(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월11일
(11) 등록번호 10-1152074
(24) 등록일자 2012년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/22 (2006.01) *G01N 31/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0091469
(22) 출원일자 2005년09월29일
심사청구일자 2010년07월01일
(65) 공개번호 10-2006-0051866
(43) 공개일자 2006년05월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00285923 2004년09월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004045365 A
JP2003322648 A*
JP2000241405 A
JP05149943 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 5반 2고
(72) 발명자
수지토 켄
일본국 도쿄도 카츠시카구 니이주쿠 6쵸메 1-1 미츠비시 가스가가쿠 가부시키가이샤 도쿄 공장 내
수미타니 마코토
일본국 도쿄도 카츠시카구 니이주쿠 6쵸메 1-1 미츠비시 가스가가쿠 가부시키가이샤 도쿄 연구소 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 노영철

(54) 발명의 명칭 **산소 검지체**

(57) 요 약

본 발명은 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 층상 규산염의 층간에 삽입된 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)과, 가역 변색성 유기색소 및 환원제의 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)이, 기재에 겹쳐져 도포 또는 인쇄되어 이루어진 산소 검지체로서, 내광성 및 보존 안정성이 뛰어나고, 또한 산소 농도 저하에 대한 응답성도 뛰어난 산소 검지체에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 층상 규산염의 층간에 삽입된 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)과,

가역 변색성 유기색소 및 환원제의 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)이 기재에 겹쳐져 도포 또는 인쇄되어 이루어진 산소 검지체.

청구항 2

제 1항에 있어서,

복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)가 결합제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 산소 검지체.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2) 중 적어도 어느 하나가 비변색성 착색제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 산소 검지체.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

기재측으로부터 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1), 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)의 순서로 겹쳐져 도포 또는 인쇄되는 것을 특징으로 하는 산소 검지체.

청구항 5

제 3항에 있어서,

기재측으로부터 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1), 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)의 순서로 겹쳐져 도포 또는 인쇄되는 것을 특징으로 하는 산소 검지체.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001] 본 발명은 산소 검지체에 관한 것이다. 구체적으로, 산소의 유무를 색의 변화에 의해 식별할 수 있으며, 더욱이 빛 및 열에 대해 안정한 산소 검지체에 관한 것이다.

[0002] 종래부터, 산화환원에 의해 가역적으로 색이 변하는 가역 변색성 유기색소를 이용한 산소 검지제가 제안되고 있다. 예를 들면, 티아진 염료 혹은 아진 염료, 옥사진 염료 등의 유기색소와 환원제로 구성된 고형상의 산소 검지제가 개시되어 있다(특허 문헌 1 및 특허 문헌 2). 또한, 티아진 염료 등과 환원성 당류 및 알칼리성 물질을 수지 용액 중에 용해 혹은 분산시킨 산소 인디케이터 잉크 조성물이 알려져 있다(특허 문헌 3). 시판되는 정제형 산소 검지체(예를 들면, 상품명: 에지레스아이, 미츠비시 가스화학(주) 제) 및 산소 검지 기능을 가지는 잉크 조성물을 도포한 산소 검지체(예를 들면, 상품명: 페이퍼아이, 미츠비시 가스화학(주) 제)는, 투명한 포장 용기내의 산소 농도가 0.1 용량% 미만의 무산소 상태인 것을 간편하게 색변화로 표시하는 기능 제품이며, 탈산소제(예를 들면, 상품명: 에지레스, 미츠비시 가스화학(주) 제)의 기능을 보증하는 것으로서 식품의 선도 유지 및 의료 의약품의 품질 유지 등에 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 종래의 산소 검지제는 내광성 및 보존 안정성이 불충분하고, 광조사(光照射)하에서는 퇴색하거나 변색 기능이 저하되는 경우가 있으며, 또한 고온하에서는 갈색화하거나 변색 기능이 저하되는 경우가 있기 때문

에, 선명한 색채를 장기간 유지하기 위해서는 차광하(遮光下) 및 저온하에서 보존해야 하는 결점을 가지고 있었다. 특히, 이러한 경향은 산소 검지 잉크를 도포한 산소 검지체의 경우에 현저하였다. 이것을 개량한 것으로서, 본 발명자들은 층상 규산염의 층간에 유기색소를 삽입함으로써 내광성과 보존 안정성이 큰폭으로 개선된 산소 검지 조성물(특허 문헌 4)을 개발하였다. 이 층상 규산염을 이용한 산소 검지체는 보존 안정성은 큰폭으로 개선되지만, 공기 분위기하에서 무산소 상태하에 놓여졌을 때의 응답이 늦어지는 것과 같은 문제가 발견되었다.

[0004] 특허 문헌 1: 일본 특개소53-117495호 공보

[0005] 특허 문헌 2: 일본 특개소53-120493호 공보

[0006] 특허 문헌 3: 일본 특개소56-84772호 공보

[0007] 특허 문헌 4: 일본 특개2004-45365호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0008] 본 발명의 목적은 내광성 및 보존 안정성이 뛰어나고 또한 산소 농도 변화에 대한 응답성이 뛰어나며 실용성이 우수한 산소 검지체를 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명자들은 상기 종래 기술의 문제점을 감안하여 열심히 연구를 수행한 결과, 산소 검지 조성물이 층상 규산염에 삽입된 복합체와 층상 규산염에 삽입되지 않는 산소 검지 조성물로 구성된 혼합체 양자(兩者)를 함유하는 산소 검지체가, 내광성과 보존 안정성이 뛰어나고 응답성이 우수하다는 것을 발견함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0010] 즉, 본 발명은 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 층상 규산염의 층간에 삽입된 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)과, 가역 변색성 유기색소 및 환원제의 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)이, 기재에 겹쳐져 도포 또는 인쇄되어 이루어진 산소 검지체에 관한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은, 바람직하게는, 상기 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 상기 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)이, 결합제를 더 함유하는 산소 검지체로서, 특히 (1) 및 (2)를 각각 결합제와 혼합하여 각각 산소 검지 잉크 조성물로 하고, 그것들을 겹쳐 도포 또는 인쇄한 산소 검지체에 관한 것이다.

[0012] 더욱 바람직하게는, 상기 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 상기 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2) 중 적어도 어느 하나가, 비변색성 착색제를 더 함유하는 산소 검지체에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0013] 본 발명의 산소 검지체는 층상 규산염의 층간에 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 삽입된 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)과 가역 변색성 유기색소 및 환원제의 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2) 양자를 기재에 인쇄 등을 한 것이다. 또는, 본 발명의 산소 검지체는 산소 검지 조성물(1)과 산소 검지 조성물(2)를 각각 결합제와 혼합하여 산소 검지 잉크 조성물로 하고, 그것들을 겹쳐서 도포 또는 인쇄한 것이다. 산소 검지 조성물을 겹치는 순서는 (1)이 먼저이어도 (2)가 먼저이어도 되고, 또한 예를 들면 (1)(2)(1)과 같이 더욱 겹쳐도 된다. 기재측으로부터, 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1), 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)의 순서로 겹쳐서 도포 또는 인쇄하여 적층한 산소 검지체가 특히 바람직하다.

[0014] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)에 사용되는 층상 규산염은 원자(이온을 포함함, 이하 마찬가지임)단이 평면상에 배열하여 시트 구조를 만들고, 이 평면에 수직한 방향으로 시트 구조의 반복이 보여지는 층상 구조를 가지는 규산염이다. 그리고, 규소 원자, 알루미늄 원자 및 산소 원자로 구성된 사면체 시트와 알루미늄 원자, 마그네슘 원자, 산소 원자 및 수소 원자로 구성된 팔면체 시트가, 1 대 1 혹은 2 대 1로 조합한 층으로 이루어지는 무기 층상 화합물이다. 또한, 사면체 시트에는 상기 원자 이외에 철 원자를 포함하는 경우가 있으며, 팔면체 시트에는 철 원자, 또는 크롬 원자, 망간 원자, 니켈 원자, 리튬 원자를 포함하는 경우가 있다. 상기 층상 화합물의 층간에는 물분자 이외에, 칼륨 이온, 또는 나트륨 이온, 칼슘 이온 등의 양이온이 교환성 양이온으로 존재할 수 있다.

[0015] 본 발명에서 사용되는 층상 규산염의 종류로는 스멕타이트 족인 것이 바람직하며, 예를 들면, 몬모릴로나이트

및 바이텔라이트, 사포나이트, 헥토라이트, 소코나이트 등의 천연 스멕타이트 족에 속하는 층상 규산염(천연 스멕타이트)을 들 수 있다. 또한, 무기 화합물을 출발 원료로하여 열수 합성된 스멕타이트 족에 속하는 층상 규산염(합성 스멕타이트)을 사용할 수도 있다. 그 중에서도 바람직한 층상 규산염은 합성 스멕타이트이다.

[0016] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)에 이용되는 양이온 계면활성제라 함은, 그 분자가 적당한 친수기와 친유기로 구성되어 수중에서 전리하여 유기 양이온이 되는 계면활성제를 말한다. 대표예로서 4급 암모늄염을 들 수 있지만, 이 중에서도 4개의 친수기가 질소에 결합한 상태의 4급 암모늄염이 바람직하다. 여기에서, 친수기란 물과 강하게 상호작용할 수 있는 극성이 있는 원자단이며, 일반적으로 산소, 질소, 황 등의 원자를 포함한다. 상기 친유기는 기름과의 친화성이 강하고, 물과의 상호작용이 매우 작은 무극성의 원자단으로서, 예를 들면, 쇄상(鎖狀) 및 환상(環狀) 탄화수소기, 방향족 탄화수소기, 할로겐화 알킬기, 유기 실리콘기, 불화 탄소기 등을 들 수 있다.

[0017] 본 발명에서 사용되는 양이온 계면활성제로는, 예를 들면, 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드, 스테아릴트리메틸벤질암모늄클로라이드, 디스테아릴디메틸암모늄클로라이드, 디스테아릴디메틸벤질암모늄클로라이드 등이 바람직한 것으로 들 수 있다.

[0018] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)에 사용되는 가역 변색성 유기색소는 산소 분위기의 존재/부재에 대응해 가역적으로 변색하는 기능을 수행한다. 가역 변색성 유기색소는 분자내에 움직이기 쉬운 π전자를 가지는 긴 공역(共役) 이중결합계를 포함하고 있는 방향족 화합물이며, 산화환원에 의해 가역적으로 색채가 변하는 화합물이 사용된다. 본 발명의 가역 변색성 유기색소로는 산화 환원 지시약, 혹은 티아진 염료, 아진 염료, 옥사진 염료, 인디고이드 염료, 티오인디고이드 염료 등이 매우 적합하게 사용된다. 예를 들면, 메틸렌블루, 뉴메틸렌블루, 메틸렌그린, 바리아민블루 B , 디페닐아민, 페로인, 카프리블루, 사프라닌 T, 인디고, 인디고카르민, 인디고 백색, 인디루빈 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 메틸렌블루로 대표되는 티아진 염료이다.

[0019] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)에 사용되는 환원제는 산소 농도가 대기중보다 낮은 조건하에서 상기의 가역 변색성 유기색소를 환원하는 화합물이며, 예를 들면, 환원성 단당류 및 환원성 이당류 등의 환원당, 아스코르빈산 및 그의 염, 아디티온산 및 그의 염, 시스테인 및 그의 염 등을 들 수 있다. 환원성 단당류로는 포도당, 과당, 크실로오스, 환원성 이당류로는 말토오스가 예시된다. 바람직한 환원제는 환원당이며, 보다 바람직한 환원제는 환원성 단당류이다.

[0020] 환원제는 그 환원 활성을 높이기 위해 알칼리성 물질을 더 첨가하는 것이 바람직한 경우가 있다. 알칼리성 물질로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 수산화염이나 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨 등의 탄산염 등을 선택할 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서, 층상 규산염의 층간에 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 삽입되는 것이 중요하다. 층상 규산염의 층간에 이러한 색소 등이 삽입되었는지 여부는 X선 회절 또는 층상 규산염의 층간에 삽입가능한 양이온 계면활성제에 의한 색소와 환원제의 근접화에 근거하는 변색 속도의 가속 효과에 의해 확인할 수 있다.

[0022] 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 층상 규산염의 층간에 삽입되면, 층상 규산염의 층간 거리가 확대된다. 층간 삽입의 확인은, 예를 들면, 아래와 같이 X선 회절 분석법에 의해 층상 규산염의 층간 거리를 측정함으로써 수행된다.

[0023] 원료인 스멕타이트의 층간 거리는 X선 회절 분석법에 의해 1.31 ㎚로 측정되었지만, 양이온 계면활성제(세틸트리메틸암모늄브로마이드), 가역 변색성 유기색소(메틸렌블루) 및 환원제(포도당)에 의한 처리 후의 박막상의 산소 검지제의 층간거리는 2.60 ㎚로 확대되었다. 이로부터, 이러한 색소 등이 층간에 삽입되었음이 나타났다.

[0024] 아울러, 층상 규산염의 층간에 유기물을 삽입한 층간 화합물은, 열처리에 의해 층간에 삽입된 유기물을 제거할 수 있다. 이 청색 투명한 박막상의 산소 검지제의 층간 거리는, 공기하 400℃에서 2시간 열처리에 의해 원료인 스멕타이트와 대략 동일한 1.32 ㎚가 되었다.

[0025] 본 발명의 층상 규산염의 층간에 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제가 삽입된 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)에 있어서, 각 성분의 넣는 양적 조건은 다음과 같다. 양이온 계면활성제는 층상 규산염 1 중량부에 대해 0.1 중량부 ~ 100 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 50 중량부, 더욱 바람직하게는 1 중량부 ~ 10 중량부이다. 가역 변색성 유기색소는 층상 규산염 1 중량부에 대해 0.001 중량부 ~ 10 중량부,

바람직하게는 0.01 중량부 ~ 1 중량부이다. 환원제는 층상 규산염 1 중량부에 대해 0.01 중량부 ~ 200 중량부, 바람직하게는 0.1 중량부 ~ 20 중량부이다.

[0026] 본 발명의 가역 변색성 유기색소 및 환원제로 구성된 산소 검지 조성물(2)의 조성비는 가역 변색성 유기색소 1 중량부에 대해 환원제는 1 중량부 ~ 1,000 중량부, 바람직하게는 20 중량부 ~ 400 중량부이다.

[0027] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)에는 결합제를 혼합하여 잉크로서의 인쇄성, 안정성 등의 사용성능을 높일 수 있다. 매우 적합한 결합제로는 에틸셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스, 세룰로오스아세틸프로피오네이트 등의 셀룰로오스 유도체, 부티랄 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 석유계 수지 등의 1종 이상을 들 수 있다. 바람직한 결합제는 세룰로오스아세틸프로피오네이트이다.

[0028] 결합제는 통상 유기용매 또는 물 등의 용매에 용해 또는 분산시켜 사용한다. 바람직한 유기용매는 톨루엔, 자일렌 등의 방향족류, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트 등의 에스테르류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 또한 에틸렌글리콜모노에테르류 혹은 에틸렌글리콜 등의 글리콜류 등이며, 보다 바람직한 유기용매는 에틸아세테이트 및 이소프로필알콜이다. 결합제와 용매와의 배합비는 용매 100 중량부에 대해서 결합제 5 ~ 100 중량부이다.

[0029] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)에는 글리세린이나 에틸렌글리콜 등의 다가 알콜을 조성물 전체에 대해 1 ~ 15 중량% , 바람직하게는 2 ~ 10 중량% 의 양으로 포함시키는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 산소 검지체가 산소와 접촉했을 때의 색소의 변색성 및 소색(消色) 응답성을 빠르게하는 효과를 발휘한다.

[0030] 본 발명의 산소 검지 조성물(1) 및 (2)를 제조하는 방법으로는 안료를 결합제와 혼합하는 공지의 잉크 제조 방법이 사용된다. 예를 들면, 층상 규산염, 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제(산소 검지 조성물(1)), 혹은 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원제(산소 검지 조성물(2))와 결합제를 용액상 또는 분산액상에서 샌드밀, 볼밀, 롤밀 등의 혼합반죽(混捏) 기계에 의해 혼합(연육)하면 된다. 특히, 무산소 상태에서 밀폐해 혼합하는 것이 산소 검지 잉크로서의 성능의 열화를 방지할 수 있으므로 바람직하다. 이하에서, 결합제를 배합한 산소 검지 조성물을 산소 검지 잉크 조성물로 칭하는 경우가 있다.

[0031] 본 발명의 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1) 및 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)는 각각 2 액형으로 제조하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 하나의 바람직한 형태는, 층상 규산염, 양이온 계면활성제, 가역 변색성 유기색소 및 환원당을 용해 혹은 분산한 액(1A 액) 및 염기성 물질을 용해 혹은 분산한 액(B 액)과의 혼합물로 구성된 산소 검지 조성물(1)과, 가역 변색성 유기색소 및 환원당을 용해 혹은 분산한 액(2A 액)과 염기성 물질을 용해 혹은 분산시킨 액(B 액)과의 혼합물로 구성된 산소 검지 조성물(2)를, 기재에 겹쳐 도포 또는 인쇄하여 이루어진 산소 검지체이다. 또한, 결합제를 1A 액 및 2A 액에 첨가해도 되고, B 액에 첨가해도 되며, 1A 액, 2A 액 및 B 액에 첨가해도 된다. 염기성 물질 및 결합제를 용해 혹은 분산시켜 제조한 B 액을, 결합제를 배합한 1A 액 및 2A 액과 각각 혼합하는 방법이 바람직하다. 1A 액과 B 액, 또는 2A 액과 B 액은 인쇄 직전에 혼합해 사용한다. 상기 2 액형으로 제조함으로써 산소 검지 잉크 조성물의 인쇄 전의 안정성뿐만 아니라, 인쇄 후의 산소 검지 잉크의 보존 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0032] 1A 액 및 2A 액에 있어서의 결합제의 바람직한 배합비는 가역 변색성 유기색소 1 중량부에 대해 결합제 0.01 ~ 10 중량부이다. B 액에 있어서의 결합제의 바람직한 배합비는 염기성 물질 1 중량부에 대해 결합제 0.01 ~ 5 중량부이다. 1A 액 또는 2A 액과 B 액의 바람직한 혼합비는 1A 액 또는 2A 액 1 중량부에 대해 B 액 0.05 ~ 50 중량부이다.

[0033] 또한, 산소 검지 잉크 조성물과는 별도의 비변색성 착색제를 상기 잉크 조성물에 별개로 첨가해 둠으로써 색채의 변화를 명료하게 할 수 있다. 비변색성 착색제로는, 산화환원 반응을 받기 어려우며, 한편 가역 변색성 유기색소의 유산소 상태를 표시하는 색 및 무산소 상태를 표시하는 색과는 대조적인 색을 가지는 안료나 염료를 사용할 수 있다. 가역 변색성 유기색소에 청색의 메틸렌블루를 이용한 경우에는, 매우 적합한 비변색성 착색제로서 적색의 식품첨가물인 애시드레드나 프록신 B를 들 수 있다.

[0034] 본 발명의 산소 검지 잉크 조성물을 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 철판(凸版) 인쇄, 스크린 인쇄 등의 인쇄 방법 또는 도포 방법 등에 의해, 기재 위에 문자, 도형 또는 도안 등으로 도포 또는 인쇄하는 것 등에 의해, 용기내의 산소 유무의 표시를 수행하는 산소 검지체로 할 수 있다. 기재로는 종이 및 플라스틱 등의 소편, 트레이, 가스 배리어성 용기의 내측면 및 탈산소제의 표면을 사용할 수 있다.

[0035] 인쇄에 있어서, 본 발명의 산소 검지 잉크 조성물을 기재의 표면 상에 직접 도포 또는 인쇄할 수 있지만, 바람직하게는 기재의 표면 상에 목지제(目止劑)를 도포 또는 인쇄하고, 그 위에 본 발명의 산소 검지 잉크 조성물을 도포 또는 인쇄하고, 나아가 그 위에 오버 프린트제를 도포 또는 인쇄한다.

[0036] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0037] 실시예 1

[0038] 층상 규산염인 합성 스멕타이트(상품명: 스멕톤 SA, 쿠니미네 공업(주) 제, 이하 "스멕타이트"라 칭함) 10.0 g , 메틸렌 블루 0.32 g, 세틸트리메틸암모늄클로라이드 6.4 g 및 메탄올 15 ㎖를 하이브리드 믹서((주)키엔스제, HM-500)로 혼합하여 산소 검지 잉크용 안료를 얻었다. 이 산소 검지 잉크용 안료를 이용하여 하기 조성(중량비)의 산소 검지 잉크 조성물용 1A 액 및 하기 조성(중량비)의 산소 검지 잉크 조성물용 2A 액을 제조하였다. 또한, 하기 조성(중량비)의 산소 검지 잉크 조성물용 B 액을 제조하였다. 또한, 하기 조성(중량비)의 목지제 및 오버 프린트제를 준비하였다.

[0039] 아울러, 상기한 층간 화합물의 확인 방법과 X선 회절 분석법에 의해, 1A 액으로부터 제조한 산소 검지 잉크용 안료는, 층간 거리가 상기의 유기물을 삽입한 층간 화합물과 동등하게 확대된 것임이 확인되었다.

[0040] 1A 액

[0041] 산소 검지 잉크용 안료 10.00 중량부

[0042] 프록신 B 0.05 중량부

[0043] 셀룰로오스아세틸프로피오네이트 6.24 중량부

[0044] 과당 15.15 중량부

[0045] 에틸렌글리콜 22.30 중량부

[0046] 에틸아세테이트 23.18 중량부

[0047] 이소프로필 알콜 23.08 중량부

[0048] 2A 액

[0049] 메틸렌 블루 0.10 중량부

[0050] 프록신 B 0.05 중량부

[0051] 셀룰로오스아세틸프로피오네이트 6.24 중량부

[0052] 과당 15.15 중량부

[0053] 에틸렌글리콜 22.30 중량부

[0054] 에틸아세테이트 28.08 중량부

[0055] 이소프로필 알콜 28.08 중량부

[0056] B 액

[0057] 수산화 마그네슘 43.10 중량부

[0058] 셀룰로오스아세틸프로피오네이트 5.17 중량부

[0059] 에틸아세테이트 25.86 중량부

[0060] 이소프로필알콜 25.86 중량부

[0061] 목지제

[0062] 환화 고무계 수지 10.00 중량부

[0063] 수산화 마그네슘 30.00 중량부

[0064] 톨루엔 30.00 중량부

[0065] 시클로 헥산 30.00 중량부

[0066] 오버 프린트제

[0067] 환화 고무계 수지 19.42 중량부

[0068] 탄산나트륨 2.91 중량부

[0069] 톨루엔 38.83 중량부

[0070] 시클로 헥산 38.83 중량부

[0071] 1A 액과 B 액을 동일한 중량비로 혼합하여 산소 검지 잉크 조성물(1)을 제조하였고, 2A 액과 B 액을 동일한 중량비로 혼합하여 산소 검지 잉크 조성물(2)를 제조하였다. 이어서, 폴리프로필렌계 합성지(오지제지(주) 제, 상품명 유포, 두께 70 ㎛) 위에, 그라비아 인쇄기를 이용해 목지제, 산소 검지 잉크 조성물(1), 산소 검지 잉크 조성물(2) 및 오버 프린트제를, 이 순서로 각각 2 g/㎡, 2 g/㎡, 2 g/㎡ 및 1 g/㎡의 비율로 도포하고, 단책형(短冊形)으로 잘라내어 산소 검지 잉크 도포부를 가지는 테이프 모양의 산소 검지체를 수득하였다.

[0072] 수득한 산소 검지체의 변색 시험을 실시하였다. 즉, 반사검지체를 가스 배리어성 투명 용기 내에 넣고 용기 안을 질소로 치환한 후 25℃로 밀봉 보존하고, 산소 검지 잉크 도포부의 색채 변화를 추적하였다. 산소 검지체는 청색으로부터 9시간 후에 무산소 상태를 나타내는 복숭아색이 되었다. 용기를 개봉하면, 공기 폭로(曝露)에 의해 신속하게 다시 유산소 상태를 나타내는 청색으로 돌아왔다.

[0073] 산소 검지체의 광조사 열화 가속 시험을 실시하였다. 즉, 상기 산소 검지 테이프의 산소 검지 도포부에 형광등을 광원으로 하는 5,000 룩스의 강한 백색광을 25℃, 60% RH, 공기하에서 조사하여, 가시 분광 광도계로 가역 변색성 유기색소 성분인 메틸렌 블루의 흡광도 변화를 추적함으로써 내광성을 평가하였다. 형광등 조사 6시간 후의 메틸렌 블루 흡광도의 상대 감소율은 9%에 머물어, 산소 검지체의 색채는 유산소 상태를 나타내는 청색을 유지하였다.

[0074] 실시예 2

[0075] 산소 검지 잉크 조성물 등을 도포하는 순서를, 목지제, 산소 검지 잉크 조성물(2), 산소 검지 잉크 조성물(1) 및 오버 프린트제로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산소 검지 잉크 도포부를 가지는 테이프 모양의 산소 검지체를 수득하였다. 수득한 산소 검지체의 변색 시험을 실시예 1과 동일하게 수행하였을 때, 산소 검지체는 청색으로부터 10시간 후에 무산소 상태를 나타내는 복숭아색이 되었다. 용기를 개봉하면, 공기 폭로에 의해 신속하게 다시 유산소 상태를 나타내는 청색으로 돌아왔다. 수득한 산소 검지체의 광조사 열화 가속 시험을 실시예 1과 동일하게 수행하였을 때, 형광등 조사 6시간 후의 메틸렌 블루 흡광도의 상대 감소율은 12%이며, 산소 검지체의 색채는 유산소 상태를 나타내는 청색을 유지하였다.

[0076] 비교예 1

[0077] 산소 검지 잉크 조성물(1)만을 이용하여 실시예 1을 실시하였다. 즉, 도포하는 산소 검지 잉크 조성물 등의 순서를, 목지제, 산소 검지 잉크 조성물(1), 산소 검지 잉크 조성물(1) 및 오버 프린트제의 순으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 산소 검지 잉크 도포부를 가지는 테이프 모양의 산소 검지체를 수득하였다. 수득한 산소 검지체의 변색 시험을 실시예 1과 동일하게 수행하였을 때, 산소 검지체는 청색으로부터 무산소 상태를 나타내는 복숭아색이 되는데 20시간을 필요로 하였다. 용기를 개봉하면, 공기 폭로에 의해 신속하게 다시 유산소 상태를 나타내는 청색으로 돌아왔다. 수득한 산소 검지체의 광조사 열화 가속 시험을 실시예 1과 동일하게 수행하였을 때, 형광등 조사 6시간 후의 메틸렌 블루 흡광도의 상대 감소율은 0%로서, 산소 검지체의 색채는 유산소 상태를 나타내는 청색을 유지하였다.

[0078] 비교예 2

[0079] 산소 검지 잉크 조성물(2)만을 이용하여, 실시예 1을 실시하였다. 즉, 도포하는 산소 검지 잉크 조성물 등의 순서를 목지제, 산소 검지 잉크 조성물(2), 산소 검지 잉크 조성물(2) 및 오버 프린트제로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 산소 검지 잉크 도포부를 가지는 테이프 모양의 산소 검지체를 수득하였다. 수득한 산소 검지체의 변색 시험을 실시예 1과 동일하게 수행하였을 때, 산소 검지체는 청색으로부터 4시간 후에 무산소 상태를 나타내는 복숭아색이 되었다. 용기를 개봉하면, 공기 폭로에 의해 신속하게 다시 유산소 상태를 나타내는 청색으로 돌아왔다. 수득한 산소 검지체의 광조사 열화 가속 시험을 실시예 1과 동일하게

수행하였을 때, 형광등 조사 6시간 후의 메틸렌 블루 흡광도의 상대 감소율은 55%로서, 유산소 상태임에도 불구하고 산소 검지체의 색채는 저산소 상태를 나타내는 옅은 붉은 보라색이었다.

[0080] 본 발명에 의해, 내광성 및 보존 안정성이 뛰어나고, 또한 산소 농도 저하에 대한 응답성도 우수한 산소 검지체가 제공된다.

[0081] 본 발명의 산소 검지체는 무산소 상태에서의 변색 소요 시간 및 광조사를 받는 조건에서의 내광성이 비교적 뛰어나 실용적으로 성능 밸런스가 좋다. 특히, 기재측으로부터, 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1), 혼합체로 구성된 산소 검지 조성물(2)의 순서로 적층한 산소 검지체가, 무산소 상태에서의 변색 응답 속도(청색→분홍색)가 빨리 나타나고, 광조사를 받았을 때도 복합체로 구성된 산소 검지 조성물(1)의 푸른 색채가 보존되므로, 우수하다.

발명의 효과

[0082] 본 발명의 산소 검지체는 식품의 보존 및 의료 의약품의 품질 보존 등의 무산소 보존 분야에 있어서 매우 높은 이용가치를 가진다.