

PCT

世界知的所有權機關
國際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 國際特許分類 B 01 J 20/02	A1	(II) 國際公開番号 (43) 國際公開日 WO 82/00599 1982年3月4日 (04. 03. 82)
<p>(21) 國際出願番号 PCT / JP80 / 00191</p> <p>(22) 國際出願日 1980年8月21日 (21. 08. 80)</p> <p>(71) 出願人 ; および</p> <p>(72) 発明者 藤島大四郎 (FUJISHIMA, Daishiro) [JP / JP] 藤島信一郎 (FUJISHIMA, Shinichiro) [JP / JP] 〒228 神奈川県相模原市旭町18番12号 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 池浦敏明 (IKEURA, Toshiaki) 〒141 東京都品川区上大崎1丁目22番15号 マンション東目黒苑208号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, DE (欧洲特許), FR (欧洲特許), GB (欧洲特許), NL (欧洲特許), SE (欧洲特許), US.</p>		
添付公開書類		國際調査報告書

(54) Title: DISOXIDANT AND PROCESS FOR PREPARING SAME

(54) 発明の名称 脱酸素剤及びその製造方法

(57) Abstract

A disoxidant comprising metallic fine powder, water, filler, etc. which overcomes poor mixing properties due to the great specific gravity of the metallic fine powder without deteriorating cachet-loading properties. For the improvement in mixing properties, fine powder having about the same particle size as the metallic fine powder (not more than 100 mesh) is used as porous filler, in addition to coarse powder (not less than 100 mesh), with the ratio of the fine powder being 20 to 60 volume % and that of the coarse powder 80 to 40 volume %. In consideration of loading properties, water content is controlled to 20 to 90 % based on the amount of saturation-absorbed water for the sum of the fine powder and the coarse powder. Upon preparation, water is added to the powder to avoid aggregation of the fine powder. The volume ratio of the metallic fine powder to the filler mixture is 1/2 to 1/10, in accordance with the mixing properties, etc.

(57) 要約

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために
使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴー	MG	マダガスカル
CH	スイス	MW	マラウイ
CM	カメルーン	NL	オランダ
DE	西ドイツ	NO	ノールウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソヴィエト連邦
GB	イギリス	TD	チヤード
HU	ハンガリー	TC	トーゴ
JP	日本	US	米国

(1)

1

明細書

脱酸素剤及びその製造方法

技術分野

本発明は空气中酸素との反応活性（脱酸素活性）が高められた
5 脱酸素剤及びその製造方法に関するものである。

背景技術

従来、金属質微粉末が水分の存在下で空气中酸素と反応することは知られており、この原理を利用した脱酸素剤が種々提案され、
食品保存用などに広く用いられている。たとえば、特開昭52-
10 104486号公報には、金属と水と充填剤との混合物からなる脱酸
素剤、特開昭52-104489号公報には金属と水とハロゲン化金属と充填剤とからなる脱酸素剤、特開昭53-14185号公報には
ハロゲン化金属で被覆した金属粉からなる脱酸素剤が提案されて
いる。

15 ところで、このような金属質微粉末を脱酸素活性成分とする脱酸素剤を工業的に製造する場合、2つの方法が採用される。第1の方法は、各成分をあらかじめ混合してマスターバッヂを作り、
このマスターバッヂを充填機を用いて所定量薬包袋に充填密封する方法であり、第2の方法は、各成分を充填機を用いてそれぞれ
20 所定量薬包袋に順次充填密封する方法である。第1の方法では、各成分の混合にニーダやインターナルミキサーなどの混合機械を
用いることができるので、比較的良好な混合を達成することができ、反応性の高い脱酸素剤を製造し得るという利点はあるが、この
方法の場合、金属質微粉末は他の成分に比して比重が著しく大
きいため、これを他の成分と完全均一混合することは著しく困難



(2)

- 1 で、得られる脱酸素剤封入包袋ごとの金属質微粉末量にバラツキを生じるという問題を回避することができない。脱酸素剤の酸素吸収能はこの金属質微粉末の量で決定されることから、このバラツキは、製品の脱酸素性能にバラツキを与える結果となる。また、
 5 この方法の場合、マスター・パッチ製造に際して脱酸素反応の生起を防止するために不活性ガス中で操作を行う必要がある。

一方、第2の方法では、金属質微粉末の所定量を確実に薬包袋に封入することができるので、製品の酸素吸収能のバラツキの問題はないが、この場合には、各成分を均一混合することが困難で、
 10 実際には、薬包紙内では主に金属質粉末からなる部分と主に充填剤からなる部分とが分離し、反応性の高い脱酸素剤を得ることはできない。金属質粉末は、水分の存在下で反応させると粉末同志が集結し、塊状化する傾向を示し、そしてこの塊状化はその脱酸素反応の円滑な進行を著しく阻害する。特開昭54-35189号公報によれば、金属粉末と含水性物質とを包装前にあらかじめ接触させることなく、薬包紙に順次充填する方法が示されている。しかしながら、この方法においても、金属粉と含水物質との均一混合は達成されていない。すなわち、この方法の場合、含水物質としては粒度0.5~10mmという粗大な含水粒状物が好ましいもの
 15 として示されているが、このような粒状物は、金属粉とはその粒度が著しく異なっているため、両者の均一混合物を得ることは無理で、粒状物から分離した主に金属粉末からなる部分が多数形成され、反応性の高められた脱酸素剤を得ることはできない。

発明の開示

- 25 本発明によれば、粒度100メッシュ以下の多孔性充填剤微粉末



(3)

1 f-1 と粒度 100 メッシュより大の多孔性充填剤粗粉末 f-2 とを用
 意し、多孔性充填剤粗粉末 f-2 には、前記微粉末 f-1 と粗粉末 f-
 2 との総和量に対する全水分量がその飽和吸水量の 20 ~ 90 %
 になるように水を添加した後、該微粉末 f-1 成分 20 ~ 60 容量
 5 % と粗粉末 f-2 成分 80 ~ 40 容量 % とを混合し、次いでこの混
 合物 F に脱酸素活性を持つ粒度 100 メッシュ以下の金属質微粉末
 M を、成分 M と F との容量比 M/F が 1/2 ~ 1/10 になるように
 添加混合することを包含する脱酸素剤の製造方法が提供される。

本発明の他のアスペクトによれば、脱酸素活性を持つ粒度 100
 10 メッシュ以下の金属質微粉末からなる脱酸素成分 M と、粒度 100
 メッシュ以下の多孔性充填剤微粉末 f-1 20 ~ 60 容量 % と粒度
 100 メッシュより大の多孔性充填剤粗粉末 f-2 80 ~ 40 容量 %
 との混合物であって、全体の水分量が飽和吸水量の 20 ~ 90 %
 に調節された脱酸素反応制御成分 F とからなり、かつ脱酸素成分
 15 M と脱酸素反応制御成分 F との容量比 M/F が 1/2 ~ 1/10 の範
 囲にある脱酸素剤が提供される。

本発明で用いる脱酸素活性を持つ金属質微粉末（以下単に金属
 粉又は金属成分ともいう）M とは、分子状酸素と結合し得る金属
 又は金属イオンを含む微粉末状物質の意味で、このようなものに
 20 は、たとえば、鉄、銅、マンガン、亜鉛、アルミニウム、ニッケ
 ル、クロム、フェロシリコン、フェロニッケル、フェロマンガン、
 炭化鉄、硫化鉄、酸化第 1 鉄、水酸化第 1 鉄などの金属、合金及
 び金属化合物の微粉末が適用されるが、経済的見地からは鉄粉の
 使用が有利である。これらのものは単独又は混合物の形で適用さ
 25 れる。この金属成分 M においてはその主成分（60 重量 % 以上、



(4)

1 好ましくは 90 重量% 以上) が粒度 100 メッシュ (タイラーメッシュ) 以下、好ましくは粒度 120 ~ 350 メッシュの範囲にあるものが用いられる。また、これらの金属成分 M は種々の方法で製造されたものであってよく、たとえば、還元粉、電解粉、噴霧粉、
5 破碎粉などであることができる。

さらに、本発明においては、これらの金属成分 M は、その表面を活性化処理して用いることができる。このような表面活性化は、金属微粉末を濃度 0.001 ~ 10 重量%、通常、0.05 ~ 5 重量% の酸性水溶液と接触反応させることによって達成される。この場合、
10 反応温度は加温も採用し得るが常温で充分である。この表面活性化金属粉を湿気と接触させた場合の水分解性 (水素発生の容易性) は、表面処理に用いた酸性水溶液の酸濃度の高い方が大きくなる傾向を示す。したがって、水分解性の抑制された脱酸素剤を得るには、その酸濃度はある範囲に制限するのがよく、通常の場合、
15 表面処理に用いる酸性水溶液の酸濃度は 1 % 以下にするのがよい。

酸性水溶液としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸やギ酸、酢酸、シュウ酸などのカルボン酸及び有機スルホン酸などの各種有機酸、あるいは加水分解により酸性を示す化合物、たとえば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどのアンモニウム塩や、塩化鉄などの金属塩などの如き強酸と弱塩基の塩が包含される。この酸性水溶液の pH は 5 以下、通常 5 ~ 1 の範囲である。

金属微粉末と酸性水溶液との接触反応を実施するには、金属微粉末に適量の酸性水溶液を加え、必要に応じてかきませる。この
25 場合、添加する酸性水溶液量は、金属粉 100 重量部に対し、5 ~



(5)

1 50 重量部、殊に 10 ~ 30 重量部である。もちろん、酸性水溶液の添加量は、それ以上、たとえば 100 ~ 200 重量部あるいはそれ以上にすることができる。この場合には、処理後、過剰の水分を除去する。しかしながら、この金属粉を酸性水溶液と反応させの場合、廃水処理の問題を考えると、余りにも多量の酸性溶液の使用は好ましくなく、前記した鉄 100 重量部に対し、5 ~ 50 重量部程度用いるのがよく、かつその反応処理は、生成物が中性になるように行うのがよい。

このようにして表面活性化された金属微粉末は、乾燥処理に付 10 し、その表面に付着する水分を蒸発除去する。この乾燥処理は、その水分の迅速な除去を行うために、真空乾燥法を使用するのが有利であるが、不活性ガスを流通させることもできる。もちろん、遠心による脱水乾燥法や、加熱法などの他の方法も採用することができる。この場合、乾燥温度は 40 ~ 120 °C 程度である。この 15 ようにして得られた表面活性化された乾燥金属微粉末は、表面活性化されない金属微粉末に比べ高められた脱酸素活性を有する。

本発明においては、さらに、金属成分 M は、その表面にあらかじめ酸化層を形成させた状態で使用することができる。このような表面に酸化層を有する金属粉末は、水分解性が抑制され、かつ 20 高められた脱酸素活性を示す。この表面酸化層を有する金属粉を製造するには、金属粉を水分の存在下、分子状酸素と反応させる。水分の量は、金属粉表面が湿潤した状態になる程度であればよく、余りに過剰になると金属表面と分子状酸素との接触が悪くなり、反応速度が低下するので好ましくない。一般に、水分は、金属粉 25 100 重量部に対し 2 ~ 50 重量部、通常 5 ~ 20 重量部程度であ



(6)

1 る。この酸化反応は、常温下でも実施し得るが、反応速度を高め
るためには 50 ~ 90 ℃ 程度の加温を採用するのがよい。加温下で
行う場合は、水分が蒸散し、水分不足による酸化反応の遅延が起
るが、この場合には、再び水を適量加えることにより、酸化反応
5 を促進することができる。

この酸化反応処理を実施する場合、金属粉としては、表面活性化処理を施さないものを用いることはできるが、このものは酸化反応速度が遅いことから、前記のように表面活性化処理した金属粉を用いるのが有利である。したがって、この酸化層を有する金
10 属粉を有利に製造するには、第1工程で表面活性化処理を行い、
次いで、第2工程で酸化処理工程を行うのがよい。この場合には、
同一反応容器中で反応操作を連続的に行うことができて有利である。

この酸化反応処理して得られる金属粉は、その表面に酸化程度
15 に応じた酸化層を有するが、このものの脱酸素活性及び水分解性
はその酸化層の酸化程度に応じて変化し、酸化程度の進んだもの
程高められた脱酸化活性と抑制された水分解性を有する傾向を示
す。たとえば、鉄粉の場合、酸化処理されると、その表面の色は
酸化の程度に応じ、黒色から暗かっ色ように順次変化していくが、
20 暗かっ色のものの方が、黒色のものよりも高められた脱酸素活性
を有し、また水分解性も抑制されている傾向を示す。また、活性
化金属粉としては、特開昭 54-35883 号公報に示されているよ
うな表面をハロゲン化金属で被覆したものも適用される。

本発明で用いる脱酸素反応制御成分 F を形成するところの多孔
25 性成分 f-1 及び f-2 としては、たとえば、ゼオライト、セピオラ



(7)

1 イト、黄土、カオリン、ケイソウ土、タルク、ペントナイト、ペ
ーライト、白土などの粘土質物質の他、活性炭、軽焼マグネシア、
シリカ、アルミナ、シリカゲルなどの種々のものが包含される。
本発明で用いる多孔性充填剤微粉末 f-1 においては、その主成分
5 (60重量%以上、好ましくは90重量%以上) が粒度100メッシュ
以下、好ましくは120~350メッシュの範囲にあるものが
用いられる。この多孔性充填剤微粉末 f-1 の粒度は、実際には、
適用する金属質微粉末 M とほぼ同程度の粒度で用いるのがよい。
多孔性充填剤粗粉末 f-2 は、その主成分 (60重量%以上、好ま
10 しくは90重量%以上) が粒度100メッシュ以上、好ましくは、
粒度50~10メッシュのものが用いられる。もちろん、場合に
よっては、粒径2~5mmあるいはそれ以上のものも適用可能であるが、このようなものは、前記した金属質微粉末及び多孔性充填
剤微粉末との混合分散性が悪いので余り好ましいものではない。
15 本発明により脱酸素剤を製造するには、前記した多孔性充填剤
微粉末 f-1 と多孔性充填剤粗粉末 f-2 とを用意し、その粗粉末に
は脱酸素剤の反応に必要な水を添加した後、両成分 f-1 と f-2 を
を混合し、脱酸素反応制御成分 F を形成する。この場合、微粉末
成分 f-1 と粗粉末成分 f-2 は、同一原料から製造されたものの使
20 用が好ましいが、異なった原料から製造されたものであってもよ
く、たとえば、微粉末成分 f-1 としてゼオライト、及び粗粉末成
分 f-2 として活性炭を用いることができるし、またその逆であっ
てもよい。

粗粉末成分 f-2 に対する水の添加量は、微粉末成分 f-1 と粗粉
25 末成分 f-2 との混合物 F を基準として全水分量がその飽和吸水量



(8)

1 以下、通常、飽和吸水量の 20 ~ 90 %、好ましくは 30 ~ 60
 % になるような量である。混合物 F 中の全水分量が増大するとそれ
 に応じて混合物の流動性が悪くなり、その結果、充填機に対する
 適合性が悪化する。また水分量が飽和吸水量付近になると、粉
 5 末表面に濡れが生じ、粉末同志の付着を生じさせることはもちろ
 んであるが、金属成分 M とともに薬包紙に封入した場合、金属成
 分 M の表面を凝縮水で濡らすことになり、その結果、金属成分の
 脱酸素活性を著しく阻害する。一方、この水分量が余りにも少な
 すぎると、脱酸素反応に必要な湿気が得られなくなり、金属成分
 10 M と空气中酸素との反応性が著しく損なわれる。このようなこと
 から、混合物 F 中の全水分量は、充填機に対する適合性及び金属成
 分 M の脱酸素反応に対する触媒作用を考慮して、その飽和吸水量の
 20 ~ 90 %、好ましくは 30 ~ 60 % の範囲にするのがよい。
 一般的に、微粉末成分 f-1 及び粗粉末成分として、ゼオライ
 15 トやカオリンなどの粘土質物質（その飽和吸水量は約 50 重量 %
 程度）を用いる場合、混合物 F 中の全水分量は、その重量に対し
 10 ~ 40 重量 %、好ましくは 15 ~ 30 重量 % にするのがよい。
 また、この水分含量は脱酸素剤の水分解性とも関係し、水分解性
 の著しく抑制された脱酸素剤を得るにはできるだけ制限された水
 20 含量、すなわち、全混合物 F 中の飽和吸水量の 60 % 以下、殊に
 30 ~ 50 % にするのがよい。

また、本発明においては、添加する水は多孔性充填剤の粗粉末
 成分 f-2 の方に添加することが必要で、微粉末成分 f-1 の方に直
 接添加することは実用的ではない。すなわち、微粉末 f-1 成分に
 25 直接水を添加した場合、水と接触した部分の微粉末粒子が結粒し



(9)

1 て大小さまざまな粗粒体を形成して混合分散性の悪いものとなり、
微粉末の有利性が損われる。

微粉末成分 f-1 と粗粉末成分 f-2 との混合割合は、微粉末成分
f-1 20～60容量%、好ましくは30～50容量%及び粗粉末
5 成分 f-2 80～40容量%、好ましくは70～50容量%である。

混合物F中、微粉末成分 f-1 の割合が増大すると、金属質微粉末
との緊密な混合を得ることができ、反応性の高い脱酸素剤を得る
ことができるが、他方、余りにも多くなると、このものは粗大粉
末成分 f-2 に比して流動性の悪いものであるため、混合物Fの充
10 填機械に対する適合性が損われ、充填時における計量性及び充填
機から薬包紙内への落下性が悪くなる。たとえば、この微粉末粒
子は、15%以上程度水分を含むと粘結性がでて、充填容器や計
量容器の器壁に付着する傾向を示す。したがって、混合物Fの流
動性（機械適合性）及び得られる脱酸素剤の反応性を考えると、
15 微粉末成分 f-1 の割合は、20～60容量%、好ましくは30～
50容量%に保持するのがよい。

本発明において、微粉末 f-1 と粗粉末 f-2 とは、充填に際し、
その場で混合使用することも可能であるが、あらかじめ両者の混
合物を形成して一定時間そのままプラスチックフィルム袋などの
20 気密性の袋あるいは密閉空間内に保持しておき、その間に粗粉末
成分 f-2 中の水分の実質量を微粉末成分 f-1 へ移動させるのがよ
い。すなわち、水分含量の高い粗粉末成分 f-2 と水分含量の低い
微粉末 f-1 との混合物を密閉空間におくと、両者の間には水分含
量に大きな差があることから、水分含量の大きい粗粉末成分 f-2
25 の水分が蒸発し、この水分は水分含量の小さな微粉末成分 f-1 に



(10)

- 1 吸着され、最終的には、両者の水含量は、その温度条件によって決まるある平衡値に達する。このようにして微粉末成分 f-1 に水分を与えると、微粉末に直接水を添加した場合に見られるような粉末粒子の結粒あるいは塊状化などの不都合は生じない。また、
 5 水分を 10～30 重量% 含む微粉末は、機械充填に際し、粉塵を飛散させるようなこともない。微粉末成分 f-1 と水を添加した粗粉末成分 f-2 とを混合後、直ちに、あるいは短時間内に薬包紙に充填した場合、この水分の移動は薬包紙内において生じる。

本発明において前記粗粉末 f-2 に水を添加する場合、この水中
 10 に電解質を溶解させ、粗粉末 f-2 には水とともに電解質を担持させるのが有利である。この電解質の添加によって、著しく高められた脱酸素活性を持つ脱酸素剤を得ることが可能である。この場合、添加する電解質としては、NaCl, KCl, NaBr, KBr などのアルカリ金属ハロゲン化物、MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, MgBr₂,
 15 BaBr₂ などのアルカリ土類金属のハロゲン化物の他、AgCl₂, ZnCl₂, AlCl₃, SnCl₂, MnCl₂, FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl, ZnBr₂, SnBr₂, CuBr, FeBr₂ などの各種金属ハロゲン化物、さらに Na₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄, MgSO₄, Al₂(SO₄)₃, NiSO₄, FeSO₄ などの各種硫酸塩、NH₄Cl, NH₄Br, (NH₄)₂SO₄
 20 などの各種アンモニウム塩が挙げられる。いずれにしても、金属塩やアンモニウム塩などの電解質であれば任意であり、これらの電解質は、金属成分と接触し、局部電池を形成するなどの作用により、その酸化を促進させるものと考えられる。これらの電解質の添加量は、特に制約されないが、一般には、粗粉末 f-2 100
 25 cm³ に対し、通常、0.01～50 g、好ましくは 0.5～5 g という少量



(1 1)

1 で充分である。

本発明で用いる前記粗粉末 f-2 には、さらに、アルコールを添加することもできる。このアルコールは製品中から蒸散し、嫌気性菌や好気性菌に対して殺菌力を有する。この場合、アルコールとしては、人体に対する安全性及びその殺菌性からエチルアルコールの使用が有利である。また脱酸素剤が 0 ℃ 以下でも使用し得るよう、エチレングリコールやプロピレングリコールなどの不凍液を加えることもできる。

本発明においては、前記した水分含量が混合物の飽和吸水量以下、一般には、20~90 % に保持された混合物（脱酸素反応制御成分）F に前記金属質微粉末（脱酸素成分）M を添加混合する。この場合、混合方法としては、特別の混合機を用いる必要はなく、薬包紙に対し、先ず充填剤混合物 F を充填し、次に金属質微粉末 M を落下充填させるか、あるいは円筒や角筒状の受器にいったん充填剤混合物 F 及び金属質微粉末 M を順次充填収容させた後、この受器からその内容物を薬包紙に落下充填させる。このようにして充填剤混合物 F 及び金属質微粉末 M を薬包紙に落下充填させる時には、金属質微粉末 M は、その比重が充填剤混合物 F より大きいことから、その自重及び充填に際しての衝撃力により充填剤 F 中に混合分散する。殊に本発明の場合、混合物 F 中には金属質微粉末 M と同様の粒度の微粉末 f-1 が存在することから、金属質粉末部分が充填粉末部分から分離して存在するようなことはない。金属成分 M と充填剤 F との混合をさらに均一化した場合には、金属成分 M は金網などにいったん衝突させ、分散させた状態で充填剤 F 上に落下させる。



(12)

1 金属質微粉末Mと充填剤混合物Fとの使用割合は、前者と後者との容量比 M/F が $1/2 \sim 1/10$ 、好ましくは $1/4 \sim 1/8$ の範囲になるようにするのがよい。この容量比 M/F が小さすぎると、金属成分Mを混合物F中に落下充填した場合に、混合物F
 5 量が少ないと、金属成分Mの落下充填の際の衝撃力のみによって金属成分Mを充填剤混合物F中に均一に分散させることはできない。充填剤混合物F量が金属成分Mの2容量倍程度になると比較的良好な両成分M, Fの混合を達成することができ、殊に4倍以上になると充填剤混合物中に金属成分Mがほぼ均一に分散
 10 した混合物を得ることができる。充填剤混合物Fの量が金属成分Mの10容量倍以上になっても格別の技術的効果はなく、製造コストの上からは不利である。混合物Fとしてその水含量が飽和吸水量の60%以下のものを用いる場合、脱酸素活性の高い製品を得るには容量比 M/F は $1/3$ 以下にするのがよい。

15 本発明において、反応性の高められた脱酸素剤を得るには、金属成分Mの粒度はできる限り微細なもの程好ましいが、100メッシュ以下の粒度があれば実用上格別の問題はない。

発明を実施するための最良の形態

本発明は次の実施例により更に説明されるが、本発明はこれら
 20 例示した態様のみに限定されるものではない。

実施例 1

(1) 脱酸素成分M

脱酸素成分Mとしては、次の粒度分布を有する見掛け比重3.0 g/cm^3 還元鉄粉をそのまま使用した。



(13)

	メッシュ	重量%
1	100 ~ 140	0
	140 ~ 200	2.9
	200 ~ 250	8.4
5	250 ~ 325	25.4
	325 ~	63.3

(2) 脱酸素反応制御成分F

脱酸素制御成分Fとしては次のような二種類の粉末ゼオライト（含水率約8重量%）を原料として用いた。

10 多孔性微粉末f-1：

真比重：2.3

嵩比重：0.5

粒度分布：100メッシュ通過90重量%以上

300メッシュ通過65重量%

15 多孔性粗粉末f-2：

真比重：2.3

嵩比重：0.7

粒度分布：30 ~ 15メッシュ93重量%

前記ゼオライト粗粉末f-2に、濃度6重量%の食塩水溶液を適量添加した後、ゼオライト微粉末f-1を添加混合して、両者の容量比(f-1)/(f-2)が4/6の脱酸素反応制御成分Fを得た。なお、この場合、ゼオライト粗粉末f-2に添加する水分量を調整して全混合物の平均水分含量は20重量%〔飽和吸水量(48重量%)の42%〕にした。

25 この混合物は、非通気性ポリ袋に入れて密封し、室温で1週間



(14)

1 保持して f-2 成分から f-1 成分への水分移動を行わせた後、試験に供した。

(3) 成分 M 及び F の充填

上部端が開口した袋状の通気性薬包紙に対し、その開口部から
5 先ず成分 F を充填し、次いでその上方約 30 cm の距離から成分 M を分散させて落下充填し、その開口部を密封した。この場合、成分 M の充填量は一定量 0.5 cm³ とし、成分 F の量を種々変化させた。

(4) 脱酸素反応試験

前記のようにして得た種々の脱酸素剤包装体を内容積約 1000
10 cc に保持したナイロン製のポリ袋に入れ密封した。次に、このようにして脱酸素剤包装体を封入したポリ袋内の酸素濃度を所定の時間間隔で測定し、脱酸素剤の脱酸素量を調べた。

(5) ゼオライト混合粉末 F の流動性試験

容量比 (f-1)/(f-2) の種々異なるゼオライト混合粉末 F を、ス
15 テンレス製の計量容器（直径 18.1 mm、深さ 10.0 mm の円筒容器）に加圧充填したのち、その容器を傾斜させて、内容物の計量容器からの流出状況を観察した。この場合、計量容器の器壁に付着することなく、流動性よく流出したものを「良」及び器壁に一部付着し、流出しにくかったものを「不良」とした。

20 第 1 表に脱酸素反応試験の結果を示す。この第 1 表の試験結果からわかるように M/F の比率が大きくなるに従って脱酸素活性は低くなっていくことがわかる。この脱酸素活性の低下は、金属成分 M と充填剤成分 F との接触面積が小さくなることによる他、金属成分 M に対する水分割合が低下することにもよるものと考え
25 られる。



(15)

1 次に、充填剤Fにおける微粉末成分f-1と粗粉末成分f-2との容量比を考えて、充填剤Fの流動性を前記した試験法によって調べたところ、 $(f-1)/(f-2)$ 比が大きくなるに従って、充填剤Fの流動性の悪くなることが確認され、 $(f-1)/(f-2)$ 比が7/3以上5の場合には、微粉末成分f-1の一部が容器壁に付着し、その流動性は不良と判断された。

第 1 表

実験№	脱酸素剤組成 (cm)			M F	脱酸素量 (cm)			
	M	F			時 間 (hr)			
		f - 1	f - 2		6	12	24	
1	0.5	1	1.5	1/5	125	191	243	
2	0.5	0.8	1.2	1/4	121	153	173	
3	0.5	0.6	0.9	1/3	94	107	110	
4	0.5	0.4	0.6	1/2	65	73	80	
5	0.5	0.2	0.3	1/1	27	32	38	

実施例 2

実施例1に示したと同様な方法で、充填剤の種類を変えて脱酸素剤を製造し、実施例1で示したのと同様にしてその脱酸素反応試験を行った。その結果を第2表に示す。

なお、本実施例で用いた鉄粉及びゼオライトは実施例1で用いたのと同様であり、粗大活性炭は寸法0.4mm×0.6mmの円柱状のものであり、微粉活性炭は粒度約300～350メッシュのものである。また充填剤Fの平均水分量は25重量%であった。



(16)

1 表中に示した符号は次の意味を有する。

- Z - 1 : 微粉末ゼオライト
 Z - 2 : 粗粒状ゼオライト
 C - 1 : 微粉末活性炭
 5 C - 2 : 粗粒状活性炭
 Z・C-1 : 微粉末ゼオライトと微粉末活性炭の等量混合物

第 2 表

実験 No.	脱酸素剤組成(容量cm ³)			M/ F	脱酸素量(cm ³)			
	M	F			反応時間(hr)			
		f - 1	f - 2		6	12	24	
10	1	0.5	Z - 1 : 1	Z - 2 : 1.5	1/5	140	206	264
15	2	0.5	Z - 1 : 1	C - 2 : 1.5	1/5	90	113	129
	3	0.5	C - 1 : 1	Z - 2 : 1.5	1/5	176	234	306
	4	0.5	C - 1 : 1	C - 2 : 1.5	1/5	169	186	248
	5	0.5	Z・C-1:1.5	Z - 2 : 1.5	1/6	133	219	305

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、特別の混合操作を要することなく、單
 20 に機械的充填操作のみで金属成分Mが充填剤混合物F中にはほぼ均
 一に分散した脱酸素活性の著しく高められた脱酸素剤を得ること
 ができる、しかもこの場合、各成分の粒度及び使用割合、さらに充
 填剤の水分含量などを特定範囲に調整したことから、充填操作に
 も格別の支障はなく、高速生産が可能である。

(17)

1

請 求 の 範 囲

1. 脱酸素活性を持つ粒度 100 メッシュ以下の金属質微粉末からなる脱酸素成分 M と、粒度 100 メッシュ以下の多孔性充填剤微粉末 f-1 20~60 容量 % と粒度 100 メッシュより大の多孔性充填剤粗粉末 f-2 80~40 容量 %との混合物であつて、全体の水分量が飽和吸水量の 20~90 %に調節された脱酸素反応制御成分 F とからなり、かつ脱酸素成分 M と脱酸素反応制御成分 F との容量比 M/F が $1/2 \sim 1/10$ の範囲にある脱酸素剤。
2. 該脱酸素成分 M は、金属微粉末である請求の範囲第 1 項の脱酸素剤。
3. 該脱酸素成分 M は、金属微粉末を酸性水溶液と反応させその表面が活性化されたものである請求の範囲第 1 項の脱酸素剤。
4. 該脱酸素成分 M は、表面に酸化層を有する金属微粉末である請求の範囲第 1 項の脱酸素剤。
- 15 5. 前記金属微粉末が鉄である請求の範囲第 2 項ないし第 4 項のいずれかの脱酸素剤。
6. 多孔性充填剤微粉末 f-1 が水の他にさらに電解質を含有する請求の範囲第 1 項の脱酸素剤。
7. 粒度 100 メッシュ以下の多孔性充填剤微粉末 f-1 と粒度 100 メッシュより大の多孔性充填剤粗粉末 f-2 とを用意し、該粗粉末 f-2 には、微粉末 f-1 及び粗粉末 f-2 との総和量に対する全水分量がその飽和吸水量の 20~90 %になるように水を添加した後、該微粉末 f-1 成分 20~60 容量 %と粗粉末 f-2 成分 80~40 容量 %とを混合し、次いでこの混合物 F に脱酸素活性を持つ粒度 100 メッシュ以下の金属質微粉末 M を、成分 M と F との



(18)

1 容量比 M/F が $1/2 \sim 1/10$ になるように添加混合することを
包含する脱酸素剤の製造方法。

8. 添加する水が電解質を含む請求の範囲第 7 項の方法。

5

10

15

20

25



第2ページから続く情報

X	JP, A, 54-99092	1979-8-4	3
A	島 大 四 郎 外1名		
A	GB, A, 226512	1925	1 - 2
	Metropolitan - Vickers Electrical Co.		
A	DT, C 869042	1953-3-2	1 - 2
	Farbenfabriken Bayer		
A	DT, B 1109499	1961-6-22	1 - 2
	Norbert Buchner		

V. 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. 請求の範囲_____は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。

2. 請求の範囲_____は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。

VI. 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲_____

3. 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲_____

追加手数料異議の申立てに関する注意

追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。

追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかつた。

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 80/00191

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類(IPC)

Int. CL³ B01J 20/02

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
I-P-C	B01J 20/02

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国特許公報 1918年 - 1919年

III. 関連する技術に関する文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 55-22318 1980-2-18 特に、P3の左上欄8-15行及び同頁右上欄7-18行並びに P2の右下欄11-15行参照 三菱瓦斯化学株	1-2, 5-8
X	JP, A, 54-35189 1979-3-15 特に、P4の右上欄6行～同頁右下欄3行及びP2の右下欄18 行～P3の左上欄3行並びに実施例3-4, 7-8参照 三菱瓦斯化学株	1-2, 5-8
X	JP, A, 55-61932 1980-5-10 特に、P2の左上欄10行～P3の左上欄9行, P3の左上欄 19行～同頁右上欄10行, P3の左下欄12-18行及びP 2の左上欄3-6行参照 藤島大四郎外1名	1-5
X	JP, A, 53-140292 1978-12-7 特に、特許請求の範囲第4項及びP2の左下欄10-13行参 照 東洋インキ製造株	1

*引用文献のカテゴリー

「A」一般的技術水準を示す文献

「P」国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日

「E」先行文献ではあるが国際出願日以
後に公表されたもの

以後に公表された文献

「L」他のカテゴリーに該当しない文献

「T」国際出願日又は優先日以後に公表された文献であって出

「O」口頭による開示、使用、展示等に
言及する文献

願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解

のために引用するもの

「X」特に関連のある文献

IV. 認証

国際調査を完了した日 12 11 80	国際調査報告の発送日 25.11.80
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 4 G 7203 特許庁審査官 渋井良子

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

X	JP, A, 53-140292 See specially Claim 4 and page 2, lower left column, lines 10 to 13 Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.	1978-12-8	1
X	JP, A, 54-99092 Fujishima Daishiro and one other	1979-8-4	3
A	GB, A, 226512 Metropolitan-Vickers Electrical Co.	1925	1-2
A	DT, C 869042 Farbenfabriken Bayer	1953-3-2	1-2
A	DT, B 1109499 Norbert Buchner	1961-6-22	1-2

V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers because they relate to subject matter¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out¹³, specifically:

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP80/00191

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
3 Int. Cl. B01J 20/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
I P C	B01J 20/02	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
Tokkyo Koho		1918 - 1919
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT **		
Category *	Citation of Document, *** with indication, where appropriate, of the relevant passages ****	Relevant to Claim No. *****
X	JP, A, 55-22318, 1980-2-18 See specially page 3, upper left column, lines 8 to 15, page 3, upper right column lines 7 to 18 and page 2, lower right column, lines 11 to 15 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.	1-2, 5-8
X	JP, A, 54-35189, 1979-3-15 See specially page 4, upper right column, line 6 to page 4, lower right column, line 3, page 2, lower right column line 18 to page 3, upper left column, line 3 and Examples 3 to 4, 7 to 8 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.	1-2, 5-8
X	JP, A, 55-61932, 1980-5-10 See specially page 2, upper left column, line 10 to page 3, upper left column, line 9, page 3, upper left column, line 19 to page 3, upper right column, line 10, page 3, lower left column, lines 12 to 18 and page 2, upper left column, lines 3 to 6 Fujishima Daishiro and one other	1-5
<p>* Special categories of cited documents: ***</p> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search *	Date of Mailing of this International Search Report *	
November 17, 1980 (17.11.80)	November 25, 1980 (25.11.80)	
International Searching Authority *	Signature of Authorized Officer **	
Japanese Patent Office		