

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129405 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 5/315* (2006.01)
A47J 36/00 (2006.01) *G01K 11/16* (2006.01)
B65D 81/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053513
- (22) 国際出願日: 2014年2月14日(14.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-034563 2013年2月25日(25.02.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社 (TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 北澤 木綿香 (KITAZAWA, Yuko); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 成澤 春彦 (NARUSAWA, Haruhiko); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

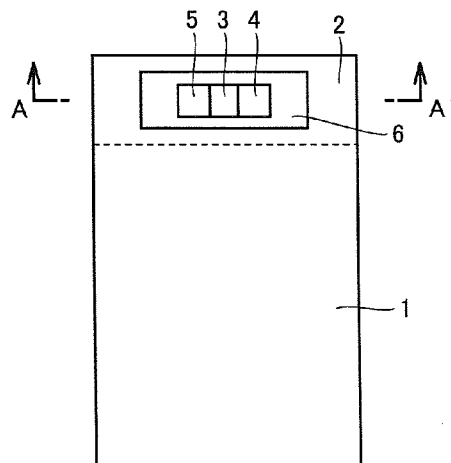
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: COOKED STATE INDICATOR MATERIAL, FOOD PACKAGING MATERIAL, COOKED STATE INDICATION METHOD, AND HEAT COOKING METHOD

(54) 発明の名称: 調理状態表示材、食品包装材、調理状態表示方法および加熱調理方法

FIG.1



(57) Abstract: The present invention is a cooked state indicator material which comprises a polymer composition comprising a polymer and a dye, wherein the polymer composition is prepared by immobilizing the dye in a specific dispersed state in the form of molecules in the polymer, and the dye is an associating fluorescent dye of which the fluorescence wavelength in an excimer state is different from that in a monomer state. Each of the heat-cooked state indicator material for foods and the packaging material is characterized in that the material can non-reversibly change the color phase thereof into a color phase that is different from the initial color phase when the material is stored at a temperature equal to or higher than a specified temperature for a predetermined time period or longer.

(57) 要約: 本発明は、高分子および染料からなるポリマー組成物を含む調理状態表示材であって、前記ポリマー組成物は、前記高分子中に前記染料が特定の分子分散状態で固定されたものであり、前記染料は、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料であり、前記食品加熱調理表示材および包装材は、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色することを特徴とする、調理状態表示材である。



WO 2014/129405 A1

WO 2014/129405 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

調理状態表示材、食品包装材、調理状態表示方法および加熱調理方法

技術分野

[0001] 本発明は、調理状態表示材、食品包装材、調理状態表示方法および加熱調理方法に関する。

背景技術

[0002] 食品を包装材中に收容されたまま温めるだけで調理が完了するレトルト食品や冷凍パウチ食品などのインスタント食品は、手軽さや保存性の良さの理由から多くの需要がある。そして、近年、高齢化による独居高齢者の増加や核家族化による個食といった社会背景により、その容器や袋に美味しく便利に食べるための機能性が求められるようになってきている。例えば、スパウト付きパウチは、介護食や手軽な栄養食の包装材として普及している（特許文献1：特開2001-48200号公報参照）。

[0003] ところで、これらの食品は、それぞれに決められた温度と時間で加熱調理することで美味しく食べられるようになるが、そのためにタイマーや温度計を使用したのでは調理の手軽さを損なうことになる。

[0004] また、仮にこれらの機器を使用したとしても、湯に食品を投入した際の湯の温度低下や、加熱機器の火力を調整した際の湯の温度変化といった様々な温度変動要因を考慮して適切な加熱時間を調整することは難しい。

[0005] 例えば、1袋について湯煎3分で調理が完了するレトルト食品を温める場合、沸騰した湯に3分間レトルト食品を浸漬しておく必要がある。しかし、実際には消費者の多くは、それぞれの生活に合わせた方法で調理しており、2袋以上をまとめて鍋に投入する方法や、レトルト食品を水に浸漬してから水を沸騰させる方法、ポットの湯を用いる方法、沸騰した湯にレトルト食品を投入した後に加熱機器の電源を切る方法などの様々な方法で調理している。この場合、各方法により湯の温度は異なり、さらに温度は一定ではないた

め、美味しく食べられるように内容物を適切に加熱するためには、浸漬時間等もそれに合わせて調整する必要がある。

[0006] また、近年、電子レンジの一般家庭への普及率は97.5%（2010年）であり、電子レンジは、冷蔵庫（普及率98.7%）に並ぶ日常生活に欠かせない家電となっている。このため、いままで湯に浸漬することで調理していた食品も、電子レンジで簡単に調理できるようになってきている。しかし、電子レンジによる調理は使用する電力によって必要な加熱時間が異なるため、電力に合わせた細やかな時間設定が必要となる。また、仮に決められた電力と時間で調理したとしても、使用機種によってその仕上がりに違いが出たり、電子レンジを連続使用した場合には、庫内がすでに温まっているために通常よりも少ない時間で必要な温度に到達して温め過ぎになるなど、その時間設定は単純なものではない。

[0007] 以上のことから、包装材中に収容されたまま加熱調理される食品の最適な仕上がりを得るために、必要な熱量が加えられたことを、タイマーや温度計を用いることなく、明確かつ容易に表示できる表示材が求められている。

[0008] しかし、従来の表示材は、変動する温度の履歴が表示不能で、その構成も複雑で、使用前に剥離テープを引き抜く必要があった（特許文献2：特開平9-323765号公報参照）。また、変動する温度の履歴が表示できても、その構成が複雑で製造工程で数種類の材料を貼り合わせる必要があった（特許文献3：特開平11-153497号公報参照）。また、お湯を注ぐだけで食べられるカップラーメンの食べ頃を表示できる材料が提供されているが、時間経過を表示するための複数の熱変色像があるために、表示や構成が複雑であった（特許文献4：実開平7-40548号公報）。

[0009] このため、簡単な構成で、食品に必要な熱量が加えられたこと（温度と時間の経歴）を明確に表示できる調理状態表示材が望まれている。特に、湯中に浸漬が必要な食品にも電子レンジにも対応可能であり、乾熱・湿熱の両方に対応可能な調理状態表示材の提供が望まれている。

[0010] なお、本特許出願人により、熱に対して弱い食品や薬品などの包装用フィ

ルムとして、高分子と、該高分子中に特定の分子分散状態で固定された非可逆的に変色する特定の染料とからなるフィルムを用いることで、食品や薬品等が特定温度以上に曝された経過時間の経歴を色相の変化によって表示できることが知られている（特許文献5：特開2009-298470号公報）。しかし、上述のように包装されたままの状態加熱調理される加熱調理用の食品包装材において、食品の最適な仕上がりを得るために必要な熱量が加えられたことを明確に表示できる材料については知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2001-48200号公報
特許文献2：特開平9-323765号公報
特許文献3：特開平11-153497号公報
特許文献4：実開平7-40548号公報
特許文献5：特開2009-298470号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明の目的は、加熱調理用の食品包装材に使用される調理状態表示材として、食品に必要な熱量が加えられたことを明確に表示でき、簡便な構成を有する表示材を提供することにある。また、本発明の目的は、該調理状態表示材を用いた加熱調理用の食品包装材、ならびに、それを用いた調理状態表示方法および加熱調理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明は、高分子および染料からなるポリマー組成物を含む調理状態表示材であって、

前記ポリマー組成物は、前記高分子中に前記染料が特定の分子分散状態で固定されたものであり、

前記染料は、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会

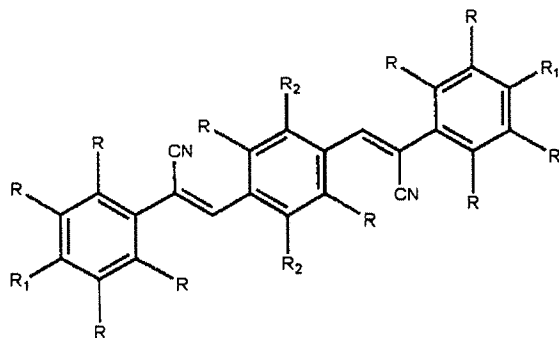
合性の蛍光染料であり、

前記調理状態表示材は、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色することを特徴とする、調理状態表示材である。

[0014] 前記染料は、該染料の分子分散状態によって異なる色相を呈するものであることが好ましい。また、前記染料の分子は、前記高分子中にモノマー状態で固定されていることが好ましい。

[0015] 前記染料は、下記式に示すオリゴフェニレンビニレン化合物であることが好ましい。

[0016] [化1]



[0017] 上式中、Rは各々独立に、水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。R₁は各々独立に、水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。R₂は各々独立に、水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。

[0018] 前記Rが水素またはヒドロキシル基であり、前記R₁が炭素数1～36のアルコキシ基であり、前記R₂が炭素数1～36のアルコキシ基であることが好ましい。また、前記R₁または前記R₂が炭素数15～36のアルコキシ基であることが好ましい。

[0019] 前記ポリマー組成物中の染料の含有量は、0.01～10重量%であることが好ましい。また、前記調理状態表示材のガラス転移温度は、50℃以上であることが好ましい。

[0020] また、本発明は、上記の調理状態表示材を含む加熱調理用の食品包装材にも関する。

また、本発明は、上記の調理状態表示材を用いて、食品の加熱調理における調理状態を調理状態表示材の色相変化によって表示する、調理状態表示方法にも関する。また、本発明は、上記調理状態表示方法によって前記調理状態表示材に表示された色相変化に基づいて、加熱調理を終了する、食品の加熱調理方法にも関する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、加熱調理用の食品包装材に使用される調理状態表示材として、食品に必要な熱量が加えられたことを明確に表示でき、簡便な構成を有する表示材を提供することができる。また、該調理状態表示材を用いた加熱調理用の食品包装材、ならびに、それを用いた調理状態表示方法および加熱調理方法を提供することができる。

[0022] また、本発明の調理状態表示材によれば、一定温度および変動する温度下において、必要な熱量を加えるための時間経過を、温度計やタイマーを用いずに色の変化によって表示することができる。つまり、同じ食品を調理する場合でも、使用者の選択する調理方法のそれぞれに適した異なる加熱時間を表示できるため、調理方法に関わらず最適な仕上がりを簡単に得ることができる。例えば、湯に浸漬して調理する食品の場合、沸騰した湯でなくとも、所望する湯の温度に合わせた調理時間を表示でき、電子レンジによる調理の場合、電子レンジの各種電力に合わせた調理時間を表示できる。

[0023] また、本発明においては、使用する染料および高分子の種類、配合割合等を選択してポリマー組成物を調製することで、所望の温度とその温度での所望の経過時間の感知に適した調理状態表示材を容易に得ることができる。

[0024] さらに、本発明の調理状態表示材は、高分子および該高分子中に特定の分

子分散状態で固定された染料からなるポリマー組成物を含んでいればよく、従来の調理状態表示材と比べて簡単な構成を有しており、ポリマー組成物を用いて容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例1において、食品包装材（A）に調理状態表示材を貼り付けた状態を示す模式的な平面図である。

[図2]図1のA－A'断面における模式的な断面図である。

[図3]実施例2において、食品包装材（B）に調理状態表示材を貼り付けた状態を示す模式的な平面図である。

[図4]図3のB－B'断面における模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明の調理状態表示材は、高分子材料および染料からなるポリマー組成物を含む。該ポリマー組成物は、高分子中に特定の分子分散状態で染料が固定されてなる組成物からなり、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に変色する性質を有している。かかるポリマー組成物の性質を利用して、本発明の調理状態表示材は、加熱調理される食品の調理状態を表示することができる。ここでいう「固定」は、染料を高分子中に分散させることに限られず、染料を高分子に共重合させることも含む意味である。

[0027] また、ポリマー組成物の色相の変化は段階的であることが好ましく、段階的なものとするにより、温度と時間の経歴をより詳細に表示することができる、調理状態をより詳細に表示することができる。

[0028] 本発明で用いる高分子は、後述の染料を均一に溶解分散し得るものであれば特に限定されないが、加熱、冷却に対して高分子化合物の物性が可逆的に変化するものが好ましく、食品加熱調理と加工性の観点から、ガラス転移温度50℃以上の溶剤可溶性高分子または熱可塑性高分子が好ましい。具体的には、シクロオレフィン類やその共重合体、ポリエステル類（ポリエチレンテレフタレート（PET）、PETと1，4-シクロヘキサジメタノール

との共重合体（PETG）、ポリエチレンナフタレートなど）、ポリカーボネート類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリ塩化ビニル類、ポリスチレン類、ポリアミド類（ナイロン6，6、ナイロン4，6など）、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸類、ポリアクリレート類（ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリレートなど）、ポリアクリルアミド類、ポリアリルスルホン類、ポリフェニレンオキサイド類、ポリフェニレンサルファイド類、などの合成ポリマーの単独ポリマーやこれらの共重合体などが好ましい例として挙げられる。これらのなかでも、特にポリエステル類を用いることが好ましく、特にPET系共重合体やPETG系共重合体を用いることが好ましい。

[0029] 本発明で用いる染料は、該染料の分子分散状態によって異なる色相を呈するものである。また、本発明の染料は、上記高分子中に特定の分子分散状態で均一に溶解分散し、その分散組成物を成型するときにも特定の分子分散状態が保持されるようなものである。かかる染料を用いた調理状態表示材および食品包装材が、特定温度以上で所定時間以上保持された際には、調理状態表示材に含まれるポリマー組成物中で染料分子の分子分散状態が変化して、その結果、調理状態表示材および食品包装材の染料の色相が変化する。

[0030] 具体的な染料としては、好ましくは蛍光染料であり、さらに、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料が好ましく、エキシマー発光とモノマー発光の極大蛍光波長の差が100nmよりも大きい蛍光染料が好ましい。さらに好ましくは120nm以上、最も好ましいのは150nm以上である。

[0031] 通常、蛍光染料分子が互いに近接するとき、一方が光を吸収して励起状態となると、他方の基底状態の分子とエキシマー（励起会合体）を形成し、モノマー発光よりも長波長側のエキシマー発光を示す。

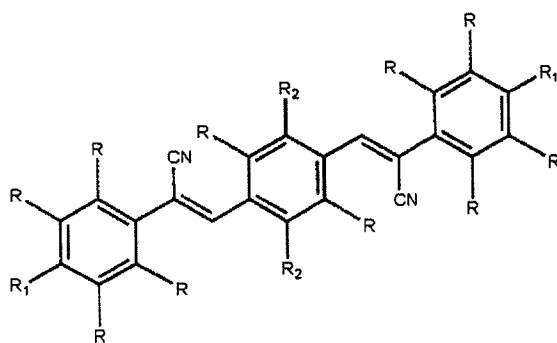
[0032] 本明細書中において、エキシマー状態とは、複数の分子同士が互いに会合または近接した状態であって、複数の分子同士が近接することにより分子間のエネルギー転移により染料分子単独による発光よりも長波長での発光を起

こす状態を意味する。一方、モノマー状態とは、単分子同志がエキシマー状態よりもさらに離間した状態にあるため分子間のエネルギー授受が起こらず、その時の染料分子の発光は単一の励起分子が基底状態に戻る際の発光に相当している状態を意味する。ただし、モノマー状態とエキシマー状態の遷移の境界は連続的なものであるため、ポリマー組成物中で染料分子は部分的にモノマー状態とエキシマー状態が混合された状態を経ることにより、ポリマー組成物の発光は連続的に変化するように見える。ポリマー組成物の色相が温度経歴に応じて段階的に変色することは、その履歴、経過を表示する上で好ましい。

[0033] また、本発明に用いる染料は、温度時間経歴を目視で確認できるために、可視光領域の吸光スペクトルにおいても、エキシマー状態とモノマー状態とで異なるスペクトルを示すことが好ましい。

[0034] 上記蛍光染料は、オリゴフェニレンビニレン化合物類であることが好ましく、オリゴフェニレンビニレン化合物類としては下記式に示す化合物が挙げられる。

[0035] [化2]



[0036] (式中、Rは各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、R₁は各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、R₂は各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～

36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す)。

[0037] 上記式において、Rは好ましくは水素またはヒドロキシル基であり、さらに好ましくは水素である。また、R₁は好ましくは炭素数1～36のアルコキシ基であり、さらに好ましくは炭素数15～36のアルコキシ基である。また、R₂は好ましくは炭素数1～36のアルコキシ基であり、さらに好ましくは炭素数1～3のアルコキシ基である。

[0038] また、本発明に用いるポリマー組成物においては、使用する高分子と染料とが適度な相溶性（親和性）を有することが好ましい。ここで、適度な相溶性とは、高分子および該高分子中に特定の分子分散状態で固定された染料が、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色する程度の相溶性である。例えば、エキシマー発光とモノマー発光が異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料を用いる場合において、該染料と高分子の相溶性が低すぎる場合には、両者を加熱混合しても溶解せず分離したままの状態であり、エキシマー状態にある会合性の色素分子を離間させることができず、モノマー状態に移行しない。反対に、該染料と高分子の相溶性が高すぎる場合には、染料が完全に高分子に溶解した状態となるため、染料分子が離間した状態で分散し、熱処理後もエキシマー発光に移行せず、色相の変化を示さなくなる。

[0039] 適度な相溶性を有する高分子と染料の組み合わせとしては、例えば、高分子がポリエステル樹脂（特に、ポリエチレンテレフタレート、PETG）、ポリスチレン類である場合には、R₁もしくはR₂として炭素数15～36のアルコキシ基を有する上記式に示すオリゴフェニレンビニレン化合物を染料として用いることにより、高分子と染料との相溶性が適度なものとなり、高分子中の染料が特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に変色するものとなる。

[0040] 本発明における、ポリマー組成物中の上記染料の含有量は、0.01～10重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量%である。染料の含

有量は、このような範囲において、ポリマー組成物中の染料が、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに初期の色相とは異なる色相に変色するように、高分子と染料の相溶性に応じて調整されることが望ましい。

[0041] 本発明の高分子および染料からなるポリマー組成物は、高分子および染料のみからなるものであってもよいが、それ以外に、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリマー組成物の色変化をさらに明確にすることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消し剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

[0042] 本発明におけるポリマー組成物の形態は、特に限定されないが、フィルム、繊維または微細物の形態であることが好ましい。ここで、微細物とは、粒子、細片などの微細な成型物を意味し、特に形状が限定されるものではない。フィルムの形態である場合の厚みは、特に限定されないが10～200 μ mが好ましい。

[0043] ポリマー組成物においては、染料の分子が高分子中にモノマー状態で分散されていることが好ましい。この場合、ポリマー組成物が特定温度以上に所定時間以上曝されることにより、染料分子の分散状態がエキシマー状態に移行し、染料の色相が変化する。ここで、特定温度とは、ポリマー組成物のガラス転移温度以上の温度であることが好ましい。ガラス転移温度以下では高分子によって染料モノマーが拘束され分散状態は変化しないが、ガラス転移温度以上になることによって拘束が解かれ染料モノマー同士が移行可能となりエキシマーを形成し色相が変化し始める。拘束が解かれた染料モノマーは、より高い温度では移行がより早くなるため、特定温度以上の変動する温度における経過時間を色相の明確な変化によって表示できる。

[0044] 染料がモノマー状態で高分子中に分散したポリマー組成物を得る方法とし

ては、例えば、溶融した高分子に色素を混ぜて分散させ、成形時に水などを使って通常よりも急速に冷却することで分散したまま固めることで、所望のポリマー組成物を得る方法が挙げられる。染料として、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料等を用いた場合は、染料同志が互いに集まり合う性質があるため、高温下で結合がゆるくなった高分子素材のなかで次第に会合していき、色相が赤い方向に変わっていく。染料および高分子を溶融する温度は、両者を均一に溶融分散させることのできる温度であれば特に限定されないが、通常、ガラス転移温度以上の温度であり、好ましくは、ガラス転移点（K）からガラス転移点（K）× 2.0の間、より好ましくは、ガラス転移点（K）× 1.1からガラス転移点（K）× 1.7の間である。

[0045] また、本発明に用いるポリマー組成物は、上記のように溶融ブレンドにより染料を高分子中にモノマー状態で分散させたものに限られず、他の製造方法により染料をモノマー状態で分散させたものであってもよく、例えば、染料と高分子を溶媒に溶解させる溶液ブレンドや、染料を高分子に共重合させて得られるポリマー組成物であってもよい。共重合によって得られるポリマー組成物を含む調理状態表示材は、色相変化速度の遅延化が可能であり、使用中に染料がブリードアウトすることを抑制できる。ただし、かかるポリマー組成物が色相変化を起こすには溶融ブレンドにより得たポリマー組成物よりも多量の染料を必要とすることが考えられ、10重量%以下程度の範囲内で染料の添加量を増やすことが望ましい。

[0046] 染料を高分子に共重合させる場合には、該染料の末端に反応性の置換基が必要である。ここで、染料の末端とは、例えば、上記式中のR、R₁、R₂などの置換基の末端を意味する。反応性の置換基は、高分子と共重合することのできる置換基であれば特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アクリル酸基、アクリレート基、イソシアネート基、エポキシ基、シアネートエステル類、ベンゾオキサジン類などが挙げられ、特に好ましくは、ヒドロキシル基である。

[0047] 染料を共重合させる高分子は特に限定されるものではなく、該高分子の主鎖に染料を共重合させるだけでなく、染料の会合性を制御するために高分子側鎖に染料を共重合させてもよい。また、マトリックス高分子として、分岐高分子、ハイパーブランチ、デンドリマー、架橋高分子等を使用することにより、より共重合された染料のモビリティが増し、色変化の閾値が明確になる。

[0048] 本発明の調理状態表示材および食品包装材は、乾熱・湿熱のいずれの加熱調理を行う場合でも使用可能であることが好ましい。

[0049] (調理状態表示方法)

本発明は、上述の調理状態表示材を用いて、食品の加熱調理における調理状態（食品の温度および時間の経歴）を該調理状態表示材の色相変化によって表示する、調理状態表示方法にも関する。

[0050] 本発明の調理状態表示方法においては、染料の分子が高分子中にモノマー状態で固定されたポリマー組成物を含む調理状態表示材を用いることが好ましい。具体的な方法としては、例えば、包装材中に収容されたまま加熱調理される食品の包装体に、本発明の調理状態表示材を貼付することにより、加熱調理中に食品が特定温度以上で所定の経過時間を経たものであるかどうか（すなわち、調理状態が十分であるか不十分であるか）を、該調理状態表示材の色相変化により表示することができる。

[0051] (加熱調理方法)

また、本発明は、上述の調理状態表示方法によって調理状態表示材に表示された色相変化に基づいて、加熱調理を終了する、食品の加熱調理方法にも関する。本発明の加熱調理方法においては、一定温度および変動する温度下において、食品に必要な熱量を加えるための温度一時間経過が、温度計やタイマーを用いずに、調理状態表示材の色の变化によって表示される。このため、使用者の選択する種々の加熱調理方法に適した加熱時間（調理時間）を容易に知ることができ、調理方法に関わらず最適な仕上がりを簡単に得ることができる。

実施例

[0052] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0053] なお、以下の実施例において、ポリエステル樹脂の溶液粘度（還元粘度 η_{sp}/c (dl/g)) の測定は、ポリエステル樹脂 0.10 g をフェノール／テトラクロロエタン（質量比 6／4）の混合溶媒 25 cc に溶かし、ウベローデ粘度管を用いて 30℃ で測定した。

[0054] また、ポリエステル樹脂および調理状態表示材（全体）のガラス転移点は、（株）日立ハイテックスサイエンス社製高感度示差走査熱量計（DSC）（型式：EXSTAR DSC7020）にて窒素ガス雰囲気下で、昇温速度 10℃／分にて測定した。

[0055] また、色変化における RGB の値は、次の方法に従って測定した。暗室内にて東芝ライテック社製直管スタータ形 20 形色評価純正色蛍光ランプ 2 本を用い、左右両側 45 度の角度から 40 cm 離して対象を照らした。そして、対象から 30 cm 離れたロジクール社製ウェブカメラ HD web cam C525 を使い、始めに DIC カラーガイド No. 542、582、583 を用いてカラーガイドの RGB になるように USB カメラの調整を行った後に、各表示物の静止画を取り込み、取り込んだ静止画の表示物部分にカラーピッカーを置き、カラーピッカーに表示された RGB を読んだ。

[0056] [実施例 1]

（調理状態表示材の作成）

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器を準備した。該反応容器内に、テレフタル酸 100 モル部、エチレングリコール 100 モル部、および、ネオペンチルグリコール 50 モル部を仕込んだ。さらに、添加剤としてトリエチルアミン 0.3 モル部を反応容器内に仕込み、窒素雰囲気、2 気圧にて、5 時間かけて 250℃ まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。

[0057] 次に、反応容器内の圧力を常圧に戻した後、テトラブトキシタネート 0

． 1 モル部を加え、5 分間攪拌した。その後、3 0 分かけて、反応容器内の圧力を 1 0 m m H g まで減圧すると共に温度を 2 5 0 °C まで昇温して初期重合を行った。さらに、反応容器内の圧力を 1 m m H g 以下にした状態で、6 0 分間の後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂（A）を得た。該共重合ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度は 7 2 °C、溶液粘度は 0. 7 であった。

[0058] その後、得られた共重合ポリエステル樹脂（A）を再溶融し、上記化学式において R が水素、 R_1 がオクタデシルオキシ基（ $C_{18}H_{37}O$ ）、 R_2 がメトキシ基である C 1 8 R G 染料を、共重合ポリエステル樹脂（A）に対して、1. 3 重量％添加して 1 0 分間溶融ブレンドし、共重合ポリエステル樹脂中に上記染料が単分散した本発明のポリマー組成物（A）を得た。得られたポリマー組成物（A）を 2 3 0 °C で加熱プレスした後、冷水で急冷して、厚さ 1 8 0 μ m のフィルム状の調理状態表示材を得た。得られた調理状態表示材（全体）のガラス転移温度は、7 4 °C であった。

[0059] 次に、実施例 1 の調理状態表示材を沸騰中の湯に浸漬し、時間経過に伴う色相の変化を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[0060] [表1]

時間(分)	RGB			目視における色相
	R(赤)	G(緑)	B(青)	
0	215	213	0	黄色
1	221	210	0	黄色
2	225	206	0	薄い橙色
2.5	226	191	0	橙色
3	234	189	0	橙色
4	237	174	0	濃い橙色
5	237	162	0	濃い橙色
色見本(右)	238	178	0	橙色
色見本(左)	237	187	0	橙色

[0061] 表 1 に示されるように、湯中の浸漬時間に伴い、R G B の R（赤）は増加し、R G B の G（緑）は減少していく。これは、浸漬前には黄色の色相を示した実施例 1 の調理状態表示材が、時間経過に伴い赤みを増しながら橙色に

変わっていくことを示している。すなわち、実施例 1 の調理状態表示材は、湯に浸漬することにより、黄色から橙色に変化する。

[0062] (食品包装材への適用)

沸騰した湯で 3 分間の加熱を必要とする食品（例：レトルトカレー 200 g）を想定し、白色ラミジップ袋（セイニチ社製：16 cm×10 cm×3 cm PET/AL/PE）に水 200 g を封入し、ヒートシーラーで密閉した食品包装材（A）を用意した。具体的には、図 1、図 2 を参照して、食品包装材 1 のヒートシール部分に、調理状態表示材 3 を上から押さえるようにポリエステルテープ（日東電工製：ポリエステル粘着テープ NO. 31 B）で固定し、その両隣には色見本 4, 5 として、本実施例で得られる調理状態表示材を沸騰した湯で 3 分間加熱した時と同一の色相のフィルムを、調理状態表示材 3 と同様の方法で固定した。

[0063] 次に、上記の食品包装材（A）を用いて、以下の試験（A1）～（A9）を行った。なお、食品包装材（食品包装袋）の浸漬に用いる容器としては、ステンレス製鍋（容量 6 リットル）を使用した。また、加熱機器としては、卓上型 IH 調理器（ツインバード工業製 1300W）を使用した。

[0064] (A1) 沸騰中の湯に 1 袋浸漬した時の温度（タイマー使用）

上記の食品包装材（A）を 1 袋、沸騰中の湯に浸漬し、タイマーを見て 3 分後に湯から取り出し、内容物の温度を測定した。

[0065] (A2) 沸騰中の湯に 1 袋浸漬した時の加熱時間と温度（タイマー不使用）

食品包装材（A）を 1 袋、沸騰中の湯に浸漬し、被験者 9 名がタイマーを見ずに色見本との色相比較で同等になった時を目視で確認して湯から取り出し、浸漬していた時間と内容物の温度を測定した。

[0066] 試験（A1）、（A2）の測定結果を表 2 に示す。なお、（A1）の試験は 3 回行い（No. 1～3）、（A2）の試験は 9 回行った（No. 1～9）。

[0067]

[表2]

No.	(A1)		(A2)	
	時間(分 秒)	温度(°C)	時間(分 秒)	温度(°C)
1	(3'00")	92	2'52"	93
2	(3'00")	93	3'24"	92
3	(3'00")	93	2'48"	92
4			3'14"	93
5			3'03"	91
6			3'25"	91
7			3'11"	93
8			3'01"	93
9			3'28"	93
平均	(3'00")	93	3'10"	92

[0068] 表2に示される結果から、タイマーを使用しなくても、実施例1の調理状態表示材の色変化からほぼ正確に3分の時間経過を確認できることが分かる。

[0069] (A3) 沸騰中の湯に3袋同時に浸漬したときの温度(タイマー使用)
食品包装材(A)3袋を同時に沸騰中の湯に浸漬し、タイマーを見て3分後に3袋全て湯から取り出し、内容物の温度を確認した。

[0070] (A4) 沸騰中の湯に3袋同時に浸漬したとき加熱時間と温度(タイマー不使用)
食品包装材(A)3袋を同時に沸騰中の湯に浸漬し、被験者3名がタイマーを見ずに色見本との色相比較で同等になった時を目視で確認して湯から取り出し、浸漬していた時間と内容物の温度を確認した。

[0071] 試験(A3)、(A4)の測定結果を表3に示す。なお、試験はそれぞれについて3回ずつ行った(No. 1~3)。

[0072]

[表3]

No.	(A3)		(A4)	
	時間(分 秒)	温度(°C)	時間(分 秒)	温度(°C)
1	(3'00")	86	3'34"	90
	(3'00")	85	3'34"	90
	(3'00")	84	3'34"	89
2	(3'00")	85	3'30"	87
	(3'00")	84	3'30"	88
	(3'00")	84	3'30"	87
3	(3'00")	86	3'31"	89
	(3'00")	83	3'31"	85
	(3'00")	84	3'31"	86
平均	(3'00")	84	3'32"	88

[0073] 表3に示されるように、本実施例の調理状態表示材は、湯中に3袋投入したときの湯の温度低下を考慮した温めに必要な時間を表示できた。

[0074] (A5) 沸騰中の湯に1袋浸漬後、加熱機器の電源を切ったとき（タイマー使用）

食品包装材（A）1袋を、沸騰中の湯に浸漬後ただちに加熱機器の電源を切り、タイマーを見て3分後に食品包装材を湯から取り出し、内容物の温度を測定した。

[0075] (A6) 沸騰中の湯に1袋浸漬後、加熱機器の電源を切ったとき（タイマー不使用）

食品包装材（A）1袋を、沸騰中の湯に浸漬後ただちに加熱機器の電源を切り、被験者1名がタイマーを見ずに色見本との色相比較で同等になった時を目視で確認して湯から取り出し、浸漬していた時間と内容物の温度を測定した。

[0076] 試験（A5）、（A6）の測定結果を表4に示す。なお、試験はそれぞれについて3回ずつ行った（No. 1～3）。

[0077]

[表4]

No.	(A5)		(A6)	
	時間(分 秒)	温度(°C)	時間(分 秒)	温度(°C)
1	(3'00")	81	4'29"	85
2	(3'00")	83	3'57"	86
3	(3'00")	84	4'32"	86
平均	(3'00")	82	4'19"	86

[0078] 表4に示される結果から、本実施例の調理状態表示材は、加熱機器の電源を切ったときの湯の温度低下を考慮した温めに必要な時間を表示できることが分かる。

[0079] (A7) 水から温めたとき(タイマー使用)

食品包装材(A)1袋を水に浸漬後、ただちに加熱機器の電源を入れ沸騰確認後、タイマーを見て3分後に食品包装材を湯から取り出し、浸漬していた時間と内容物の温度を測定した。

[0080] (A8) 水から温めたとき(タイマー不使用)

食品包装材(A)1袋を水に浸漬後、ただちに加熱機器の電源を入れ、被験者1名が、タイマーを見ずに、色見本との色相比較で同等になった時を目視で確認して湯から取り出し、浸漬していた時間と内容物の温度を測定した。

[0081] 試験(A7)、(A8)の測定結果を表5に示す。なお、試験はそれぞれについて3回ずつ行った(No. 1~3)。

[0082] [表5]

No.	(A7)		(A8)	
	時間(分 秒)	温度(°C)	時間(分 秒)	温度(°C)
1	21'	96	13'46"	93
2	17'	94	14'00"	92
3	18'	94	15'23"	90
平均	19'	95	14'23"	91

[0083] 表5に示される結果から、実施例1の調理状態表示材は、水が沸騰するまでの温度変化を考慮した温めに必要な時間を表示できることが分かる。

[0084] (A9) 沸騰した湯に時間差を設けて3袋投入したとき（タイマー不使用）

食品包装材（A）1袋（No. 1）を、沸騰中の湯に浸漬し、その1分後に食品包装材（A）1袋（No. 2）を追加投入した。さらに1分後、食品包装材（A）1袋（No. 3）を追加投入した。このとき、鍋の中の3つの袋は、目視では区別がつかないようにした。被験者1名が、タイマーを見ずに、調理状態表示材の色相が色見本の色相と同等になった時を目視で確認し、確認できた袋から順に湯から取り出し、浸漬していた時間と内容物の温度を測定した。

[0085] 試験（A9）の測定結果を表6に示す。なお、試験は1セット1回のみ行った（No. 1～3）。

[0086] [表6]

No.	(A9)	
	時間(分 秒)	温度 (°C)
1	3'28"	89
2	3'29"	87
3	3'31"	90
平均	3'29"	89

[0087] 表6に示される結果から、実施例1の調理状態表示材は、それぞれの食品包装材（A）の温度と時間の経歴を表示でき、数袋の中から調理完了したものを見分けることができることが分かる。

[0088] [実施例2]

（調理状態表示材の作成）

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、ジメチルテレフタレート60モル部、ジメチルイソフタレート40モル部、および、1,4-ブタンジオール200モル部を仕込み、窒素雰囲気、常圧にて、3時間かけて220℃まで徐々に昇温し、留出するメタノールを系外に除きつつエステル交換反応を行った。続いて、常圧に戻したのち、テトラブトキシタネート0.1モル部を加え、5分間攪拌した後、30分かけて10

mmHgまで減圧初期重合を行うと共に温度を250℃まで昇温し、さらに1mmHg以下で60分間後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂(B)を得た。該共重合ポリエステル樹脂(B)のガラス転移温度は26℃、溶液粘度は0.68であった。

[0089] その後、得られた該共重合ポリエステル樹脂(B)20重量部と実施例1で得られた共重合ポリエステル樹脂(A)80重量部を混合し再溶融し、上記化学式においてRが水素、R₁がオクタデシルオキシ基(C₁₈H₃₇O)、R₂がメトキシ基であるC18RG染料を得られた共重合ポリエステル樹脂混合物に対して、2.0重量%添加して10分間溶融ブレンドし、共重合ポリエステル樹脂混合物中に上記染料が単分散した本発明のポリマー組成物(B)を得た。得られたポリマー組成物(B)を220℃で加熱プレスした後、冷水で急冷して、厚さ150μmのフィルム状の調理状態表示材を得た。得られた調理状態表示材(全体)のガラス転移温度は、59℃であった。

[0090] 実施例2の調理状態表示材を、水150gが入ったポリプロピレン製容器のポリエチレンフィルム製のフタ部分に貼り付け、電子レンジ500ワットで加熱した時の時間経過に伴う色相の変化を測定した。測定結果を表7に示す。

[0091] [表7]

時間(分 秒)	RGB			目視における色相
	R(赤)	G(緑)	B(青)	
0'00"	247	241	0	黄色
1'00"	243	238	0	黄色
1'30"	246	240	0	黄色
1'40"	246	240	0	黄色
1'50"	245	224	0	薄い橙色
2'00"	245	200	0	橙色
2'30"	246	199	0	橙色

[0092] 表7に示されるように、電子レンジによる加熱時間に伴い、RGBのR(赤)は増加し、RGBのG(緑)は減少していく。これは、加熱前には黄色の色相を示した実施例2の表示材が、時間経過に伴い赤みを増しながら橙色

に変わっていくことを示しており、実施例2の表示材は電子レンジで加熱することにより、黄色から橙色に変化する。

[0093] (食品包装材への適用)

電子レンジ500ワットで2分間の加熱を必要とする食品(例:レトルトごはん200g)を想定し、ポリプロピレン容器10(16cm×12cm×高さ3cm)に水150gを入れ、ポリエチレンフィルムをヒートシールしてフタ9とした食品包装材(B)を準備した(図4参照)。具体的には、図3、図4を参照して、食品包装材7のフタ9の中央部に、調理状態表示材8を上から押さえるようにカバーフィルム6(日東電工製 ポリエステル粘着テープ No. 31B)で固定した。なお、調理の際は、フタの一部を排気口として剥がした。

[0094] 次に、上記の食品包装材(B)を用いて、以下の試験(B1)～(B4)を行った。なお、電子レンジとして、日立MRO-JF6(H) ワイドPAM 1000W(22L)を用いた。

[0095] (B1) ごはん200gを電子レンジ500ワットで加熱

電子レンジ500ワット2分間で調理が完了する市販のレトルトごはん(200g)1パックを、電子レンジ500ワットで加熱し、時間毎の内容物の温度と調理状態表示材の色を確認した。

[0096] (B2) 水150gを電子レンジ500ワットで加熱

上記の食品包装材(B)1パックを電子レンジ500ワットで加熱して、各時間の内容物の温度と調理状態表示材の色を確認した。

[0097] (B3) 水150gを電子レンジ600ワットで加熱

食品包装材(B)1パックを電子レンジ600ワットで加熱して、各時間の内容物の温度と調理状態表示材の色を確認した。

[0098] (B4) 水150gを電子レンジ200ワットで加熱

食品包装材(B)1パックを電子レンジ200ワットで加熱して、各時間の内容物の温度と調理状態表示材の色を確認した。

[0099] 試験(B1)～(B4)の測定結果を表8に示す。電子レンジで加熱し、

加熱開始から調理完了までの各時間における、内容物の温度、および、調理状態表示材の色相を測定した。

[0100] [表8]

試験	内容物	電力 (W)	時間 (分 秒)	温度 (℃)	目視における色相	RGB		
						R(赤)	G(緑)	B(青)
(B1)	ごはん (200g)	500	0'00"	20	黄色	248	247	0
			1'30"	84	黄色	248	242	0
			1'40"	91	黄色	252	236	2
			1'50"	98	薄い橙色	253	233	1
			2'00"	100	橙色	254	193	0
(B2)	水 (150g)	500	0'00"	21	黄色	248	247	0
			1'00"	63	黄色	248	246	0
			1'30"	85	黄色	248	244	0
			1'40"	90	黄色	251	240	0
			1'50"	97	薄い橙色	252	215	0
			2'00"	100	橙色	254	202	0
			2'30"	100	橙色	252	200	0
(B3)		600	0'00"	21	黄色	248	247	0
			1'30"	90	黄色	250	240	0
			1'40"	97	薄い橙色	250	215	0
			1'50"	100	橙色	254	199	2
(B4)		200	0'	21	黄色	248	247	0
			2'	50	黄色	248	245	1
			5'	85	薄い橙色	253	195	1
			6'	100	橙色	254	190	4

[0101] 試験（B 1）の結果から、実施例 2 の調理状態表示材の色変化で、レトルトごはんの調理完了を確認できた。また、試験（B 2）の結果から、実施例 2 の調理状態表示材は、水 1 5 0 g を 5 0 0 ワットで温めるときに必要な時間を表示できることが確認された。また、試験（B 3）の結果から、実施例 2 の調理状態表示材は、水 1 5 0 g を 6 0 0 ワットで温めるときに必要な時間を表示できることも確認された。また、試験（B 4）の結果から、実施例 2 の調理状態表示材は、水 1 5 0 g を 2 0 0 ワットで温めるときに必要な時間を表示できることも確認された。

[0102] [実施例 3]

（調理状態表示材の作成）

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、テレ

フタル酸 100 モル部、エチレングリコール 75 モル部、および、1, 2-プロパンジオール 105 モル部を仕込み、窒素雰囲気、常圧にて、4 時間かけて 200℃まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。続いて、常圧に戻したのち、テトラブトキシタネート 0.2 モル部を加え、5 分間攪拌した後、30 分かけて 10 mmHg まで減圧初期重合を行うと共に温度を 220℃まで昇温し、さらに 1 mmHg 以下で 90 分間後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂 (C) を得た。該共重合ポリエステル樹脂 (C) のガラス転移温度は 83℃、溶液粘度は 0.52 であった。

[0103] その後、得られた該共重合ポリエステル樹脂 (C) を 90 重量部と実施例 1 で得られた共重合ポリエステル樹脂 (A) 10 重量部を混合し再溶融し、上記化学式において R が水素、 R_1 がオクタデシルオキシ基 ($C_{18}H_{37}O$)、 R_2 がメトキシ基である C18RG 染料を得られた共重合ポリエステル樹脂混合物に対して、1.5 重量%添加して 10 分間溶融ブレンドし、共重合ポリエステル樹脂混合物中に上記染料が単分散した本発明のポリマー組成物を得た。得られたポリマー組成物を 220℃で加熱プレスした後、冷水で急冷して厚さ 170 μm のフィルム状の調理状態表示材を得た。得られた調理状態表示材 (全体) のガラス転移温度は、78℃であった。

[0104] 次に、実施例 3 の調理状態表示材を沸騰中の湯に浸漬し、時間経過に伴う色相の変化を測定した。測定結果を表 9 に示す。

[0105]

[表9]

時間(分)	RGB			目視における色相
	R(赤)	G(緑)	B(青)	
0	209	216	1	黄色
1	209	209	2	黄色
3	210	202	4	黄色
5	212	194	2	黄色
6	218	184	3	濃い黄色
7	220	180	6	薄い橙色
8	225	173	7	薄い橙色
9	231	172	7	橙色
10	236	156	4	橙色
11	236	142	4	濃い橙色
12	239	138	7	濃い橙色
15	242	124	6	濃い橙色
20	241	111	7	濃い橙色

[0106] 表9に示されるように、湯中の浸漬時間に伴い、RGBのR(赤)は増加し、RGBのG(緑)は減少していく。これは、浸漬前には黄色の色相を示した実施例3の調理状態表示材が、時間経過に伴い赤みを増しながら橙色に変わっていくことを示している。すなわち、実施例3の調理状態表示材は、湯に浸漬することにより黄色から橙色に変化する。また、より高いガラス転移温度を持つ共重合ポリエステル樹脂(C)を配合することで、実施例1に比べてより長い時間で色相変化を示す。

[0107] 表1、表7および表9において、実施例1、2および3で得られた調理状態表示材および食品包装材は、温度×時間積が一定以上になると橙色に変色しているが、この現象は、C18RG染料がポリマーの転移点以上で凝集しエキシマー発光を呈したものである。また、ある温度における表示材の変色速度は、染料濃度、温度に対して指数関数的に増加することが分かった。すなわち、染料濃度とマトリックスポリマーのガラス転移点により、色変化までの温度×時間積を自在に設計することが可能である。

[0108] また、実施例1～3で用いた染料は、エキシマー形成に伴い可視領域の吸収波長も変化する特異な性質を示し、自然光下でも色変化がはっきり識別で

きた。このため、本発明の調理状態表示材および食品包装材は、自然光下でも色相の変化を検出することが可能であるため、紫外線等の照射を必要とせずに上記温度時間経歴を確認することができるという優れた利点を有している。

[0109] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0110] 以上のように、本発明の調理状態表示材および食品包装材は、使用する染料および高分子の種類、配合割合等を選択してポリマー組成物を調製することにより、色相変化を見ることによって美味しく食べられるように内容物を十分加熱するのに適した調理状態表示材および食品包装材となり、消費者のそれぞれの生活に合わせた方法で調理しても、また、外食産業などで多くの食品を調理する場面においても、浸漬する湯の中から調理完了したものを的確に見分けることが可能であり、また、食品の投入などによる湯の温度低下を考慮した調理温度を明確に表示することができる。

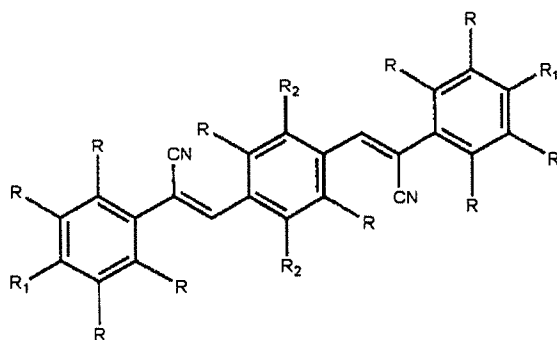
符号の説明

[0111] 1, 7 食品包装材、2 ラミシート部、3, 8 調理状態表示材、4, 5 色見本、6 カバーフィルム、9 フタ、10 ポリプロピレン容器。

請求の範囲

- [請求項1] 高分子および染料からなるポリマー組成物を含む調理状態表示材であって、
- 前記ポリマー組成物は、前記高分子中に前記染料が特定の分子分散状態で固定されたものであり、
- 前記染料は、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料であり、
- 前記調理状態表示材は、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色することを特徴とする、調理状態表示材。
- [請求項2] 前記染料が、該染料の分子分散状態によって異なる色相を呈するものである、請求項1に記載の調理状態表示材。
- [請求項3] 前記染料の分子が前記高分子中にモノマー状態で固定されている、請求項1に記載の調理状態表示材。
- [請求項4] 前記染料が下記式に示すオリゴフェニレンビニレン化合物である、請求項1に記載の調理状態表示材。

[化1]



(式中、Rは各々独立に、水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。R₁は各々独立に、水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基

、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。R₂は各々独立に、水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。)

[請求項5] 前記Rが水素またはヒドロキシル基であり、前記R₁が炭素数1～36のアルコキシ基であり、前記R₂が炭素数1～36のアルコキシ基である、請求項4に記載の調理状態表示材。

[請求項6] 前記R₁または前記R₂が炭素数15～36のアルコキシ基である、請求項4に記載の調理状態表示材。

[請求項7] 前記ポリマー組成物中の染料の含有量が0.01～10重量%である、請求項1に記載の調理状態表示材。

[請求項8] 前記調理状態表示材のガラス転移温度が50℃以上である、請求項1に記載の調理状態表示材。

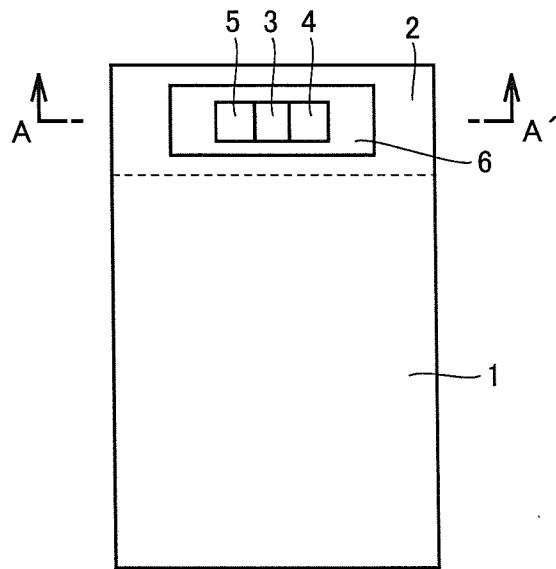
[請求項9] 請求項1に記載の調理状態表示材を含む加熱調理用の食品包装材。

[請求項10] 請求項1に記載の調理状態表示材を用いて、食品の加熱調理における調理状態を調理状態表示材の色相変化によって表示する、調理状態表示方法。

[請求項11] 請求項10に記載の調理状態表示方法によって前記調理状態表示材に表示された色相変化に基づいて、加熱調理を終了する、食品の加熱調理方法。

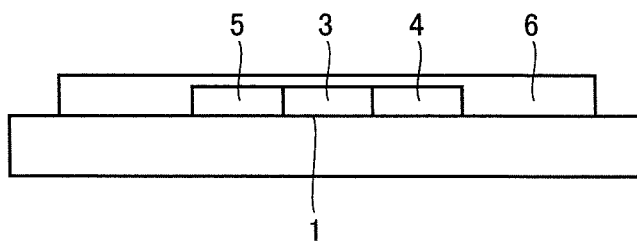
[図1]

FIG.1



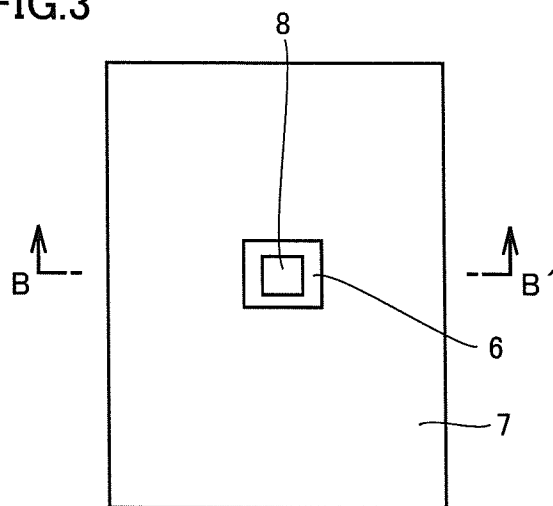
[図2]

FIG.2



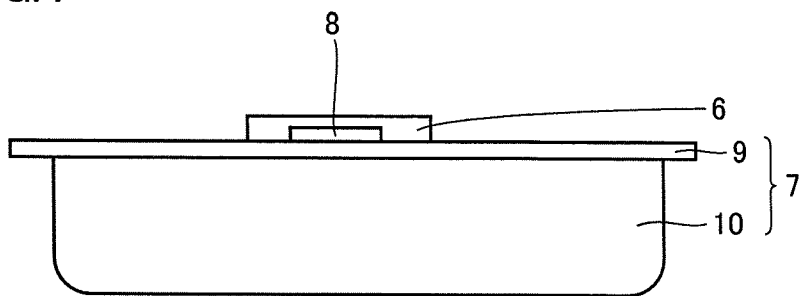
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, A47J36/00(2006.01)i, B65D81/34(2006.01)i, C08K5/315(2006.01)i, G01K11/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, A47J36/00, B65D81/34, C08K5/315, G01K11/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-300986 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text; all drawings & US 2009/0285258 A1	1-11
Y	JP 9-323765 A (Shikoku Kako Kabushiki Kaisha), 16 December 1997 (16.12.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP 2009-300985 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text; all drawings & US 2009/0285258 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published 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
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2014 (14.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053513

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-298470 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text; all drawings & US 2009/0285258 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, A47J36/00(2006.01)i, B65D81/34(2006.01)i, C08K5/315(2006.01)i, G01K11/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00, A47J36/00, B65D81/34, C08K5/315, G01K11/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

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	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-300986 A（東洋紡績株式会社）2009. 12. 24, 全文、全図 & US 2009/0285258 A1	1 - 1 1
Y	JP 9-323765 A（四国化工業株式会社）1997. 12. 16, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 1 1
Y	JP 2009-300985 A（東洋紡績株式会社）2009. 12. 24, 全文、全図 & US 2009/0285258 A1	1 - 1 1
Y	JP 2009-298470 A（東洋紡績株式会社）2009. 12. 24, 全文、全図 & US 2009/0285258 A1	1 - 1 1

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出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であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 昌宏

2 F

9 5 0 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 1 6