

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5122357号

(P5122357)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int.Cl.

F 1

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 A

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-115280 (P2008-115280)	(73) 特許権者	304002955
(22) 出願日	平成20年4月25日(2008.4.25)		ドレンシー株式会社
(65) 公開番号	特開2009-264946 (P2009-264946A)		岡山県浅口市鴨方町六条院西2320番地
(43) 公開日	平成21年11月12日(2009.11.12)	(73) 特許権者	000189659
審査請求日	平成23年4月21日(2011.4.21)		上野製薬株式会社
			大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100084146
			弁理士 山崎 宏
		(74) 代理人	100106518
			弁理士 松谷 道子
		(74) 代理人	100127638
			弁理士 志賀 美苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素検知剤包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素透過率が $100 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以上の無孔プラスチックフィルムからなる外包材と、貫通孔を有するプラスチックフィルムからなる内包材とを、外包材と内包材の間に空隙を有するように重ね合わせ、内包材の内面同士が対向するように外包材と内包材の周縁部を接着して構成された包装袋の中に、酸素検知剤を封入してなる酸素検知剤包装体。

【請求項 2】

外包材の水蒸気透過率が $50 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot 40^\circ \text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$ 以下である請求項 1 記載の酸素検知剤包装体。

【請求項 3】

外包材が、二軸延伸ポリプロピレンまたはポリエチレンテレフタレート of のいずれかである請求項 1 または 2 記載の酸素検知剤包装体。

【請求項 4】

内包材のガーレ式透気度が $0.1 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上である請求項 1 から 3 いずれかに記載の酸素検知剤包装体。

【請求項 5】

内包材が、無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、または、無延伸ポリプロピレンまたはポリエチレンテレフタレートとポリエチレンとの積層体のいずれかに、貫通孔を穿設したフィルムである請求項 1 から 4 いずれかに記載の酸素検知剤包装体。

【請求項 6】

酸素検知剤の剤型が、粉末、錠剤またはシートのいずれかである請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の酸素検知剤包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主に食品分野において密封包装内または密封容器内の脱酸素状態を確認するために用いられる、酸素検知剤を封入してなる酸素検知剤包装体に関する。

【背景技術】

【0002】

食品分野では、食品の酸化等による劣化を防止する手段として脱酸素剤を利用した保存技術が普及しており、それに伴って包装系内の脱酸素状態を確認する目的で酸素検知剤も利用されている。酸素検知剤としては、種々のものが知られているが、メチレンブルー等の酸化還元色素をシリカ等の基材に担持させたものが広く使用されている。

【0003】

メチレンブルーを利用した酸素検知剤は、メチレンブルーが酸素の存在下で青色に変化することを利用したものであるが、メチレンブルーは無酸素状態では無色（白色）であるため、視認性向上のために赤色色素を混在させたものが普及している。このような酸素検知剤は、無酸素状態では赤色、有酸素状態では青色を示すことになり、酸素の有無を容易に確認できるようになっている。

【0004】

酸素検知剤は、通常、例えば特許文献 1 に記載されるように、フィルム袋に封入された酸素検知剤包装体の形態とし、脱酸素剤の表面に貼付した形で利用されている。

【0005】

酸素検知剤包装体は一般に、流通に際しては、脱酸素剤と共にガスバリア性袋に入れて脱気することにより、圧縮された真空状態で保管されているが、このような圧縮された状態で保管されている酸素検知剤包装体においては、保管期間が長期間に亘ると、シリカ等の基材に担持されたメチレンブルーや赤色色素が包装袋に転写し、包装袋が青色または赤色に着色することがあった。例えば、包装材が青色に着色されると、無酸素状態で本来赤色に視認されるべきところ、外観的に青色と視認されることから、酸素検知剤の役目を果たさなくなるという問題が発生していた。

【0006】

一方、従来の酸素検知剤包装体が抱える別の問題として、高湿度下における利用が挙げられる。多くの酸素検知剤包装体は、酸素との反応速度を向上させるために、通常、包装袋に貫通孔を設けているが、貫通孔を有する包装体を高湿度下で使用すると、酸素検知剤が水分を吸収することによってメチレンブルーや着色用色素が染み出して保存食品に付着し、商品価値を損なうという問題があった。

【0007】

このように、従来の酸素検知剤は高湿度下では使用が困難であり、特に水分活性が 0.9 を超えるような高水分食品等では、酸素検知剤を用いて脱酸素状態を確認することができなかった。

【0008】

また、高水分食品等に用いられる脱酸素剤には、酸素の吸収に伴い、炭酸ガスを発生するタイプのものがあり、このような脱酸素剤と共に従来の酸素検知剤包装体を用いると、炭酸ガスの影響によりメチレンブルーの変色が不安定になる傾向があった。

【0009】

従って、長期保管時にも色素の転写が無く、高湿度下においても使用可能な酸素検知剤包装体が望まれていた。

【特許文献 1】特許第 3 3 9 2 2 7 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、酸素検知剤に含まれる色素が包装材に転写することにより発生する視認不良を防止すると共に、高水分食品等（高湿度下）においても使用可能な酸素検知剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、酸素検知剤包装体について鋭意研究した結果、特定の材料からなる外包材と内包材を用いて、外包材と内包材の間に空隙を有し、内包材の内面同士が対向するように周縁部を接着して包装袋を構成し、この包装袋に酸素検知剤を封入することにより、保管中に酸素検知剤に含まれる色素が包装材に転写することによる視認不良が発生せず、また高湿度下であっても色素が流出することなく脱酸素状態が容易に確認できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0012】

すなわち本発明は、酸素透過性を有する無孔プラスチックフィルムからなる外包材と、貫通孔を有するプラスチックフィルムからなる内包材とを、外包材と内包材の間に空隙を有するように重ね合わせ、内包材の内面同士が対向するように外包材と内包材の周縁部を接着して構成された包装袋の中に、酸素検知剤を封入してなる酸素検知剤包装体を提供する。

【0013】

20

以下に本発明の実施形態について詳細に説明する。

図1に示すように、本発明の酸素検知剤包装体は外包材1と内包材2との二重構造で構成される。内包材2は内面同士が対向するように周縁部3で外包材1と共に接着され、外包材1と内包材2の間には空隙4が設けられている。内包材2の内部には、酸化還元色素を担体に担持させた酸素検知剤5が充填されている。

【0014】

外包材1は酸素透過性を有する無孔プラスチックフィルムからなる。外包材としては、酸素透過率が $100\text{ ml/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 以上であり、且つ水蒸気透過率が $50\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\%\text{ RH}$ 以下であるフィルムが好ましく、酸素透過率が $1000 \sim 3000\text{ ml/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であり、且つ水蒸気透過率が $1 \sim 10\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\%\text{ RH}$ であるフィルムがより好ましい。

30

【0015】

酸素透過率が $100\text{ ml/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 未満の場合、酸素検知速度が低下する傾向があり、水蒸気透過率が $50\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\%\text{ RH}$ を超える場合、酸素検知剤が過剰に水分を含むことにより視認性が悪化する傾向がある。

【0016】

このような酸素透過性を有する無孔プラスチックフィルムとしては、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等が例示される。また、二軸延伸ポリプロピレンとポリエチレン（PE）の積層フィルム等の積層フィルムを採用してもよいが、その場合、積層フィルムとして上記酸素透過率および水蒸気透過率の条件を満たすことが好ましい。

40

【0017】

外包材1としては強度、防水性および酸素透過性に優れ、且つコストバランスの点で有利な二軸延伸ポリプロピレンの単層フィルムが特に好ましく使用される。

【0018】

尚、本発明において、酸素透過率は、JIS Z 1707に規定される方法により測定され、水蒸気透過率は、JIS Z 0208 条件Bに規定される方法により測定される。

【0019】

外包材1に使用する無孔プラスチックフィルムの厚みは、 $5 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ま

50

しく、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。外包材1の厚みが $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、強度が不足し、ヒートシール時に破損しやすい傾向があり、 $50 \mu\text{m}$ を超える場合には酸化反応が遅くなる傾向がある。

【0020】

内包材2は貫通孔を有するプラスチックフィルムからなる。内包材2の貫通孔6の穿設方法としては、例えば加熱針、剣山状の金属ブラシ金型、レーザー光等を用いた方法が採用される。

【0021】

孔径は特に限定されず、又、穿設される貫通孔6の数は、孔径、酸素検知剤包装体のサイズ、酸素検知剤量などによって適宜定めればよいが、内包材のガーレ式透気度が $0.1 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 以上、好ましくは $1 \sim 5000 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 、より好ましくは $5 \sim 2000 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ となるように、孔径及び孔数を設定するのが良い。内包材の透気度が $0.1 \text{ s} / 100 \text{ ml}$ 未満の場合、酸素検知速度が低下する傾向がある。また、内包材の貫通孔の孔径が大きすぎると、フィルム強度が弱くなる。

10

【0022】

貫通孔6の形状についても限定されるものではないが、包装袋の強度の点で円形または楕円形が好ましい。

【0023】

好ましい内包材2としては、無延伸ポリプロピレン(CPP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、または、無延伸ポリプロピレンまたはポリエチレンテレフタレートとポリエチレンと(PE)の積層体のいずれかに、貫通孔6を穿設したフィルムが例示され、強度やヒートシール性に優れ、コストバランスの点においても有利であることから、無延伸ポリプロピレンの単層フィルムに貫通孔を穿設したフィルムまたはポリエチレンテレフタレートとポリエチレンの積層体に貫通孔を穿設したフィルムがより好ましく使用される。

20

【0024】

前記積層体を採用した場合には、酸素検知剤5と接する面がポリエチレンテレフタレートまたは無延伸ポリプロピレンとなるように使用される。ポリエチレンテレフタレートまたは無延伸ポリプロピレンといった材料を酸素検知剤5と接する面に用いることにより、圧縮状態で長期間保管されても色素の転写が防止され、酸素の有無を確実に視認することが可能となる。

30

【0025】

内包材2に使用する貫通孔を有するプラスチックフィルムの厚みは、 $15 \sim 50 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ であるのがより好ましい。内包材2の厚みが $15 \mu\text{m}$ 未満の場合には、強度不足となる傾向があり、 $50 \mu\text{m}$ を超える場合には通気安定性が悪化する傾向がある。

【0026】

本発明の酸素検知剤包装体においては、図1に示すように外包材1と内包材2とが完全に密着(一体化)されず、接着部7によって部分的に接着した形態、または図4に示すように接着せずに重ね合わせた形態となっており、いずれも外包材1と内包材2の間に空隙4を有している。外包材1と内包材2の間に空隙4を設けることによって、外包材1を通過した酸素が阻害されることなく、内包材2の貫通孔を通過し、内部の酸素検知剤と反応するため、速やかに脱酸素状態を確認することができる。

40

【0027】

なお、本発明において空隙とは外包材1と内包材2との間に空気が滞留しうる空間が存在することを意味し、外包材1と内包材2とが部分的に接着されたものであっても、空気が滞留しうるものは本発明の範囲に属する。

【0028】

部分的に接着する形態をとる場合、接着部分は図1に示す格子状の他、ストライプ状、ドット状であってもよい。またこの場合、接着部7の総面積は、フィルム全体の面積に対

50

し 5 ～ 7 5 % とするのが好ましい。

【 0 0 2 9 】

上述のような外包材 1 と内包材 2 との二重構造とすることにより、高水分食品などにおいても良好な酸素検知速度を有すると共に、長期保管時にも色素の転写のない酸素検知剤包装体が提供される。

【 0 0 3 0 】

本発明の酸素検知剤包装体において周縁部 3 および接着部 7 の接着方法としては、ヒートシール、接着剤等の方法が挙げられるが、外包材 1 に単層フィルムを使用した場合、接着剤による接着が好ましい。また、ヒートシールによる製袋方法には折り込み三方シールおよび四方シールがあり、本発明においてはいずれの製袋方法でもよいが、様々なサイズの袋を効率良く製造できる点やヒートシール時のトラブルが少ない点で折り込み三方シール包装体とするのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明の酸素検知剤包装体において内部に封入する酸素検知剤に使用する酸化還元色素としては、メチレンブルー、ニューメチレンブルー、ラウスバイオレット、メチレングリーン等、従来から酸素検知剤に使用されているものを使用することができる。

【 0 0 3 2 】

また、脱酸素状態を示すための着色用色素としては、赤色 1 0 6 号、赤色 1 0 4 号、赤色 1 0 2 号等の色素が例示される。

【 0 0 3 3 】

また、上記酸化還元色素を担持させる担体も、色素を担持させることが可能であれば特に限定されず、シリカ、紙、糸、セルロースとシリカの混合物等、従来から酸素検知剤に使用されているものを採用することができる。

【 0 0 3 4 】

酸素検知剤の剤型としては、特に限定されないが、粉末、錠剤、酸素検知剤を濾紙等に含浸させたシート等が使用できる。この中でも酸素との反応速度が速い点で粉末状の酸素検知剤が好ましく採用される。

【 0 0 3 5 】

以下、実施例により本発明を更に説明する。

【実施例】

【 0 0 3 6 】

実施例 1 および比較例 1

酸素検知剤包装体の保管試験

試験方法：自力反応型脱酸素剤（4.5 cm × 4.0 cm）の中央部に表 1 に示す酸素検知剤包装体（3.0 cm × 2.0 cm）をホットメルト接着剤にて貼付した酸素検知剤付脱酸素剤 200 個を酸素バリア性の包装袋に入れ、脱気した後、ヒートシーラーにて密封し、室温で 1 ヶ月間保管した。次に、包装袋を開封し、酸素検知剤と空気を十分に反応させた後、色素が内包材に転写し、視認不良が発生している個体数をカウントした。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1
包装袋	外包材	O P P （無孔）	P E （貫通孔有り）
	内包材	C P P （貫通孔有り）	
酸素検知剤	酸化還元色素	メチレンブルー	メチレンブルー
	担体	シリカ	シリカ
	赤色色素	赤色 1 0 6 号	赤色 1 0 6 号

【 0 0 3 8 】

結果：本発明の酸素検知剤包装体では、色素の転写による視認不良が発生した個体は確認

されなかったが、比較例の酸素検知剤包装体では、200個中196個に視認不良が発生した個体が確認された。

【0039】

実施例2および比較例2

酸素検知剤包装体の耐水試験

試験方法：水10mlを染み込ませた脱脂綿をバランスディッシュに入れ、その上に表1に示す酸素検知剤包装体（3.0cm×2.0cm）を置き、自力反応型脱酸素剤と共に酸素バリア性の包装袋に入れ、40℃の恒温器内で5週間保存し、高湿度下での変化を確認した。また、5週間経過後に包装袋を開封し、酸素検知機能を確認した。

【0040】

結果：本発明の酸素検知剤包装体では5週間経過後も染み出し等の発生は確認されず、大気中では速やかに青色に変色し、酸素検知機能が維持されていた。これに対し比較例の酸素検知剤包装体では1週間経過後に色素が染み出し、脱脂綿が変色していた。また、未開封の状態で青色に変化し、開封後も変化が無く、酸素検知機能が失われていた。結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	1週間後	2週間後	3週間後	4週間後	5週間後	変色
実施例2	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	異常なし
比較例2	染み出し	—	—	—	—	変色不良

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の酸素検知剤包装体の実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明の酸素検知剤包装体に使用する包装フィルムの一例（外包材側）を示す斜視図である。

【図3】本発明の酸素検知剤包装体に使用する包装フィルムの一例（内包材側）を示す斜視図である。

【図4】本発明の酸素検知剤包装体の他の実施形態を示す断面図である。

【符号の説明】

【0043】

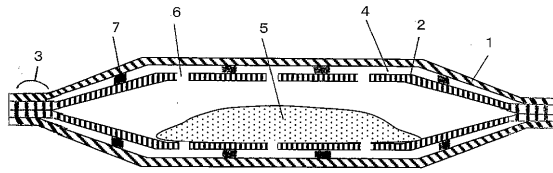
- 1 外包材
- 2 内包材
- 3 周縁部
- 4 空隙
- 5 酸素検知剤
- 6 貫通孔
- 7 接着部

10

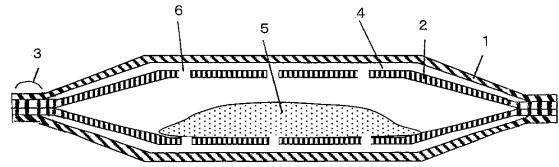
20

30

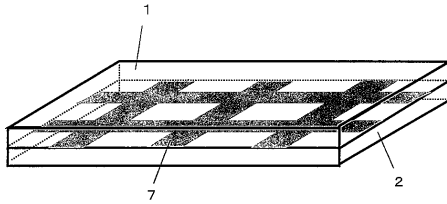
【図 1】



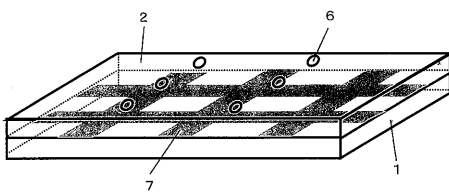
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100138911

弁理士 櫻井 陽子

(72)発明者 高田 雅夫

岡山県浅口市鴨方町六条院西2320番地 ドレンシー株式会社内

(72)発明者 有辺 洋

大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目4番8号 上野製菓株式会社内

審査官 吉田 将志

(56)参考文献 実開昭57-006054 (JP, U)

特開2005-137215 (JP, A)

登録実用新案第3129685 (JP, U)

特開昭55-043428 (JP, A)

特開平09-089870 (JP, A)

特開昭54-048294 (JP, A)

特開2009-179330 (JP, A)

特開2004-254684 (JP, A)

特開平11-347399 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 31/00

G01N 31/22

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)