

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 565**

51 Int. Cl.:

**G01N 31/00** (2006.01)

**G01N 21/77** (2006.01)

**G01N 21/78** (2006.01)

**G01N 31/22** (2006.01)

**B65D 81/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/JP2014/076685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15050270**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14850159 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3056898**

54 Título: **Composición de agente de detección de oxígeno y artículo moldeado, lámina, eliminador de oxígeno y material de envasado que comprende el agente de detección**

30 Prioridad:

**04.10.2013 JP 2013209349**

**24.01.2014 JP 2014011244**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**25.05.2020**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.**

**(100.0%)**

**5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku**

**100-8324 Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAMURA, KAZUHIRO;**

**SAITO, HIROKI y**

**SUGITO, KEN**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 762 565 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de agente de detección de oxígeno y artículo moldeado, lámina, eliminador de oxígeno y material de envasado que comprende el agente de detección

### Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de agente de detección de oxígeno, y a un artículo moldeado, a una lámina, a un material de envasado para un eliminador de oxígeno y a un eliminador de oxígeno usando la misma.

### Técnica anterior

Hasta ahora se han propuesto agentes de detección de oxígeno usando colorantes orgánicos que experimentan cambio de color reversible debido a oxidación y reducción. Agentes de detección de oxígeno comercialmente disponibles (por ejemplo, nombre comercial "Ageless Eye", fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) son productos funcionales que muestran simplemente, por cambio de color, que la concentración de oxígeno en un recipiente de envasado transparente está en un estado desoxigenado de menos del 0,1% en volumen, y se usan junto con eliminadores de oxígeno para el mantenimiento de la frescura de los alimentos, el mantenimiento de la calidad de productos farmacéuticos médicos y similares. Muchos de los agentes de detección de oxígeno convencionales permiten que la presencia o ausencia de oxígeno en un sistema sea visualmente identificable usando un colorante redox en combinación con un agente de reducción apropiado.

En los agentes de detección de oxígeno convencionales, los colorantes orgánicos tipificados por azul de metileno se usan como colorantes redox, y estos colorantes orgánicos a veces provocan la transferencia a y contaminación de, por ejemplo, materiales de envasado. A este respecto, por ejemplo, el documento de patente 1 propone un indicador de oxígeno en el que una composición de agente de detección de oxígeno que contiene azul de metileno y un copolímero de olefina cíclico se laminan entre sí. El documento de patente 2 propone una composición de agente de detección de oxígeno en el que el azul de metileno se impregna en un silicato estratificado.

### Lista de citas

#### Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2008-096375

Documento de patente 2: patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2004-045365

### Sumario de la invención

#### Problema técnico

Sin embargo, la composición de agente de detección de oxígeno del documento de patente 1 o el documento de patente 2 usa un colorante orgánico como colorante redox, y por consiguiente, tiene el problema de que cuando la composición de agente de detección de oxígeno se expone a una atmósfera de alta temperatura, por ejemplo, en un tratamiento de esterilización por calor, el colorante orgánico se eluye contaminando el material de envasado o similar. Por consiguiente, el color del agente de detección de oxígeno a veces se identifica erróneamente, o la belleza del aspecto exterior del material de envasado o similar a veces se ve afectada.

La presente invención se ha realizado en vista de las circunstancias descritas anteriormente, y toma como objeto la provisión de una composición de agente de detección de oxígeno capaz de evitar la elución del colorante redox incluso cuando la composición de agente de detección de oxígeno se expone a una atmósfera de alta temperatura, por ejemplo, en un tratamiento de esterilización por calor.

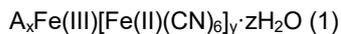
#### Solución al problema

Los presentes inventores investigaron el método para resolver los problemas descritos anteriormente, y han perfeccionado la presente invención descubriendo que mediante el uso de un azul de hierro como colorante redox, la elución del colorante redox puede suprimirse incluso cuando la composición de agente de detección de oxígeno se expone a una atmósfera de alta temperatura.

Específicamente, la presente invención es tal como sigue.

<1> Una composición de agente de detección de oxígeno que comprende un colorante redox y un agente de reducción,

en la que el colorante redox tiene la siguiente fórmula (1)



5 en la que A representa uno o dos o más tipos de los cationes de los componentes seleccionados del grupo que consiste en  $\text{NH}_4$ , K, Na y Fe(II),

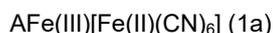
x es un número de 0 a 3,

10 y es un número de 0,3 a 1,5; y

z es un número de 0 a 30,

15 y el agente de reducción es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, ácido ascórbico y las sales del mismo, ácido ditionoso y las sales del mismo, y cisteína y las sales de la misma, y en la que la composición de agente de detección de oxígeno comprende una sal inorgánica de sodio o una sal orgánica de sodio.

20 <2> La composición de agente de detección de oxígeno según <1>, en la que el colorante redox tiene la siguiente fórmula (1a)



en la que A se selecciona del grupo Na, K y  $\text{NH}_4$ .

25 <3> La composición de agente de detección de oxígeno según <1>, en la que la solubilidad del colorante redox en agua a 20°C es de 1 mg/100 g- $\text{H}_2\text{O}$  o menos.

30 <4> La composición de agente de detección de oxígeno según uno cualquiera de <1> a <3>, en la que el colorante redox es un pigmento azul de hierro.

<5> La composición de agente de detección de oxígeno según uno cualquiera de <1> a <4>, que incluye además una sustancia básica.

35 <5> La composición de agente de detección de oxígeno según uno cualquiera de <1> a <4>, que incluye además un soporte.

<6> Un artículo moldeado que incluye la composición de agente de detección de oxígeno según uno cualquiera de <1> a <5>.

40 <7> Una lámina que incluye la composición de agente de detección de oxígeno según uno cualquiera de <1> a <5>.

<8> Un material de envasado para un eliminador de oxígeno, que incluye el artículo moldeado según <6>, o la lámina según <7>.

45 <9> Un eliminador de oxígeno que incluye una composición de eliminador de oxígeno, y el material de envasado para un eliminador de oxígeno según <8> que envasa la composición de eliminador de oxígeno.

### 50 Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar una composición de agente de detección de oxígeno capaz de suprimir la elución del colorante redox incluso cuando la composición de agente de detección de oxígeno se expone a una atmósfera de alta temperatura.

### 55 Descripción de las realizaciones

A continuación en el presente documento, la realización para llevar a cabo la presente invención (a continuación en el presente documento, simplemente denominada "la presente realización") se describe en detalle. La siguiente presente realización se presenta como ejemplificación para describir la presente invención, y la presente invención no pretende limitarse únicamente al siguiente contenido. La presente invención puede llevarse a cabo según se modifique apropiadamente dentro del alcance de la esencia de la presente invención.

65 La composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización incluye un colorante redox y un agente de reducción, en la que la composición de agente de detección de oxígeno es una sustancia inorgánica. El uso del colorante redox, que es una sustancia inorgánica, en combinación con el agente de reducción permite que la elución del colorante redox se suprima incluso en una atmósfera de alta temperatura.

## &lt;Colorante redox&gt;

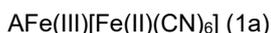
5 El colorante redox significa una sustancia que experimenta un cambio de color reversible entre el estado oxidado y el estado reducido del mismo. El colorante redox de la presente invención se representa mediante la siguiente fórmula general (1).



10 en la que A representa un catión cuyo A es uno o dos o más tipos de los cationes de los componentes seleccionados del grupo que consiste en  $NH_4$ , K, Na y Fe(II), x es un número de 0 a 3, y es un número de 0,3 a 1,5; y z es un número de 0 a 30.

15 El colorante redox es preferiblemente un pigmento azul de hierro en la composición de agente de detección de oxígeno de la presente invención. En la presente memoria descriptiva, cuando A es el catión de  $NH_4$ , el pigmento azul de hierro se denomina pigmento azul de hierro y amonio; cuando A es el catión de K, el pigmento azul de hierro se denomina pigmento azul de hierro y potasio; cuando A es el catión de Na, el pigmento azul de hierro se denomina pigmento azul de hierro y sodio; y cuando A es el catión de Fe(II), el pigmento azul de hierro se denomina hexacianoferrato de hierro (hexacianoferrato(II) de hierro(III)).

20 Específicamente, el pigmento azul de hierro también puede denominarse el compuesto representado por la siguiente fórmula general (1a):



25 en la que A representa  $NH_4$ , K o Na.

Los colorantes redox descritos anteriormente pueden usarse cada uno solo o en combinaciones de dos o más de los mismos. Estos colorantes redox también pueden contener agua de cristalización.

30 El colorante redox es preferiblemente bajo en la solubilidad en agua; específicamente, la solubilidad en agua a 20°C es preferiblemente de 1 mg/100 g- $H_2O$  o menos, más preferiblemente de 0,1 mg/100 g- $H_2O$  o menos, y además preferiblemente de 0,01 mg/100 g- $H_2O$  o menos. Cuanto menor sea la solubilidad en agua del colorante redox, más eficazmente puede reducirse el riesgo de contaminación debido a la elución del colorante.

35 Desde el punto de vista de la estabilidad química o mejora de la dispersibilidad en un disolvente, es posible usar un colorante redox sometido a tratamiento de hidrofobización superficial con, por ejemplo, un grupo alquilo o silicona hasta el punto de no alterar la reacción de cambio de color. El tamaño de partícula primario del colorante redox es preferiblemente de 1 a 500 nm y más preferiblemente de 50 a 100 nm en el tamaño de partícula promedio. El tamaño de partícula promedio tal como se denomina en el presente documento significa el tamaño de partícula promedio en número determinado mediante dispersión dinámica de luz.

## &lt;Agente de reducción &gt;

45 El agente de reducción no está particularmente limitado siempre que el agente de reducción sea un compuesto capaz de reducir el colorante redox en el estado oxidado del mismo, y pueden usarse agentes de reducción hasta ahora conocidos como agente de reducción. Los ejemplos del agente de reducción incluyen: monosacáridos tales como glucosa, fructosa y xilosa; disacáridos tales como maltosa; ácido ascórbico y las sales del mismo; ácido ditionoso y las sales del mismo; y cisteína y las sales de la misma. Estos pueden usarse cada uno solo o en combinaciones de dos o más de los mismos. Entre estos, desde el punto de vista de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y estabilidad, son preferibles los monosacáridos o disacáridos, y son más preferibles los disacáridos, y además es preferible la maltosa.

55 El contenido del agente de reducción en la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización no está particularmente limitado; sin embargo, desde el punto de vista de la capacidad de reducción o similar, el contenido del agente de reducción es preferiblemente equivalente o más basándose en el colorante redox, en cuanto a la razón molar. Cuando el colorante redox es un pigmento azul de hierro, el contenido del agente de reducción es preferiblemente la cantidad igual a o mayor que la cantidad capaz de convertir todo el tipo oxidado del pigmento azul de hierro en el tipo reducido; sin estar particularmente limitada, habitualmente, la cantidad del agente de reducción es preferiblemente de 2 a 100 veces, más preferiblemente de 3 a 50 veces y además preferiblemente de 5 a 30 veces, tan grande como la cantidad del pigmento azul de hierro en cuanto a masa.

## &lt;Sal de sodio e ion de sodio&gt;

65 La composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización incluye preferiblemente una sal de sodio y/o ion de sodio. La presencia de una sal de sodio y/o ion de sodio en la composición de agente de detección

de oxígeno permite que la elución del colorante redox (contaminación de colorante) se suprima incluso en una atmósfera de alta temperatura-alta humedad en un tratamiento de esterilización por calor o similar, y también permite que el colorante redox cambie el color del mismo como resultado de una rápida respuesta al cambio en la concentración de oxígeno para así mejorar adicionalmente el rendimiento de detección de oxígeno. En particular, cuando el colorante redox incluido en la composición de agente de detección de oxígeno es un pigmento azul de hierro, el efecto descrito anteriormente es más notable. Incluso cuando la composición de agente de detección de oxígeno se expone a un tratamiento de alta temperatura tal como un tratamiento de esterilización por calor, la composición de agente de detección de oxígeno puede suprimir la elución del colorante redox, y tiene un rendimiento de detección de oxígeno excelente, y por consiguiente, se espera que, por ejemplo, la composición de agente de detección de oxígeno facilite más la detección de pequeños agujeros en una bolsa de barrera de oxígeno, y por tanto, puede ahorrar más trabajo en la detección y exclusión de productos defectuosos.

Los ejemplos de la sal de sodio incluyen: sales inorgánicas tales como cloruro de sodio, nitrato de sodio y fosfato de sodio; y sales de ácido orgánico tales como acetato de sodio, tartrato de sodio, citrato de sodio y malato de sodio. Entre estas, son preferibles las sales de ácido orgánico, son más preferibles las sales de sodio de ácidos polibásicos tales como fosfato de sodio, sulfato de sodio y citrato de sodio, y es además preferible el citrato de sodio. La sal de sodio puede incluirse como sólido o en un estado de disolución en un disolvente tal como agua o alcohol, en la composición de agente de detección de oxígeno. En la presente realización, puede adoptarse o bien el estado de ser una sal de sodio o bien el estado de ser un ion de sodio. Estas sales de sodio e ion de sodio pueden usarse cada una sola o en combinaciones de dos o más de las mismas.

El ion de sodio puede ser el ion de sodio generado a partir del material que genera el ion de sodio en el sistema. Los ejemplos de tal ion de sodio incluyen: los iones de sodio generados a partir del sodio contenido en pigmento azul de hierro y sodio, sodio contenido en el agente de reducción tal como ascorbato de sodio, sodio contenido en un soporte, y sodio contenido en un material base fibroso. Alternativamente, los ejemplos de tal ion de sodio también incluyen: el ion de sodio generado a partir de un material fibroso (tal como papel) que contiene como aglutinante, por ejemplo, una sal de sodio de un polímero tal como poliácido de sodio.

El comportamiento de la sal de sodio y el ion de sodio en el caso en el que el colorante redox es un complejo de tipo azul de Prusia puede tomar diversos modos. Los ejemplos de un modo de este tipo incluyen: el modo de estar incorporado en la red cristalina del complejo; el modo de estar liberado de la red cristalina del complejo para formar una sal con un anión en la composición; y el modo de estar presente en un estado de estar aislado como ion. El número de iones incorporados en el complejo puede ser de uno o más (el modo en la presente realización no se limita a estos).

La cantidad total del contenido de la sal de sodio y el ion de sodio en la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización no está particularmente limitada; sin embargo, la cantidad total es preferiblemente de 0,01 a 10 veces, preferiblemente de 0,05 a 2 veces, además preferiblemente de 0,05 a 1,5 veces, además preferiblemente de 0,1 a 1,5 veces y todavía además preferiblemente de 0,1 a 1,1 veces, tan grande como el contenido del colorante redox, en cuanto a la masa del átomo de sodio. Al regular la cantidad total del contenido de la sal de sodio y el ion de sodio de modo que se sitúe dentro del intervalo descrito anteriormente, la velocidad de detección de oxígeno puede mejorarse más. El motivo de esto no está claro en la actualidad, pero se infiere que se debe a que la incorporación del ion de sodio en la red cristalina del complejo de tipo azul de Prusia cambia los potenciales de oxidación-reducción de los iones metálicos que constituyen el complejo. Se infiere que entre los diversos iones metálicos, la incorporación del ion de sodio en el complejo de metal tiende a afectar favorablemente los potenciales de oxidación-reducción, y por consiguiente, el rendimiento de detección de oxígeno al cambiar rápidamente el color con el cambio en la concentración de oxígeno se mejora más (sin embargo, el mecanismo de la presente realización no se limita a esto).

<Sustancia básica>

Desde el punto de vista de potenciar la actividad de reducción del agente de reducción, la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización incluye además preferiblemente una sustancia básica. Los ejemplos de la sustancia básica incluyen: hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; hidróxidos de metales alcalinotérreos tales como hidróxido de calcio; carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; hidrogenocarbonatos de metales alcalinos tales como hidrogenocarbonato de sodio; y fosfatos de metales alcalinos tales como fosfato de tripotasio. Entre estos, los hidróxidos de metales alcalinotérreos y los carbonatos de metales alcalinotérreos son preferibles, y los carbonatos de metales alcalinotérreos son más preferibles.

El contenido de la sustancia básica en la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización es de preferiblemente 10 a 1000 veces, más preferiblemente de 50 a 500 veces, además preferiblemente de 100 a 300 veces, y además preferiblemente de 100 a 200 veces, tan grande como el contenido del colorante redox, en cuanto a masa. Al regular el contenido de la sustancia básica de modo que se sitúa dentro del intervalo descrito anteriormente, es posible potenciar más la estabilidad en almacenamiento y la velocidad de respuesta al color frente a la concentración de oxígeno.

## &lt;Agente hidratante&gt;

5 Desde el punto de vista de mantener la humedad necesaria para la reacción de cambio de color, la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización puede incluir además un agente hidratante. Los ejemplos del agente hidratante incluyen: alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, glicerina y polietilenglicol; y sales inorgánicas higroscópicas tales como sulfato de magnesio, cloruro de magnesio y cloruro de calcio.

10 El contenido del agente hidratante en la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización es preferiblemente del 1 al 20% en masa y más preferiblemente del 5 al 15% en masa, basándose en la cantidad total de la composición de agente de detección de oxígeno. El contenido del agente hidratante regulado para situarse dentro del intervalo descrito anteriormente permite que la función de coloración normal se proporcione en un intervalo de humedad atmosférica más amplio.

## 15 &lt;Colorante&gt;

En la presente realización, el cambio de color del colorante redox puede hacerse evidente añadiendo un colorante que no cambia el color del mismo según la concentración de oxígeno y no provoca contaminación durante el tratamiento de esterilización por calor. Los ejemplos de un colorante de este tipo incluyen, sin limitarse a: colorantes tales como rojo n.º 104 y rojo ácido; y pigmentos tales como óxido de titanio y óxido de hierro rojo.

20 El contenido del colorante no está particularmente limitado siempre que el cambio de color del colorante redox pueda identificarse visualmente; sin embargo, el contenido del colorante es preferiblemente del 0,01 al 5% en masa, más preferiblemente del 0,05 al 3% en masa y además preferiblemente del 0,1 al 1% en masa, basándose en la cantidad total de la composición de agente de detección de oxígeno. Cuando el colorante redox es un pigmento azul de hierro, el contenido del colorante es preferiblemente del 0,0001 al 5% en masa, más preferiblemente del 0,01 al 5% en masa, además preferiblemente del 0,01 al 3% en masa, y todavía además preferiblemente del 0,03 al 1% en masa, basándose en la cantidad total de la composición de agente de detección de oxígeno.

## 30 &lt;Soporte&gt;

35 Cuando la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización está en forma de polvo, y se pretende mejorar la manejabilidad de tal composición, la composición de agente de detección de oxígeno incluye además preferiblemente un soporte. Al permitir que los respectivos componentes en la composición de agente de detección de oxígeno estén soportados sobre el soporte, la manejabilidad de la composición de agente de detección de oxígeno puede mejorarse mientras la composición está en forma de polvo. El tamaño de partícula del agente de detección de oxígeno en forma de polvo no está particularmente limitado; sin embargo, desde el punto de vista de la fluidez, el tamaño de partícula del agente de detección de oxígeno en forma de polvo es preferiblemente de 10 a 1000  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente de 50 a 500  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula promedio tal como se denomina en el presente documento significa el tamaño de partícula tal como se mide a partir de las fracciones de peso determinadas por los tamaños de las aberturas del tamiz después de hacer vibrar las partículas durante 5 minutos en diferentes tamices en los que se usan los tamices convencionales de la norma JIS Z 8801.

45 Los ejemplos del soporte incluyen: sustancias inorgánicas tales como carbonato de magnesio, zeolita, tierra de diatomeas, perlita, alúmina activada y gel de sílice. Entre estos, desde el punto de vista de la respuesta del color al oxígeno, el soporte es preferiblemente una sustancia inorgánica básica, y más preferiblemente carbonato de magnesio. Cuando el soporte es una sustancia inorgánica básica, el soporte también puede proporcionar la función como la sustancia básica descrita anteriormente.

## 50 &lt;Tinta de agente de detección de oxígeno&gt;

La composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización se dispersa, si es necesario, en un disolvente junto con un aglutinante, y por tanto, puede prepararse una tinta de agente de detección de oxígeno (a veces también denominada "tinta indicadora de oxígeno" o similar).

## 55 &lt;Disolvente&gt;

60 El disolvente puede usarse seleccionando, teniendo en cuenta la solubilidad y dispersibilidad de la composición de agente de detección de oxígeno, la compatibilidad con el método de impresión y similar. Los ejemplos del mismo incluyen agua; alcoholes tales como isopropanol y butanol; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; cetonas tales como metil etil cetona y metil isobutil cetona; e hidrocarburos tales como tolueno y ciclohexano. Estos pueden usarse cada uno solo o en combinaciones de dos o más de los mismos.

## 65 &lt;Aglutinante&gt;

Los ejemplos del aglutinante incluyen: polímeros solubles en agua tales como alginato de sodio, goma arábiga,

5 goma tragacanto, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, metilcelulosa, dextrina, poli(alcohol vinílico), poliacrilato de sodio y poliacrilamida; celulosas tales como etilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa y acetilpropionato de celulosa; y polímeros insolubles en agua tales como resina de acetato de vinilo, resina de butiral, resina de poliéster, resina acrílica, resina de poliéter, resina de poliamida y resina basada en petróleo. El aglutinante puede seleccionarse de estos teniendo en cuenta la solubilidad en el disolvente y similar. Estos pueden usarse cada uno solo o en combinaciones de dos o más de los mismos.

<Lámina de agente de detección de oxígeno>

10 En la presente realización, puede formarse una lámina (lámina de agente de detección de oxígeno) usando la composición de agente de detección de oxígeno. En otras palabras, la lámina de agente de detección de oxígeno de la presente realización es una lámina que incluye la composición de agente de detección de oxígeno descrita anteriormente. Los ejemplos de un aspecto de la lámina del agente de detección de oxígeno incluyen una lámina que incluye un material base y una capa formada sobre el material base, incluyendo la capa la composición de agente de detección de oxígeno.

15 Los ejemplos del material base incluyen: resinas de poliéster tales como tereftalato de polietileno; resinas de poliolefina tales como polietileno y polipropileno; resinas tales como resina de poliacrilonitrilo, resina de poli(cloruro de vinilo), resina de poli(cloruro de vinilideno) y resina de poliamida tal como nylon 6; y materiales fibrosos tales como papel, tela y material textil no tejido.

20 Los ejemplos del método para preparar la lámina de agente de detección de oxígeno incluyen un método en el que la tinta de agente de detección de oxígeno descrita anteriormente se aplica a, se impregna en o se imprime sobre una lámina (a veces denominada "película"). El método de aplicación no está particularmente limitado, y también pueden adoptarse métodos de aplicación conocidos hasta ahora. Los ejemplos del mismo incluyen un método que usa brocha, aerosol o similar. El método de impregnación no está particularmente limitado, y también pueden adoptarse métodos de impregnación conocidos hasta ahora. El método de impresión no está particularmente limitado, y también pueden adoptarse métodos de impresión conocidos hasta ahora. Los ejemplos del método de impresión incluyen: un método de impresión por transferencia, un método de impresión de huecograbado, un método de impresión serigráfica, un método de impresión flexográfica y un método de impresión tipográfica. En este caso, el grosor de la capa de detección de oxígeno no está particularmente limitado; sin embargo, habitualmente, el grosor de la capa de detección de oxígeno es preferiblemente de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1 a 30  $\mu\text{m}$  y además preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . La regulación del grosor de la capa de detección de oxígeno de modo que se sitúa dentro del intervalo descrito anteriormente permite que el rendimiento de detección de oxígeno de la lámina de detección de oxígeno se potencie más, y que la exfoliación del recubrimiento se suprima más eficazmente.

<Material de envasado para un eliminador de oxígeno>

40 En la presente realización, puede prepararse el material de envasado para un eliminador de oxígeno usando la composición de agente de detección de oxígeno. El material de envasado para un eliminador de oxígeno de la presente realización también puede prepararse usando una lámina que incluye la composición de agente de detección de oxígeno descrita anteriormente. El material de envasado para un eliminador de oxígeno también puede prepararse usando la lámina de agente de detección de oxígeno descrita anteriormente.

45 < Composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo>

50 También se permite que la composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización, si es necesario, sea una composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo mezclando, por ejemplo, el soporte descrito anteriormente. Al soportar los respectivos componentes de la composición de agente de detección de oxígeno sobre el soporte, puede mejorarse más la manejabilidad de la composición de agente de detección de oxígeno mientras la composición está en forma de polvo.

<Artículo moldeado de agente de detección de oxígeno>

55 En la presente realización, la composición de agente de detección de oxígeno puede moldearse para dar un artículo moldeado (artículo moldeado de agente de detección de oxígeno). Los ejemplos de la forma del artículo moldeado incluyen, sin estar limitados a, un comprimido obtenido mediante moldeo por compresión de la composición de agente de detección de oxígeno. Además, la composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo descrita anteriormente se moldea preferiblemente por compresión. Para el moldeo por compresión, puede usarse una máquina de comprimidos comercialmente disponible o similar. Con el fin de mejorar la moldeabilidad, es posible añadir, si es necesario, un aglutinante tal como un polvo de celulosa, polietileno en polvo o almidón. La forma del artículo moldeado no está particularmente limitada, y pueden adoptarse conformaciones conocidas hasta ahora; sin embargo, entre tales conformaciones, desde el punto de vista de evitar la fractura o similar del artículo moldeado, la forma del artículo moldeado es preferiblemente una forma de comprimido tal como una forma redonda, una forma alargada o una forma de comprimido oblongo. El peso por un artículo moldeado de agente de detección de oxígeno no está particularmente limitado; sin embargo, el peso por un artículo moldeado de agente de detección de oxígeno

es preferiblemente de 0,05 a 5 g y más preferiblemente de 0,1 a 0,5 g. La regulación del peso del artículo moldeado de agente de detección de oxígeno de modo que se sitúa dentro del intervalo descrito anteriormente permite que la manejabilidad y la visibilidad de color se mejoren más.

5 <Forma de envasado>

La composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo o el artículo moldeado de agente de detección de oxígeno se llena en una pequeña bolsa formada por una película de resina transparente, y por tanto, puede obtenerse un indicador de oxígeno de tipo bolsa pequeña. Si es necesario, puede aplicarse un tratamiento de perforación hasta el punto de no filtrar la sustancia envasada, o también puede aplicarse un tratamiento que tiene como objetivo el control de la ventilación entre el interior y el exterior de la bolsa o similar, tal como pasar una cuerda de ventilación a través de la bolsa. Incluso cuando se aplican tales tratamientos, la elución del colorante puede evitarse eficazmente. Además, puede proporcionarse suficientemente un excelente rendimiento de detección de oxígeno.

15 <Tratamiento de esterilización por calor>

La composición de agente de detección de oxígeno de la presente realización se coloca en un recipiente de envasado junto con un objeto que va a almacenarse tal como un alimento o un eliminador de oxígeno, el recipiente de envasado se cierra herméticamente, y luego puede realizarse un tratamiento de esterilización por calor tal como un tratamiento de esterilización por ebullición a aproximadamente de 80 a 100°C, o un tratamiento de esterilización de retorta (según la región de temperatura y similar, pueden usarse a veces adecuadamente "tratamiento de esterilización de semiretorta", "tratamiento de esterilización de retorta", "tratamiento de esterilización de alta retorta" o similar) a aproximadamente de 100 a 135°C. Incluso cuando se aplican tales tratamientos de esterilización por calor, la elución del colorante puede suprimirse. Además, puede proporcionarse suficientemente un excelente rendimiento de detección de oxígeno.

**Ejemplos**

30 A continuación en el presente documento, se presentan los ejemplos de la presente invención, y la presente invención se describe más específicamente. Debe observarse que la presente invención no pretende limitarse por estos ejemplos.

35 Los siguientes reactivos usados en los siguientes ejemplos fueron los reactivos fabricados por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.: alcohol isopropílico (a continuación en el presente documento, denotado como "IPA"), acetato de etilo, azul de metileno, verde de metileno, carmín de índigo, D-glucosa, maltosa monohidratada, polvo de celulosa, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, cloruro de magnesio, sulfato de magnesio, cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, carbonato de sodio, sulfato de sodio, fosfato de sodio, tricitrato de sodio y etilenglicol.

40 <Experimento 1>

(Ejemplo 1-1)

45 <Preparación de la tinta indicadora de oxígeno>

Se preparó un disolvente mixto que se componía de 4,5 g de IPA y 4,5 g de acetato de etilo, y se disolvió 1,0 g de acetato-propionato de celulosa (nombre comercial "504-0.2", fabricado por Eastman Chemical Co., a continuación en el presente documento denotado como "CAP") como un aglutinante en el disolvente mixto. En la disolución resultante, se añadieron y se dispersaron 0,16 g de pigmento azul de hierro y amonio (nombre comercial: "Milori blue FX9050", fabricado por Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd., solubilidad en agua a 20°C: menos de 0,002 mg/100 g-H<sub>2</sub>O) como colorante redox, 0,011 g de floxina B (rojo alimentario n.º 104, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.) como colorante, 3,6 g de etilenglicol como agente hidratante, y 2,1 g de D-glucosa como agente de reducción, para dar una tinta A.

55 En un disolvente mixto que se componía de 5,8 g de IPA y 5,8 g de acetato de etilo, se disolvieron 1,4 g de CAP para preparar una disolución. En la disolución resultante, se mezclaron y se dispersaron 10 g de hidróxido de magnesio como sustancia básica para obtener un líquido de dispersión.

60 Se obtuvo una tinta indicadora de oxígeno mezclando 1,1 g de la tinta A, 1,1 g del líquido de dispersión, 0,7 g de IPA y 0,7 g de acetato de etilo.

<Preparación de la lámina de agente de detección de oxígeno>

65 Se aplicó la tinta a la superficie de una lámina de un papel sintético (lámina basada en polipropileno, nombre comercial: "FPD-80", fabricada por Yupo Corp.) cortada a 100 mm × 150 mm según el siguiente procedimiento. Se

- realizó la aplicación de la tinta usando un recubridor de barras (fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.). En primer lugar, como capa protectora, se aplicó un medio (nombre comercial: "CLIOS Medium (A)", fabricado por DIC Graphics Corp.) soplando aire caliente a 60°C. A continuación, se aplicó la tinta indicadora de oxígeno sobre la capa protectora y se secó soplando aire caliente a 60°C durante 10 segundos para formar una capa de detección de oxígeno. Finalmente, se aplicó el medio (nombre comercial: "CLIOS Medium (A)") sobre la superficie de la capa de detección de oxígeno, y se secó soplando aire caliente a 60°C durante 10 segundos para obtener una lámina de agente de detección de oxígeno (lámina basada en polipropileno/capa protectora 1/capa de detección de oxígeno/capa protectora 2).
- 5
- 10 Se preparó una película laminada que se componía de una película de polipropileno estirada biaxialmente (grosor: 20 µm) y una película de polipropileno no estirada (grosor: 30 µm). Usando esta película laminada, se preparó una bolsa sellada de tres lados de 25 mm en la dirección longitudinal × 25 mm en la dirección transversal de modo que la película de polipropileno no estirada se dispuso dentro de la bolsa.
- 15 Se cortó la lámina de agente de detección de oxígeno obtenida a un tamaño de 5 mm en la dirección longitudinal × 15 mm en la dirección transversal, para preparar una pieza de lámina de agente de detección de oxígeno. La pieza de lámina de agente de detección de oxígeno se colocó en la bolsa sellada de tres lados de manera tal que la capa protectora 2 de la pieza de lámina de agente de detección de oxígeno se puso en contacto con la superficie interior (el lado de película de polipropileno no estirada) de la bolsa sellada de tres lados, y luego se selló con calor la bolsa sellada de tres lados para preparar una muestra de evaluación.
- 20
- <Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y evaluación del rendimiento de detección de oxígeno>
- 25 En una bolsa de barrera de oxígeno, se encerraron una muestra de evaluación (la bolsa sellada de tres lados), un eliminador de oxígeno (nombre comercial: "Ageless SA-500", fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., composición de eliminador de oxígeno: 10 g) y 500 ml de aire, y luego se selló herméticamente la bolsa para obtener un cuerpo herméticamente sellado. Usando el cuerpo sellado herméticamente, se realizaron la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno.
- 30
- (Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor)
- Se sometió el cuerpo sellado herméticamente obtenido a un tratamiento de retorta a 121°C durante 30 minutos, y se evaluó la resistencia al tratamiento de esterilización por calor identificando la presencia o ausencia de la contaminación inmediatamente después del tratamiento de retorta. También se observa que la concentración de oxígeno en el cuerpo sellado herméticamente inmediatamente después de someterse al tratamiento de retorta se verificó que era de menos del 0,1% en volumen usando un cromatógrafo de gases ("GC-14A", fabricado por Shimadzu Corp.). Se evaluó la presencia o ausencia de la contaminación inmediatamente después de someterse al tratamiento de retorta basándose en los siguientes criterios.
- 35
- 40 "o": no se encontró coloración de color azul debido al colorante, y la muestra de evaluación (la bolsa sellada de tres lados) mantuvo el estado incoloro.
- 45 "x": por la coloración de color azul debida al colorante, la muestra de evaluación (la bolsa sellada de tres lados) cambió de color a azul (resistencia al tratamiento de esterilización por calor insuficiente).
- (Evaluación del rendimiento de detección de oxígeno)
- Se sometió el cuerpo sellado herméticamente obtenido a un tratamiento de retorta a 121°C durante 30 minutos, y luego se abrió la bolsa de barrera de oxígeno y se sacó la lámina de detección de oxígeno. Se permitió que la lámina de detección de oxígeno permaneciera en reposo en una atmósfera de aire a 25°C, y se evaluó el rendimiento de detección de oxígeno identificando visualmente el cambio de color después de un tiempo transcurrido de 6 horas y el cambio de color después de un tiempo transcurrido de 24 horas. Se evaluó el rendimiento de detección de oxígeno basándose en los siguientes criterios.
- 50
- 55 "⊙": en el momento del tiempo de permanencia en reposo de 6 horas, el color de la lámina de detección de oxígeno cambió a azul (indicando el color que la concentración de oxígeno del 0,5% en volumen o más).
- 60 "o": en el momento del tiempo de permanencia en reposo de 6 horas, el color de la lámina de detección de oxígeno antes de abrir la bolsa de barrera de oxígeno no cambió a azul (por ejemplo, el color era rosa), y en el momento del tiempo de permanencia en reposo de 24 horas, el color de la lámina de detección de oxígeno cambió a azul.
- "x": incluso en el momento del tiempo de permanencia en reposo de 24 horas, el color de la lámina de detección de oxígeno no cambió a azul (rendimiento de detección de oxígeno insuficiente).
- 65
- Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 1.

(Ejemplo 1-2)

5 Se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto en que se usó hexacianoferrato de hierro (fabricado por Santa Cruz Biotechnology, Inc., la solubilidad en agua a 20°C: menos de 0,002 mg/100 g-H<sub>2</sub>O) en lugar de pigmento azul de hierro y amonio. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 1.

(Ejemplo comparativo 1-1)

10 Se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1-1 excepto en que se usaron 0,019 g de azul de metileno (la solubilidad en agua a 20°C: 5000 mg/100 g-H<sub>2</sub>O) en lugar de pigmento azul de hierro y amonio. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

15

	Colorante redox	Solubilidad en agua del colorante redox (25°C) [mg/100 g-H <sub>2</sub> O]	Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor	Evaluación del rendimiento de detección de oxígeno
Ejemplo 1-1	Pigmento azul de hierro y amonio	<0,002	○	○
Ejemplo 1-2	Hexacianoferrato de hierro	<0,002	○	○
Ejemplo comparativo 1-1	Azul de metileno	5000	×	○

20 Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, por ejemplo, se ha verificado al menos que en cada uno de los ejemplos 1-1 y 1-2, la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno fueron ambas satisfactorias. Por otro lado, se ha verificado que en el ejemplo comparativo 1-1, la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor fue mala.

(Ejemplo 1-3)

25 <Preparación del agente de detección de oxígeno en forma de comprimido>

30 Se obtuvo una composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo mezclando, con un mortero automático, 100 g de carbonato de magnesio, 2,0 g de polvo de celulosa, 0,50 g de pigmento azul de hierro y amonio, 0,05 g de flocina B (rojo alimentario n.º 104, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 5,0 g de maltosa monohidratada, 5,0 g de sulfato de magnesio y 5,0 g de agua. Usando una máquina de moldeo a presión (máquina de comprimidos a pequeña escala "VELA 5", fabricada por Kikusui Seisakusho Ltd.), se aplicó una presión de 10 kN durante 5 segundos a la composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo para obtener un agente de detección de oxígeno en forma de comprimido de 3,2 mm de grosor y 7 mmφ de diámetro.

35 <Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor>

40 Se preparó una película laminada que se componía de una película de polipropileno estirada biaxialmente (grosor: 20 μm) y una película de polipropileno no estirada (grosor: 30 μm). Usando esta película laminada, se preparó una bolsa sellada de tres lados de 25 mm en la dirección longitudinal × 25 mm en la dirección transversal de modo que la película de polipropileno no estirada se dispuso dentro de la bolsa. Un comprimido del agente de detección de oxígeno en forma de comprimido obtenido se colocó en la bolsa sellada de tres lados, y la abertura de la bolsa sellada de tres lados se selló con calor para preparar una muestra de evaluación.

45 <Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y evaluación del rendimiento de detección de oxígeno>

50 En una bolsa de barrera de oxígeno, se encerraron una muestra de evaluación (la bolsa sellada de tres lados), un eliminador de oxígeno (nombre comercial: "Ageless SA-500", fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., composición de eliminador de oxígeno: 10 g) y 200 ml de aire, y luego se selló herméticamente la bolsa para obtener un cuerpo herméticamente sellado. El cuerpo sellado herméticamente obtenido se sometió a un tratamiento de retorta a 121°C durante 30 minutos, y la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1-1. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 2.

(Ejemplo 1-4)

5 Se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1-3 excepto en que se usó D-glucosa en lugar de maltosa monohidratada. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 2.

(Ejemplos comparativos 1-2 y 1-3)

10 En cada uno de los ejemplos comparativos 1-2 y 1-3, se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1-4 excepto en que se usaron 0,05 g del colorante redox mostrado en la tabla 2 en lugar de 0,50 g de pigmento azul de hierro y amonio. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 2.

[Tabla 2]

	Colorante redox	Solubilidad en agua del colorante redox (25°C) [mg/100 g-H <sub>2</sub> O]	Agente de reducción	Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor	Evaluación del rendimiento de detección de oxígeno
Ejemplo 1-3	Pigmento azul de hierro y amonio	<0,002	Maltosa monohidratada	○	○
Ejemplo 1-4	Pigmento azul de hierro y amonio	<0,002	D-glucosa	○	○
Ejemplo comparativo 1-2	Azul de metileno	5000	Maltosa monohidratada	×	○
Ejemplo comparativo 1-3	Carmín de índigo	1000	Maltosa monohidratada	○	×

15 Tal como puede observarse a partir de la tabla 2, por ejemplo, se ha verificado al menos que en cada uno de los ejemplos 1-3 y 1-4, la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno fueron ambas satisfactorias. Por otro lado, se ha verificado que en cada uno de los ejemplos comparativos 1-2 y 1-3, al menos cualquiera de la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno fue mala. Se considera que en el ejemplo comparativo 1-2 que usa azul de metileno que es una sustancia orgánica, se eluyó el colorante debido al tratamiento de esterilización por calor provocando contaminación. Se considera que en el ejemplo comparativo 1-3 que usa carmín de índigo, el colorante se descompuso térmicamente durante el tratamiento de esterilización por calor, y por consiguiente el rendimiento de detección de oxígeno fue insuficiente.

25 <Experimento 2>

(Ejemplo 2-1)

30 <Preparación del agente de detección de oxígeno en forma de comprimido>

35 Se obtuvo una composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo mezclando, con un mortero automático, 100 g de carbonato de magnesio, 2,0 g de polvo de celulosa, 0,50 g de pigmento azul de hierro y amonio (nombre comercial: "Milori blue FX9050", fabricado por Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 0,05 g de floxina B (rojo alimentario n.º 104, fabricado por Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 5,0 g de maltosa monohidratada, 0,50 g de cloruro de sodio y 5,0 g de agua. Usando una máquina de moldeo a presión, se aplicó una presión de 10 kN durante 5 segundos a la composición de agente de detección de oxígeno en forma de polvo para obtener un agente de detección de oxígeno en forma de comprimido de 3,2 mm de grosor y 7 mmφ de diámetro.

40 <Preparación del indicador de oxígeno de tipo bolsa pequeña>

45 Se preparó una película laminada que se componía de una película de polipropileno estirada biaxialmente (grosor: 20 μm) y una película de polipropileno no estirada (grosor: 30 μm). Usando esta película laminada, se preparó una bolsa sellada de tres lados de 25 mm en la dirección longitudinal × 25 mm en la dirección transversal de modo que la película de polipropileno no estirada se dispuso dentro de la bolsa.

50 Se colocó un comprimido del agente de detección de oxígeno en forma de comprimido obtenido en la bolsa sellada de tres lados, y la abertura de la bolsa sellada de tres lados se selló con calor. En la bolsa sellada de tres lados, se formó un agujero de 0,5 mm de diámetro en una posición para pasar a través entre el interior y el exterior de la bolsa, y por tanto se obtuvo un indicador de oxígeno de tipo bolsa pequeña y se usó como muestra de evaluación.

<Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y evaluación del rendimiento de detección de oxígeno>

5 En una bolsa de barrera de oxígeno, se encerraron una muestra de evaluación (el indicador de oxígeno de tipo bolsa pequeña), un eliminador de oxígeno (nombre comercial: "Ageless SA-500", fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc., composición de eliminador de oxígeno: 10 g) y 200 ml de aire, y luego se selló herméticamente la bolsa para obtener un cuerpo herméticamente sellado. El cuerpo sellado herméticamente obtenido se sometió a un tratamiento de retorta a 121°C durante 30 minutos, y la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1-1. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 3.

(Ejemplos 2-2 a 2-5)

15 En cada uno de los ejemplos 2-2 a 2-5, se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto en que se usó la sal de sodio (0,50 g) mostrada en la tabla 3 en lugar de cloruro de sodio. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 3.

(Ejemplo 2-6)

20 Se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto en que no se mezcló cloruro de sodio. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 3.

(Ejemplos 2-7 a 2-10)

25 En cada uno de los ejemplos 2-7 a 2-10, se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 2-1 excepto en que se usó la sal de metal (0,50 g) mostrada en la tabla 3 en lugar de cloruro de sodio. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 3.

30 [Tabla 3]

	Sal de metal	Evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor	Evaluación del rendimiento de detección de oxígeno
Ejemplo 2-1	NaCl	○	⊙
Ejemplo 2-2	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	○	⊙
Ejemplo 2-3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	○	⊙
Ejemplo 2-4	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	○	⊙
Ejemplo 2-5	Citrato de trisodio	○	⊙
Ejemplo 2-6	Ninguna	○	○
Ejemplo 2-7	LiCl	○	○
Ejemplo 2-8	KCl	○	○
Ejemplo 2-9	MgCl <sub>2</sub>	○	○
Ejemplo 2-10	CaCl <sub>2</sub>	○	○

(Ejemplos 2-11 a 2-13)

35 En cada uno de los ejemplos 2-11 a 2-13, se realizó el experimento de la misma manera que en el ejemplo 2-5 excepto en que se alteró la cantidad de adición de tricitrato de sodio a la cantidad de adición enumerada en la tabla 4. Los resultados así obtenidos se muestran en la tabla 4. Debe observarse que "sodio/colorante redox (razón másica)" en la tabla 4 es la razón de sodio (sal de sodio e ion de sodio) con respecto al colorante redox basándose en la masa del átomo de sodio. Por ejemplo, "sodio/colorante redox (razón másica)" en el ejemplo 2-11 es  $\{0,2 \text{ g} \times (22,99 \times 3/258,06)\} / \{0,5 \text{ g}\} = 0,1$ .

[Tabla 4]

	Cantidad adicional de citrato de	Sodio/colorante redox (razón)	Evaluación de la resistencia al	Evaluación del rendimiento de

	trisodio [g]	másica)	tratamiento de esterilización por calor	detección de oxígeno
Ejemplo 2-5	0,5	0,3	○	⊙
Ejemplo 2-11	0,2	0,1	○	⊙
Ejemplo 2-12	1	0,5	○	⊙
Ejemplo 2-13	2	1,1	○	⊙

Tal como puede observarse a partir de las tablas 3 y 4, por ejemplo, se ha verificado al menos que la inclusión de una sal de sodio (o ion de sodio) permite que se proporcione un rendimiento de detección de oxígeno más excelente.

5

(Ejemplo 2-14)

Se preparó un agente de detección de oxígeno en forma de comprimido de la misma manera que en el ejemplo 2-5 excepto en que se usó hexacianoferrato de hierro (fabricado por Santa Cruz Biotechnology, Inc.) en lugar de pigmento azul de hierro y amonio. Luego, usando el agente de detección de oxígeno en forma de comprimido obtenido, se realizaron la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno de la misma manera que en el ejemplo 2-5. Por consiguiente, la evaluación de la resistencia al tratamiento de esterilización por calor fue “○” y la evaluación del rendimiento de detección de oxígeno fue “⊙”.

10

15

**Aplicabilidad industrial**

Según la presente invención, se proporciona una composición de agente de detección de oxígeno, que puede al menos suprimir la elución de un colorante redox. En particular, se proporciona una composición de agente de detección de oxígeno capaz de suprimir la elución del colorante redox incluso cuando la composición de agente de detección de oxígeno se somete a un tratamiento de esterilización por calor tal como un tratamiento de ebullición o un tratamiento de retorta. Por consiguiente, se facilita la detección de pequeños agujeros antes y después del tratamiento de esterilización por calor, se permite el ahorro de trabajo en la detección y exclusión de productos defectuosos, y la composición de agente de detección de oxígeno puede usarse eficazmente en, por ejemplo, la gestión del estado de almacenamiento de diversos artículos tales como alimentos y productos farmacéuticos.

20

25

## REIVINDICACIONES

1. Composición de agente de detección de oxígeno que comprende un colorante redox y un agente de reducción,

5

en la que el colorante redox tiene la siguiente fórmula (1)



10

en la que

A representa uno o dos o más tipos de los cationes de los componentes seleccionados del grupo que consiste en  $\text{NH}_4$ , K, Na y Fe(II),

15

x es un número de 0 a 3,

y es un número de 0,3 a 1,5; y

z es un número de 0 a 30,

20

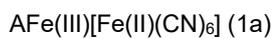
y el agente de reducción es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monosacáridos, disacáridos, ácido ascórbico y las sales del mismo, ácido ditionoso y las sales del mismo, y cisteína y las sales de la misma, y

25

en la que la composición de agente de detección de oxígeno comprende una sal inorgánica de sodio o una sal orgánica de sodio.

2. Composición de agente de detección de oxígeno según la reivindicación 1, en la que el colorante redox tiene la siguiente fórmula (1a)

30



en la que A se selecciona del grupo Na, K y  $\text{NH}_4$ .

35

3. Composición de agente de detección de oxígeno según la reivindicación 1 ó 2, en la que la solubilidad del colorante redox en agua a 20°C es de 1 mg/100g- $\text{H}_2\text{O}$  o menos.

4. Composición de agente de detección de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una sustancia básica.

40

5. Composición de agente de detección de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un soporte.

6. Artículo moldeado que comprende la composición de agente de detección de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

45

7. Lámina que comprende la composición de agente de detección de oxígeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

50

8. Material de envasado para un eliminador de oxígeno, que comprende el artículo moldeado según la reivindicación 6, o la lámina según la reivindicación 7.

9. Eliminador de oxígeno que comprende una composición de eliminador de oxígeno, y el material de envasado para un eliminador de oxígeno según la reivindicación 8 que envasa la composición de eliminador de oxígeno.

55