



(10) 申请公布号 CN 115996783 A

(43) 申请公布日 2023.04.21

(21) 申请号 202180045493.9

(22) 申请日 2021.06.29

(30) 优先权数据

2020-112863 2020.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/024613 2021.06.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/004740 JA 2022.01.06

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 佐藤大挥 梶夏子 佐佐木和久

野吕谦介 键本康太

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

脱氧剂组合物及其制造方法

(57) 摘要

一种脱氧剂组合物,其包含:含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物,前述碱性物质含有选自自由碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种。

1. 一种脱氧剂组合物,其包含:含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物,

所述碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种。

2. 根据权利要求1所述的脱氧剂组合物,其中,所述碱性物质的含量相对于铁100质量份为0.2~10质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的脱氧剂组合物,其中,所述碱性物质的25℃下在水中的溶解度为0.1~60质量%。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物和碱土金属的氢氧化物组成的组中的至少1种。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述碱性物质含有氢氧化钙。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,在所述混合造粒物的外侧具有包含多孔颗粒的层。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述保水剂含有选自由硅藻土、二氧化硅和活性炭组成的组中的至少1种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述溶胀剂含有选自由羧甲基纤维素钙、羧甲基纤维素钠、钙基膨润土和钠基膨润土组成的组中的至少1种。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,所述混合造粒物不是加压成型物。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,铁分散在所述混合造粒物的整体中。

11. 一种脱氧剂组合物的制造方法,其为制造权利要求1~10中任一项所述的脱氧剂组合物的方法,其包括将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质一起混合并进行造粒的工序。

12. 一种脱氧剂包装体,其具备:权利要求1~10中任一项所述的脱氧剂组合物、和收纳该脱氧剂组合物的透气性包装材料。

脱氧剂组合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及脱氧剂组合物及其制造方法,具体而言涉及铁系脱氧剂组合物及其制造方法。

背景技术

[0002] 作为食品、药物等的保存技术,已知使用脱氧剂的方法。利用该方法时,通过在阻气性的密封容器内封入被保存物品和脱氧剂并进行密封,使脱氧剂吸收密封容器内的氧,可以将密封容器内的气氛实质上保持于无氧状态。作为脱氧剂的功能,需要其为小型且吸收很多的氧。换言之,需要单位体积的吸氧量高的脱氧剂组合物。

[0003] 作为代表性的脱氧剂,可列举出以铁(铁粉)作为主剂的铁系脱氧剂、以抗坏血酸、甘油等作为主剂的非铁系脱氧剂。脱氧剂根据用途适当选择,但是从吸氧性能的观点出发,广泛使用铁系脱氧剂。

[0004] 铁粉为了吸收氧而需要水分。对于含有铁粉和水的以往的脱氧剂而言,铁粉、和保持供给水分的水的保水剂以可以分别分离的不同的粉粒体的形式含有。因此,在铁粉与保水剂的粉粒体之间产生间隙,该间隙成为脱氧剂组合物的每单位体积的吸氧量降低的原因之一。另外,对于铁粉和保水剂而言,在铁粉彼此、或保水剂彼此分别聚合、结合而容易形成块。若铁粉形成块则能够氧化的铁粉的表面积减少,因此与铁粉和保水剂均匀地分散、混合的情况相比,存在吸氧量降低的问题。

[0005] 例如专利文献1中公开了含有吸氧物质、水和溶胀剂,通过加压成形进行固体化,由此使粉粒体之间的间隙消失,缩小体积,实现了紧凑化的脱氧剂组合物。但是,专利文献1中记载的那样的脱氧剂组合物与仅通过混合就可以制造的脱氧剂组合物相比,新需要进行加压成形的工序,因此制造成本增大。另外,越处于粉粒体的内部的铁粉越难以氧化,因此对于每单位体积的吸氧量,存在改善的余地。

[0006] 专利文献2的目的在于,解决专利文献1的脱氧剂组合物中的问题,提供每单位体积的吸氧量优异的脱氧剂组合物,其中公开了一种脱氧剂组合物,其含有粉粒体,该粉粒体具有含有保水剂、溶胀剂、金属盐和水层的 α 层、含有铁的 β 层、以及含有多孔载体的 γ 层,前述粉粒体从该粉粒体的内侧向着外侧按照前述 α 层、前述 β 层、前述 γ 层的顺序形成层结构。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2007/046449号

[0010] 专利文献2:国际公开第2017/169015号

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 从防止密封容器内的被保存物品的氧化的观点出发,脱氧剂优选吸收尽可能大量的氧气。然而,为了增加氧气的吸收量而大量使用铁粉和水时,在吸氧时伴随这些反应的氢

的发生量变多,成为容器的变形、破裂的原因。因此,要求抑制氢的发生量的同时吸收大量的氧的脱氧剂。

[0013] 另外,专利文献2的脱氧剂需要经过如下制造工序:边将保水剂和溶胀剂混合边投入金属卤化物盐的水溶液而制造作为 α 层的原料的粉粒体,然后向该粉粒体投入铁粉以使铁粉附着在 α 层的外侧,从而制造(α 层/ β 层)粉粒体,寻求更有效地制造脱氧剂的方法。

[0014] 因此,本发明要解决的问题在于,提供:吸氧性能优异、吸氧时的氢发生少的脱氧剂组合物。另外,本发明要解决的其它问题在于,提供:有效地制造吸氧性能优异、吸氧时的氢发生少的脱氧剂组合物的方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明涉及以下的脱氧剂组合物及其制造方法。

[0017] <1>一种脱氧剂组合物,其包含:含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物,前述碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种。

[0018] <2>根据上述<1>所述的脱氧剂组合物,其中,前述碱性物质的含量相对于铁100质量份为0.2~10质量份。

[0019] <3>根据上述<1>或<2>所述的脱氧剂组合物,其中,前述碱性物质的25℃下在水中的溶解度为0.1~60质量%。

[0020] <4>根据上述<1>~<3>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物和碱土金属的氢氧化物组成的组中的至少1种。

[0021] <5>根据上述<1>~<4>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述碱性物质含有氢氧化钙。

[0022] <6>根据上述<1>~<5>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,在所述混合造粒物的外侧具有包含多孔颗粒的层。

[0023] <7>根据上述<1>~<6>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述保水剂含有选自由硅藻土、二氧化硅和活性炭组成的组中的至少1种。

[0024] <8>根据上述<1>~<7>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述溶胀剂含有选自由羧甲基纤维素钙、羧甲基纤维素钠、钙基膨润土和钠基膨润土组成的组中的至少1种。

[0025] <9>根据上述<1>~<8>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,前述混合造粒物不是加压成型物。

[0026] <10>根据上述<1>~<9>中任一项所述的脱氧剂组合物,其中,铁分散在所述混合造粒物的整体中。

[0027] <11>一种脱氧剂组合物的制造方法,其为制造上述<1>~<10>中任一项所述的脱氧剂组合物的方法,其包括将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质一起混合并进行造粒的工序。

[0028] <12>一种脱氧剂包装体,其具备:上述<1>~<10>中任一项所述的脱氧剂组合物、和收纳该脱氧剂组合物的透气性包装材料。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的脱氧剂组合物的吸氧性能优异,吸氧时的氢发生少,也不会发生容器的变形、破裂,能够吸收密闭容器内的氧。另外,根据本发明的制造方法,能够有效地制造吸氧

性能优异、吸氧时的氢发生少、也不会发生容器的变形、破裂、能够吸收密闭容器内的氧的脱氧剂组合物。

附图说明

[0031] 图1是专利文献2的实施例1中记载的方法中制作的(α 层/ β 层)粉粒体的截面照片。

[0032] 图2是后述的实施例1中制作的混合造粒物的截面照片。

具体实施方式

[0033] 以下对于本发明的一实施方式进行说明。本发明的内容不被以下说明的实施方式所限定。

[0034] 需要说明的是,本说明书中,关于数值的记载的“A~B”这种用语是指“A以上且B以下”(A<B的情况)或“A以下且B以上”(A>B的情况)。另外,本发明中,优选方式的组合为更优选的方式。

[0035] (脱氧剂组合物)

[0036] 本发明的脱氧剂组合物包含:含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物,前述碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种。本发明中的混合造粒物优选铁分散于混合造粒物中的整体中。本发明的脱氧剂组合物可以仅包含前述混合造粒物、也可以在前述混合造粒物的外侧具有含有多孔颗粒的层。

[0037] 本发明人等发现:将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质一起混合并进行造粒而得到的、包含含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物的脱氧剂组合物的吸氧性能优异,吸氧时的氢发生少,也不会发生容器的变形、破裂,能够吸收密闭容器内的氧。

[0038] 得到本发明的效果的详细机理并不清楚,但认为通过将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁、和碱性物质一起混合并进行造粒,从而保持分散有铁粉的状态、防止聚集,能够有效地进行氧化,因此能够提高吸氧性能。另外,现有的脱氧剂通过将包含铁粉、食盐、活性炭等的吸氧剂与包含硅藻土、盐水等的水分供给剂这2种剂混合而制作。这样的现有型的脱氧剂中,为了抑制氢发生而在吸氧剂中混合碱性物质时,吸氧剂的表面的水少,因此在氧化反应时生成浓厚的碱水膜而防止铁的腐蚀,变得不易发生氧化反应。另一方面,即使在水分供给剂中混合碱性物质,由于水分蒸散而由水分供给剂向吸氧剂供给,水分供给剂中的碱性物质不会有效地作用于氢发生的抑制。然而,如本发明所述,通过将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁、和碱性物质一起混合并进行造粒,从而在铁的表面以适合的浓度使碱性物质以水溶液的形式存在,因此认为不会使吸氧性能大幅降低,能够抑制吸氧时的氢发生。

[0039] (保水剂)

[0040] 本发明的脱氧剂组合物中含有的保水剂为在其内部浸渗水、可以不会渗出地保持水的物质。

[0041] 作为保水剂,若可以保持水则没有特别限定,可以使用通常可以获得的多孔物质、高吸水性树脂。作为多孔物质,可列举出例如硅藻土、沸石、海泡石、方英石、多孔玻璃、二氧化硅、活性白土、酸性白土、活性炭、蛭石和木粉。作为高吸水性树脂,可列举出例如聚丙烯

酸盐系树脂、聚磺酸盐系树脂、聚丙烯酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、淀粉系树脂、纤维素系树脂、和聚海藻酸系树脂。保水剂优选含有选自硅藻土、二氧化硅和活性炭组成的组中的至少一种。上述保水剂可以单独使用1种、或者也可以根据需要将2种以上组合来使用。另外,这些保水剂也可以容易地获得市售品。

[0042] 上述保水剂中,活性炭除了具有保水功能之外,还具有促进铁的氧化反应的功能,因此特别优选。对于活性炭的种类没有特别限定,可以为木质、椰子壳、煤炭等中的任意者。

[0043] 另外,保水剂优选除了活性炭之外还含有选自硅藻土和二氧化硅组成的组中的至少1种。通过将这些组合而能够进一步提高保水功能。

[0044] 对于保水剂的性状没有特别限定,从脱氧剂的制造时的处理性的观点出发,合适地使用流动性高的粉体状的保水剂,更优选保水剂的颗粒形状接近于球形。另外,对于保水剂的平均粒径,从脱氧剂的制造时的处理性的观点出发,优选为10 μm 以上且1000 μm 以下、更优选100 μm 以上且500 μm 以下。保水剂的颗粒若具有上述范围的粒度则不管一次颗粒、聚集颗粒、造粒物的区别都可以使用。具有上述范围的粒度的保水剂可以单独使用一种或将具有不同的粒度的多种以任意比率混合来使用。

[0045] 对于脱氧剂组合物中的保水剂的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中,优选为10质量%以上且40质量%以下、更优选15质量%以上且30质量%以下。另外,相对于水100质量份,优选为20质量份以上且300质量份以下、更优选50质量份以上且200质量份以下。若保水剂的含量处于该范围内则脱氧剂组合物可以充分保持水,并且可以提高脱氧剂组合物的单位体积的吸氧量。

[0046] (溶胀剂)

[0047] 本发明的脱氧剂组合物中含有的溶胀剂为通过水分而溶胀、具有用于保持造粒物的形状的粘结功能的物质。溶胀剂优选以实质上干燥状态使用或吸收了少量或所需量的水的半溶胀或溶胀的状态使用。

[0048] 作为溶胀剂,若为通常已知的溶胀剂则没有特别限制,可以使用食品等中使用的公知的溶胀剂、粘结剂、粘合剂、和粘结剂(binder)。

[0049] 作为无机溶胀剂,可列举出钠基膨润土、钙基膨润土、钠基蒙脱石等粘土矿物。作为有机溶胀剂,可列举出有机膨润土;脱脂冻豆腐、琼脂、淀粉、糊精、阿拉伯胶、明胶、酪蛋白等天然物;结晶纤维素、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钙、羟乙基纤维素、木质素磺酸、羟乙基化淀粉等半合成品;经过水不溶化的聚乙烯醇、聚乙烯基甲基醚等合成品等。上述溶胀剂可以单独使用1种、也可以根据需要将2种以上组合来使用。另外,这些溶胀剂可以使用市售品。

[0050] 前述溶胀剂中,优选为选自粘土矿物和纤维素系半合成品组成的组中的至少1种。

[0051] 粘土矿物由于廉价且性能上也优异而优选。粘土矿物也作为无机皂已知,具有作为润滑剂的功能。另外已知通过水而溶胀了的粘土矿物表现出高的触变性,也表现出粘结性,因此优选。另外,纤维素系半合成品表现出优异的溶胀性而优选。它们中,由于廉价且粘结力强,因此优选为钙基膨润土、钠基膨润土等膨润土类以及羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钙等。如此本发明的脱氧剂组合物中包含的溶胀剂更优选含有选自羧甲基纤维素钙、羧甲基纤维素钠、钙基膨润土和钠基膨润土组成的组中的至少一种。

[0052] 对于溶胀剂的平均粒径,从抑制粉尘的产生的观点和粘结功能的观点出发,优选为 $0.001\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下、更优选 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[0053] 对于脱氧剂组合物中的溶胀剂的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中,优选为0.1质量%以上且20质量%以下、更优选1质量%以上且15质量%以下。另外,相对于铁100质量份,优选为1质量份以上且15质量份以下、更优选3质量份以上且10质量份以下。若溶胀剂的含量处于该范围内则容易维持脱氧剂组合物的形状,并且保水剂的比率不会过小,对铁的水分供给量不会降低,存在吸氧量进一步提高的倾向。

[0054] (金属卤化物)

[0055] 本发明的脱氧剂组合物中含有的金属卤化物为催化性地作用于铁的氧化反应、改善铁的活性的物质。另外,金属卤化物发挥防止脱氧剂组合物中含有的水蒸发而由脱氧剂组合物失去的作用。

[0056] 作为金属卤化物,若为通常已知者则可以没有特别限制地使用。

[0057] 作为金属卤化物中的金属,没有特别限定,可列举出例如选自由碱金属、碱土金属、铜、锌、铝、锡、铁、钴和镍组成的组中的至少一种。其中,更优选为选自由锂、钾、钠、镁、钙、钡和铁组成的组中的至少一种。另外,作为金属卤化物中的卤化物,没有特别限定,可列举出例如氯化物、溴化物和碘化物。

[0058] 作为金属卤化物,从处理性、安全性等的观点出发,优选为氯化钙、氯化钠、溴化钙、溴化钠、碘化钙、碘化钠,更优选氯化钙和氯化钠。

[0059] 金属卤化物可以单独使用1种、也可以根据需要将2种以上组合来使用。另外,这些金属卤化物也可以使用市售品。

[0060] 将金属卤化物以水溶液的形式形成原料时的该盐的浓度优选为5质量%以上且30质量%以下、更优选为10质量%以上且20质量%以下。通过使盐的浓度为5质量%以上,催化铁的氧化的作用减小这一情况得到抑制,另外,通过盐的浓度为30质量%以下,能够抑制水分的蒸气压降低。对于铁没有供给充分的水分而吸氧量减少这一情况能够得到抑制。另外,后述的碱性物质为水溶性时,优选将包含金属卤化物和碱性物质的水溶液作为原料使用。包含金属卤化物和碱性物质的水溶液中的金属卤化物的浓度也优选为前述的范围。

[0061] 脱氧剂组合物中的金属卤化物的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中,优选为0.5质量%以上且15质量%以下、更优选1质量%以上且10质量%以下。另外,相对于铁100质量份,优选为0.5质量份以上且20质量份以下、更优选2质量份以上且10质量份以下。

[0062] (水)

[0063] 从铁系脱氧剂发挥吸氧性能的观点出发,本发明的脱氧剂组合物含有水。对于脱氧剂组合物中的水的含量没有特别限定,在脱氧剂组合物中,优选为10质量%以上且40质量%以下、更优选15质量%以上且30质量%以下。另外,从吸氧性能的观点出发,相对于铁100质量份,优选为20质量份以上且50质量份以下、更优选25质量份以上且40质量份以下。

[0064] (铁)

[0065] 对于本发明的脱氧剂组合物中含有的铁的形状没有特别限定,但是从吸氧性能、获得容易性和处理容易性的观点出发,优选为铁粉。对于铁粉而言,若铁的表面露出则没有特别限定,可以合适地使用还原铁粉、电解铁粉、喷雾铁粉等。另外,也可以使用铸铁等的粉碎物、切削品。

[0066] 铁粉可以单独使用1种、也可以根据需要将2种以上组合来使用。另外,这些铁粉也可以容易地获得市售品。

[0067] 另外,也可以使用金属卤化物覆盖了表面的铁粉。用金属卤化物覆盖的铁粉可以将铁粉和金属卤化物的水溶液混合后、进行干燥而去除水分来制造。覆盖于铁粉的金属卤化物优选为前述金属卤化物。

[0068] 进而,也可以使用后述的碱性物质覆盖了表面的铁粉。用碱性物质覆盖的铁粉可以将铁粉和碱性物质的水溶液混合后、进行干燥并去除水分来制备。覆盖于铁粉的碱性物质优选为后述的碱性物质。如后文所述通过使用包含金属卤化物和碱性物质的水溶液,从而也可以使用金属卤化物和碱性物质这两者覆盖表面的铁粉,是优选的。

[0069] 对于铁粉的平均粒径,从与氧的接触良好的观点出发,优选为1000 μm 以下、更优选500 μm 以下、进一步优选200 μm 以下,并且从抑制粉尘的产生的观点出发,优选为1 μm 以上、更优选10 μm 以上、进一步优选20 μm 以上。需要说明的是,在此所称的粒径是指使用依据ISO 3310-1:2000(相当于JIS Z8801-1:2006)的标准筛,振动5分钟后,由基于筛孔的尺寸的重量分数测定的粒径。

[0070] 另外,对于铁粉的比表面积,从吸氧能力的观点出发,优选为0.05 m^2/g 以上、更优选0.1 m^2/g 以上。铁粉的比表面积可以利用BET多点法进行测定。

[0071] 本发明的脱氧剂组合物包含铁作为主剂。脱氧剂组合物中的铁的含量在脱氧剂组合物中优选40质量%以上且90质量%以下,优选45质量%以上且80质量%以下,特别优选50质量%以上且70质量%以下。

[0072] (碱性物质)

[0073] 本发明的脱氧剂组合物包含碱性物质,所述碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种。

[0074] 本发明的脱氧剂组合物中包含的碱性物质认为有助于抑制吸氧时的氢发生。

[0075] 碱性物质含有选自由碱金属的氢氧化物、碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种,优选含有选自由碱金属的氢氧化物和碱土金属的氢氧化物组成的组中的至少1种。另外,更优选为选自由碱土金属的氢氧化物、及由弱酸和强碱形成的盐组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由碱金属的氢氧化物和碱土金属的氢氧化物组成的组中的至少1种。

[0076] 其中,从在水中的溶解度相对较高、能够任意地调整碱水溶液的浓度的观点出发,更进一步优选碱金属的氢氧化物,从在水中的溶解度相对较低、即使大量加入碱水溶液的浓度也不会变得过高的方面考虑,更进一步优选碱土金属的氢氧化物。

[0077] 作为碱金属的氢氧化物,可列举出氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等,优选氢氧化钠和氢氧化钾。

[0078] 作为碱土金属的氢氧化物,可列举出氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化镁、氢氧化钡等,优选氢氧化钙、氢氧化锶和氢氧化镁,更优选氢氧化钙,前述碱性物质更优选含有氢氧化钙,进一步优选为氢氧化钙。

[0079] 作为由弱酸和强碱形成的盐,可列举出磷酸盐、柠檬酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐等,其中优选磷酸盐、柠檬酸盐。作为具体的由弱酸和强碱形成的盐,可列举出磷酸三钠、柠檬酸三钠、碳酸氢钠、碳酸钠等,优选磷酸三钠、柠檬酸三钠。

[0080] 另外,碱性物质在25℃下、水中的溶解度优选为0.1~60质量%、更优选为0.1~10质量%,进一步优选为0.1~1质量%,更进一步优选为0.1~0.5质量%。需要说明的是,碱性物质在25℃的水100g中的溶解度优选为0.1~150g、更优选为0.1~11g,进一步优选为0.1~1g,更进一步优选为0.1~0.5g。由于碱性物质的溶解度为前述范围,因此不会因铁的氧化而抑制吸氧,能够维持源自铁系脱氧剂的高吸氧性能,也能够抑制氢的发生,故而优选。

[0081] 需要说明的是,碱性物质的溶解度参照各物质的MSDS中记载的值即可,没有MSDS的情况,可以利用温度变化法(其2)或蒸发法进行测定。

[0082] 碱性物质可以单独使用1种,也可以根据需要组合使用2种以上。另外,这些碱性物质可以使用市售品。

[0083] 将碱性物质以水溶液的形式形成原料时的其浓度优选为0.1质量%以上且20质量%以下、更优选为0.5质量%以上且10质量%以下、更优选为1质量%以上且5质量%以下。通过使碱性物质的浓度为前述范围,从而能够维持吸氧性能的同时抑制氢发生。另外,也可以将包含前述的金属卤化物和碱性物质这两者的水溶液作为原料使用。包含金属卤化物和碱性物质的水溶液中的碱性物质的浓度也优选为前述的范围。

[0084] 脱氧剂组合物中的碱性物质的含量没有特别限定,脱氧剂组合物中,优选为0.1质量%以上且5质量%以下、更优选为0.2质量%以上且3质量%以下,进一步优选为0.3质量%以上且1.5质量%以下。另外,相对于铁100质量份,优选为0.2~10质量份、更优选为0.3~5质量份,进一步优选为0.5~3质量份。

[0085] <混合造粒物>

[0086] 本发明的脱氧剂组合物包含:含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物。此处,本发明中,“造粒”是指通过使用粘合剂等将单一或包含多种成分的原料粉体混合,与原料粉体的状态相比减少微粉的存在比率,加工为大于原料粉体的粒状的操作。“造粒物”是指通过造粒操作得到的、与原料粉体的状态相比微粉的存在比率减少、被加工为大于原料粉体的粒状的粉粒体。

[0087] 需要说明的是,本发明中的混合造粒物不是加压成型物。即,本发明的脱氧剂组合物中包含的造粒物仅通过将原料粉体混合而无需进行加压成型就能够简便地以低成本制造。另外,通过使前述混合造粒物不是加压成型物,从而混合造粒物中存在空间,氧和铁的接触变得容易,因此认为能够有助于吸氧性能的改善。

[0088] 另外,“含有保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质的组合物的混合造粒物”是指:构成造粒物的组合物包含保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质,是指以混合有这些成分的状态形成了造粒物,不包括一部分成分以层状局部存在并形成了层结构那样的粉粒体。

[0089] 特别是,本发明中的混合造粒物优选在混合造粒物中的整体分散铁。上述专利文献2中,边将保水剂和溶胀剂混合边投入金属卤化物的水溶液而制造作为 α 层的原料的粉粒体,然后向该粉粒体投入铁粉以使铁粉附着在 α 层的外侧,从而制造(α 层/ β 层)粉粒体,因此铁粉局部存在于粉粒体的外侧附近(图1)。相对于此,如后文所述,本发明的脱氧剂组合物的制造方法包括将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质一起混合并进行造粒的工序的方法,对于通过该方法得到的造粒物而言,铁分散于造粒物中的整体中(图2)。

[0090] 此处,图1是专利文献2的实施例1中记载的方法中制作的(α 层/ β 层)粉粒体的截面照片,图2是后述的实施例1中制作的混合造粒物的截面照片。对于观察用试样,对各颗粒进行树脂填埋,使用Micro Support Co.,Ltd.制“Quick trimming tool T-111”,切割该颗粒的中心部附近,切出观察用的颗粒截面而制作。另外,截面观察使用光学显微镜(KEYENCE公司制“VHX-2000”、倍率50倍)进行。

[0091] 可知:图1所示的颗粒中,铁(灰色的部分)局部存在于外侧,而图2所示的颗粒中,铁(灰色的部分)稀疏地存在于整体。

[0092] 本发明的脱氧剂组合物中的前述混合造粒物的含量优选为90质量%以上、更优选95质量%以上、进一步优选98质量%以上、进一步优选实质上100质量%。

[0093] (多孔颗粒)

[0094] 本发明的脱氧剂组合物可以仅包含前述混合造粒物,也优选在前述混合造粒物的外侧具备含有多孔颗粒的层。

[0095] 本发明中能够使用的多孔颗粒若为具有多孔的形状的颗粒则没有特别限定。在此,多孔是指在表面和内部具有可以利用电子显微镜确认的程度的很多的细孔的状态。多孔颗粒可以适当使用上述保水剂中使用的水孔物质,但是优选为二氧化硅类。二氧化硅类是指以二氧化硅(SiO_2)作为主要成分的多孔物质。通过使用二氧化硅类,所得到的粉粒体的堆密度增大,吸氧量提高。

[0096] 作为二氧化硅类,没有特别限定,例如可列举出表面处理二氧化硅、疏水性二氧化硅、湿式二氧化硅、干式二氧化硅、二氧化硅凝胶、硅藻土、酸性白土、活性白土、珠光体、高岭土、滑石和膨润土。上述多孔颗粒可以单独使用1种或根据需要2种以上组合来使用。另外,这些多孔颗粒也可以作为市售品而容易地获得。

[0097] 本发明的脱氧剂组合物具有包含多孔颗粒的层的情况下,含有多孔颗粒的层中的多孔颗粒的含量优选为30质量%以上、更优选50质量%以上、进一步优选80质量%以上。

[0098] 本发明的脱氧剂组合物具备含有多孔颗粒的层的情况下,脱氧剂组合物中的多孔颗粒的含量优选为0.1质量%以上且5质量%以下、更优选0.5质量%以上且3质量%以下。通过多孔颗粒的含量处于这种范围内,存在脱氧剂组合物的堆密度增大、吸氧量进一步提高的倾向,并且脱氧剂组合物的流动性改善而可以改善脱氧剂包装体的制造时的处理性。

[0099] <脱氧剂组合物的形状>

[0100] 本发明的脱氧剂组合物的形状没有特别限定,例如可列举出球形、大致球形、椭圆形、和圆柱,从存在填充性更优异、堆密度进一步提高的倾向的观点出发,优选球形、大致球形,更优选球形。

[0101] 本发明的脱氧剂组合物的平均粒径优选为0.3mm以上且5.0mm以下、更优选0.5mm以上且2.0mm以下。通过上述平均粒径为0.3mm以上,填充包装时,抑制由于静电等而附着于包装机的粉粒体接触部,另外,通过上述平均粒径为5.0mm以下,存在抑制粉粒体之间的间隙过大而每单位体积的吸氧量降低的倾向。为了得到平均粒径处于上述范围内的脱氧剂组合物,使用例如孔径0.3mm和5mm的筛进行筛分即可。平均粒径例如可以利用市售的激光衍射·散射式粒径分布测定装置(株式会社堀场制作所制“LA-960”)等测定。

[0102] 对于本发明的脱氧剂组合物的堆密度没有特别限定,优选为1.0g/mL以上、更优选1.3g/mL以上、进一步优选1.5g/mL以上。通过堆密度为1.0g/mL以上,存在单位体积的吸氧

量更优异的倾向。另外,在实际使用方面为2.5g/mL以下。为了得到堆密度处于上述范围内的脱氧剂组合物,例如若利用比重分级机器(株式会社东京制粉机制作所制“HIGH SPEED ASPIRATOR”等)挑选目标的堆密度的脱氧剂组合物即可。堆密度可以依据JIS Z8901进行测定。

[0103] (脱氧剂组合物的制造方法)

[0104] 制造本发明的脱氧剂组合物的方法优选包括将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质一起混合并进行造粒的工序的方法(本发明的制造方法)。根据本发明的制造方法,通过将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质混合至均匀分散而制备混合造粒物,能够有效地制备脱氧剂组合物。上述专利文献2中,边将保水剂和溶胀剂混合边投入金属卤化物盐的水溶液而制造作为 α 层的原料的粉粒体,然后向该粉粒体投入铁粉以使铁粉附着在 α 层的外侧,从而制造(α 层/ β 层)粉粒体,进而向该(α 层/ β 层)粉粒体投入疏水性二氧化硅以使疏水性二氧化硅附着在 β 层的外侧,从而制造(α 层/ β 层/ γ 层)粉粒体。即,需要制造作为 α 层的原料的粉粒体后,在 α 层的外侧附着铁粉这样的两阶段的工序。相对于此,本发明的制造方法中,通过将保水剂、溶胀剂、金属卤化物、水、铁和碱性物质一起混合来造粒这样的一个阶段的工序而能够制造脱氧剂组合物,因此与专利文献2的方法相比,能够有效地制造脱氧剂组合物。另外,根据本发明的制造方法,仅通过将原料粉体混合而无需进行加压成型,就能够简便地以低成本制造本发明的脱氧剂组合物中包含的混合造粒物。

[0105] 对于混合装置没有特别限定,作为具体例,可以使用诺塔混合机(Hosokawa Micron Corporation制)、锥形混合器(大野化学机械株式会社制)、垂直造粒机(POWREX CORP.制)、高速混合机(EARTHTECHNICACo.,Ltd.制)和造粒机(AKIRAKIKO Co.,Ltd.制)。

[0106] 另外,作为制造具有包含多孔颗粒的层的脱氧剂组合物的方法,可以在前述混合造粒物中投入疏水性二氧化硅等多孔颗粒并进行混合,在前述混合造粒物的外侧形成包含多孔颗粒的层来制备脱氧剂组合物。

[0107] 由于作为脱氧剂的主剂的铁与氧反应,因此即使没有水、金属卤化物等的情况下,也缓慢进行与氧的反应。因此,优选的是,混合在非活性气氛中(实质上形成密闭系统的情况下,通常使系统内设为没有氧的还原性气氛)进行,适当采用除热手段等。

[0108] [脱氧剂包装体]

[0109] 本发明的脱氧剂包装体具备上述脱氧剂组合物和容纳该脱氧剂组合物的透气性包装材料。

[0110] (包装材料)

[0111] 作为包装材料,可列举出将2张透气性包装材料贴合以形成袋状而成的包装材料;将1张透气性包装材料和1张非透气性包装材料贴合以形成袋状而成的包装材料;将1张透气性包装材料弯曲、将除了弯曲部之外的边缘部彼此密封以形成袋状而成的包装材料。

[0112] 此处,透气性包装材料和非透气性包装材料为方形状的情况下,包装材料可列举出将2张透气性包装材料重叠、将4边热封以形成袋状而成的包装材料;将1张透气性包装材料和1张非透气性包装材料重叠、将4边热封以形成袋状而成的包装材料;将1张透气性包装材料弯曲、将除了弯曲部之外的3边热封以形成袋状而成的包装材料。另外,包装材料也可以为将透气性包装材料形成筒状、将该筒状体的两端部和中间部热封以形成袋状而成。

[0113] (透气性包装材料)

[0114] 作为透气性包装材料,选择透过氧和二氧化碳的包装材料。其中,优选使用利用格利式试验机法得到的不透气度为600秒以下、更优选90秒以下的透气性包装材料。在此,不透气度是指利用JIS P8117(1998)的方法测定得到的值。更具体而言,是指利用格利式透气度测定仪(株式会社东洋精机制作所制)、100mL的空气透过透气性包装材料所需要的时间。

[0115] 作为上述透气性包装材料,除了纸、无纺布之外,还使用对于塑料薄膜赋予透气性而成的透气性包装材料。作为塑料薄膜,例如可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚丙烯、聚碳酸酯等的薄膜、和作为密封层的聚乙烯、离聚物、聚丁二烯、乙烯丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸共聚物或乙烯乙酸乙烯酯共聚物等的薄膜层叠粘接而成的层叠薄膜等。另外,它们的层叠物也可以用作透气性包装材料。

[0116] 作为赋予透气性的方法,除了利用冷针、热针进行的穿孔加工之外,还能够采用各种方法。通过穿孔加工赋予透气性的情况下,透气性可以通过所穿孔的孔的直径、个数、材质等自由调整。

[0117] 另外,层叠薄膜的厚度优选为50~300 μm 、特别优选60~250 μm 。此时,与厚度处于上述范围外的情况相比,保持强度,可以形成热封性、包装适性优异的包装材料。

[0118] 实施例

[0119] 以下使用实施例和比较例对于本实施方式进行详细说明,但是本实施方式只要发挥本发明的作用效果则可以适当变更。需要说明的是,实施例和比较例中的“份”在没有特别清楚记载的情况下是指质量份。

[0120] (脱氧剂组合物和脱氧剂包装体的制造)

[0121] 实施例1

[0122] 将硅藻土(ISOLITE INSULATING PRODUCTS Co.,Ltd.制“CG-2U”、平均粒径:0.44mm)1240份、活性炭(FUTAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制“S-W50”、平均粒径:10 μm)1120份、钙基膨润土(KUNIMINE INDUSTRIES Co.,Ltd.制“Neokunibond”)225份、羧甲基纤维素钠(NIPPON PAPER Chemicals Co.,Ltd.制“F350HC-4”)20份、在水2000份中溶解氯化钠410份和氢氧化钠63份而成的氯化钠/氢氧化钠水溶液、铁粉(平均粒径100 μm 、比表面积:0.104 m^2/g)6000份投入高速混合机(EARTHTECHNICA Co.,Ltd.制“FS25”)中,在氮气体气氛下以240rpm进行3分钟混合,得到混合造粒物(平均粒径:0.78mm)。进而投入表面处理二氧化硅(Tosoh Silica Corporation.制“SS-30P”、平均子粒径:1.2 μm)110份,以240rpm进行30秒混合,得到在混合造粒物的外侧形成有多孔颗粒层的脱氧剂组合物(平均粒径0.87mm、堆密度:1.47g/mL)。

[0123] 接着,将前述脱氧剂组合物0.8g填充于透气性包装材料的小袋(构成:PET/无纺布/开孔聚乙烯、尺寸50mm \times 60mm、厚度:140 μm)中,得到小袋状的脱氧剂包装体1-1。

[0124] 另外,将前述脱氧剂组合物30g填充于透气性包装材料的小袋(构成:无纺布/开孔聚乙烯、尺寸75mm \times 100mm)中,得到小袋状的脱氧剂包装体1-2

[0125] 需要说明的是,将本实施例中得到的脱氧剂组合物、脱氧剂包装体1-1和脱氧剂包装体1-2在直至用于试验为止的期间分别放入透氧性低的阻气袋中,将袋口进行热熔接,以不与大气中的氧发生反应的方式进行保管。另外,也将实施例2~4和比较例1~4中得到的各脱氧剂组合物、和各脱氧剂包装体在直至用于试验为止的期间进行同样地保管。

[0126] 实施例2~4

[0127] 实施例1中,代替氢氧化钠(NaOH)63份,使用表1所示的碱性物质各63份,除此以外与实施例1同样地得到作为混合造粒物的脱氧剂组合物、包含脱氧剂组合物0.8g的脱氧剂包装体2-1、3-1和4-1、以及包含脱氧剂组合物30g的脱氧剂包装体2-2、3-2和4-2。

[0128] 需要说明的是,表1中,氢氧化钾(KOH)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)和氢氧化锶(Sr(OH)₂)中,均使用FUJIFILM Wako Chemicals Corporation的试剂。另外,表1中,各碱性物质在25℃的水中的溶解度是各试剂的MSDS中记载的值(g/水100g)和由其计算出的值(质量%)。

[0129] 比较例1

[0130] 将1.0g的氯化钠(FUJIFILM Wako Chemicals Corporation)和1.0g的氢氧化钠溶解于10g的水中而制备了水溶液。

[0131] 在100g的铁粉(平均粒径100 μ m)中边混合活性炭0.4g(FUTAMURA CHEMICAL Co., Ltd.制)和前述中制备的水溶液边加入而制成均匀的状态。然后使其干燥,得到覆盖了表面的铁粉(A)。接着,将在80.2g的水中溶解14.2g的氯化钠(FUJIFILM Wako Chemicals Corporation)而成的水溶液边混合边滴加至100g的硅藻土(ISOLITE INSULATING PRODUCTS Co.,Ltd.制“CG-1C”)中,使其均匀地浸渗,得到200g的水分供给物(B)。

[0132] 将61.5质量份前述铁粉(A)和38.5质量份的前述水分供给物(B)混合,得到作为粉体混合物的脱氧剂组合物。使用得到的脱氧剂组合物,与实施例1同样地得到包含0.8g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体5-1、和包含30g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体5-2。

[0133] 比较例2

[0134] 代替1.0g的氢氧化钠,使用1.0g的氢氧化钙,除此以外与比较例1同样地得到作为粉体混合物的脱氧剂组合物、包含0.8g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体6-1、和包含30g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体6-2。

[0135] 比较例3

[0136] 未使用1.0g的氢氧化钠而仅将1.0g的氯化钠(FUJIFILM Wako Chemicals Corporation)溶解于10g的水中来制备水溶液,除此以外与比较例1同样地得到作为粉体混合物的脱氧剂组合物、包含0.8g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体7-1、和包含30g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体7-2。

[0137] 比较例4

[0138] 未使用氢氧化钠63份而仅将410份氯化钠溶解于2000份水中来制备氯化钠水溶液,除此以外与实施例1同样地得到作为粉体混合物的脱氧剂组合物、包含0.8g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体8-1、和包含30g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体8-2。

[0139] (原料、混合造粒物和脱氧剂组合物的平均粒径)

[0140] 原料、混合造粒物和脱氧剂组合物的平均粒径利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置(株式会社堀场制作所制“LA-960”)进行测定。

[0141] (铁粉的比表面积)

[0142] 铁粉的比表面积(单位:m²/g)依据JIS Z8830:2013并基于BET多点法进行测定。

[0143] (脱氧剂组合物的堆密度)

[0144] 脱氧剂组合物的堆密度(单位:g/mL)依据JIS Z8901:2006进行测定。

[0145] (脱氧剂组合物的吸氧量)

[0146] 将实施例和比较例中得到的包含0.8g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体1-1~8-1各1

个分别与3000mL的空气一起收纳于由聚偏氯乙烯涂层拉伸尼龙/聚乙烯形成的阻气袋(尺寸250mm×400mm)中进行密封。将该阻气袋在25℃下静置1天后,用Galvani式氧浓度计(饭岛电子制RO-102型)测定阻气袋内的氧浓度,基于测得的氧浓度与在25℃下静置1天之前的氧浓度的差异,计算出脱氧剂组合物所吸收的每1g铁粉的吸氧量。

[0147] 将计算出的每1g铁粉的吸氧量的结果示于表1。吸氧量的值越大,则越能用少量的脱氧剂组合物吸收大量的氧,是良好的。

[0148] (脱氧剂组合物的氢发生量)

[0149] 将实施例和比较例中得到的包含30g脱氧剂组合物的脱氧剂包装体1-2~8-2各1个分别与25mL的空气一起收纳于阻气袋(构成:尼龙/铝箔/聚乙烯、尺寸175mm×250mm)中进行密封。将该阻气袋在35℃下静置3天后,利用气相色谱法测定阻气袋内的氢浓度。由测得的氢浓度计算出每1g铁粉的氢发生量。

[0150] 将计算出的每1g铁粉的氢发生量的结果示于表1。

[0151] (脱氧剂组合物的每100mL吸氧量的氢发生量)

[0152] 基于利用前述的方法计算出的每1g铁粉的吸氧量和每1g铁粉的氢发生量结果,计算出实施例和比较例中得到的脱氧剂组合物吸收100mL氧时所发生的氢量、即每100mL吸氧量的氢发生量。

[0153] 每100mL吸氧量的氢发生量越少,氢相对于实际使用所需的吸氧量的发生越少,是良好的。

[0154] [表1]

[0155] 表1

	原料粉末的状态	碱性物质	25℃下的水中的溶解度		每 1g 铁粉的氢发生量 mL	每 1g 铁粉的吸氧量 mL	每 100mL 吸氧量的氢发生量 mL	
			g/水100g	质量 %				
[0156]	比较例 3	铁粉 (A) 与水	无		0.0195	115.1	0.0169	
	比较例 1	分供给物(B) 的混合物	NaOH	113.7	53.21	0.0004	27.6	0.0014
	比较例 2		Ca(OH) ₂	0.17	0.17	0.0008	83.3	0.0010
	比较例 4	混合造粒物	无		0.0104	318.5	0.0033	
	实施例 1		NaOH	113.7	53.21	0.0010	217.1	0.0005
	实施例 2		KOH	110	52.4	0.0008	245.4	0.0003
	实施例 3		Ca(OH) ₂	0.17	0.17	0.0006	306.6	0.0002
	实施例 4	Sr(OH) ₂	1	1	0.0011	315.9	0.0003	

[0157] 由表1的结果可知,将现有型的吸氧剂(铁粉(A))与水分供给剂(水分供给物(B))的混合物作为原料粉末的脱氧剂组合物的情况,通过添加碱性物质(比较例1和2),与未添加的情况(比较例3)相比,虽然抑制了氢的发生,但吸氧性能显著降低。

[0158] 相对于此,实施例的脱氧剂组合物的情况,通过将原料粉末作为混合造粒物,并在其中添加碱性物质(实施例1~4),从而能够发挥混合造粒物特有的非常优异的吸氧能力,且与未添加碱性物质的情况(比较例4)相比,可知能够大幅减少氢的发生而不会使吸氧性能大幅降低。

[0159] 进而还可知:根据实施例的制造方法,一起混合并进行造粒,从而可以有效地得到如前所述优异的脱氧剂组合物。

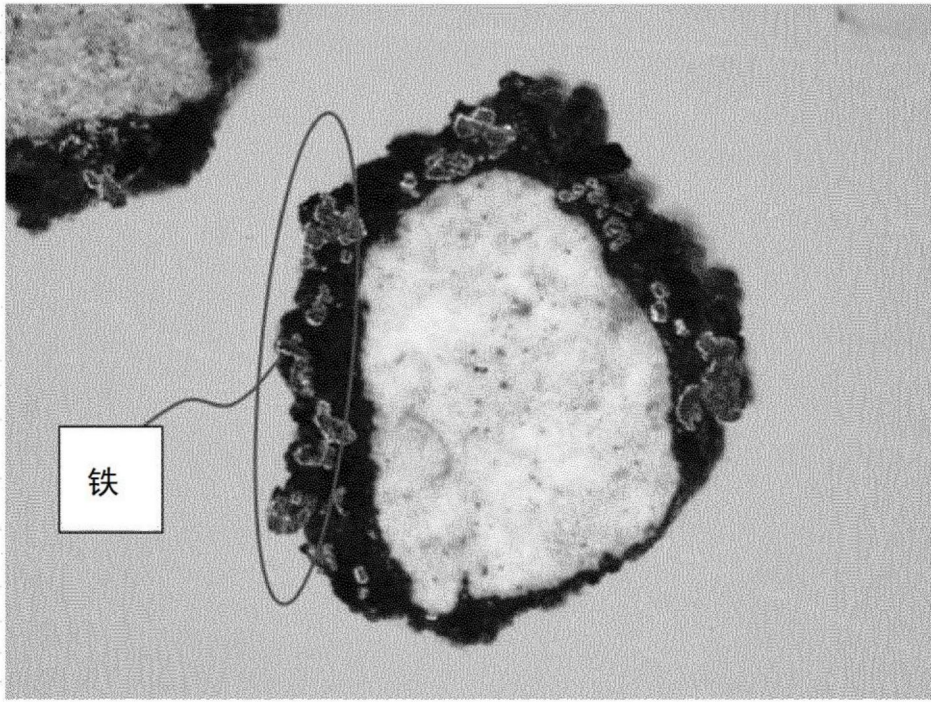


图1

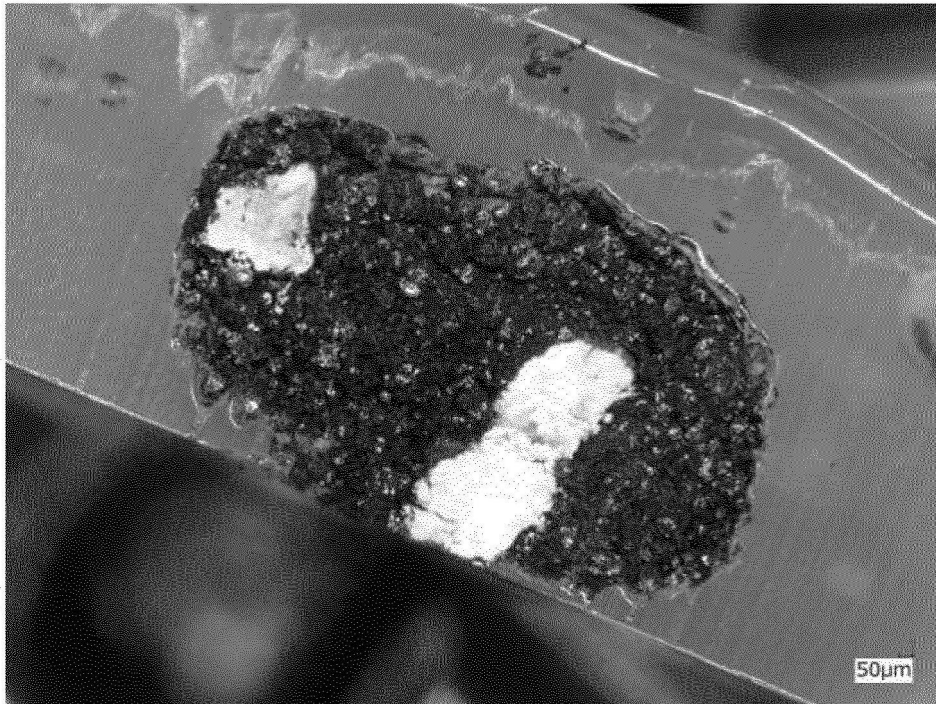


图2