

明 細 書

発明の名称： 保冷具

技術分野

[0001] 本発明は、冷却時の色変化が容易に視認可能な保冷用組成物を備えた保冷具に関する。

本願は、２０１４年３月２０日に日本に出願された特願２０１４－０５８９８８号、２０１５年２月２５日に日本に出願された特願２０１５－３５４５８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 保冷具は、各種生鮮物の保管時や輸送時の保冷に幅広く利用されており、通常は、繰り返して利用される。このような保冷具は、保冷作用を有する保冷用組成物を備え、熱伝導性を有する容器中にこの保冷用組成物が封入されて、構成される。

保冷用組成物としては、その存在が保冷具の外側から容易に視認可能となるように、着色剤を含有するものが知られており、例えば、染料により着色された保冷用組成物が封入され、その封入量が外部から容易に確認可能となっている保冷具が開示されている（特許文献１参照）。

[0003] しかし、特許文献１に記載の保冷具は、保冷用組成物が染料を含有していても、凍結の有無など、冷却状態を目視により確認することは困難であり、保冷可能な所望の温度にまで保冷具が十分に冷却されているか、冷却状態の視認が困難であるという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００６－９７９８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、冷却状態が目的とする状態にあるか容易に視認可能な保冷具を

提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、水、析出成分、非析出成分及びpH指示薬を含有する保冷用組成物を備えた保冷具であって、前記析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出し、前記pH指示薬に該当しない成分であり、前記非析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出せず、前記pH指示薬に該当しない成分であり、凍結の前後において、前記pH指示薬の発色の変化又は有無を反映して、前記保冷用組成物が色変化する保冷具を提供する。

本発明の保冷具は、前記析出成分が無機塩であり、前記非析出成分が増粘剤であってもよい。

本発明の保冷具は、前記保冷用組成物が、凍結の前後において $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 若しくは b^* が、正の値から負の値へ、又は負の値から正の値へ変化するか、あるいは凍結後の a^* から凍結前の a^* を引いた差が10以上となるものでもよい。

本発明の保冷具は、前記保冷用組成物が、前記析出成分の含有量が0.1～12質量%であり、前記非析出成分の含有量が0.1～10質量%であり、前記pH指示薬の含有量が1～30ppmのものであってもよい。

本発明の保冷具は、前記析出成分が、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、リン酸水素塩、炭酸水素塩、リン酸塩、アルカリ金属の塩化物及びアルカリ土類金属の塩化物からなる群から選択される一種以上であってもよい。

本発明の保冷具は、前記非析出成分が、アクリル系ポリマー、カルボキシアルキルセルロース、キサンタンガム、グアーガム及びヒドロキシアルキルグアーガムからなる群から選択される一種以上であってもよい。

発明の効果

[0007] 本発明の保冷具は、冷却状態が目的とする状態にあるか容易に視認可能である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の保冷具の好ましい例について以下に説明する。ただし、本発明は

これら例のみに限定されることはなく、例えば、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、追加、省略、置換、及びその他の変更（量、数、位置、サイズなど）が可能である。

[0009] 本発明に係る保冷具は、水、析出成分、非析出成分及びpH指示薬を含有する保冷用組成物を備えた保冷具であって、前記析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出し、前記pH指示薬に該当しない成分であり、前記非析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出せず、前記pH指示薬に該当しない成分であり、凍結の前後において、前記pH指示薬の発色の変化又は有無を反映して、前記保冷用組成物が色変化する。

前記保冷具は、pH指示薬の発色の有無が反映された保冷用組成物の色が、凍結の前後において大きく変化するために、冷却状態が目的とする状態（対象物を十分に冷却できる状態）にあるか容易に視認可能なものである。そして、凍結の前後における保冷用組成物の色は、前記析出成分及び非析出成分等のpH指示薬以外の含有成分自体の色を主として反映したものではない。

[0010] 前記保冷用組成物は、例えば、前記析出成分及び非析出成分として、保冷用組成物の酸性度を調節し得る成分を組み合わせ、さらにこれら析出成分及び非析出成分に対して、適した変色域を有するpH指示薬を組み合わせることで、pH指示薬の発色の変化又は有無に依存した色変化が顕著に大きいものとすることができる。

以下、各成分について説明する。

[0011] 前記析出成分は、保冷剤の一成分として機能するものであり、主にその種類及び量により、保冷用組成物の凍結温度が決定される。

また、前記析出成分は、前記pH指示薬に該当せず、保冷用組成物の凍結時に、結晶又はアモルファス（非晶質）として析出する成分であり、析出によって保冷用組成物の色変化に関与するものである。

前記析出成分は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0012] 凍結前、好ましくは 0°C 以上の保冷用組成物中で、前記析出成分は、その溶解している量が多いほど好ましく、前記析出成分の総量のうち溶解している量が90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%（全量）であることが特に好ましい。

また、凍結後の保冷用組成物中で、前記析出成分は、その析出している量が多いほど好ましく、前記析出成分の総量のうち析出している量が90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%（全量）であることが特に好ましい。

[0013] 前記析出成分は、無機塩であることが好ましい。

[0014] 前記無機塩を構成するカチオンで金属イオンとしては、リチウムイオン (Li^{+})、ナトリウムイオン (Na^{+})、カリウムイオン (K^{+}) 等のアルカリ金属のイオン；マグネシウムイオン (Mg^{2+})、カルシウムイオン (Ca^{2+}) 等のアルカリ土類金属のイオン；鉄イオン (Fe^{3+} 、 Fe^{2+})、銅イオン (Cu^{2+} 、 Cu^{+}) 等の遷移金属のイオン；亜鉛イオン (Zn^{2+})、アルミニウムイオン (Al^{3+}) 等の第12族又は第13族の金属のイオン等が例示できる。

前記無機塩を構成するカチオンで非金属イオンとしては、アンモニウムイオン (NH_4^{+}) 等が例示できる。

[0015] 前記無機塩を構成するアニオンとしては、塩化物イオン (Cl^{-})、臭化物イオン (Br^{-})、ヨウ化物イオン (I^{-}) 等のハロゲンイオン；硫酸イオン (SO_4^{2-})；硝酸イオン (NO_3^{-})；炭酸イオン (CO_3^{2-})；炭酸水素イオン (HCO_3^{-})；硫酸水素イオン (HSO_4^{-})；リン酸イオン (PO_4^{3-})；リン酸水素イオン (HPO_4^{2-})；リン酸二水素イオン ($\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$)；亜硫酸イオン (SO_3^{2-})；チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)；塩素酸イオン (ClO_3^{-})；過塩素酸イオン (ClO_4^{-})；カルボキシ基 ($-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$)、スルホ基 ($-\text{S}(=\text{O})_2-\text{OH}$) 等の酸基から水素イオン (H^{+})

が除かれてなる基を有するイオン等が例示できる。

[0016] 前記無機塩は特に限定されないが、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl) 等のアルカリ金属の塩化物；塩化アンモニウム (NH_4Cl) 等の塩酸塩；硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸カリウム (K_2SO_4)、硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硫酸マグネシウム (MgSO_4)、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸ニッケル (NiSO_4)、ミョウバン ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$)、アンモニウムミョウバン ($\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$) 等の硫酸塩；硝酸ナトリウム (NaNO_3)、硝酸カリウム (KNO_3)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3)、硝酸カルシウム四水和物 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 等の硝酸塩；炭酸カリウム (K_2CO_3) 等の炭酸塩；炭酸水素カリウム (KHCO_3)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) 等の炭酸水素塩；塩化カルシウム (CaCl_2)、塩化マグネシウム (MgCl_2) 等のアルカリ土類金属の塩化物；リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4)、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4)、リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4)、リン酸水素二カリウム (K_2HPO_4)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、リン酸水素二アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 等のリン酸水素塩；リン酸三ナトリウム (Na_3PO_4) 等のリン酸塩；亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 等の亜硫酸塩；塩素酸カリウム (KClO_3) 等の塩素酸塩；過塩素酸ナトリウム (NaClO_4) 等の過塩素酸塩；チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 等のチオ硫酸塩；臭化カリウム (KBr)、臭化ナトリウム (NaBr) 等のアルカリ金属の臭化物；ヨウ化カリウム (KI)、ヨウ化ナトリウム (NaI) 等のアルカリ金属のヨウ化物；ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 等のホウ酸塩等が例示できる。

前記無機塩は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0017] 前記無機塩は、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、リン酸水素塩、炭酸水素塩、リン酸塩、アルカリ金属の塩化物、アルカリ土類金属の塩化物、亜硫酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、チオ硫酸塩、アルカリ金属の臭化物、アルカ

リ金属のヨウ化物及びホウ酸塩からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。

そして、前記無機塩は、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、リン酸水素塩、炭酸水素塩、リン酸塩、アルカリ金属の塩化物及びアルカリ土類金属の塩化物からなる群から選択される一種以上であることがより好ましい。

このような無機塩を用いることで、保冷用組成物は、凍結の前後における色変化が大きく、かつ取り扱い性により優れたものとなる。

[0018] 保冷用組成物の析出成分の含有量は、後述するpH（A）が所定の範囲となる量であることが好ましく、0.1～12質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましく、0.5～5質量%であってもよい。

[0019] 前記非析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出せず、前記pH指示薬に該当しない成分である。なお、本明細書において「前記非析出成分が保冷用組成物の凍結時に析出しない」とは、保冷用組成物の凍結時に、前記非析出成分が水に溶解した状態のまま固化することを意味し、前記非析出成分の分子が多量に集合することなく、水分子に取り囲まれたまま固化している状態であると推測され、多量の前記非析出成分の分子が集合して固化している状態ではないと推測される。

前記非析出成分は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0020] 凍結前及び凍結後の保冷用組成物中で、前記非析出成分は、その析出している量が少ないほど好ましく、前記非析出成分の総量のうち析出している量が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましく、0質量%である（全量が析出していない）ことが特に好ましい。

[0021] 前記非析出成分は、増粘剤又は界面活性剤であることが好ましく、増粘剤であることがより好ましい。

[0022] 前記増粘剤は特に限定されないが、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナト

リウム等のアクリル系ポリマー（ポリアクリル酸骨格有する化合物）；カルボキシメチルセルロース（CMC）等のカルボキシアルキルセルロース；グアーガム；ヒドロキシプロピルグアーガム等のヒドロキシアルキルグアーガム；ペクチン；キサンタンガム；タマリンドガム；カラギーナン；プロピレングリコール等のアルキレングリコールが例示できる。

前記増粘剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0023] 前記増粘剤は、アクリル系ポリマー、カルボキシアルキルセルロース、キサンタンガム、グアーガム、ヒドロキシアルキルグアーガム、ペクチン、タマリンドガム、カラギーナン及びアルキレングリコールからなる群から選択される一種以上であることが好ましい。

そして、前記増粘剤は、アクリル系ポリマー、カルボキシアルキルセルロース、キサンタンガム、グアーガム及びヒドロキシアルキルグアーガムからなる群から選択される一種以上であることがより好ましい。

このような増粘剤を用いることで、保冷用組成物は、凍結の前後における色変化が大きく、かつ取り扱い性により優れたものとなる。

[0024] 前記界面活性剤は特に限定されないが、ドデシル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸塩；デカン酸ナトリウム等のアルキルカルボン酸塩；N-イソプロピルアクリルアミド等のN-アルキルアクリルアミド；ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル等のポリオキシエチレンジアルキルエーテル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンモノアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンモノアルケニルエーテル等が例示できる。

前記界面活性剤は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0025] 保冷用組成物の前記非析出成分の含有量は、後述するpH（B）が所定の範囲となる量であることが好ましく、0.1～10質量%であることが好ましく、0.3～4質量%であることがより好ましい。

[0026] 保冷用組成物においては、前記析出成分が無機塩であり、前記非析出成分が増粘剤であることが好ましい。このような保冷用組成物は、凍結の前後における色変化が大きく、かつ取り扱い性により優れたものとなる。

[0027] 前記pH指示薬（酸塩基指示薬）は、その発色の有無を反映させて保冷用組成物の色を決定するものである。保冷用組成物は、pH指示薬を含有することにより、凍結の前後において色変化する。

[0028] 前記pH指示薬は公知のものでよく、特に限定されない。

pH指示薬は、その変色が観察されるpH範囲、すなわち変色域を有している。pH指示薬は、溶液中で解離形と未解離形とに分かれて存在し、これらの間に解離平衡が成り立っており、解離形と未解離形とで呈する色が異なるものであるが、変色域外では、平衡は解離形か未解離形かのいずれか一方に著しく片寄っており、一方の色しかみられない。そして、変色域でpH指示薬は、解離形と未解離形とが比較できる程度の量で混在しており、両方の色の混ざりがみられる（「化学大辞典縮刷版第39刷、2006年9月15日、共立出版株式会社」）。

[0029] 本発明におけるpH指示薬は、変色域（pH）が2.8～11.0の範囲内にあるものが好ましい。表1に主なpH指示薬を例示する。表1には、該当するpH指示薬と共に、その変色域及び色変化をあわせて記載している。なお、表1中の「色変化（低pH→高pH）」とは、pH指示薬が含有されている液体のpHが、特定の値からこれよりも高い値へ変化した際に、pH指示薬が変色域内で示す色変化を示し、例えば、「赤→黄」とは、前記液体のpHが高くなる過程で、pH指示薬が前記液体を赤色から黄色に色変化させることを示す。

[0030]

[表1]

p H 指示薬	変色域 (p H)	色変化 (低 p H → 高 p H)
メチルイエロー	2.9 ~ 4.0	赤 → 黄
ブロモフェノールブルー (B P B)	3.0 ~ 4.6	黄 → 紫
コンゴーレッド	3.0 ~ 5.0	紫 → 赤
メチルオレンジ (M O)	3.1 ~ 4.4	赤 → 橙
ブロモクレゾールグリーン (B C G)	4.0 ~ 5.6	黄 → 青
メチルレッド (M R)	4.2 ~ 6.2	赤 → 黄
リトマス	4.5 ~ 8.3	赤 → 青
メチルパープル	4.8 ~ 5.4	紫 → 緑
p - ニトロフェノール	5.0 ~ 7.0	無 → 黄
ブロモクレゾールパープル (B C P)	5.2 ~ 6.8	黄 → 紫
クロロフェノールレッド	5.4 ~ 6.8	黄 → 赤
ブロモチモールブルー (B T B)	6.0 ~ 7.6	黄 → 青
ニュートラルレッド	6.8 ~ 8.0	赤 → 黄
フェノールレッド (P R)	6.8 ~ 8.4	黄 → 赤
p - ナフトールフタレイン	7.1 ~ 8.7	黄 → 青
クレゾールレッド	7.2 ~ 8.8	黄 → 赤
フェノールフタレイン (P P)	7.8 ~ 10.0	無 → 赤紫
チモールブルー	8.0 ~ 9.6	黄 → 青
チモールフタレイン	9.3 ~ 10.5	無 → 青

[0031] 前記 p H 指示薬は、一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよいが、通常は一種を単独で用いることが好ましい。

[0032] 保冷用組成物の p H 指示薬の含有量は、保冷用組成物の目的とする色変化が達成される限り特に限定されないが、1 ~ 30 p p m であることが好ましく、5 ~ 20 p p m であることがより好ましい。

[0033] 保冷用組成物は、水、析出成分、非析出成分及び p H 指示薬以外に、本発明の効果を損なわない範囲内において、これらに該当しないその他の成分を含有していてもよい。前記その他の成分としては、水以外の溶媒、防腐剤等の公知の各種添加剤が例示できる。

[0034] 前記溶媒は、前記析出成分、非析出成分及び p H 指示薬を溶解可能なもの

が好ましく、このようなものとしてアルコールが例示できる。

前記溶媒は一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0035] 水及び前記溶媒は、保冷剤の一成分として機能するものであり、前記析出成分と共に、主にこれらの種類及び量により、保冷用組成物の凍結温度が決定される。

保冷用組成物において、水及び前記溶媒の総含有量に対する前記溶媒の含有量の割合は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることが特に好ましい。

[0036] 前記防腐剤としては、食品保存料、酸化防止剤が例示でき、ナトリウムピリチオン、パラベン（パラオキシ安息香酸エステル）、プロタミン、有機窒素硫黄系化合物等が例示できる。

[0037] 保冷用組成物は、水及び前記溶媒以外の成分（前記析出成分、非析出成分、pH指示薬、及び前記溶媒以外のその他の成分）の総含有量に対する、前記析出成分、非析出成分及びpH指示薬の総含有量の割合が、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、100質量%であってもよい。前記総含有量の割合が前記下限値以上であることで、保冷用組成物は凍結の前後においてより大きく色変化する。

[0038] 保冷用組成物は、前記析出成分の含有量が0.1～10質量%であり、前記非析出成分の含有量が0.1～10質量%であり、前記pH指示薬の含有量が1～30ppmであるものが特に好ましい。このような保冷用組成物は、凍結の前後における色変化が大きく、かつ取り扱い性により優れたものとなる。

[0039] 保冷用組成物で好ましいものとしては、下記(i)～(iii)の一以上の条件を満たすものが例示できる。

(i) 凍結の前後において、 $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* が、正の値から負の値へ、又は負の値から正の値へ変化するもの。すなわち、凍結後の保冷用組成物の a^* を a_1^* 、凍結前の保冷用組成物の a^* を a_2^* とした場合、 $a_1^* < 0 < a_2^*$ 、又は $a_2^* < 0 < a_1^*$ の関係を満たすもの。

(i i) 凍結の前後において、 $L^* a^* b^*$ 表色系の b^* が、正の値から負の値へ、又は負の値から正の値へ変化するもの。すなわち、凍結後の保冷用組成物の b^* を b_1^* 、凍結前の保冷用組成物の b^* を b_2^* とした場合、 $b_1^* < 0 < b_2^*$ 、又は $b_2^* < 0 < b_1^*$ の関係を満たすもの。

(i i i) 凍結後の a^* から凍結前の a^* を引いた差が10以上(+10以上)となるもの。すなわち、凍結後の保冷用組成物の a^* を a_1^* 、凍結前の保冷用組成物の a^* を a_2^* とした場合、 $a_1^* - a_2^* \geq 10$ の関係を満たすもの。

ただし、 a_1^* 及び b_1^* は同時期の値であり、 a_2^* 及び b_2^* は同時期の値である。

保冷用組成物は、前記(i)、(i i)及び(i i i)の一以上(一、二又はすべて)の関係を満たすことで、その凍結の前後においてより大きく色変化する。

[0040] 保冷用組成物で好ましいものとしては、下記(i v)及び(v)の一以上の条件を満たすものも例示できる。

(i v) 前記析出成分及び水以外のすべての含有成分(前記非析出成分、pH指示薬及びその他の成分)を同じ質量の水で置換した場合のpH(以下、「pH(A)」ということがある)が、7.0以上11.5以下となり、且つ、前記非析出成分及び水以外のすべての含有成分(前記析出成分、pH指示薬及びその他の成分)を同じ質量の水で置換した場合のpH(以下、「pH(B)」ということがある)が、2.7以上9.0以下となるものであり、pH(A)及びpH(B)が、前記pH指示薬の変色域よりも低いpH、前記変色域のpH、及び前記変色域よりも高いpHの3つのpH域のうち、互いに異なるpH域の値を示すもの。

(v) 前記析出成分及び水以外のすべての含有成分(前記非析出成分、pH指示薬及びその他の成分)を同じ質量の水で置換した場合のpH(以下、「pH(α)」ということがある)が、4.5以上7.0未満となり、且つ、前記非析出成分及び水以外のすべての含有成分(前記析出成分、pH指示

薬及びその他の成分)を同じ質量の水で置換した場合のpH(以下、「pH(β)」ということがある)が、5.5以上10.3以下となるものであり、pH(α)及びpH(β)が、前記pH指示薬の変色域よりも低いpH、前記変色域のpH、及び前記変色域よりも高いpHの3つのpH域のうち、互いに異なるpH域の値を示すもの。

ここで、「pH(A)及びpH(B)が、前記pH指示薬の変色域よりも低いpH、前記変色域のpH、及び前記変色域よりも高いpHの3つのpH域のうち、互いに異なるpH域の値を示す」とは、例えば、pH(A)がpH指示薬の変色域よりも低いpH域の値を示す場合であれば、pH(B)がpH指示薬の変色域のpHの値、又はpH指示薬の変色域よりも高いpHの値を示すことを意味する。

また、pH(A)及びpH(B)は、pH指示薬が保冷用組成物中で溶解している温度でのpHであることが好ましい。

[0041] pH(A)は、保冷用組成物での含有量(質量%)と同じ含有量(質量%)で前記析出成分のみを含有する析出成分含有水(例えば、析出成分水溶液)のpHに相当する。pH(A)は11.2以下であることが好ましく、10.8以下であることがより好ましい。また、pH(A)は7.2以上であることが好ましく、7.4以上であることがより好ましい。

pH(B)は、保冷用組成物での含有量(質量%)と同じ含有量(質量%)で前記非析出成分のみを含有する非析出成分含有水(例えば、非析出成分水溶液)のpHに相当する。pH(B)は8.8以下であることが好ましく、8.4以下であることがより好ましい。また、pH(B)は2.5以上であることが好ましく、2.7以上であることがより好ましい。

[0042] pH(α)はpH(A)と同じ意味のものである。pH(α)は6.9以下であることが好ましく、6.7以下であることがより好ましい。また、pH(α)は4.7以上であることが好ましく、4.9以上であることがより好ましい。

pH(β)はpH(B)と同じ意味のものである。pH(β)は5.7以

上であることが好ましく、5.9以上であることがより好ましい。

[0043] 保冷用組成物で好ましいものとしては、さらに下記 (v i) 及び (v i i) の一以上の条件を満たすものも例示できる。

(v i) 前記析出成分及び水以外のすべての含有成分（前記非析出成分、pH指示薬及びその他の成分）を同じ質量の水で置換した場合のpH（pH（A））が、7.0以上11.5以下となり、且つ、前記非析出成分及び水以外のすべての含有成分（前記析出成分、pH指示薬及びその他の成分）を同じ質量の水で置換した場合のpH（pH（B））が、2.7以上9.0以下となるものであり、凍結前の保冷用組成物のpH（以下、「pH（C）」ということがある）及びpH（B）が、前記pH指示薬の変色域よりも低いpH、前記変色域のpH、及び前記変色域よりも高いpHの3つのpH域のうち、互いに異なるpH域の値を示すもの。

(v i i) 前記析出成分及び水以外のすべての含有成分（前記非析出成分、pH指示薬及びその他の成分）を同じ質量の水で置換した場合のpH（pH（ α ））が、4.5以上7.0未満となり、且つ、前記非析出成分及び水以外のすべての含有成分（前記析出成分、pH指示薬及びその他の成分）を同じ質量の水で置換した場合のpH（pH（ β ））が、5.5以上10.3以下となるものであり、凍結前の保冷用組成物のpH（pH（C））及びpH（ β ）が、前記pH指示薬の変色域よりも低いpH、前記変色域のpH、及び前記変色域よりも高いpHの3つのpH域のうち、互いに異なるpH域の値を示すもの。

pH（C）は、pH指示薬が保冷用組成物中で溶解している温度でのpHであることが好ましい。

[0044] 保冷用組成物は、前記 (i v) 及び (v) の一以上（一又は二）の条件を満たすか、又は前記 (v i) 及び (v i i) の一以上（一又は二）の条件を満たすことで、その凍結の前後において、より大きく色変化する。

前記 (i v) 又は (v) の条件、あるいは前記 (v i) 又は (v i i) の条件を満たす保冷用組成物は、pH指示薬の発色に影響を与える前記析出成

分及び非析出成分として、所定濃度の水溶液のpHが特定の範囲内にあるものを組み合わせ、さらにこれら析出成分及び非析出成分に対して、適した変色域を有するpH指示薬を組み合わせることで、pH指示薬の発色の変化又は有無に依存した色変化を顕著に大きくするものである。

[0045] 保冷用組成物は、凍結前後での色差 (ΔE) が8以上であるものが好ましく、10以上であるものがより好ましく、11以上であるものが特に好ましい。

また、保冷用組成物の凍結前後での色差 (ΔE) の上限値は、特に限定されないが、例えば、50であってもよいし、48であってもよく、46であってもよい。

[0046] 保冷用組成物は、凍結前の段階では、pH指示薬におけるプロトン化及び脱プロトン化のいずれかが、保冷用組成物中に溶解している前記析出成分の影響を受けているのに対し、凍結後の段階では、前記析出成分の大半又はすべてが保冷用組成物中で析出していることにより、pH指示薬におけるプロトン化及び脱プロトン化のいずれかが、前記析出成分の影響を全く受けていないか又は軽度を受けているに過ぎないと推測される。そしてこれにより、保冷用組成物は、pH指示薬の発色の変化又は有無を反映して、凍結の前後において、大きく色変化すると推測される。

[0047] 保冷用組成物は、水、前記析出成分、非析出成分、pH指示薬、及び必要に応じて前記その他の成分を配合することで得られる。

各成分の配合方法は特に限定されず、保冷用組成物の凍結温度よりも高い温度において、各成分が均一に溶解又は分散するように、任意に調節できる。

例えば、各成分の配合時には、すべての成分を添加してからこれらを混合してもよいし、一部の成分を順次添加しながら混合してもよく、すべての成分を順次添加しながら混合してもよい。

混合方法は特に限定されず、攪拌子又は攪拌翼等を回転させて混合する方法；ミキサー、三本ロール、ニーダー又はビーズミル等を使用して混合する

方法；超音波を加えて混合する方法等、公知の方法から適宜選択すればよい。

[0048] 本発明に係る保冷具は、前記保冷用組成物を備えたものであり、例えば、液状物を封入可能な容器等の保持手段によって、保冷用組成物を保持することで構成される。

前記保持手段の材質は、保持された保冷用組成物の色変化（変色）が視認可能な程度に透明性を有していれば、特に限定されず、好ましいものとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリアミド；ポリエステル等の合成樹脂が例示できる。これらの中でも、耐低温脆性、耐水性及び耐薬品性等に優れる点から、ポリオレフィンが好ましく、成形が容易で、高い強度を有する高密度ポリエチレンがより好ましい。

[0049] 前記保冷用組成物は、凍結の前後において大きく色変化するために、凍結の有無を容易に視認可能なものである。そして、保冷用組成物のこの色変化が、保冷具の外側から視認可能となっており、これにより保冷具は、所望の温度にまで十分に冷却されているか否かが容易に視認可能となっている。

また、前記保冷用組成物は、凍結及び解凍を繰り返すなど、冷却及び昇温を繰り返しても、効果が損なわれることが無いので、これを備えた保冷具は、繰り返し利用にも適したものである。

実施例

[0050] 以下、具体的実施例により、本発明についてより詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に、何ら限定されるものではない。なお、以下において、pH指示薬の含有量（配合量、濃度）の単位「ppm」は、すべて質量比に基づくものである。

[0051] 本実施例及び比較例で使用した原料を、以下に示す。

（増粘剤）

・ アクリル系ポリマー（１）：東亜合成社製「アロンビスAH-305X」

・ アクリル系ポリマー（２）：住友精化社製「アクベックHV-505E」

D」

- ・ アクリル系ポリマー（３）：日本触媒社製「アクアリックＡＳ５８」
- ・ アクリル系ポリマー（４）：日本触媒社製「アクアリックＦＨ－Ｓ」
- ・ アクリル系ポリマー（５）：日本触媒社製「アクアリックＩＨ－Ｇ」
- ・ アクリル系ポリマー（６）：東亜合成社製「ジュンロンＰＷ１２１」
- ・ ＣＭＣ：カルボキシメチルセルロース（関東化学社製）
- ・ ＸＴＧ：キサンタンガム（三晶社製）

（ｐＨ指示薬）

- ・ ＢＴＢ：ブロムチモールブルー（和光純薬社製）
- ・ ＢＣＰ：ブロモクレゾールパープル（和光純薬社製）
- ・ ＰＲ：フェノールレッド（和光純薬社製）
- ・ ＴＰ：チモールフタレイン（和光純薬社製）
- ・ ＢＰＢ：ブロモフェノールブルー（和光純薬社製）

[0052] [実施例１]

<保冷用組成物及び保冷具の製造>

室温（２０～２５℃）において、水（９６．７質量部）、ＢＴＢ、アクリル系ポリマー（１）（１．３質量部）、リン酸水素二カリウム（２質量部）を添加及び混合して、保冷用組成物を得た。このとき、ＢＴＢの配合量は、得られた保冷用組成物での含有量が１０ｐｐｍとなるように調節した。水以外の各配合成分及び濃度、ｐＨ（Ａ）並びにｐＨ（Ｂ）等を表２に示す。ここで、ｐＨ（Ａ）はｐＨ（ α ）と同義であり、ｐＨ（Ｂ）はｐＨ（ β ）と同義である。そして、得られた保冷用組成物のｐＨ（Ｃ）を測定した。結果を表６に示す。ｐＨ（Ａ）、ｐＨ（Ｂ）及びｐＨ（Ｃ）は、すべて測定対象物の温度を２５℃として測定した。

なお、表２において、ｐＨ（Ａ）の欄に「質量％」単位で記載されている濃度は、ｐＨ（Ａ）測定時の無機塩水溶液の濃度を示す。同様に、ｐＨ（Ｂ）の欄に「質量％」単位で記載されている濃度は、ｐＨ（Ｂ）測定時の増粘剤水溶液の濃度を示す。また、ｐＨ指示薬の変色域の欄に記載されている「

色変化」とは、pH指示薬が含有されている液体のpHが、特定の値からこれよりも高い値へ変化した際に、pH指示薬が変色域内で示す色変化を示し、例えば、「黄→青」とは、前記液体のpHが高くなる過程で、pH指示薬が前記液体を黄色から青色に色変化させることを示す。

次いで、得られた保冷用組成物を高密度ポリエチレン製の容器に封入して、保冷具を得た。

[0053] <保冷用組成物の評価>

(色差(ΔE))

得られた保冷用組成物(保冷具)を−25℃まで冷却した。この間、保冷用組成物は、−25℃よりも高い温度で凍結すると共に、凍結の前後で色変化した。そして、凍結前の保冷用組成物と、凍結後の保冷用組成物について、色差測定器(エックスライト社製「X-r i t e 530」)を使用して、下記条件でL*、a*、b*を測定した。

(測定条件)

高密度ポリエチレン製の容器に封入した保冷用組成物について、この容器の上から色差測定器をあて、凍結前のL*、a*、b*の値を測定した。さらに−25℃の凍結庫にて保冷用組成物を凍結させ、凍結直後のL*、a*、b*の値を凍結前の場合と同様に測定した。

[0054] そして、得られたL*、a*、b*の測定値から、下記式(1)にしたがって、凍結前後での保冷用組成物の色差(ΔE)を算出した。結果を表4に示す。

(色差(ΔE)の算出)

$$\Delta E = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2} \quad \dots (1)$$

(式中、L₁*は凍結後の保冷用組成物のL*の値であり、L₂*は凍結前の保冷用組成物のL*の値であり、a₁*は凍結後の保冷用組成物のa*の値であり、a₂*は凍結前の保冷用組成物のa*の値であり、b₁*は凍結後の保冷用組成物のb*の値であり、b₂*は凍結前の保冷用組成物のb*の値であり、L

1*、a 1*及びb 1*は同時期の値であり、L 2*、a 2*及びb 2*は同時期の値である。)

[0055] (色変化)

上記の ΔE 算出時において、凍結前後での保冷用組成物の色変化を、下記基準にしたがって目視で評価した。結果を表4に示す。

なお、表4において、評価結果の欄に記載されている「色変化」とは、凍結前後での保冷用組成物の色変化を示し、例えば、「緑→黄」とは、保冷用組成物の色が凍結前は緑色で凍結後は黄色であったことを示す。

○：凍結前後での色変化が大きく、冷却状態の視認が極めて容易である。

△：凍結前後での色変化が判別可能であり、冷却状態の視認が可能である。

。

×：凍結前後での色変化が不明瞭であり、冷却状態の視認が困難又は不可能である。

[0056] <保冷用組成物及び保冷具の製造、保冷用組成物の評価>

[実施例2～7、比較例1～4]

保冷用組成物の配合成分及び濃度を表2に示すとおりとした点以外は、実施例1と同じ方法で保冷用組成物及び保冷具を製造し、保冷用組成物を評価した。結果を表4に示す。また、保冷用組成物のpH(C)を表6に示す。

[0057] [実施例8～17、比較例5～10]

保冷用組成物の配合成分及び濃度を表3に示すとおりとした点以外は、実施例1と同じ方法で保冷用組成物及び保冷具を製造し、保冷用組成物を評価した。なお、保冷用組成物の評価は、目視による色変化についてのみ行った。結果を表5に示す。また、保冷用組成物のpH(C)を表6に示す。

[0058] なお、実施例1～17、比較例1～10の保冷用組成物ではいずれも、凍結前は無機塩が完溶していたが、凍結後は無機塩の全量又はほぼ全量が析出していた。

また、実施例1～17、比較例1～10のすべてにおいて、保冷用組成物のpH指示薬の含有量は、10ppmとした。

[0059] [表2]

	配合成分					
	無機塩		増粘剤		pH指示薬	
	名称	pH (A) (質量%)	名称	pH (B) (質量%)	名称	変色域 (色変化)
実施例 1	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	BTB	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 2	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.16 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 3	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	PR	6.8~8.4 (黄→赤)
実施例 4	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	CMC	6.2 (1.3)	BTB	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 5	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	XTG	5.4 (1.3)	BTB	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 6	リン酸水素 ニアンモニウム	7.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (2)	2.9 (1.0)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 7	硫酸 ナトリウム	6.3 (2.0)	CMC	6.2 (1.3)	BTB	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 1	炭酸 カリウム	11.6 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	BTB	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 2	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	TP	9.3~10.5 (無→青)
比較例 3	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	BPB	3.0~4.6 (黄→紫)
比較例 4	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (3)	2.6 (1.3)	BTB	6.0~7.6 (黄→青)

[0060]

[表3]

	配合成分					
	無機塩		増粘剤		pH指示薬	
	名称	pH (A) (質量%)	名称	pH (B) (質量%)	名称	変色域 (色変化)
実施例 8	リン酸水素 二ナトリウム	9.2 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 9	リン酸水素 二アンモニウム	7.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 10	リン酸水素 二アンモニウム	7.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	B C P	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 11	リン酸水素 二アンモニウム	7.9 (2.0)	CMC	6.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 12	硫酸 ナトリウム	6.3 (2.0)	アクリル系 ポリマー (4)	9.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 13	硫酸 ナトリウム	6.3 (2.0)	アクリル系 ポリマー (5)	10.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 14	硝酸カルシウム 四水和物	5.7 (2.0)	CMC	6.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 15	塩化 アンモニウム	5.5 (2.0)	CMC	6.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
実施例 16	リン酸水素 二アンモニウム	7.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (2)	3.0 (0.8)	B C P	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 17	リン酸水素 二アンモニウム	7.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (2)	3.1 (0.6)	B C P	5.2~6.8 (黄→紫)
比較例 5	硫酸 ナトリウム	6.3 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 6	硫酸 ナトリウム	6.3 (2.0)	X T G	5.4 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 7	硝酸カルシウム 四水和物	5.7 (2.0)	アクリル系 ポリマー (1)	5.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 8	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (5)	10.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 9	リン酸水素 二カリウム	8.9 (2.0)	アクリル系 ポリマー (4)	9.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)
比較例 10	リン酸二水素 アンモニウム	4.4 (2.0)	CMC	6.2 (1.3)	B T B	6.0~7.6 (黄→青)

[0061]

[表4]

	評価結果									
	凍結前			凍結後			$a1^*-a2^*$	$b1^*-b2^*$	ΔE	色変化
	$L2^*$	$a2^*$	$b2^*$	$L1^*$	$a1^*$	$b1^*$				
実施例 1	47.03	-12.54	9.64	41.50	-2.49	11.30	10.05	1.66	11.59	○ (緑→黄)
実施例 2	32.86	21.94	-18.71	44.45	-4.02	14.20	-25.96	32.91	43.49	○ (紫→黄)
実施例 3	47.08	17.24	30.33	44.35	-2.73	21.57	-19.97	-8.76	21.98	○ (赤→黄)
実施例 4	35.88	-3.91	-20.48	53.05	-1.97	12.20	1.94	32.68	36.97	△ (青→緑)
実施例 5	33.02	-6.56	-6.14	53.12	-5.99	9.65	0.57	15.79	25.57	△ (青→黄緑)
実施例 6	37.67	9.59	-11.19	43.84	-3.01	6.78	-12.60	17.97	22.80	○ (紫→黄)
実施例 7	38.22	-6.57	-17.83	49.79	-3.55	16.77	3.02	34.60	36.61	○ (緑→黄)
比較例 1	34.61	1.88	-28.39	35.12	2.85	-15.63	0.97	12.76	12.81	× (青→薄青)
比較例 2	60.24	-0.06	-1.68	44.31	-0.24	-0.80	-0.18	0.88	15.96	× (無→白)
比較例 3	33.22	28.70	-34.60	27.13	6.99	-19.42	-21.71	15.18	27.18	× (紫→薄紫)
比較例 4	55.11	-4.97	26.81	38.94	-0.09	13.70	4.88	-13.11	21.38	× (黄→黄)

[0062]

[表5]

	評価結果									
	凍結前			凍結後			$a1^*-a2^*$	$b1^*-b2^*$	ΔE	色変化
	$L2^*$	$a2^*$	$b2^*$	$L1^*$	$a1^*$	$b1^*$				
実施例 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (緑→黄)
実施例 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (緑→黄)
実施例 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (紫→黄)
実施例 11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ (青→薄青)
実施例 12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (青→緑)
実施例 13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ (青→薄青)
実施例 14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (緑→黄)
実施例 15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	△ (黄緑→白)
実施例 16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (紫→黄)
実施例 17	—	—	—	—	—	—	—	—	—	○ (紫→黄)
比較例 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	× (黄→黄)
比較例 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	× (黄→黄)
比較例 7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	× (黄→黄)
比較例 8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	× (青→青)
比較例 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	× (青→青)
比較例 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	× (黄→黄)

[0063]

[表6]

	p H (C)			p H (C)
実施例 1	6. 6		比較例 1	1 0. 5
実施例 2	6. 6		比較例 2	6. 6
実施例 3	6. 6		比較例 3	6. 6
実施例 4	8. 9		比較例 4	5. 6
実施例 5	8. 3		比較例 5	4. 5
実施例 6	6. 2		比較例 6	4. 6
実施例 7	5. 8		比較例 7	4. 3
実施例 8	6. 7		比較例 8	9. 0
実施例 9	6. 5		比較例 9	8. 8
実施例 1 0	6. 5		比較例 1 0	4. 9
実施例 1 1	8. 8			
実施例 1 2	7. 8			
実施例 1 3	8. 2			
実施例 1 4	5. 6			
実施例 1 5	5. 4			
実施例 1 6	6. 3			
実施例 1 7	6. 5			

[0064] 上記結果から明らかなように、実施例 1 ～ 1 7 では、凍結時の無機塩の析出に伴い、p H 指示薬の発色の変化を反映して、保冷用組成物の色が明瞭に変化し、冷却状態を容易に視認できた。

これに対して、比較例 1 ～ 1 0 では、凍結時に無機塩が析出しても、保冷用組成物の色変化が不明瞭であり、冷却状態の視認が困難であるか又は不可能であった。

[0065] <保冷用組成物及び保冷具の製造、保冷用組成物の評価>

[実施例 1 8 ～ 3 0]

保冷用組成物の配合成分及び濃度を表 7 ～ 8 に示すとおりとした点以外は、実施例 1 と同じ方法で保冷用組成物及び保冷具を製造し、保冷用組成物を評価した。なお、保冷用組成物の評価は、目視による色変化についてのみ行った。結果を表 9 に示す。また、保冷用組成物の p H (C) も表 9 に示す。

例えば、実施例 1 8 では、無機塩として、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム

及びリン酸水素二アンモニウムの３種を併用しているが、これらの保冷用組成物での含有量、及びpH（A）測定時の水溶液での濃度は、硫酸カリウムが５質量％、硫酸ナトリウムが３質量％、リン酸水素二アンモニウムが２質量％である。また、実施例１８で、pH（B）は３．５であり、pH（C）は６．４であった。

[0066] なお、実施例１８～３０の保冷用組成物ではいずれも、凍結前は無機塩が完溶していたが、凍結後は無機塩の全量又はほぼ全量が析出していた。

また、実施例１８～３０のすべてにおいて、保冷用組成物のpH指示薬の含有量は、１０ppmとした。

[0067]

[表7]

	配合成分					
	無機塩		増粘剤		pH指示薬	
	名称	pH (A) (質量%)	名称	pH (B) (質量%)	名称	変色域 (色変化)
実施例 18		7.7	アクリル系 ポリマー(6)	3.5 (0.8)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸カリウム	(5)				
	硫酸 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニアンモニウム	(2)				
実施例 19		7.7	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸カリウム	(5)				
	硫酸 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニアンモニウム	(2)				
実施例 20		8.7	アクリル系 ポリマー(6)	3.5 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸カリウム	(5)				
	硫酸 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニカリウム	(2)				
実施例 21		8.7	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸カリウム	(5)				
	硫酸 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニナトリウム	(2)				
実施例 22		8.8	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニカリウム	(2)				
実施例 23		8.8	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸カリウム	(3)				
	リン酸水素 ニカリウム	(2)				

[0068]

[表8]

	配合成分					
	無機塩		増粘剤		pH指示薬	
	名称	pH (A) (質量%)	名称	pH (B) (質量%)	名称	変色域 (色変化)
実施例 24		8.6	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	硫酸カリウム	(5)				
	塩化 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニカリウム	(2)				
実施例 25		7.7	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	塩化 ナトリウム	(5)				
	リン酸水素 ニアンモニウム	(2)				
実施例 26		8.6	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
	塩化カリウム	(5)				
	硫酸 ナトリウム	(3)				
	リン酸水素 ニカリウム	(2)				
実施例 27	リン酸水素 ニアンモニウム	7.9 (5)	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 28	リン酸水素 ニアンモニウム	7.9 (10)	アクリル系 ポリマー(1)	5.2 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 29	リン酸水素 ニアンモニウム	7.9 (10)	アクリル系 ポリマー(6)	3.5 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)
実施例 30	リン酸水素 ニナトリウム	9.1 (10)	アクリル系 ポリマー(6)	3.5 (1.3)	BCP	5.2~6.8 (黄→紫)

[0069]

[表9]

	p H (C)	色変化			p H (C)	色変化
実施例 18	6.4	○ (黄→紫)		実施例 24	6.7	○ (黄→紫)
実施例 19	6.4	○ (黄→紫)		実施例 25	6.4	○ (黄→紫)
実施例 20	6.6	○ (黄→紫)		実施例 26	6.7	○ (黄→紫)
実施例 21	6.6	○ (黄→紫)		実施例 27	6.8	○ (黄→紫)
実施例 22	6.8	○ (黄→紫)		実施例 28	7	○ (黄→紫)
実施例 23	6.7	○ (黄→紫)		実施例 29	6.8	○ (黄→紫)
				実施例 30	8.5	○ (黄→紫)

[0070] 上記結果から明らかなように、実施例18～30では、凍結時の無機塩の析出に伴い、pH指示薬の発色の変化を反映して、保冷用組成物の色が明瞭に変化し、冷却状態を容易に視認できた。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明は、各種生鮮物用の保冷具として利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 水、析出成分、非析出成分及びpH指示薬を含有する保冷用組成物を備えた保冷具であって、
- 前記析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出し、前記pH指示薬に該当しない成分であり、
- 前記非析出成分は、前記保冷用組成物の凍結時に析出せず、前記pH指示薬に該当しない成分であり、
- 凍結の前後において、前記pH指示薬の発色の変化又は有無を反映して、前記保冷用組成物が色変化する保冷具。
- [請求項2] 前記析出成分が無機塩であり、前記非析出成分が増粘剤である、請求項1に記載の保冷具。
- [請求項3] 前記保冷用組成物が、凍結の前後において $L^*a^*b^*$ 表色系の a^* 若しくは b^* が、正の値から負の値へ、又は負の値から正の値へ変化するか、あるいは凍結後の a^* から凍結前の a^* を引いた差が10以上となるものである、請求項1に記載の保冷具。
- [請求項4] 前記保冷用組成物が、前記析出成分の含有量が0.1～12質量%であり、前記非析出成分の含有量が0.1～10質量%であり、前記pH指示薬の含有量が1～30ppmのものである、請求項1に記載の保冷具。
- [請求項5] 前記析出成分が、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、リン酸水素塩、炭酸水素塩、リン酸塩、アルカリ金属の塩化物及びアルカリ土類金属の塩化物からなる群から選択される一種以上である、請求項1に記載の保冷具。
- [請求項6] 前記非析出成分が、アクリル系ポリマー、カルボキシアルキルセルロース、キサンタンガム、グアーガム及びヒドロキシアルキルグアーガムからなる群から選択される一種以上である、請求項1に記載の保冷具。