

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4984530号
(P4984530)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
GO 1 N 21/78 (2006.01)	GO 1 N 21/78 A
GO 1 N 31/00 (2006.01)	GO 1 N 31/00 L
GO 1 N 31/22 (2006.01)	GO 1 N 31/22 1 2 1 C
GO 1 N 21/77 (2006.01)	GO 1 N 31/22 1 2 1 P
	GO 1 N 21/77 A
請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2006-448 (P2006-448)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成18年1月5日(2006.1.5)	(72) 発明者	吉本 尚志 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(65) 公開番号	特開2007-183125 (P2007-183125A)	(72) 発明者	大矢 将人 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(43) 公開日	平成19年7月19日(2007.7.19)	(72) 発明者	吉永 雅信 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
審査請求日	平成20年12月19日(2008.12.19)	審査官	伊藤 裕美
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 酸素インジケータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に酸素検知機能を有する酸素インジケータインキを積層した酸素インジケータにおいて、

酸素インジケータインキの塗布量が互いに異なる2種類以上のパターン状の酸素インジケータインキ層を有し、脱酸素状態から有酸素状態にした後、前記パターン間での色調の差で、経時変化を知ることが可能である事を特徴とする酸素インジケータ。

【請求項2】

酸素インジケータインキの塗布量が0.3~3.5g/cm²の範囲である事を特徴とする請求項1に記載の酸素インジケータ。

【請求項3】

各パターンの酸素インジケータインキの塗布量を、塗布量の少ないものから多いものへ順に、A₁, A₂, A₃...と表記した場合、Xを2以上の整数として、A_X-A_{X-1}の値が0.3g/cm²以上である事を特徴とする請求項1又は2記載の酸素インジケータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品、飲料、及び薬品等を長期間保存するための脱酸素剤による脱酸素状態が保持されていることを検出するための酸素インジケータに関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、脱酸素剤を封入した脱酸素包装のピンホール、シール不良、及び脱酸素剤不良の発生によるガス雰囲気の変化を簡単に確認し得る種類の酸素インジケータが上市されている。

【0003】

酸素インジケータは、構成成分として酸化還元指示薬、還元剤、バインダ樹脂等の組み合わせを変えた酸素インジケータが知られている（例えば特許文献1参照）。酸素インジケータは、酸化還元指示薬が、還元型と酸化型で異なる色調を呈する性質を利用している。酸素インジケータは、周囲雰囲気中の酸素が十分に存在すると、酸素が還元剤の働きを抑制して酸化還元指示薬が酸化型構造を取るが、脱酸素剤の働きにより酸素が周囲雰囲気中に存在しなくなると、還元剤が働き、酸化還元指示薬は還元型構造となる。この色調の変化を利用して、周囲雰囲気中の酸素濃度の変化を視覚的に検知することができる。

10

【0004】

このように、酸化還元指示薬を用いた酸素インジケータは、色調の変化を目視により確認して還元色（還元型）・酸化色（酸化型）のいずれに該当するか判定している。

【0005】

しかし、実際の酸素インジケータでは還元色から酸化色への色調変化が連続している為、酸化又は還元途中にある酸素インジケータの色判定は難しいといった問題がある。

20

【特許文献1】特開2001-192592号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による変化を段階的に確認することができる酸素インジケータを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明において上記課題を達成するために、まず請求項1の発明では、基材上に酸素検知機能を有する酸素インジケータインキを積層した酸素インジケータにおいて、

30

酸素インジケータインキの塗布量が互いに異なる2種類以上のパターン状の酸素インジケータインキ層を有し、脱酸素状態から有酸素状態にした後、前記パターン間での色調の差で、経時変化を知ることが可能である事を特徴とする酸素インジケータとしたものである。

【0008】

また請求項2の発明では、酸素インジケータインキの塗布量が $0.3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^2$ の範囲である事を特徴とする請求項1に記載の酸素インジケータとしたものである。

【0009】

また請求項3の発明では、各パターンの酸素インジケータインキの塗布量を、塗布量の少ないものから多いものへ順に、 $A_1, A_2, A_3 \dots$ と表記した場合、 X を2以上の整数として、 $A_X - A_{X-1}$ の値が 0.3 g/cm^2 以上である事を特徴とする請求項1又は2記載の酸素インジケータとしたものである。

40

【発明の効果】

【0011】

酸素インジケータインキの塗布量が異なるパターンを基材上に配置した場合、脱酸素状態から有酸素状態になった後の経時による色調変化は、それぞれの塗布量によって異なる値を示す。請求項1の発明は、この値の差を利用しており、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による色調及びパターンの変化を段階的に確認することができる酸素

50

インジケータを提供することができるという効果がある。そのため、請求項1の発明は、酸化又は還元途中で、色調及びパターンの変化を、経時によって段階的に容易に判定することが可能な酸素インジケータを提供することができるという効果がある。

【0012】

酸素インジケータインキの塗布量が $0.3 \sim 3.5 \text{ g/cm}^2$ の範囲にあると、塗布量の違いによる色調変化の値の差が顕著になる。そのため、請求項2の発明は、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による色調及びパターンの変化を段階的に確認することが、より容易に行える酸素インジケータを提供することができるという効果がある。そのため、請求項2の発明は、酸化又は還元途中で、色調及びパターンの変化を、経時によって段階的に、より容易に判定することが可能な酸素インジケータを提供することができるという効果がある。

10

【0013】

酸素インジケータインキの塗布量の差が 0.3 g/cm^2 以上であると、塗布量の違いによる色調変化の値の差が目視で確認できるようになる。そのため、請求項3の発明は、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による色調及びパターンの変化を段階的に目視で確認できる酸素インジケータを提供することができるという効果がある。そのため、請求項2の発明は、酸化又は還元途中で、色調及びパターンの変化を、経時によって段階的に目視で判定することが可能な酸素インジケータを提供することができるという効果がある。

【0014】

20

境界面が接する状態で隣り合う2つのパターン間で、酸素インジケータインキの塗布量の差は 0.3 g/cm^2 以上を示し、お互いのE値は、還元時に5以下、酸化時に12以上であれば、隣り合うパターン間で、色調変化の値の差が目視で明確に確認できるようになる。そのため、請求項3の発明は、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による色調及びパターンの変化を段階的に目視で明確に確認できる酸素インジケータを提供することができるという効果がある。そのため、請求項2の発明は、酸化又は還元途中で、色調及びパターンの変化を、経時によって段階的に目視で明確に判定することが可能な酸素インジケータを提供することができるという効果がある。

【0015】

以上、本発明は、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による変化を段階的に確認することができる酸素インジケータを提供することができるという効果がある。そのため、本発明は、酸化又は還元途中で、変化を、経時によって段階的に容易に判定することが可能な酸素インジケータを提供することができるという効果がある。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

次に、本実施形態の最良の一実施形態を説明する。

【0017】

酸素インジケータの構成成分である酸化還元指示薬としては、メチレンブルー、ニューメチレンブルー、ニュートラルレッド、インジゴカルミン、アシッドレッド、サフラニンT、フェノサフラニン、カプリブルー、ナイルブルー、ジフェニルアミン、キシレンシアノール、ニトロジフェニルアミン、フェロイン、N-フェニルアントラニル酸等が使用できる。

40

【0018】

また、還元剤としては、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、エリソルビン酸、エリソルビン酸塩や、D-アラビノース、D-エリスロース、D-ガラクトース、D-キシロース、D-グルコース、D-マンノース、D-フラクトース、D-ラクトース等の還元糖、第一錫塩、第一鉄塩等の金属塩等が使用可能である。

【0019】

上記の酸化還元指示薬と還元剤を用いた酸素検知機能を有する酸素インジケータインキを、基材上に塗布量が異なるパターンを少なくとも2種類以上配置する。この際に酸素

50

インジケータ層を保護し、外観不良、剥離、及び破断を防止する目的で、アンカーコート層、オーバーコート層を設けることが出来る。このアンカーコート層としては、非水溶性であり、基材とその上に形成される酸素インジケータ層との密着性が良好な材料を、オーバーコート層としては、酸素透過性、酸素インジケータ層との密着性、及び任意に酸素インジケータ層上に更に

設けられ得る接着層または他の樹脂層との良好な密着性を有する材料を好ましく使用することが出来る。アンカーコート層、及び/またはオーバーコート層は必要に応じて2層以上設けることも出来る。

【0020】

基材への酸素インジケータの積層方法としては、印刷法、例えば、スクリーン印刷法、凹版印刷法、およびグラビア印刷法等や、コーティング法、例えば、ロールコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング等が好適に使用される。酸素インジケータの塗布量を変化させる方法として、印刷版の線数・深度・重ね塗りの回数を変える事により任意の酸素インジケータの塗布量について、酸素インジケータ層のパターンを作製する。

10

【0021】

脱酸素状態から有酸素状態に放置したとき、酸素インジケータインキの塗布量の差と、色調の差との関係を知るために、以下のような実験1を行った。

【0022】

[実験1]

20

下記の組成で作製された酸素インジケータについて、酸素インジケータインキの塗布量を変えてPET基材上塗布した物を脱酸素状態から有酸素状態(室温、大気下)に2日間放置した酸化色サンプルを作成した。

【0023】

実験1での酸素インジケータの組成は、

酸素インジケータ層組成：

メチレンブルー3重量部、L-アスコルビン酸7.5重量部、バインダ樹脂10重量部、グリセリン7.5重量部、合成シリカ0.6重量部

アンカーコート層、オーバーコート層組成：

黄顔料10重量部、ウレタン樹脂15重量部

30

である。

【0024】

酸素インジケータインキの塗布量の異なる酸素インジケータ層サンプルを組み合わせた場合のE値と目視による色調の差を判定した結果は以下の(表1)の通り。但し、塗布量の単位は、 $[g/cm^2]$ であり、E値は、色差計を使用してL, a, b測定を行って算出したものである。

【0025】

(表1)

塗布量1	塗布量2	1 - 2 間の E値	目視による色調の差
0, 3	0.5	9	なし
	0.6	13	あり
	0.8	22	あり
0.5	1.0	12	あり
	1.5	21	あり
	2.0	29	あり
	2.5	32	あり
1.0	1.5	10	なし
	2.0	17	あり
	2.5	21	あり
1.5	2.0	9	なし

40

50

	2 . 5	1 3	あり
2 . 0	2 . 5	7	なし

上記の結果により、目視による色調の差が認められるのは E 値が 1 2 以上必要であることが分かる。また、脱酸素状態（還元色）の状態の E 値はいずれの組み合わせも 5 以下を示した。

【実施例】

【0026】

以下に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0027】

10

<実施例 1>

実施例 1 の酸素インジケータの組成は、

酸素インジケータ層組成：

メチレンブルー 3 重量部、L - アスコルビン酸 7 . 5 重量部、バインダ樹脂 1 0 重量部、グリセリン 7 . 5 重量部、合成シリカ 0 . 6 重量部

アンカーコート層、オーバーコート層組成：

黄顔料 1 0 重量部、ウレタン樹脂 1 5 重量部

である。

【0028】

また、金属酸化物を蒸着したポリエステルフィルムの片側にアンカーコート層、酸素インジケータ層、オーバーコート層をグラビア印刷法により順次積層させたものに、接着層を介してポリエチレンフィルムを積層させて、実施例 1 の酸素インジケータを作成した。但し、酸素インジケータ層については、図 1 に示すように、酸素インジケータインキの塗布量の異なる 2 つのパターンを配置した。それぞれの塗布量は、塗布量の単位を、

20

[g / c m²] として、

パターン 1 : 1 . 0

パターン 2 : 2 . 0

である。

【0029】

<実施例 2>

30

実施例 2 の酸素インジケータの組成は、

酸素インジケータ層組成：

メチレンブルー 3 重量部、L - アスコルビン酸 7 . 5 重量部、バインダ樹脂 1 0 重量部、グリセリン 7 . 5 重量部、合成シリカ 0 . 6 重量部

アンカーコート層、オーバーコート層組成：

黄顔料 1 0 重量部、ウレタン樹脂 1 5 重量部

である。

【0030】

また、金属酸化物を蒸着したポリエステルフィルムの片側にアンカーコート層、酸素インジケータ層、オーバーコート層をグラビア印刷法により順次積層させたものに、接着層を介してポリエチレンフィルムを積層させて、実施例 2 の酸素インジケータを作成した。但し、酸素インジケータ層については、図 2 に示すように、酸素インジケータの塗布量の異なる 4 つのパターンを配置した。それぞれの塗布量は、塗布量の単位を、

40

[g / c m²] として、

パターン 1 : 1 . 0

パターン 2 : 2 . 0

パターン 3 : 0 . 5

パターン 4 : 2 . 5

である。

【0031】

50

< 実施例 3 >

実施例 3 の酸素インジケータの組成は、

酸素インジケータ層組成：

メチレンブルー 3 重量部、L - アスコルビン酸 7 . 5 重量部、バインダ樹脂 1 0 重量部、グリセリン 7 . 5 重量部、合成シリカ 0 . 6 重量部

アンカーコート層、オーバーコート層組成：

黄顔料 1 0 重量部、ウレタン樹脂 1 5 重量部

である。

【 0 0 3 2 】

また、金属酸化物を蒸着したポリエステルフィルムの片側にアンカーコート層、酸素インジケータ層、オーバーコート層をグラビア印刷法により順次積層させたものに、接着層を介してポリエチレンフィルムを積層させて、実施例 3 の酸素インジケータを作成した。但し、酸素インジケータ層については、図 3 に示すように、酸素インジケータインキの塗布量の異なる 3 つのパターンを配置した。それぞれの塗布量は、塗布量の単位を、 $[g / cm^2]$ として、

パターン 1 : 1 . 0

パターン 2 : 0 . 5

パターン 3 : 2 . 5

である。

【 0 0 3 3 】

< 比較例 1 >

比較例 1 の酸素インジケータの組成は、

酸素インジケータ層組成：

メチレンブルー 3 重量部、L - アスコルビン酸 7 . 5 重量部、バインダ樹脂 1 0 重量部、グリセリン 7 . 5 重量部、合成シリカ 0 . 6 重量部

アンカーコート層、オーバーコート層組成：

黄顔料 1 0 重量部、ウレタン樹脂 1 5 重量部

である。

【 0 0 3 4 】

また、金属酸化物を蒸着したポリエステルフィルムの片側にアンカーコート層、酸素インジケータ層、オーバーコート層をグラビア印刷法により順次積層させたものに、接着層を介してポリエチレンフィルムを積層させて、比較例 1 の酸素インジケータを作成した。但し、酸素インジケータ層については、図 4 に示すように、酸素インジケータインキの塗布量の異なる 2 つのパターンを配置した。それぞれの塗布量は、塗布量の単位を、 $[g / cm^2]$ として、

パターン 1 : 1 . 0

パターン 2 : 2 . 0

である。さらに、比較のため、図 4 に示すように、アンカーコート層、オーバーコート層のみで、酸素インジケータ層のない部分を、パターン 3 とした。

【 0 0 3 5 】

実施例 1 ~ 3 及び比較例において、脱酸素状態から有酸素状態にした後、隣接するパターン間での色調の差について、経時変化を知るために、以下のような実験 2 を行った。

【 0 0 3 6 】

[実験 2]

上記の実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 の酸素インジケータを脱酸素環境で保管した後に、有酸素環境（室温、大気下）に保管して各パターンの E 値の経時変化を記録した。以下の（表 2）に、その結果を示す。

【 0 0 3 7 】

（表 2）

脱酸素 有酸素 2 h 4 h 8 h 1 6 h 2 0 h 2 4 h

10

20

30

40

50

実施例 1

パターン 1 - 2	E	3	3	3	5	1 0	1 2	1 5
------------	---	---	---	---	---	-----	-----	-----

実施例 2

パターン 1 - 2	E	3	3	3	5	1 0	1 2	1 5
------------	---	---	---	---	---	-----	-----	-----

パターン 3 - 4	E	4	4	5	1 2	1 8	2 2	2 5
------------	---	---	---	---	-----	-----	-----	-----

実施例 3

パターン 1 - 2	E	3	3	3	3	9	1 0	1 2
------------	---	---	---	---	---	---	-----	-----

パターン 2 - 3	E	3	4	5	1 2	1 8	2 2	2 5
------------	---	---	---	---	-----	-----	-----	-----

比較例

パターン 1 - 3	E	3	7	1 2	1 8	-	-	2 2
------------	---	---	---	-----	-----	---	---	-----

10

パターン 2 - 3	E	3	7	1 2	1 9	-	-	3 4
------------	---	---	---	-----	-----	---	---	-----

従来の酸素インジケータでは、酸素インジケータ層の色の变化を、酸素インジケータ層の無い部分と比較して判定を行っている。そのため、比較例のように、酸素インジケータ層と、酸素インジケータ層の無い部分について、E値を計算すると、酸素インジケータインキの塗布量に関係なく、約4時間後にはE値12が以上を示す。

【0038】

これに対して、本発明では、酸素インジケータインキの塗布量の異なる酸素インジケータ層を並べて隣接する酸素インジケータ層間の色調を比較するため、酸素インジケータインキの塗布量の組み合わせによって、E値が12以上に達する時間を調整することが出来る。

20

【0039】

例えば、実施例1では、有酸素状態から20時間前後に色調の差が確認できるようになる。

【0040】

また例えば、実施例2では、有酸素状態から8時間前後にパターン3-4の色調の差が確認出来るようになり、続いて20時間前後にパターン1-2の色調差が確認出来るようになる。

【0041】

また例えば、実施例3では、有酸素状態から8時間前後にパターン2-3の色調の差が確認出来るようになり、続いて24時間前後にパターン1-2の色調差が確認出来るようになる。

30

【0042】

従来の酸素インジケータの場合、酸素インジケータインキの塗布量は、1種類の為に脱酸素環境から有酸素環境に置かれても徐々に色が変わるだけである。

【0043】

これに対して、本発明の場合、有酸素環境に置かれて初期の段階では、従来の酸素インジケータとして変色するが、時間の経過と共に、酸素インジケータインキの塗布量の少ない物から変色が止まるため色調に差が出て来る。実施例1~3のように、酸素インジケータ層を配置した場合、一定時間が経過すると酸素インジケータに別のパターンや文字が浮き出たようになる。

40

【0044】

この他にも、酸素インジケータインキの塗布量の異なる酸素インジケータ層のパターンを、そのまま並べる事により、経時によって、グラデーションが現れるなどといった効果が考えられる。

【0045】

以上、本発明により、脱酸素状態から有酸素状態になった後に、経時による変化を段階的に目視で確認することが出来る酸素インジケータを提供できるので、酸化又は還元途中にある酸素インジケータの変化を、経時によって段階的に容易に判定することが可能となる。

50

【図面の簡単な説明】

【0046】

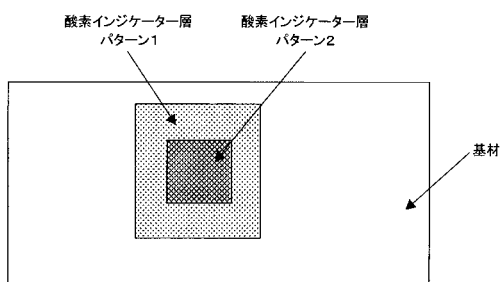
【図1】実施例1の酸素インジケータ層のパターンを示す図。

【図2】実施例2の酸素インジケータ層のパターンを示す図。

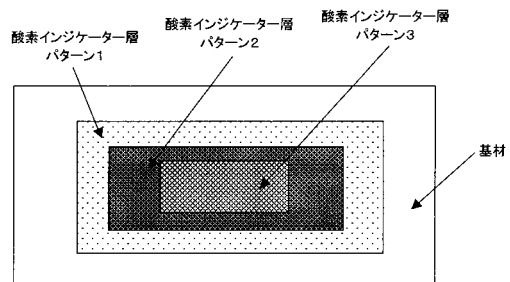
【図3】実施例3の酸素インジケータ層のパターンを示す図。

【図4】比較例1の酸素インジケータ層のパターンと酸素インジケータ層の無い部分のパターンとを示す図。

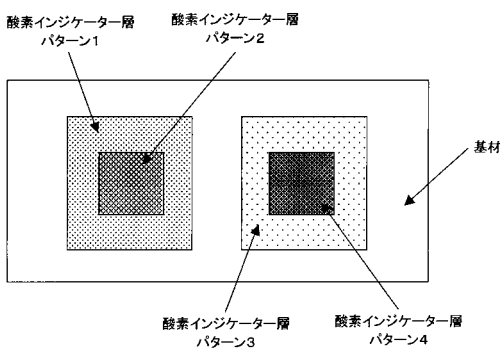
【図1】



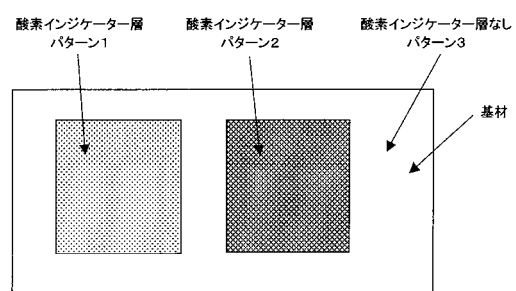
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 1 N 21/78 Z

(56)参考文献 特開2004 - 150924 (J P , A)
特開2004 - 257931 (J P , A)
実開平04 - 081181 (J P , U)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
G 0 1 N 2 1 / 7 5 - 8 3
G 0 1 N 3 1 / 0 0
G 0 1 N 3 1 / 2 2