

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5246384号
(P5246384)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.

F I

B 0 1 J 20/02 (2006. 01)
B 0 1 D 53/14 (2006. 01)
C 2 2 C 19/00 (2006. 01)
C 2 2 C 9/00 (2006. 01)
C 2 2 C 9/01 (2006. 01)

B 0 1 J 20/02 B
 B 0 1 D 53/14 B
 C 2 2 C 19/00
 C 2 2 C 9/00
 C 2 2 C 9/01

請求項の数 16 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-538007 (P2012-538007)
 (86) (22) 出願日 平成24年1月27日 (2012. 1. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/051874
 (87) 国際公開番号 W02012/105457
 (87) 国際公開日 平成24年8月9日 (2012. 8. 9)
 審査請求日 平成24年9月3日 (2012. 9. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-18413 (P2011-18413)
 (32) 優先日 平成23年1月31日 (2011. 1. 31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-260595 (P2011-260595)
 (32) 優先日 平成23年11月29日 (2011. 11. 29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-260634 (P2011-260634)
 (32) 優先日 平成23年11月29日 (2011. 11. 29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝
 (74) 代理人 100111730
 弁理士 伊藤 武泰
 (74) 代理人 100120617
 弁理士 浅野 真理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収剤およびその保存方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 鉄、コバルト、ニッケル、および銅からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属と、

(B) アルミニウムと、

を含む合金を、アルカリの水溶液処理に供して、前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属を含んでなり、

前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属の、BET法により測定される比表面積が、少なくとも10 m² / gである、酸素吸収剤。

【請求項 2】

前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属が、多孔質形状である、請求項 1 に記載の酸素吸収剤。

【請求項 3】

前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属における成分 (B) の含有率が、0.01～50質量%である、請求項 1 または 2 に記載の酸素吸収剤。

【請求項 4】

前記金属が、前記成分 (A) と前記成分 (B) とを含む合金の粉末を、アルカリの水溶液処理に供して、前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属粉からなる、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤。

【請求項 5】

10

20

前記アルカリの水溶液処理が、水酸化ナトリウム水溶液である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤。

【請求項 6】

30 % RH (25 °C) 以下の低湿度の雰囲気において、少なくとも 5 mL / g の酸素を吸収し得るものである、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤を、通気性包装材を全部または一部に用いた包装材で包装してなる、包装体。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤の保存方法であって、

(A) 鉄、コバルト、ニッケル、および銅からなる群より選択される少なくとも 1 種の遷移金属と、

(B) アルミニウムと、
を含む合金を、アルカリの水溶液処理に供して、前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属からなる酸素吸収剤を準備し、

前記酸素吸収剤を、酸を添加した水溶液に浸漬して保存する、
ことを含んでなる、酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 9】

前記酸の pK_a が 1 以上である、請求項 8 に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 10】

前記酸が、リン酸、硫酸、フッ化水素酸、炭酸、シュウ酸、およびクロロ酢酸からなる群より選択される少なくとも 1 種の無機酸、又は、クエン酸、グリシン、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、没食子酸、乳酸、および尿酸からなる群より選択される少なくとも 1 種の有機酸である、請求項 8 または 9 に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 11】

前記酸を添加した水溶液の濃度が 5 mM ～ 1 M である、請求項 8 ～ 10 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤の保存方法であって、

(A) 鉄、コバルト、ニッケル、および銅からなる群より選択される少なくとも 1 種の遷移金属と、

(B) アルミニウムと、
を含む合金を、アルカリの水溶液処理に供して、前記成分 (B) の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属からなる酸素吸収剤を準備し、

前記酸素吸収剤を水溶液に浸漬し、

前記水溶液の pH が 11 を超えないようにして、前記酸素吸収剤を水溶液中で保存する、
ことを含んでなる、酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 13】

前記水溶液の pH が 7 ～ 11 の範囲となるようにして、前記酸素吸収剤を水溶液中で保存する、請求項 12 に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 14】

前記水溶液が、無機酸および有機酸から選択される少なくとも 1 種類の弱酸と強塩基とからなる pH 緩衝液、または、弱酸とその弱酸の塩とからなる pH 緩衝液である、請求項 12 または 13 に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 15】

前記水溶液が、ホウ酸／塩化カリウム／水酸化ナトリウム緩衝液、またはグリシン／水酸化ナトリウム緩衝液である、請求項 12 ～ 14 のいずれか一項に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

前記水溶液中の溶質の濃度が、5 mM以上ないし飽和濃度以下である、請求項12～15のいずれか一項に記載の酸素吸収剤の保存方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

発明の分野

本発明は、酸素吸収剤に関し、より詳しくは、本発明は、低湿度の雰囲気中でも酸素を吸収、除去することができる酸素吸収剤、およびその保存方法に関する。

【0002】

背景技術

10

【0003】

食品や医薬品などの保存技術の一つとして酸素吸収剤（脱酸素剤）による保存技術がある。具体的には、雰囲気中の酸素を除去する脱酸素剤を対象物と共に密閉包装体の内部に入れて、密閉包装体の内部を無酸素状態にすることによって、対象物の酸化劣化、カビ、変色などを抑制する技術である。

【0004】

これまでに雰囲気中の酸素を除去する脱酸素剤として、各種無機系材料からなるもの及び有機系材料からなるものが提案されている。例えば、無機系主剤として鉄などの金属粉、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜ニチオン酸塩などを用いたもの、有機系主剤としてL-アスコルビン酸、エリスルビン酸及びそれらの塩、グルコースなどの糖類、カテコール、ピロガロールなどの還元性多価アルコール類を用いたものなどが挙げられる。

20

【0005】

しかしながら、これら従来の脱酸素剤は、使用時に水もしくは水分を供給するものがないと実用的な脱酸素能を得ることができないという問題点があった。すなわち、従来の脱酸素剤は、使用する際に水もしくは水分を保持させた物質、例えば、結晶水を持った化合物を混合するか、あるいは保存しようとする食品などから出てくる水蒸気を利用することによってはじめて実用的な脱酸素能を得ることができるものであった。このため、従来の脱酸素剤を、乾燥条件下にて使用または保存する必要のある医薬品または乾燥食品や、水もしくは水分の存在を嫌う金属製品の防錆保存について適用することは困難であった。

【0006】

30

このため、これらの用途においては、酸素吸収の際に水分を必要としない酸素吸収剤が求められていた。このような要求に応えうる酸素吸収剤としては、例えば、酸素欠陥を利用した酸化セリウムを主剤とした脱酸素剤（特開2007-185653号公報）、酸素欠陥を有した酸化チタンを主剤とした脱酸素剤（特開2005-104064号公報）、水素還元を行った金属を主剤とした脱酸素剤（特開昭62-277148号公報）、および有機物の自動酸化を利用した脱酸素剤などが報告されている。

【0007】

しかしながら、上記した脱酸素剤のうち、特開2007-185653号公報や特開2005-104064号公報に開示された脱酸素剤は、その原料となる金属がレアメタルであるため、希少で高価である。また海外からの輸入に頼らざるを得ず、情勢によっては仕入れが変動し安定した生産量が望めなくなる場合もある。このため、コストと安定供給の観点から必ずしも満足しうるものとは言えなかった。また、特開昭62-277148号公報に開示された脱酸素剤は、製造に際して大がかりな水素還元設備を付帯する必要があるため、簡便な手法ではなく、大気中での取り扱い性が良いとも言えない。さらに、上記した有機物の自動酸化を利用した脱酸素剤においては、主剤として有機物の酸化反応を利用しているため、酸素吸収後に発生する副生物の問題がある。

40

【0008】

このため、水分が無いか殆ど無い雰囲気下であっても雰囲気中の酸素を吸収する能力をもつ酸素吸収剤であって、原料が安価で安定しており、副生物の問題も殆ど無く、水素還元を行う場合のような大規模な装置を付帯する必要のないものが、依然として望まれてい

50

た。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-185653号公報

【特許文献2】特開2005-104064号公報

【特許文献3】特開昭62-277148号公報

【発明の概要】

【0010】

本発明者らは今般、アルミニウムと鉄からなる合金、または、アルミニウムとニッケルからなる合金から水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルミニウムのみを取り除いた金属が、30%RH(25℃)以下であるような水分が無いか殆ど無い雰囲気中であっても、雰囲気中の酸素を、従来の脱酸素剤と同等のレベルで、吸収・除去し得ることを予想外にも見出した。従来の脱酸素剤(酸素吸収剤)では、その酸化反応を利用して酸素吸収する際に、雰囲気中の水分(例えば、60%RH(25℃)以上の湿度による水分)を利用するもの若しくは自らの酸素吸収剤包装袋内に水分を持たせたものであった。本発明者らが見出した金属を使用すると、そのような水分を利用することなく、雰囲気中の酸素を吸収することができるとの知見を得た。また、この金属の製造において、使用した原料は比較的安価で安定した供給が期待できるものであり、また副生物も殆ど生じないこともわかった。本発明はこれら知見に基づくものである。

10

20

【0011】

したがって、本発明の目的は、水分が無いか殆ど無い雰囲気下であっても雰囲気中の酸素を吸収する能力をもつ酸素吸収剤であって、原料が比較的安価で安定しており、副生物の問題も殆ど無く、水素還元を行う場合のような大規模な装置を付帯する必要のない酸素吸収剤を提供することである。

【0012】

また、さらなる検討の結果、上記した金属は、常温で水中に保存した場合であっても、酸素吸収活性が非常に高いため、経時的に酸素吸収活性が低下してしまうことがわかった。例えば、アルミニウムとニッケルからなる合金から水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルミニウムのみを取り除いた金属は水中で1週間保存すると、初期酸素吸収活性の20%程度まで酸素吸収活性が低下してしまうことがわかった。

30

【0013】

ところで、活性の高い金属の長期安定的な保存方法として、例えば(i)エタノール中での保存、(ii)イソプロパノールやtert-ブチルアルコールのような第2級および第3級アルコール中での保存、(iii)水素置換した容器内での保存、(iv)低温での保存、などが知られている。

【0014】

しかしながら、上記(i)および(ii)の保存方法は、いずれも有機溶媒を使用するものであり、可燃性があり、引火点(11℃)が低い液体である。そのため、燃焼の可能性がある。また、上記(iii)の保存方法は、水素置換を行うため、取り扱いに安全上の懸念がある。さらに、上記(iv)の保存方法は、凍結、融解操作が煩雑であり、またその操作に伴い、酸素吸収活性が失われたり低下したりする可能性がある上、冷却コスト面での負担が大きい。

40

【0015】

本発明者らは、今般、上記のようにして得られた金属からなる酸素吸収剤を水中で保存する場合に、経時的に水のpHが上昇し、このpHの上昇に伴い酸素吸収剤の酸素吸収活性が低下してしまうことに気づいた。そして、酸素吸収剤を酸性水溶液中に浸漬して保存することにより、酸素吸収剤の酸素吸収活性を維持しながら、長期安定的に酸素吸収剤を保存できるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。

【0016】

50

したがって、本発明の別の目的は、水分が無いか殆ど無い雰囲気下であっても雰囲気中の酸素を吸収する能力をもつ酸素吸収剤の保存方法として、安全性が高くかつ低価格で、長期安定的に酸素吸収剤を保存できる方法を提供するものである。

【0017】

そして、本発明の第1の実施態様による酸素吸収剤は、(A)マンガン族、鉄族、白金族および銅族からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属と、

(B)両性金属、マグネシウムおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも1種を含む合金を、酸またはアルカリの水溶液処理に供して、前記成分(B)の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属を含んでなるものである。

【0018】

また、本発明の第2の実施態様による酸素吸収剤の保存方法は、

(A)マンガン族、鉄族、白金族および銅族からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属と、

(B)アルミニウム、亜鉛、スズ、鉛、マグネシウムおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも1種と、

を含む合金を、酸またはアルカリの水溶液処理に供して、前記成分(B)の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属からなる酸素吸収剤を準備し、

前記酸素吸収剤を水溶液に浸漬し、

前記水溶液のpHが11を超えないようにして、前記酸素吸収剤を水溶液中で保存することを含んでなるものである。

【0019】

また、本発明の第3の実施態様による酸素吸収剤の保存方法は、

(A)マンガン族、鉄族、白金族および銅族からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属と、

(B)アルミニウム、亜鉛、スズ、鉛、マグネシウムおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも1種と、

を含む合金を、酸またはアルカリの水溶液処理に供して、前記成分(B)の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属からなる酸素吸収剤を準備し、

前記酸素吸収剤を、酸を添加した水溶液に浸漬して保存することを含んでなるものである。

【0020】

本発明によれば、上記した酸素吸収剤と熱可塑性樹脂とを含んでなる酸素吸収性樹脂組成物も提供される。

【0021】

また、本発明によれば、上記した酸素吸収剤または酸素吸収性樹脂組成物を、通気性包装材を全部または一部に用いた包装材で包装してなる、酸素吸収剤包装体も提供される。

【0022】

本発明による酸素吸収剤は、水分が無いか殆ど無い雰囲気中であっても、雰囲気中の酸素を、従来の脱酸素剤と同等のレベルで、吸収・除去し得ることが可能であることから、従来の脱酸素剤の適用の難しかった水分を嫌う乾燥食品、医薬品、電子材料のパッケージの雰囲気中を脱酸素状態にするなどの用途に好適に使用することができる。

【0023】

また、本発明の酸素吸収剤の保存方法によれば、上記酸素吸収剤の製造後、安定的に保存が可能になり、長期保存後であっても、製造直後と同等の酸素吸収活性を維持でき、水分が無いか殆ど無い雰囲気中であっても、雰囲気中の酸素を、従来の脱酸素剤と同等のレベルで、吸収・除去し得ることができる。

【0024】

【発明の具体的説明】

【0025】

＜酸素吸収剤＞

本発明の第1の実施態様による酸素吸収剤は、下記の2成分、即ち、(A)マンガン族、鉄族、白金族および銅族からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属と、(B)両性金属、マグネシウムおよびケイ素からなる群より選択される少なくとも1種とを含む合金を、酸またはアルカリの水溶液処理に供して、前記成分(B)の少なくとも一部を溶出除去して得られる金属を含んでなるものである。なお、本明細書において、「酸素吸収剤」とは、かかる剤を設置した周囲の雰囲気中から酸素を選択的に吸収することができるものをいう。

【0026】

成分(A)

酸素吸収剤を構成する成分(A)として使用可能な遷移金属は、マンガン族(マンガン、テクネチウム、レニウム)、鉄族(鉄、コバルト、ニッケル)、白金族(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金)、銅族(銅、銀、金)から選択されるものである。上記した遷移金属は、単独でも2種以上を組み合わせ用いても良く、例えば、鉄とニッケルが選択される場合、成分(A)として、Fe-Ni合金を使用しても良い。

【0027】

成分(A)としては、好ましくは、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、または銅であり、より好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、または銅であり、さらに好ましくは、鉄、またはニッケルであり、特に好ましくは、鉄である。このうち、鉄は、安全性が高く安価であるため好ましい。

【0028】

成分(B)

酸素吸収剤を構成する成分(B)としては、アルミニウム、亜鉛、スズ、鉛、マグネシウムおよびケイ素から選択されるものを使用する。これらは単独でも2種以上を組み合わせ用いても良い。成分(B)として例示したなかでも、アルミニウム、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素から選択されるものが好ましく、より好ましくは、アルミニウム、亜鉛、マグネシウムまたはケイ素であり、さらに好ましくはアルミニウムである。このうち、アルミニウムは安価であるため好ましい。

【0029】

本発明による酸素吸収剤は、上記した成分(A)と成分(B)とを含む合金を調製するが、このとき、合金には、添加金属として、さらに、モリブデン、クロム、チタン、バナジウム、タングステンなどを加えても良い。シアン酸類等の添加成分をさらに含有していても良い。

【0030】

上記したような成分(A)と成分(B)とを含む合金は、溶融法により調製することができる。このとき、成分(A)と成分(B)との組成の割合は、好ましくは、成分(A)が20～80質量%であるとき、成分(B)は20～80質量%であり、より好ましくは、成分(A)が30～70質量%であるとき、成分(B)は30～70質量%である。より具体的な例を挙げると、成分(A)が鉄またはニッケル、成分(B)がアルミニウムである場合、鉄またはニッケルの割合は30～55質量%、アルミニウムの割合は45～70質量%であることが好ましい。

【0031】

得られる合金は、そのまま、酸またはアルカリの水溶液処理に供してもよいが、通常は、微粉碎した後に、酸またはアルカリの水溶液処理に供する。なお、本明細書において「合金」とは、特定の結晶構造を有している単一組成のもののみならず、それらの混合物及び金属自体の混合物を含むものとする。

【0032】

合金を微粉碎する方法としては、慣用の金属の解砕・粉碎のための方法を適宜使用することができ、例えば、ジョークラッシャーや、ロールクラッシャー、ハンマーミル等で粉

10

20

30

40

50

砕し、さらに必要に応じてボールミルで微粉碎することができる。あるいは、前記合金の溶湯をアトマイズ法等の急冷凝固法により微粉化してもよい。ここでアトマイズ法による場合には、アルゴンガス等の不活性ガス中で行なうのが好ましい。アトマイズ法としては、例えば特開平5-23597号公報に記載の方法を使用することができる。

【0033】

得られる合金粉末の粒径は、5～200 μm の範囲内となることが好ましく、またこの粒径分布はできるだけ狭いことが好ましい。粒径の大きなものを排除したり、粒径分布をそろえたりする観点から、市販のメッシュ篩（例えば、200メッシュ篩など）を使用して篩い分け（分級）を適宜行っても良い。なお、アトマイズ法による場合、粉末は球状に近くなる傾向にあり、また、粒径分布を狭くできる傾向にある。

10

【0034】

次いで、上記のようにして得られた合金または合金粉末を、酸またはアルカリの水溶液処理に供して、合金から、成分（B）の少なくとも一部を溶出させ除去する。すなわち、本発明による保存方法において使用される酸素吸収剤としては、上記合金から成分（B）の少なくとも一部を溶出させ除去した後に得られる金属が使用される。酸またはアルカリの水溶液としては、成分（A）が溶解しないか殆ど溶解せず、かつ、成分（B）が主として溶解するもの、あるいは、成分（A）および（B）のいずれもが溶解するが、成分（B）の溶解速度が成分（A）よりも高いものであれば特に制限はなく使用することができる。酸水溶液における酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などを使用することができ、アルカリ水溶液におけるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、アンモニアなどを使用することができる。これら酸およびアルカリ水溶液についてはそれぞれついて、必要に応じて2種以上を組み合わせて用いても良い。

20

【0035】

本発明の好ましい態様によれば、酸またはアルカリの水溶液としてアルカリ水溶液を用いることが好ましく、より好ましくは、水酸化ナトリウム水溶液である。例えば、成分（B）としてアルミニウムを用いた場合、アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムを用いると、水洗により過剰量の水酸化ナトリウムを除去し、また溶出したアルミニウムを除去することが容易であり、このため、水洗回数を削減できるという効果が期待できる。

30

【0036】

酸またはアルカリの水溶液処理において、通常は、合金粉末であれば、合金粉末を酸またはアルカリの水溶液中へ攪拌しながら少しずつ投入するが、合金粉末を水中に置いておき、ここに濃厚な酸またはアルカリを滴下しても良い。

【0037】

酸またはアルカリの水溶液処理において、使用する酸またはアルカリ水溶液の濃度は、例えば、5～60質量%であり、より具体的には、例えば水酸化ナトリウムの場合、10～40質量%が好ましい。

【0038】

酸またはアルカリの水溶液処理においては、該水溶液の温度は、例えば、20～120℃程度であることが好ましい。より好ましい温度は25～100℃である。

40

【0039】

合金または合金粉末を酸またはアルカリの水溶液処理に供しておく処理時間は、使用する合金の形状、状態、およびその量、酸またはアルカリの水溶液の濃度、処理する際の温度等により変化し得るが、通常は、30～300分間程度で良い。処理時間を調整することで、合金からの成分（B）の溶出量を調節することもできる。

【0040】

本発明においては、酸またはアルカリの水溶液処理によって、合金から、成分（B）の少なくとも一部を溶出除去する。ここで、「成分（B）の少なくとも一部」を溶出除去するとは、成分（A）および成分（B）を含む合金から、成分（B）の一部を溶出させ除去することに加えて、成分（B）の全部を合金から溶出させ除去する場合も包含する意味で

50

ある。なお、成分（Ｂ）の溶出の過程では、結果として成分（Ａ）の一部が溶解する可能性も否定できないので、「成分（Ｂ）の少なくとも一部」には、成分（Ｂ）のみが酸またはアルカリの水溶液処理によって溶出される場合に限定して解釈する必要はない。

【００４１】

酸またはアルカリの水溶液処理によって、成分（Ｂ）（例えば、アルミニウム）の少なくとも一部、好ましくはその大部分が合金から溶出する。合金からの成分（Ｂ）の溶出の割合は、溶出除去によって得られる金属における成分（Ｂ）の含有率（質量基準）（残存率）で示すことができる。

【００４２】

酸素吸収剤として用いられる金属（即ち、成分（Ｂ）を溶出した後の金属）において、成分（Ｂ）の含有率は、好ましくは０．０１～５０質量％であり、より好ましくは０．１～４０質量％である。より具体的には、例えば、合金が、Ａｌ－Ｆｅ合金である場合、酸またはアルカリの水溶液処理によるアルミニウムの溶出除去によって得られる金属におけるアルミニウムの含有率は、好ましくは０．０１～５０質量％であり、より好ましくは０．１～４０質量％、さらに好ましくは１～５質量％である。なお、酸素吸収剤に用いられる金属中の成分（Ｂ）（例えば、アルミニウム）の含有量は、例えば、ＩＣＰ法により測定することができる。

10

【００４３】

上記のようにして得られた金属は、多孔質形状（または多孔体）を有している。ここで、多孔質形状とは、電子顕微鏡にて確認できる程度の多数の細孔を表面および内部に有している状態をいう。本発明においては、金属が有する多孔質形状の程度は、その比表面積にて表すことができる。具体的には、本発明の酸素吸収剤に用いられる金属のＢＥＴ法による比表面積は少なくとも１０ｍ^２/ｇであり、好ましくは、少なくとも２０ｍ^２/ｇ、より好ましくは、少なくとも４０ｍ^２/ｇである。

20

【００４４】

例えば、本発明において、成分（Ａ）として鉄を用い、成分（Ｂ）としてアルミニウムを用いた場合、得られる多孔質形状の金属の比表面積（ＢＥＴ法によるもの）は、２０～４０ｍ^２/ｇ程度である一方で、多孔質ではない通常の鉄粉（還元鉄粉またはアトマイズ鉄粉）の場合、その比表面積は０．０７～０．１３ｍ^２/ｇ程度であり、多孔質形状であるか否かは明らかである。

30

【００４５】

また、金属が有する多孔質形状の程度は、かさ密度で表すこともできる。本発明の酸素吸収剤に用いられる金属のかさ密度は、２ｇ/ｃｍ^３以下であり、好ましくは、１．５ｇ/ｃｍ^３以下である。因みに、多孔質ではない通常の鉄粉（還元鉄粉またはアトマイズ鉄粉）の場合、そのかさ密度は、２～３ｇ/ｃｍ^３程度である。

【００４６】

本発明において、酸素吸収剤として用いられる多孔質の金属は、高い酸素吸収活性を有しているため、低湿度条件（例えば、３０％ＲＨ（相対湿度）（２５℃）以下の条件）の雰囲気下であっても、酸素吸収剤として好適に使用することができる。無論、高湿度条件（例えば、１００％ＲＨ（相対湿度）（２５℃）の条件）の雰囲気下であっても、酸素吸収剤として好適に使用できることは言うまでもない。

40

【００４７】

したがって、上記のようにして得られた金属は、３０％ＲＨ（相対湿度）（２５℃）以下の低湿度の雰囲気において、少なくとも５ｍＬ/ｇの酸素、より好ましくは１０ｍＬ/ｇの酸素、を吸収し得る。また、当該金属を酸素吸収剤として使用した場合の酸素吸収量は、例えば、３０％ＲＨ（相対湿度）（２５℃）以下の低湿度の雰囲気において、５～１５０ｍＬ/ｇとなる。

【００４８】

<酸素吸収剤の保存方法>

上記した金属は、成分（Ｂ）の溶出除去処理を行った後、続いて、通常は水洗が行われ

50

る。このようにして得られた金属または金属粉末は、通常、大気中では直ちに酸化劣化してしまう。したがって、成分（A）と成分（B）とを含む合金を、酸またはアルカリの水溶液処理に付す際に、その処理以降については、金属および合金が、酸素に極力触れさせないように配慮する必要がある。そのため、上記した一連の処理を水溶液中および水中で行ってそのまま保存したり、無酸素条件下、または不活性ガス下において行ったりすることが考えられる。しかしながら、水中で当該金属を保存したした場合、酸素吸収活性の急激な低下は防げるものの、経時的に酸素吸収活性が低下してしまうことが判明した。また、無酸素条件下、または不活性ガス下で保存を行うには、装置等が必要になるためコスト増加を招く。

【0049】

本発明においては、後記するような特定の水溶液中に金属からなる酸素吸収剤を浸漬させて保存することにより、製造後安定的に保存が可能になり、長期保存後であっても、製造直後と同等の酸素吸収活性を維持でき、水分が無いか殆ど無い雰囲気中であっても、雰囲気中の酸素を、従来の脱酸素剤と同等のレベルで、吸収・除去し得ることができる。

【0050】

本発明の第2の実施態様による保存方法

本発明の第2の実施態様による保存方法は、上記のようにして得られた酸素吸収剤を、酸を添加した水溶液中で保存するものである。本発明者らは、酸素吸収剤を製造する際に、成分（B）の溶出処理を水酸化ナトリウム等のアルカリにより行うため、成分（B）の溶出処理によって金属に形成された微細孔中に、水酸化ナトリウム等の金属水酸化物が残存し、水洗工程を経てもこの残存物が完全に除去できず、この残存物が、酸素吸収剤を水中保管した際に水中に徐々に溶出していくことに気づいた。そして、保存媒体である水のpHが残存物の溶出により上昇し、その結果、酸素吸収剤の酸素吸収活性が低減してしまうことが判明した。さらなる検討の結果、酸素吸収剤を、酸性の水溶液に浸漬しておけば、酸素吸収剤の酸素吸収活性を維持しながら保存できることがわかった。なお、pHは、JIS K0211、K0213、Z8805に規定したpH標準液のpH値を基準とし、ガラス電極pH計によって測定される起電力から求められる値である。pHの測定方法はJIS Z8802に規定された方法であり、0℃から40℃までの範囲で行われる。

【0051】

酸素吸収剤を浸漬させる保存媒体としては、安全性およびコストの観点からは水が適している。したがって、酸素吸収剤を浸漬させる水溶液としては、酸を添加した水溶液が用いられる。本明細書において、酸とは、水溶液中に添加した際に、水分子（ H_2O ）にプロトンを供与する物質を意味する。酸としては、上記の定義に合致するものであれば特に制限なく使用することができるが、 pK_a が1以上である酸を好適に使用することができる。 pK_a とは酸解離定数を意味し、酸HAの溶液中の解離平衡状態： $HA = H^+ + A^-$ における平衡定数 K_a を $[H^+][A^-] / [HA]$ とした場合に、 $pK_a = -\log_{10} K_a$ で定義される定数である。

【0052】

上記したような酸としては、リン酸、硫酸、フッ化水素酸、炭酸、シュウ酸、クロロ酢酸等の無機酸、又は、クエン酸、グリシン、酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、没食子酸、乳酸、尿酸等の有機酸を好ましく使用でき、これらのなかでも、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸が好ましい。

【0053】

酸を添加した水溶液の濃度は、5 mM～1 Mの範囲であることが好ましい。このような濃度となるような酸水溶液中で酸素吸収剤を保存することにより、より一層、経時的な酸素吸収活性の低下を抑制することができる。

【0054】

本発明においては、酸素吸収剤の質量の2倍以上の質量の水溶液中に酸素吸収剤を浸漬させ、常温で保存することが好ましい。これよりも水溶液の量が少ないと、酸素吸収剤が十分に水溶液中に浸漬されず、効果が減少する場合がある。

【0055】

本発明の第3の実施態様による保存方法

本発明の第3の実施態様による保存方法は、上記のようにして得られた酸素吸収剤を水溶液に浸漬し、水溶液のpHが11を超えないようにして、酸素吸収剤を水溶液中で保存するものである。本発明者らは、酸素吸収剤を製造する際に、成分(B)の溶出処理を水酸化ナトリウム等のアルカリにより行うため、成分(B)の溶出処理によって金属に形成された微細孔中に、水酸化ナトリウム等の金属水酸化物が残存し、水洗工程を経てもこの残存物が完全に除去できず、この残存物が、酸素吸収剤を水中保管した際に水中に徐々に溶出していくことに気づいた。そして、保存媒体である水のpHが残存物の溶出により上昇し、その結果、酸素吸収剤の酸素吸収活性が低減してしまうことが判明した。さらなる検討の結果、酸素吸収剤を保存媒体中に浸漬しておいても、経時的に媒体のpHが11を超えないようにすることで、酸素吸収剤の酸素吸収活性を維持しながら保存できることがわかった。なお、pHは、JIS K0211、K0213、Z8805に規定したpH標準液のpH値を基準とし、ガラス電極pH計によって測定される起電力から求められる値である。pHの測定方法はJIS Z8802に規定された方法であり、0℃から40℃までの範囲で行われる。

10

【0056】

酸素吸収剤を浸漬させる保存媒体としては、安全性およびコストの観点からは水が適している。水に緩衝液を添加したような緩衝作用を有する保存媒体(水溶液)とすることにより、長期にわたって酸素吸収剤を保存した場合であっても、水溶液のpHを11を超えないようにすることができる。このような緩衝作用を有する水溶液中に酸素吸収剤を保存しておく場合に、pHは7~11の範囲内となるような水溶液とすることが好ましい。なお、酸性の水溶液中で酸素吸収剤を保存すると、酸素吸収剤中の成分(A)(例えば、鉄(Fe)成分)が水溶液中に溶解してしまう可能性があるため好ましくない。

20

【0057】

水に添加される緩衝液としては、無機酸および有機酸から選択される少なくとも1種類の弱酸と強塩基とからなるpH緩衝液、または、弱酸とその弱酸の塩とからなるpH緩衝液を好ましく使用できる。なお、明細書中、「弱酸」とはpKa(酸解離定数)が2以上のものを意味し、また、「強塩基」とはpKb(塩基解離定数)が0以下のものを意味する。

30

【0058】

本発明において好適に使用できるpH緩衝液としては、3,3-ジメチルグルタル酸/水酸化ナトリウム緩衝液、3,3-ジメチルグルタル酸/水酸化ナトリウム/塩化ナトリウム緩衝液、カコジル酸ナトリウム/塩酸緩衝液、マレイン酸/トリスヒドロキシメチルアミノメタン/水酸化ナトリウム緩衝液、リン酸2水素カリウム/水酸化ナトリウム緩衝液、リン酸緩衝液、イミダゾール/塩酸緩衝液、2,4,6-トリメチルピリジン/塩酸緩衝液、トリエタノールアミン塩酸/水酸化ナトリウム緩衝液、5,5-ジエチルバルビツール酸ナトリウム/塩酸緩衝液、N-エチルモルホリン/塩酸緩衝液、ピロリン酸ナトリウム/塩酸緩衝液、Tris/塩酸緩衝液、Bicine/水酸化ナトリウム緩衝液、2-アミノ-2-メチルプロパン-1,3-ジオール/塩酸緩衝液、ジエタノールアミン/塩酸緩衝液、p-フェノールスルホン酸カリウム/水酸化ナトリウム緩衝液、ホウ酸/水酸化ナトリウム緩衝液、ホウ酸ナトリウム/塩酸緩衝液、アンモニア/塩化アンモニウム緩衝液、炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム緩衝液、ホウ酸ナトリウム/水酸化ナトリウム緩衝液、炭酸水素ナトリウム/水酸化ナトリウム緩衝液、グリシン/水酸化ナトリウム緩衝液、リン酸水素ナトリウム/水酸化ナトリウム緩衝液、から選択される1種類以上を好適に使用することができる。特に好ましくは、グリシン/水酸化ナトリウム緩衝液である。

40

【0059】

水溶液の濃度は、浸漬する酸素吸収剤の量にもよるが、5mM以上、飽和濃度以下であることが好ましい。飽和濃度とは、ある温度条件下で一定量の水に対して最大限溶けうる

50

溶質の濃度を意味する。水溶液の濃度は、希薄なほど保存対象である酸素吸収剤に対する溶質の影響は少ないが、極端に希薄すぎると緩衝能が維持できない可能性があるため、5 mM以上の濃度が必要である。一方、水溶液濃度の上限値は特に制限はないが、水溶液の調製上の問題から、通常は5 M程度の濃度が上限となる。

【0060】

本発明においては、酸素吸収剤の質量の2倍以上の質量の水溶液中に酸素吸収剤を浸漬させ、常温で保存することが好ましい。これよりも水溶液の量が少ないと、酸素吸収剤が十分に水溶液中に浸漬されず、効果が減少する場合がある。

【0061】

保存後、酸素吸収剤を使用するに際しては、pH 7～pH 11の水溶液から酸素吸収剤を取り出して乾燥させればよい。但し、酸素吸収剤は、上記したように大気中では酸化し劣化し易いものであることから、酸素吸収活性を損なわないために、例えば、真空乾燥などの手段により、酸素による影響をできるだけ排除した条件にて、乾燥を行い、使用することが望ましい。

【0062】

本発明による酸素吸収剤は、水分活性に無関係に酸素吸収を行い、水分活性の高い領域から低い領域まで適用可能である。また、水分活性が低く、低湿度の乾燥条件での保存が必要とされる物品に好適に適用できる。なお、水分活性とは物品中の自由水含有量を示す尺度で、0～1の数字で示され、水分のない物品は0、純水は1となる。すなわち、ある物品の水分活性Awは、その物品を密封し平衡状態に到達した後の空間内の水蒸気圧をP、純水の水蒸気圧をP₀、同空間内の相対湿度をRH（％）、とした場合、

$$Aw = P / P_0 = RH / 100$$

と定義される。

【0063】

低湿度の保存条件を必要とする低水分含有物品を保存するためには、低水分含有物品を保存する雰囲気中の相対湿度（RH）は、好ましくは20～70％、より好ましくは20～50％である。低水分含有物品の水分含有率は、好ましくは50質量％以下、より好ましくは30質量％以下、特に好ましくは10質量％以下のものが全て該当する。低湿度の保存条件を必要とする低水分含有物品（被包装物）として、例えば、粉末、顆粒食品類（粉末スープ、粉末飲料、粉末菓子、調味料、穀物粉、栄養食品、健康食品、着色料、着香料、香辛料）、粉末、顆粒薬品（散薬類、粉石炭、歯磨粉、工業薬品）、これらの成形体（錠剤型）などの、水分の増加を嫌い、異物の混入を避ける必要のある食品、薬品等を例示することができる。特に、後記するような酸素吸収性包装体に、これら被包装物を充填した場合、水分が無いか殆ど無い雰囲気中であっても、雰囲気中の酸素を、従来の脱酸素剤と同等のレベルで、吸収・除去し得ることが可能である。したがって、従来の脱酸素剤の適用の難しかった水分を嫌う乾燥食品、医薬品、電子材料のパッケージの雰囲気中を脱酸素状態にするなどの用途に好適に使用することができる。例えば、粉末調味料、粉末コーヒー、コーヒー豆、米、茶、豆、おかき、せんべい等の乾燥食品や医薬品、ビタミン剤等の健康食品に好適に使用することができる。

【0064】

本発明の別の態様による酸素吸収性包装体は、上記した酸素吸収剤を、通気性包装材を全部または一部に用いた包装材で包装したものである。ここで、包装材としては、2枚の通気性包装材を貼り合わせて袋状としたものや、1枚の通気性包装材と1枚の非通気性包装材とを貼り合わせて袋状としたもの、1枚の通気性包装材を折り曲げ、折り曲げ部を除く縁部同士をシールして袋状としたものが挙げられる。また、通気性包装材としては、酸素と二酸化炭素とを透過する包装材を使用できる。このような通気性包装材としては、紙や不織布の他、従来公知のプラスチックフィルムに通気性を付与したものが挙げられる。

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により

特に限定されるものではない。

【0066】

＜酸素吸収剤の製造および評価＞

実施例 1

Al（アルミニウム）粉とFe（鉄）粉をそれぞれ50質量%の割合で混合し、窒素中で溶解して、Al-Fe合金を得た。得たAl-Fe合金はジョークラッシャー、ローラクラッシャー及びボールミルを用いて粉碎し、粉碎物を目開き200メッシュ（0.075mm）の網を用いて分級し、200メッシュ以下のAl-Fe合金を得た。得られたAl-Fe合金粉100gを、50℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液中で1時間攪拌混合した後、混合溶液を静置し、上層液を取り除いた。残った沈殿物をpHが10以下になるまで蒸留水で洗浄し、Al-Fe多孔質金属粉を得た。したがって、多孔質金属粉は、酸素に接触させることを回避すべく、水溶液中での反応により得た。

10

【0067】

得られた多孔質金属粉を、200Pa以下、50℃で水分量1質量%以下まで真空乾燥してAl-Fe多孔質金属粉乾燥物を得た。得られたAl-Fe多孔質金属粉のかさ密度は1.4g/cm³であった（JIS Z 2504に準拠して測定）。また、得られたAl-Fe多孔質金属粉の乾燥物1gを、少量の塩酸で溶解した後に純水で希釈して50mLの溶液を調製し、この溶液を用いてICP法（ICPE-9000（マルチタイプ）、島津製作所株式会社製）により得られた金属粉のAl含有率を算出した。

20

【0068】

また、得られた金属粉の平均粒径を、粒度・形状分布測定器（株式会社セイシン企業製「PITA-2」）を使用して測定したところ、平均粒径は約30μmであった。また、金属粉の比表面積を自動比表面積測定装置（株式会社島津製作所製「ジェミニVII2390」）を使用して測定したところ、比表面積は24.0m²/gであった。

【0069】

得られた金属粉1gを、通気性小袋内に包装し、乾燥剤と共にガスバリア袋（Al箔ラミネートプラスチック袋）に入れ、500mLの空気（酸素濃度20.9体積%）を充填して密封し、25℃で1日保存した。保存後のガスバリア袋内の酸素濃度を、ガスクロマトグラフにより測定したところ、17.5体積%であった。得られた酸素濃度から酸素吸収量を算出したところ、酸素吸収量は21.0mL/gであった。

30

【0070】

実施例 2～10

AlおよびFeの配合量、水酸化ナトリウム水溶液の濃度、温度、ならびに、水酸化ナトリウム水溶液中での攪拌混合時間を変えてAl-Fe多孔質金属粉を調製した以外は、実施例1と同様にしてAl-Fe多孔質金属粉を得た。また、得られた金属粉について、実施例1と同様にして、平均粒径、比表面積、かさ密度、Al含有率、酸素濃度、および酸素吸収性能を測定した。なお、実施例5, 8～11および13については、通気性小袋内に包装した金属粉の量を1gから0.3gに変更して酸素濃度を測定した。

【0071】

実施例 11

Fe粉の代わりにNi（ニッケル）粉を用いた以外は実施例1と同様にしてAl-Ni合金粉を得た。得られたAl-Ni合金粉100gを90℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液中で1時間攪拌混合した後、混合溶液を静置し、上層液を取り除いた。残った沈殿物をpHが10以下になるまで蒸留水で洗浄し、Al-Ni多孔質金属粉を得た。得られた金属粉について、実施例1と同様にして、平均粒径、比表面積、かさ密度、Al含有率、酸素濃度、および酸素吸収性能を測定した。

40

【0072】

比較例 1

【0073】

Fe粉（JFEスチール株式会社より購入）1gを相対湿度10%RH（25℃）以下

50

の空気 500 mL と共にガスバリア袋（Al 箔ラミネートプラスチック袋）に封入し、ガスバリア袋を 25℃ で 1 日保存した。保存後のガスバリア袋内の酸素濃度を、実施例 1 と同様にして測定したところ、20.7 体積％であった（表 1、Fe 粉 1 g 当りの酸素吸収量計算値：1 mL / g）。

【0074】

比較例 2

Fe 粉の代わりに 1 g の Ni 粉（東邦チタニウム株式会社より購入）を用いた以外は、比較例 1 と同様に実施して酸素吸収性能を測定したところ、20.7 体積％であった（表 1、Ni 粉 1 g 当りの酸素吸収量計算値：1 mL / g）。

【0075】

10

実施例 1 ～ 11 および比較例 1，2 の評価結果は、下記の表 1 に示される通りであった。

【0076】

【表 1】

	実施例											比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2
使用金属粉	Al-Fe多孔質合金粉											Fe粉	Ni粉
平均粒径 (μm)	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 30	約 200	約 0.4
比表面積 (m^2/g)	24	29	36	40	41	39	39	38	37	37	90	1	2
かさ密度 (g/cm^3)	1.4	0.9	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	2.4	2.5
Al含有率 (重量%)	13	3	5	3	2	2	3	5	4	3	8	1以下	1以下
酸素濃度 (体積%)	17.5	4.7	6	14	15	9	14	14	14	14	5.8	20.7	20.7
酸素吸収量 (mL/g)	21	85	80	140	120	220	140	130	130	130	80	1	1

【0077】

上記表 1 の評価結果から明らかなように、本発明の酸素吸収剤の酸素吸収量は相対湿度 5 % RH (25 °C) 程度の低湿度雰囲気においても 20 mL / g 以上の高い酸素吸収量であった。

【0078】

実施例 12

実施例 8 で得られた Al-Fe 多孔質金属粉 0.5 g を通気性小袋内に包装し、ガスバリア袋 (Al 箔ラミネートプラスチック袋) に入れ、500 mL の乾燥空気 (相対湿度 1

10

20

30

40

50

%RH以下、酸素濃度20.9体積%)を充填して密封し、25℃で7日間保存した。保存直後、保存から3時間後、4日後、7日後のガスバリア袋内のそれぞれの酸素濃度を測定した。また、小袋に充填する空気を相対湿度100%RHに代えて、上記と同様にして酸素濃度を測定した。得られた酸素濃度から酸素吸収量を算出したところ、下記の表2に示される通りであった。

【0079】

【表2】

保存時間	酸素濃度 (vol. %)		酸素吸収量 (mL/g)	
	1%RH 以下空気	100%RH 空気	1%RH 以下空気	100%RH 空気
0時間	20.9	20.9	0	0
3時間	10.5	11.1	116	110
4日間	9.35	9.9	127	122
7日間	8.93	9.58	131	125

10

【0080】

上記表2の評価結果から明きからなように、本発明による酸素吸収剤は、空気の湿度によらず、長期にわたって高い酸素吸収量を維持できることがわかる。

【0081】

<酸水溶液中での酸素吸収剤の保存>

20

Al（アルミニウム）粉とFe（鉄）粉をそれぞれ50質量%の割合で混合し、窒素中で溶解して、Al-Fe合金を得た。得たAl-Fe合金はジョークラッシャー、ロールクラッシャー及びボールミルを用いて粉碎し、粉碎物を目開き200メッシュ（0.075mm）の網を用いて分級し、200メッシュ以下のAl-Fe合金を得た。得られたAl-Fe合金粉150gを、50℃の30質量%水酸化ナトリウム水溶液中で1時間攪拌混合した後、混合溶液を静置し、上層液を取り除いた。残った沈殿物をpHが10以下になるまで蒸留水で洗浄し、Al-Fe多孔質金属粉を得た。したがって、多孔質金属粉は、酸素に接触させることを回避すべく、水溶液中での反応により得た。

【0082】

得られた多孔質金属粉を、200Pa以下、80℃で水分量1質量%以下まで真空乾燥してAl-Fe多孔質金属粉乾燥物を得た。得られた金属粉のかさ密度は1.3g/cm³であった（JIS Z 2504に準拠して測定）。この1gを、通気性小袋内に包装し、乾燥剤と共にガスバリア袋（Al箔ラミネートプラスチック袋）に入れ、500mLの空気（酸素濃度20.9体積%）を充填して密封し、25℃で1日保存した。

30

【0083】

25℃で1日保存したガスバリア袋内の酸素濃度をガスクロマトグラフにより測定した結果、ガスバリア袋内の酸素濃度は4.1体積%であり、ガスバリア袋内の減少した酸素濃度から酸素吸収量を算出した結果、酸素吸収量は87.6mL/gであった。

【0084】

また、得られたAl-Fe多孔質金属粉の平均粒径を、粒度・形状分布測定器（株式会社セイシン企業製「PITA-2」）を使用して測定したところ、平均粒径は31μmであった。また、比表面積を自動比表面積測定装置（株式会社島津製作所製「ジェミニVII 2390」）を使用して測定したところ、比表面積は37.0m²/gであった。

40

【0085】

実施例13

上記のようにして得られたAl-Fe多孔質金属粉からなる酸素吸収剤1gを、濃度が0.1Mとなるようにクエン酸を水に添加した水溶液2mL中に浸漬して保存した。14日間保存液中で酸素吸収剤を保存した後、酸素吸収剤と保存液とをろ過により分離し、200Pa以下、50℃で水分量1質量%以下になるまで真空乾燥を行った。その後、上記と同様にして酸素濃度の測定を行うことにより、保存14日後の酸素吸収剤の酸素吸収量

50

を算出した。得られた酸素吸収量から、下記式を用いて酸素吸収性能維持率（％）を算出した。

酸素吸収性能維持率（％）＝（保存１４日後の酸素吸収量）／（調製直後の酸素吸収量）×１００

結果は下記の表３に示される通りであった。

【００８６】

実施例１４～１６

実施例１３において用いたクエン酸の濃度を、下記表３に示した濃度に変更した以外は実施例１３と同様にして測定を行った。結果は下記の表３に示される通りであった。

【００８７】

実施例１７

保存液の酸として、クエン酸に代えてリンゴ酸を使用した以外は実施例１３と同様に測定を行った。結果は下記の表３に示される通りであった。

【００８８】

実施例１８～２０

また、実施例１７において用いたリンゴ酸の濃度を、下記表３に示した濃度に変更した以外は実施例１７と同様にして測定を行った。結果は下記の表３に示される通りであった。

【００８９】

実施例２１～２４

保存液の酸として、クエン酸に代えて下記表３に示した酸を使用した以外は実施例１３と同様に測定を行った。結果は下記の表３に示される通りであった。

【００９０】

比較例３

保存液として水を使用したこと以外は、実施例１３と同様に測定を行った。結果は下記の表３に示される通りであった。

【００９１】

【表３】

	酸	濃度	pK _a	酸素吸収性能維持率(%)
実施例 13	クエン酸	0.1M	pK _{a1} =3.15	100
実施例 14		0.25M		100
実施例 15		0.05M		90
実施例 16		0.01M		40
実施例 17	リンゴ酸	0.1M	pK _{a1} =3.4	70
実施例 18		0.25M		100
実施例 19		0.05M		50
実施例 20		0.01M		40
実施例 21	グリッソ	0.1M	pK _a =2.34(カルキシル基)	90
実施例 22	アスコルビン酸	0.1M	pK _{a1} =4.17	80
実施例 23	酒石酸	0.1M	pK _{a1} =3.0	100
実施例 24	マレイン酸	0.1M	pK _{a1} =1.84	100
比較例 3	-	-	-	25

【００９２】

上記表３の評価結果から明らかなように、本発明の酸素吸収剤の保存方法によれば、安全性が高い水溶液を保存液として使用し、酸素吸収剤の酸素吸収活性を維持しておくことができる。

【００９３】

<緩衝溶液中での酸素吸収剤の保存>

実施例 2 5

0.2 Mの濃度のリン酸水素ナトリウム水溶液 30.5 mLと、0.2 Mの濃度のリン酸 2 水素ナトリウム水溶液 19.5 mLとを混合し、100 mLとなるように水で希釈することにより、0.1 Mの濃度の緩衝溶液を調製した。この緩衝溶液の pHは 7.0であった。次いで、実施例 17 で使用した A l - F e 多孔質金属粉からなる酸素吸収剤 1 gを、上記のようにして調製した保存液（緩衝溶液）1400 mL中に浸漬して保存した。保存 1 か月後に酸素吸収剤と保存液とをろ過により分離し、200 Pa 以下、50℃で水分量 1 質量%以下になるまで真空乾燥を行った。その後、上記と同様にして酸素濃度の測定を行うことにより、保存 1 か月後の酸素吸収剤の酸素吸収量を算出した。結果は下記の表 4 に示される通りであった。

10

実施例 2 6

添加するリン酸水素ナトリウム水溶液とリン酸 2 水素ナトリウム水溶液との配合割合を変えて、pHが 8 となるように緩衝溶液の調製を行った以外は、実施例 2 5 と同様にして酸素吸収性能維持率を算出した。結果は下記の表 4 に示される通りであった。

【0094】

実施例 2 7 ~ 3 2

保存液の溶質組成を、下記の表 4 に示すように変えたこと以外は、実施例 2 5 と同様に測定を行った。結果は下記の表 4 に示される通りであった。

【0095】

比較例 4

20

保存液として水を使用したこと以外は、実施例 2 5 と同様に測定を行った。結果は下記の表 4 に示される通りであった。

【0096】

【表 4】

	保存液 pH(0.1M, 1400mL)		溶質組成	酸素吸収性能 維持率(%)
	調製直後	保存後		
実施例 25	7	7	リン酸水素ナトリウム/リン酸 2 水素ナトリウム	50
実施例 26	8	8	リン酸水素ナトリウム/リン酸 2 水素ナトリウム	50
実施例 27	9	9	グリシン/水酸化ナトリウム	100
実施例 28	9	9	酢酸/塩化カルシウム/水酸化ナトリウム	100
実施例 29	10	10	グリシン/水酸化ナトリウム	100
実施例 30	10	10	酢酸/塩化カルシウム/水酸化ナトリウム	100
実施例 31	11	11	グリシン/水酸化ナトリウム	90
実施例 32	11	11	リン酸水素ナトリウム/水酸化ナトリウム	90
比較例 4	8	>11	-	25

30

【0097】

実施例 3 3 ~ 3 4

保存液の溶質濃度を 1 Mに変更し、保存液量を 80 mLに変更し、溶質組成を表 5 に示した物とした以外は、実施例 2 5 と同様に測定を行った。結果は下記の表 5 に示される通りであった。

40

【0098】

【表 5】

	保存液 pH(1M, 80mL)		溶質組成	酸素吸収性能 維持率(%)
	調製直後	保存後		
実施例 33	9	9	グリシン/水酸化ナトリウム	100
実施例 34	11	11	グリシン/水酸化ナトリウム	100
比較例 4	8	>11	-	25

【0099】

50

実施例 35～37

保存液の保存液量を 2 mL に変更し、溶質組成を表 6 に示した物とした以外は、実施例 25 と同様に測定を行った。結果は下記の表 6 に示される通りであった。

【0100】

【表 6】

	保存液 pH(0.1M, 2mL)		溶質組成	酸素吸収性能 維持率(%)
	調製直後	保存後		
実施例 35	10	11	グリシ/水酸化ナトリウム	80
実施例 36	10	12	乳酸/塩化ナトリウム/水酸化ナトリウム	60
実施例 37	11	12	グリシ/水酸化ナトリウム	80
比較例 4	8	>11	-	25

10

【0101】

実施例 38～40

保存液の溶質濃度を 1 M に変更し、保存液量を 2 mL に変更し、溶質組成を表 7 に示した物とした以外は、実施例 25 と同様に測定を行った。結果は下記の表 7 に示される通りであった。

【0102】

【表 7】

	保存液 pH(1M, 2mL)		溶質組成	酸素吸収性能 維持率(%)
	調製直後	保存後		
実施例 38	10	10	グリシ/水酸化ナトリウム	100
実施例 39	10	11	乳酸/塩化ナトリウム/水酸化ナトリウム	100
実施例 40	11	11	グリシ/水酸化ナトリウム	90
比較例 4	8	>11	-	25

20

【0103】

上記表 4～7 の残存酸素吸収量の測定結果から明らかなように、本発明の酸素吸収剤の保存方法によれば、安全性が高い水溶液を保存液として使用し、酸素吸収剤の酸素吸収活性を維持しておくことができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	21/00	(2006.01)	C 2 2 C	21/00 M
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C	21/00 N
A 2 3 L	3/3436	(2006.01)	C 2 2 C	38/00 3 0 1 Z
B 2 2 F	9/08	(2006.01)	C 2 2 C	38/00 3 0 2 Z
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	A 2 3 L	3/3436 5 0 1
			A 2 3 L	3/3436
			B 2 2 F	9/08 A
			B 2 2 F	1/00 A

早期審査対象出願

- (72)発明者 石 原 絵 美
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 東京テクノパーク内
- (72)発明者 姫 嶋 智 晴
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 東京テクノパーク内
- (72)発明者 岩 井 辰 雄
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 東京テクノパーク内

審査官 松本 瞳

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 5 3 4 8 1 (J P, A)
特開昭 5 4 - 0 9 9 0 9 2 (J P, A)
特開昭 5 6 - 0 0 2 8 4 5 (J P, A)
特開 2 0 0 8 - 0 5 5 3 2 0 (J P, A)
特開平 0 8 - 2 3 8 0 8 1 (J P, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-------------|
| B 0 1 J | 2 0 / 0 2 |
| B 0 1 D | 5 3 / 1 4 |
| A 2 3 L | 3 / 3 4 3 6 |
| C 2 2 C | 1 / 0 8 |
| C 2 2 C | 9 / 0 0 |
| C 2 2 C | 1 9 / 0 0 |
| C 2 2 C | 2 1 / 0 0 |
| C 2 2 C | 3 8 / 0 0 |
| B 2 2 F | 1 / 0 0 |
- J S T P l u s (J D r e a m I I)