Minute liegt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das Verpacken unter Verwendung der automatischen Abfüll-Verpackungsmaschine zum dreiseitigen Versiegeln durch Beutelformungs-Abmess- und Fülloperationen durchgeführt wird, die um eine Rotationsachse herum angeordnet sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Menge des an der äußeren Oberfläche des Sauerstoff absorbierenden Päckchens haftenden Eisenpulvers $0,5 \text{ mg/m}^2$ oder weniger bezogen auf die Oberfläche des Sauerstoff absorbierenden Päckchens beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die hohe Produktivität der automatischen Abfüllverpackungsmaschine zum dreiseitigen Siegeln vom Rotationsabfülltyp im Bereich von einigen 100 Päckchen bis 1000 Päckchen pro Minute liegt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die hohe Produktivität im Bereich von 400 bis 1000 Päckchen pro Minute liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen