



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월05일
(11) 등록번호 10-1651200
(24) 등록일자 2016년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01K 3/04 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7016772
(22) 출원일자(국제) 2007년12월28일
심사청구일자 2012년12월27일
(85) 번역문제출일자 2009년08월11일
(65) 공개번호 10-2009-0112696
(43) 공개일자 2009년10월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/064595
(87) 국제공개번호 WO 2008/083926
국제공개일자 2008년07월17일
(30) 우선권주장
07100418.8 2007년01월11일
유럽특허청(EPO)(EP)
07114081.8 2007년08월09일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2006048412 A1*
JP평성05099754 A
WO2006077413 A1
KR1020020086597 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
프레시포인트 퀄리티 어슈어런스 리미티드
이스라엘 하이파 네서 47 하타샤 스트리트 텔 하
난 인더스트리얼 존
(72) 발명자
하러 디트리히
독일 95448 바이로이트 항백 30
구에타-네이루드 탈
이스라엘 34752 하이파 에더 16에이
살만 후세인
이스라엘 12440 골란 하이츠 가자 빌리지
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 21 항

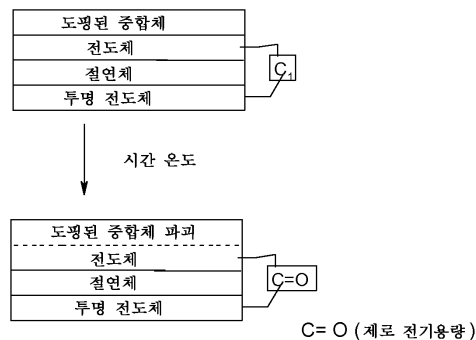
심사관 : 권민정

(54) 발명의 명칭 시간 온도 지시계

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 측정 및 지시 기술 분야에 속하며, 시간-온도 지시계 및 이의 제조방법 및 사용 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 발명의 시간-온도 지시계는 하나 이상의 금속층 또는 금속 함유층과 상기 금속층 또는 금속 함유층에 직접 접촉되는 하나 이상의 도핑된 중합체층(여기서, 상기 중합체에 첨가되는 도펀트는 산, 염기 또는 염 또는 광잠재성 산 또는 광잠재성 염기이다) 및/또는 하나 이상의 중합체층(여기서, 상기 중합체는 산성 또는 잠재성 산성 그룹, 또는 염기성 또는 잠재성 염기성 그룹으로 관능화된다)을 포함하는 시간 온도 지시계, 또는 금속 입자와 광잠재성 산 또는 광잠재성 염기를 함유하는 하나 이상의 중합체층, 또는 금속 입자를 함유하는 하나 이상의 중합체층(여기서, 상기 중합체는 잠재성 산성 또는 잠재성 염기성 그룹으로 관능화된다)을 포함하는 시간 온도 지시계를 포함한다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

제1 운반체층, 금속층 또는 금속 함유층 및 접착제층을 포함하는 제1 라벨로서, 상기 접착제층은 상기 금속층 또는 금속 함유층에 대하여 상기 제1 운반체층의 반대측에 배치되는 제1 라벨; 및

도핑된 중합체층을 포함하는 제2 라벨로서, 상기 도핑된 중합체는 중합체 및 도펀트를 포함하고, 상기 도펀트는 산, 염기, 염, 광감제성 산 또는 광감제성 염기인 제2 라벨

을 포함하는, 시간 온도 지시계(time temperature indicator) 제조용 부품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 라벨이 상기 도핑된 중합체층을 운반하는 제2 운반체층을 추가로 포함하는, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 라벨이 상기 금속층 또는 금속 함유층의 일부분의 위에 위치하는 보호층을 추가로 포함하고, 상기 보호층이 상기 제2 라벨에 사용된 도핑된 중합체에 대하여 비반응성이고 비투과성인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 도핑된 중합체층의 중합체가 접착제인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 도펀트가 염인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 도펀트가 산인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 도펀트가 염기인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 도펀트가 1 내지 20%의 농도로 상기 중합체층에 존재하는, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 도펀트가 1 내지 10%의 농도로 첨가되는, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 함유층의 금속이 알루미늄, 구리, 은, 철, 마그네슘, 주석, 크롬, 아연, 니켈, 티탄 및 이들 금속의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 함유층이 알루미늄 층인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 함유층이 금속 안료 분산액 기재의 잉크를 포함하는 금속 함유층인, 시

간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 함유층이 금속 입자를 함유하는 중합체 매트릭스인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 함유층이 저항기 장치의 일부인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 금속층 또는 금속 함유층이 2개 이상의 전도성 층과 이들 사이의 유전성/절연성 층을 특징으로 하는 전기용량형 시간 온도 지시계 장치(capacitive time-temperature indicator)의 일부인, 시간 온도 지시계 제조용 부품.

청구항 16

제1항의 부품을 사용하여 시간 온도 지시계를 제조하는 방법으로서,

상기 제2 라벨의 중합체가 상기 제1 라벨의 금속층 또는 금속 함유층과 대면하도록 상기 제2 라벨을 상기 제1 라벨의 금속층 또는 금속 함유층 위에 적용함으로써 시간 온도 지시계를 활성화하는 단계를 포함하는, 시간 온도 지시계를 제조하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 도핑된 중합체층의 중합체가 접착제인, 시간 온도 지시계를 제조하는 방법.

청구항 18

제1항의 부품을 사용하여 시간 온도 지시계를 활성화하고 부착하는 방법으로서,

상기 제2 라벨을 금속층 또는 금속 함유층의 표면에 부착하여 상기 제2 라벨의 도핑된 중합체층이 상기 제1 라벨의 금속층 또는 금속 함유층과 대면하는 결합된 라벨을 형성하는 단계 및 상기 결합된 라벨을 시간 온도 지시계를 부착하고자 하는 제품의 표면 위에 상기 제1 라벨 상의 상기 접착제층을 통해 접착시키는 단계를 포함하는, 시간 온도 지시계를 활성화하고 부착하는 방법.

청구항 19

제1항의 부품을 사용하여 시간 온도 지시계를 활성화하고 부착하는 방법으로서,

상기 제1 라벨을 시간 온도 지시계를 부착하고자 하는 제품의 표면 위에 상기 제1 라벨 상의 상기 접착제층을 통해 부착시키는 단계 및 상기 도핑된 중합체층이 상기 제1 라벨의 금속층 또는 금속 함유층과 대면하도록 상기 제2 라벨을 상기 제1 라벨 위에 접착시키는 단계를 포함하는, 시간 온도 지시계를 활성화하고 부착하는 방법.

청구항 20

제1항에 따른 시간 온도 지시계 부품의 부착 방법으로서,

2개의 라벨 부착기(dispenser)를 포함하며, 하나의 부착기는 상기 제2 라벨의 도핑된 중합체층이 상기 제1 라벨의 금속층 또는 금속 함유층과 대면하도록 상기 제2 라벨을 상기 제1 라벨에 부착시키는 한편, 또 다른 부착기는 상기 제1 라벨의 상기 접착제층이 시간 온도 지시계를 부착하고자 하는 제품과 접촉하도록 상기 결합된 라벨을 상기 제품의 표면 위에 배치시키는, 시간 온도 지시계 부품의 부착 방법.

청구항 21

제1항에 따른 시간 온도 지시계 부품의 부착 방법으로서,

2개의 라벨 부착기를 포함하며, 하나의 부착기는 상기 제1 라벨의 상기 접착제층이 시간 온도 지시계를 부착하고자 하는 제품과 접촉하도록 상기 제1 라벨을 상기 제품의 표면 위에 부착시키는 한편, 또 다른 부착기는 도핑된 중합체층을 갖는 층이 상기 금속 또는 금속 함유 라벨의 표면과 대면하도록 상기 제2 라벨을 상기 제1 라벨

위에 배치시키는, 시간 온도 지시계 부품의 부착 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

발명의 설명

- [0001] 본 발명은 일반적으로 측정 및 지시 기술 분야에 속하며, 시간 온도 지시계(time temperature indicator) 및 이 지시계의 제조, 부착 및 판독 방법에 관한 것이다.
- [0002] 시간 온도 지시계는 온도와 시간에 비례하는 속도로 진행되는 하나 이상의 관찰가능한 가변성 특성을 갖고 있어서 그가 열적으로 접하고 있는 가까운 주변의 전반적 또는 부분적 시간-온도 이력을 지시해 주는 장치이다. 시간 온도 지시계(TTI)는 통상 라벨로서 설계되는 간단하고 저렴한 장치이다. 부패하기 쉬운 제품에 부착할 경우, (적절하게 설계 및 조정된) TTI는 이의 시간-온도 이력을 모니터링하고 시간-온도에 대한 제품의 노출 이력의 개요를 간단하게 육안으로 보이도록 직접 제공함으로써 제품의 신선도를 지시한다. 따라서, TTI는 가장 유망한 저장 수명 지시 기술 중 하나이다.
- [0003] TTI의 개념은 식품 및 약품과 같은 부패하기 쉬운 제품의 안전성과 품질을 그들의 제조 또는 포장에서부터 최종 사용자에게 의한 소비에 이르기까지의 전체 수명에 걸쳐서 보증하기 위해 개발되었다. 식품, 약품, 백신 및 혈액과 같은 부패하기 쉬운 제품의 안전성과 품질은 주로 유통 및 저장 동안의 적절한 저장 조건에 의해서 좌우된다. 기체 조성, 상대 습도 및 온도와 같은 다양한 인자들이 이들의 실질적인 저장 수명에 영향을 미친다. 조건의 변화가 이러한 종류의 제품의 유효 저장 수명에 영향을 미친다는 사실은, 적당한 저장 조건을 전제로 한 "최상 품질 기한..." 타입의 라벨에는 반영되지 않는다. 다양한 물리, 화학, 효소 또는 미생물 공정 에 기초하여, 모든 저장 인자들 중 유효 기일 이전에 발생한 변질에 대해서 가장 빈번하게 관찰되는 인자는 온도 변화이다. 따라서, TTI 기술은 식품과 약품의 공급 경로를 관리하기 위한 간단한 수단을 제공할 수 있다. TTI의 색 및/또는 다른 물리적 특성들은 시간 함수로서 온도 의존적인 속도로 변하기 때문에 TTI 라벨의 색(또

는 명암) 또는 다른 임의의 가변적인 가시적 특성을 주어진 비교 등급과 비교함으로써 TTI가 부착된 제품의 "신선도"의 실제 등급을 제공한다. TTI 지시계는 시간 온도 인자에 관해서 "예" 또는 "아니오"와 같은 명료한 답을 제공하도록 설계될 수 있기 때문에 중요한 "명쾌한" 답을 제공할 수 있고 추가의 복잡한 데이터 검사를 생략할 수 있다. 이것은 실시간 의사 결정과 조치에 중점을 두는 HACCP(위해 요소 중점 관리 기준)에 이상적이다.

[0004] 하기 특허 문헌들에는 각종 TTI가 기재되어 있다.

[0005] 미국 특허 제6,435,128호에는 물체의 누적 열 노출을 육안으로 관찰 가능하게 지시하는 시간-온도 적분 지시 장치가 기재되어 있다. 이 장치는 확산에 의한 광 반사성의 다공성 매트릭스를 갖는 기관과 배면(backing)을 포함한다. 배면은 그의 표면에 기관에 접촉하기 위한 점탄성 지시 재료와, 기관과 배면 사이의 점탄성 지시 재료가 측방향 및 종방향으로 유동하는 것을 실질적으로 억제하기 위한 장벽 재료를 포함한다.

[0006] 미국 특허 제6,042,264호에는 제품이 소정 온도 이상의 온도에 노출된 시간의 길이를 측정하기 위한, 라벨로서 설계된 시간-온도 지시 장치가 기재되어 있다. 노출 시간은 지시계가 노출된 온도로 적분된다. 라벨은 밀면이 제품 용기에 부착되도록 고안된 복수층의 복합체이다. 라벨은 인쇄가능한 표면층, 실질적으로 위킹 조각(wicking strip)의 마주보는 선단들에서만 표면층 아래에 부착되어 있는 종축 위킹 조각, 및 상기 표면층과 함께 외피를 형성하는 하부 기관층을 포함한다. 소정 온도 이상에서 용융되고 유동하는 열-가용성 물질이 위킹 부재(member)의 적어도 하나의 말단에 인접한 위킹 조각의 표면에 도포된다. 열-가용성 물질이 소정 온도 이상의 온도에 노출되는 경우, 열-가용성 물질이 위킹 부재의 길이를 따라서 유동한다. 라벨은 인쇄가능한 표면층을 가지며 그의 말단 가장자리에서 기관층의 말단 가장자리로 밀봉된다. 이들 층은 위킹 부재와 열-가용성 물질을 캡슐화한다. 표면층에는 위킹 부재의 중간 위치에 사이트 윈도우(sight window)가 제공되어 있으며, 이를 통해 위킹 부재 위의 유동 진행이 관찰된다.

[0007] 국제 공개공보 제WO 03/077227호에는 제1 및 제2 표면을 갖는 라벨 기관, 산-기재 지시계 조성물 및 활성제 조성물을 포함하는 시간 지시 라벨이 기재되어 있다. 산-기재 지시계 조성물과 활성제 조성물 중 하나는 기관의 제1 표면에 위치하고, 이들 조성물은 둘 다 접촉하는 경우 접착된 채로 존재한다. 라벨은 라벨의 제2 표면 위에 감압성 접착제를 가질 수 있다. 라벨은 냉동 식품의 안전성을 측정하기 위한 효과적인 수단을 제공한다. 라벨은 또한 시간에 민감하며 재사용될 수 없는 네임 배지(name badge)를 제공함으로써 안전을 보증하는 수단도 제공한다. 네임 배지는 방문자의 기간을 모니터링하고 네임 배지가 재사용되는 것을 방지하는 수단을 제공한다.

[0008] 국제 공개공보 제WO 03/044521호에는 포장된 식료품의 품질을 확인하기 위하여 RF 기술에 의해 원격 조작으로 관독될 수 있도록 고안된 센서가 기재되어 있다. 센서는 식료품의 미생물학적 부패로 인해 식료품 포장 용기의 공기에서 발생된 화합물, 예를 들면 황화수소 또는 다른 설파이드 화합물과 반응하거나, 포장 용기의 누출로 인해 포장 용기의 공기 중에 증가된 산소 함량에 민감하다. 센서는 RF 회로를 기본으로 한다. 산소 또는 미생물에 의해 발생된 기체가 회로 재료의 전기적 특성에 영향을 미친다. 예를 들면, 회로의 저항기, 축전기 또는 인덕턴스 코일 또는 적어도 이의 일부는 은, 철, 알루미늄, 산화환원형 지시계-염료, 전도성 중합체 또는 구리로 이루어진다. 상술한 기체와 이들 재료간의 반응으로 인해서 센서 저항, 각 센서 소자의 전도율, 전기용량 및/또는 인덕턴스는 봉해 기체의 양에 따라서 변한다.

[0009] 국제 공개공보 제WO 2006048412호(Freshpoint)에는 기관층, 염층, 금속층 및 중합체층의 적어도 4개의 층을 포함하는 시간 온도 지시 장치가 기재되어 있다. 기관층 위에 건조 염층이 증착된다. 금속은 건조 염층과 직접 접촉된다. 금속층은 염층을 완전히 덮음으로써 습기 때문에 염이 용해되기 시작하여 금속에 영향을 미치는 것을 막아준다. 금속층 위에 점탄성 중합체층이 존재한다. 점탄성 중합체는 특정 임계 온도보다 더 높은 온도에 노출시 고체에서 액체로 전이된다. 액체 상태에서 점탄성 중합체가 금속을 통해 확산되어 금속층과 염층을 혼합시킨다. 이때 금속층이 예칭되어 그의 두께와 전도율이 변한다. 시간 온도 검측은 중합체층의 점성에 의존한다. 다양한 임계 온도를 위해서 여러 가지의 중합체가 필요하다.

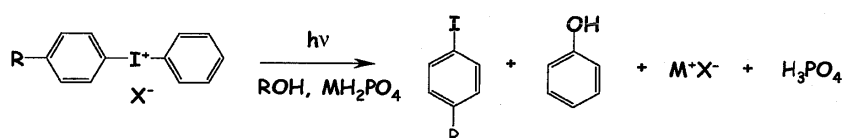
[0010] 본 발명의 당면 과제는 중합체층이 다양한 작용제, 예를 들면 예칭제 및 다양한 예칭 속도에 적합될 수 있고 쉽게 생산될 수 있는 TTI를 개발하는 것이다. 이러한 구성의 TTI는 상이한 작용제와 상이한 점성의 중합체를 선택함으로써 다양한 시간 및 온도 방식에 맞출 수 있다.

[0011] 상기 과제는 하나 이상의 금속층 또는 금속 함유층과 상기 금속층 또는 금속 함유층에 직접 접촉되는 하나 이상의 도핑된 중합체층(여기서, 상기 중합체에 첨가되는 도펀트는 산, 염기, 염, 광감제성 산 또는 광감제성 염기이다) 및/또는 하나 이상의 중합체층(여기서, 상기 중합체는 산성 또는 염기성 산성 그룹, 또는 염기성 또는 염

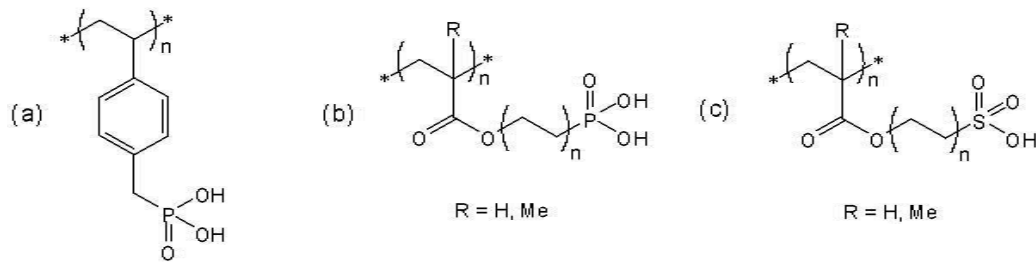
재성 염기성 그룹으로 관능화된다)을 포함하는 시간 온도 지시계 또는

- [0012] 금속 입자들과 광잠재성 산 또는 광잠재성 염기를 함유하는 하나 이상의 중합체층, 또는 금속 입자들을 함유하는 하나 이상의 중합체층(여기서, 상기 중합체는 잠재성 산성 또는 잠재성 염기성 그룹으로 관능화된다)을 포함하는 시간 온도 지시계(청구항 1)를 제공함으로써 해결된다.
- [0013] TTI 및/또는 하나 이상의 그의 성분의 광학적, 전기적 및/또는 전자적 특성의 시간-온도에 따른 변화는 금속과 접촉된 도핑된 중합체층 또는 관능화된 중합체층에 의해서 야기된다.
- [0014] 도핑된 중합체는 금속을 예컨대 에칭, 용해, 분열 또는 분해시킴으로써 금속층 또는 금속 함유층의 광학적 및/또는 전기적 특성의 변화를 일으킨다.
- [0015] 정의:
- [0016] 광학 특성은 예를 들면 흡광도, 투과율, 반사율 등이다.
- [0017] 전기적 및/또는 전자적 특성은 예를 들면 전도율, 저항, 전기용량, 유전 상수, 인덕턴스, 공진 주파수(RF) 등이다.
- [0018] 중합체
- [0019] 중합체는 도펀트를 위한 운반체로, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌글리콜, 폴리설포네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리올레핀, 폴리비닐 에테르, 스티렌/부타디엔 라텍스, 폴리이소부틸렌, 폴리이소프렌, 폴리우레탄, 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 부타디엔 아크릴로니트릴 고무, 폴리비닐 아릴 포스폰산 및/또는 에스테르, 폴리비닐 알킬 포스폰산 및/또는 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 중합체를 함유하는 단독중합체, 공중합체, 점착성 또는 점탄성 액체이다. 중합체층은 1종의 중합체로 이루어지거나 중합체의 혼합물 또는 심지어 중합체와 올리고머 또는 단량체와의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0020] 점착제는 예를 들면 탄성체, 열가소성 및 열경화성 점착제를 기재로 하는 천연 또는 합성 점착제이다.
- [0021] 폴리에틸렌 이민, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 폴리설포네이트, 폴리비닐 아릴 포스폰산 및/또는 에스테르, 폴리비닐 알킬 포스폰산 및/또는 에스테르 및 이들의 혼합물이 바람직하다.
- [0022] 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 폴리에틸렌이민이 특히 바람직하고, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 이들의 혼합물이 가장 바람직하다.
- [0023] 이들 중합체를 위한 점착제로서 작용하는 적합한 첨가제는 로진, 로진 유도체, 탄화수소 수지 등이다. 일부의 경우 습윤제, 가소제, 충전제, 방부제 및 소포제와 같은 다른 첨가제가 첨가된다.
- [0024] 바람직한 점탄성 액체는 폴리아크릴레이트 계열의 공중합체로부터 제조된다. 이들 공중합체의 단량체 조성은, 재료에 낮은 Tg를 부여하여 높은 점성을 제공하는 주요 연성 단량체(예: 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 이소-옥틸 아크릴레이트 등)가 50% 내지 90%를 차지한다. 재료에 보다 높은 Tg를 부여하여 보다 높은 박리 점착성을 제공하는 부차적 경성 공단량체(예: 메틸메타크릴레이트, 3급-부틸 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 아크릴산 등)를 10% 내지 40%로 사용하여 재료를 개질시킨다. 가교결합, 개선된 습윤 특성 및 점착성 강화를 유도하는 관능성 단량체(예: 아크릴산, 메타크릴산, 이타크론산 등)를 종종 첨가한다. 바람직한 중합 기술은 라디칼 개시제(예: 과황산암모늄, 과황산나트륨, AIBN 등)에 의해 개시되는 수중유(o/w) 유화 중합이다. 일부의 경우 중합은 최종 유화액의 안정성을 개선시키고 성분들의 상용성을 더 높여주는 완충제(예: 수산화암모늄, 수산화나트륨, 인산이나트륨 등)의 존재하에 수행된다. 중합은 비이온성 및/또는 이온성 계면활성제(예: 나트륨 라우릴 설페이트, 지방 알코올 에테르 설페이트, 지방 알코올 폴리글리콜 에테르, 폴리비닐 알코올, 도데실벤젠 설펜산 등)의 존재하에 수행된다.
- [0025] 도펀트
- [0026] 한 양태에서, 도펀트는 염이다(청구항 2).

- [0027] 염은 바람직하게는 염화나트륨, 요오드화칼륨, 불화리튬, 염화칼륨, 요오드화나트륨, 불화리튬, 탄산나트륨 등과 같은 수용성 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이들 염의 혼합물도 가능하다.
- [0028] 한 양태에서, 도펀트는 산이다(청구항 3)
- [0029] 산은 바람직하게는 인산, 질산, 염화수소산, 황산, 폴리인산, 피로인산, 포스폰산, 알킬 포스폰산 (및 유도체), 아릴 설푼산 및 알킬 설푼산 (및 유도체) 등으로부터 선택된다. 아릴 설푼산의 예로는 도데실 벤젠 설푼산(DBSA)을 들 수 있다. 이들 산의 혼합물도 가능하다.
- [0030] 한 양태에서, 도펀트는 염기이다(청구항 4).
- [0031] 염기는 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물, 수산화암모늄, 테트라 알킬 수산화암모늄, 테트라 알킬 불화암모늄 등으로부터 선택된다. 이들의 혼합물도 가능하다.
- [0032] 한 양태에서, 도펀트는 광 조사시 방출되는 산인 광잠재성 산이다(청구항 5).
- [0033] 일부의 광잠재성 산은 시판 중이며, 비제한적인 예로 ESACURE(Lamberti), IRGACURE(Ciba), 예컨대 IRGACURE[®] PAG103 (2-메틸- α -[2-[[[(n-프로필)설포닐]옥시]이미노]-3(2H)-티에닐리덴]-벤젠아세토니트릴 2(5H)-티에닐리덴]-벤젠아세토니트릴), IRGACURE[®] PAG108 (2-메틸- α -[2-[[[(n-옥틸)설포닐]옥시]이미노]-3(2H)-티에닐리덴]-벤젠아세토니트릴), IRGACURE[®] PAG121 (2-메틸- α -[2-[[[(4-메틸페닐)설포닐]옥시]이미노]-3(2H)-티에닐리덴]-벤젠아세토니트릴), IRGACURE[®] PAG203, 에타논, 1,1'-[1,3-프로판디일비스(옥시-4,1-페닐렌)]비스-[2,2,2-트리플루오로-비스[0-(프로필설포닐)옥시], UVI(DOW), CYRACURE(DOW), 2-(메톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로-메틸)-1,3,5-트리아진(Aldrich), 설푼네이트 광산 발생제(Midori Kagaku)의 그룹으로부터 선택된다.
- [0034] 한 양태에서, 도펀트는 광 조사시 방출되는 염기인 광잠재성 염기이다(청구항 6).
- [0035] 일부 광잠재성 염기는 시판 중이며, 비제한적인 예로 IRGACURE(Ciba), 예컨대 유럽 특허 EP 제898202호에 설명된 바와 같은 IRGACURE[®] 369(2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논 또는 IRGACURE[®] 907(2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판올)로부터 선택된다.
- [0036] 또 다른 양태에서, 중합체는 산성 또는 잠재성 산성 그룹, 또는 염기성 또는 잠재성 염기성 그룹으로 관능화된 중합체이다. 이들 그룹은 중합체에 화학적으로 결합하여 "반응성 중합체"를 형성한다(청구항 7).
- [0037] 조사시의 산 형성의 비제한적인 예로서 광에 의한 인산의 생성을 제시한다.



- [0038]
- [0039] 일부 양태에서는 광프로세스의 개선된 분광 감도와 양자 수율을 위해 ITX와 같은 감광제를 사용함이 바람직하다.
- [0040] 중합체층, 접착제 또는 점탄성 액체에 도펀트를 첨가함으로써, 이의 염 성분, 또는 이의 산 또는 염기 성분으로 인해 금속에 영향을 미치는 "반응성 중합체"를 수득한다. 도펀트는 예를 들면 1 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 농도로 첨가된다(청구항 9).
- [0041] 도펀트는 중합체에 용해되거나 중합체 내로 배합된다. 중합체층은 중합체, 올리고머, 단량체 및 첨가제(상술된 바와 같음)의 혼합물일 수 있고 용매도 함유할 수 있기 때문에 도펀트가 용해되거나 임의 종류의 균질 배합물로 형성될 수 있다. 예컨대 도펀트와 중합체는 분산액, 유화액, 현탁액 등을 형성할 수 있다.
- [0042] 관능화된 중합체
- [0043] 산성 그룹으로 관능화된 중합체는 예를 들면 하나 이상의 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, COOH 치환체를 갖는 중합체이다. 예를 들면,



[0044]

[0045]

이다(청구항 8).

[0046]

염기성 그룹으로 관능화된 중합체는, 예를 들면 아민 그룹과 같은 염기성 질소 원자, 하이드록실 그룹과 같은 염기성 산소 원자, 또는 메톡시 또는 에톡시와 같은 알콕시 그룹을 갖는 중합체이다.

[0047]

잠재성 산성 또는 잠재성 염기성 그룹으로 관능화된 중합체층은 광 조사시 유리 산 또는 산성 그룹, 또는 유리 염기 또는 염기성 그룹을 생성하는 중합체이다.

[0048]

도펀트가 산이거나 중합체가 산성 그룹으로 관능화됨이 바람직하다.

[0049]

1개 이상의 도핑된 중합체층(예: 상이한 농도의 도펀트 및/또는 상이한 점도를 갖는 복수의 감압성 접착제 중합체(PSA))를 사용할 수도 있다. 다수의 층들을 측면 및/또는 상하로 배치하여 반응이 순조롭진 않더라도 가속화 또는 완화 효과를 갖도록 할 수 있다.

[0050]

금속층/금속 함유층

[0051]

본 발명에 따른 시간 온도 지시계는 임의로 폴리올레핀 또는 폴리에스테르 막 또는 종이와 같은 기판 재료의 안 또는 위에 배치될 수 있는 금속층 또는 금속 함유층을 포함한다.

[0052]

금속층을 형성하기에 적합한 금속은 알루미늄, 구리, 은, 철, 마그네슘, 티탄, 주석, 크롬, 아연, 니켈 및 이들 금속의 합금으로부터 선택된다(청구항 10).

[0053]

알루미늄이 바람직하다(청구항 11).

[0054]

금속층의 두께는 1nm 내지 1mm, 바람직하게는 5nm 내지 500μm이다.

[0055]

한 양태에서, 금속층은 금속 안료 분산액을 함유한 잉크로 이루어진 금속 함유층이다(청구항 12).

[0056]

잉크층의 습윤 막 중량은 1 내지 50g/m², 바람직하게는 2 내지 30g/m²이다.

[0057]

적합한 잉크는 예를 들면 상품명 METASHEEN(Ciba specialty chemicals) 및 상품명 METALSTAR, TOPSTAR, ULTRASTAR, ROTOSTAR, PRISMSTAR, PEARLSTAR 및 MFX(Eckart)를 포함한다.

[0058]

한 양태에서, 금속층은 중합체 매트릭스 중의 금속 입자이다(청구항 13).

[0059]

바람직한 한 양태에서, 도핑된 중합체는 염화나트륨, 요오드화칼륨, 불화리튬, 염화칼륨, 요오드화나트륨, 불화리튬 및 탄산나트륨으로부터 선택된 수용성 염으로 도핑된 폴리에틸렌 이민이다.

[0060]

바람직한 한 양태에서, 시간 온도 지시계는 알루미늄 금속 (및/또는 금속함유) 층과, 요오드화칼륨으로 도핑된 폴리에틸렌 이민 층을 갖는다.

[0061]

바람직한 한 양태에서, 도핑된 중합체층은 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 함유하고 산으로 도핑된다.

[0062]

다른 바람직한 양태에서, 도핑된 중합체층은 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 함유하고 염기, 광잠재성 산 또는 광잠재성 염기로 도핑된다.

[0063]

다른 바람직한 양태에서, 도핑된 중합체층은 산으로 도핑된 접착제이다.

[0064]

다른 바람직한 양태에서, 도핑된 중합체층은 염기, 광잠재성 산 또는 광잠재성 염기로 도핑된 접착제이다.

[0065]

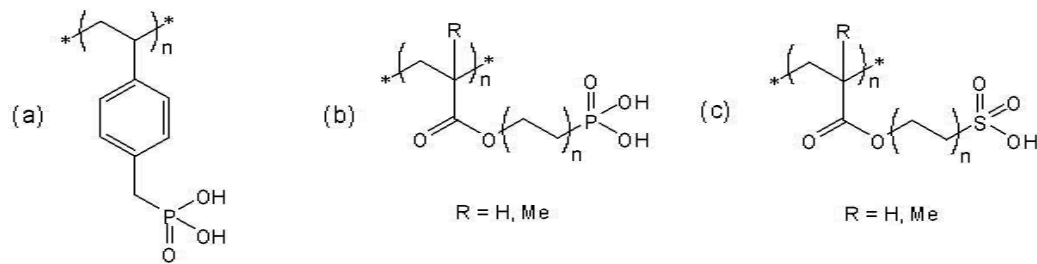
일부의 적합한 접착제가 시판 중이며, 비제한적으로 BASF사 제품(ACRONAL A240, ACRONAL V115, ACRONAL V215, ACRONAL V220, ACRONAL V210, ACRONAL 80D, BUTOFAN LS103), TESA사 제품들, VEROLIT사 제품(1740, 1763,

1764, 1860), DOW chemicals사 제품(UCAR, POLYOX), Celanese사 제품(Sensitac), POLYMER LATEX사 제품(Plextol) 등으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0066] 활성 접착제층의 제조에 대한 대표적인 예로서 5% H_3PO_4 (85% W/W 수용액)로 도핑된 ACRONAL V115의 실험실 규모의 제조를 제시한다. ACRONAL V115(95g)를 적당한 전단으로 큰 와동을 일으키는 프로펠러 타입의 교반기로 교반한다(500 내지 600rpm). 산(5g)을 적가한다. 생성된 혼합물을 1 내지 4시간 동안 더 교반한다. 접착제를 운반체 위에 40 μ m 두께의 습윤 막으로 도포하고 공기 세척하에 20℃ 내지 70℃에서 건조시킨다.

[0067] 건조된 접착제를 갖는 운반체를 저장을 위한 라이너(박리 리본) 위에 위치시킨다.

[0068] 다른 비제한적 구성에서는, 하기 (a), (b) 및 (c)에 상응하는 비닐 단량체(통상 1% 내지 20%)를 (메트)아크릴레이트 단량체와 함께 올리고머화 및/또는 중합하여 고유 반응성 아크릴 접착제를 형성한다. 일부의 경우 접착제, 습윤제, 가소제, 충전제, 방부제 및 소포제도 첨가한다.



[0069] 일부의 경우 다른 도펀트들을 상술한 바와 같이 첨가한다.

[0070]

[0071] n이 1이고 R이 Me인 (c)가 시판 중이다.

[0072] 다른 바람직한 양태에서는 점탄성 액체(시판 또는 주문 제작 접착제)를 폴리(비닐벤질) 포스폰산(a) 또는 폴리((메트)아크릴로일옥시알킬 포스폰산)(b)과 같은 중합성 산으로 도핑한다.

[0073] 한 양태에서는, 산 도핑된 접착제를 산성 중합체와 함께 다양한 비율(통상 각각 80% 내지 99% 및 1% 내지 20%)로 배합하여 점탄성 액체 블렌드로 만든다.

[0074] 금속층 또는 금속 함유층과 도핑된 중합체층은 서로 포개어지거나 평행한 조각, 도트 또는 임의의 다른 형태 또는 기하학적 패턴으로 배치될 수 있다. 도핑된 중합체층의 두께는 통상 0.001 내지 1.0mm, 바람직하게는 0.001 내지 0.1mm이다.

[0075] 시간-온도 계수의 활성화 방법

[0076] 각각의 TTI 장치는 주어진 시간에 활성화되어야 한다. 활성화를 개시하는 데에는 두 가지 방법이 있다.

[0077] 단일 라벨 장치에서는 금속층 또는 금속 함유층이 기관 위에 도포되고 광잠재성 도펀트를 함유한 중합체에 직접 접촉되어 있다. 금속층과 중합체층이 하나의 라벨을 형성한다. 활성화는 광 조사에 의해 수행된다. 예컨대 UV광이 사용된다.

[0078] 광에 의해 활성화되는 광잠재성 도펀트를 함유한 중합체 매트릭스 내에 금속 입자들로 이루어진 하나의 층으로 이루어진 장치도 단일 라벨 장치이다.

[0079] 이중 라벨 장치에서는 금속층 또는 금속 함유층이 기관 위에 도포되어 하나의 라벨을 형성한다. 도펀트를 함유한 중합체층이 또 하나의 기관 위에 도포되어 별개의 라벨을 형성한다. 활성화는 이들 라벨의 접촉에 의해서 달성된다.

[0080] 저온에 의해 활성이 현저하게 감소(실제 0으로)하는 단일 또는 이중 라벨 장치에서는 TTI를 예컨대 냉동 장치 밖으로 꺼내어 활성화를 시작한다.

[0081] 제조방법

[0082] 이중 라벨 장치

- [0083] 추가의 양태에서, 본 발명은,
- [0084] (a) 중합체에 염, 산 또는 염기를 첨가하여 중합체를 도핑하거나, 관능화된 중합체를 제조하여 반응성 중합체를 수득하는 단계,
- [0085] (b) 단계(a)의 중합체를 기관 위에 도포하여 제1 라벨을 수득하는 단계,
- [0086] (c) 금속층 또는 금속 함유층을 또 하나의 기관 위에 도포하여 제2 라벨을 수득하는 단계 및
- [0087] (d) 단계(b)의 반응성 중합체 라벨을 단계(c)의 금속층 위에 도포함으로써 활성화시키는 단계를 포함하는 상술된 바와 같은 시간 온도 지시계의 제조방법에 관한 것이다(청구항 16).
- [0088] 단계(c)는 증착 또는 전기화학적 침착 또는 다른 임의의 방법에 의해서 수행될 수 있다. 금속 함유층이 잉크인 경우에는 잉크를 기관 위에 인쇄한다.
- [0089] 단일 라벨 장치
- [0090] 본 발명은,
- [0091] (a) 중합체에 잠재성 산 또는 잠재성 염기를 첨가하여 중합체를 도핑하거나, 잠재성 산성 또는 염기성 그룹을 갖는 관능화된 중합체를 제조하여 잠재성 반응성 중합체를 수득하는 단계,
- [0092] (b) 단계(a)의 잠재성 반응성 중합체를 광 조사에 의해 활성화시켜 반응성 중합체를 수득하는 단계 및
- [0093] (c) 단계(a)의 중합체를 기관 위의 금속층 또는 금속 함유층 위에 도포하여 라벨을 수득하는 단계(하나의 층을 다른 층 위에 배치시키는 단계는 활성화를 수행하기 전 또는 후 또는 활성화와 동시에 수행할 수 있다)를 포함하거나,
- [0094] (d) 잠재성 산 또는 염기를 함유한 중합체, 또는 잠재성 산성 또는 염기성 그룹을 갖는 관능화된 중합체에 금속 입자들을 첨가하고, 광 조사에 의해 활성화시키는 단계를 포함하는, 상술된 바와 같은 시간 온도 지시계의 제조 방법도 제공한다(청구항 17).
- [0095] 기관은 바람직하게는 종이, 카드보드, 페이퍼보드, 플라스틱 재료(폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르) 또는 금속으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0096] 제조 공정은 포장 기기에 적합한 공정 기술, 바람직하게는 그라비아 인쇄, 분무 코팅, 잉크젯, 블레이드 코팅, 오프셋, 플렉소, 스핀코팅, 실크스크린 인쇄, 커튼 코팅, 계량 막대(마이어(Meyer) 막대) 코팅, 슬롯다이(압출) 코팅 및/또는 적층 공정을 사용하여 수행할 수 있다. 포장 재료의 전체 표면을 상기 전기적 및/또는 광학적 온도 검출계/지시계로 피복할 수도 있으며, 필요에 따라서는 포장 용기 위에 부착하기 위한 자가-접착성 라벨을 제조할 수도 있다. 예컨대 자가-접착성 라벨을 제조하기 위해서는 각각의 층을 그들 각각의 기관 위에 인쇄한 후 서로 접착시킬 수 있다. 층들 사이에 임의로 접착제층을 배치할 수 있다.
- [0097] 장치의 활성화(이중 라벨 장치의 경우 두 층의 접착, 및 잠재성 장치의 경우 광 조사)는 포장 용기 위에 전달되기 전에 유도될 수 있다. 활성화는 하나 이상의 층을 포장 용기에 부착한 후에 일어날 수도 있다.
- [0098] 반응성 층을 금속층에 접착시키는 단계는 라벨을 부착하기 위한 장치를 사용하여 수행할 수 있다. 하나의 부착기로는 도핑된 중합체층을 갖는 라벨을 금속층의 표면에 부착시키고, 또 다른 부착기로는 결합된 라벨(도핑된 중합체층 + 금속층)을 TTI 지시계를 부착하고자 하는 제품의 표면 위에 배치시킨다(청구항 18).
- [0099] 추가의 양태에서는, 2개의 라벨 부착기를 사용하여, 하나의 부착기로는 TTI 지시계를 부착하고자 하는 제품의 표면 위에 금속 함유 라벨을 부착시키고, 또 다른 부착기로는 상기 금속 함유 라벨의 표면에 도핑된 중합체층을 갖는 층을 배치시키는 본 발명의 TTI 라벨의 활성화 및 부착 방법이 제공된다(청구항 19).
- [0100] 잠재성 반응성 층을 포함하는 TTI 라벨의 활성화 및 부착은 광잠재성 반응성 층을 활성화하기 위한 광원을 갖는 라벨 부착기를 사용하여 수행한다.
- [0101] 시간 온도 지시계는 임의로 보호층으로 피복될 수 있다.
- [0102] 시간 온도 이력의 모니터링

- [0103] 시간 온도 지시는 시간 온도에 따른 장치 및/또는 당해 금속층의 전기적 특성(들)의 변화를 전기적 또는 전자적으로 검출함으로써 달성할 수 있다. 가장 간단한 경우의 전기적 특성은 저항이다(청구항 14).
- [0104] 시간 온도 지시는 장치 및/또는 당해 금속층 자체의 광학 특성(예: 흡광도, 투과율, 반사율)을 광학적으로 검출하거나, 금속 함유층과 당해 금속층의 중합체층의 반응에 의해 야기되는 시간 온도 의존적 용해, 붕해, 반응, 산화 또는 다른 임의의 과정으로 인해 드러나게 되는 상기 금속층의 사전조립된 배경을 광학적으로 측정함으로써 달성할 수 있다. 예를 들면, 금속층(바람직하게는 전기적으로 산화된 착색된 알루미늄층)의 색 변화를 대조 시료와 육안으로 비교하거나, 예를 들어 광학적 색차계를 사용하여 TTI를 통과한 광 파워의 변화를 검출함으로써 측정한다. 이 변화는 반사 모드에서도 관찰될 수 있다.
- [0105] 전기 전도율의 변화는 접촉 장치를 사용하여 2개의 전극을 시간 온도 지시계에 접촉시키거나 RF 기술을 사용하여 전기적으로 측정할 수 있다. 여기서 시간 온도 지시계는 RF 태그 또는 RFID 내에 하나의 부품으로서 삽입된다. 상술된 금속/중합체 성분을 함유하는 RFID는 시간과 온도에 대해 이의 특성을 잘 한정된 방식으로 변화시킬 것이다.
- [0106] 한 양태에서, 금속층은 2개 이상의 전도성 층(즉, 2개 이상의 축전기 판), 작용층인 상부의 도펀트 함유 점탄성 중합체층, 및 높은 전기용량 값을 제공하는 전도성 층들 사이의 유전성/절연성 박층을 특징으로 하는 전기용량형 장치의 일부이다(청구항 15).
- [0107] 여기서, 장치의 전기용량은 시간 및 온도 함수로서 예칭 및/또는 용해에 의해서 변한다.
- [0108] 전기용량형 형태 외에, 금속층은 시간과 온도에 의존하여 금속층이 예칭될 때 특성(예: Q 인자)을 변화시키는 RF 태그(안테나, 저항기 또는 축전기)(RF=무선 주파수)의 형태를 이루도록 패턴화될 수도 있다.
- [0109] 도면
- [0110] 본 발명을 도면을 참조로 비제한적인 예를 통해 추가로 설명한다.
- [0111] 도 1은 저항기이다.
- [0112] 이 도면은 도핑된 중합체층과 접촉된 하나의 금속층을 포함하는 저항기형 TTI의 개략도이다. 저항은 2개의 전극으로 측정한다.
- [0113] 하기 표 1a는 상이한 온도에서 시간 함수로서 임의 단위(a.u.)로 기록된 전기 전도율/저항을 보여준다. 도핑된 중합체는 7% H_3PO_4 (85% 수용액)로 도핑된 Acronal V115이다. 금속은 알루미늄이다.

표 1a

시간(분)	23℃에서의 저항(a.u.)	14℃에서의 저항(a.u.)	4℃에서의 저항(a.u.)
0	5	5	5
200	0	4.9	5
600	0	0	5
1000	0	0	5
1750	0	0	4.8
2000	0	0	0

- [0115] 이 예는 전도성 알루미늄층이 용해될 때 TTI의 전기 전위(전도율/저항)가 급격하게 강하됨을 보여준다.
- [0116] 하기 표 1b도 온도가 반응 속도에 미치는 영향을 보여준다.
- [0117] 금속층은 PVD 알루미늄 Kurz skt20(OD=0.67)이다. 도핑된 중합체는 5% H_3PO_4 로 도핑된 Acronal V115이다.

표 1b

시간(h)	23℃에서의 저항(a.u.)	15℃에서의 저항(a.u.)	4℃에서의 저항(a.u.)	2℃에서의 저항(a.u.)
0	4.1	4.1	4.1	4.1
50	0	2	4.0	4.1

100	0	0	3.8	3.9
150	0	0	3.2	3.2
200	0	0	2.8	3.0
250	0	0	1.8	2.0
300	0	0	0.5	0.6
350	0	0	0.1	0.2
400	0	0	0	0

[0119] 하기 표 1c는 TTI의 수명과 알루미늄층 두께의 직접적인 상관관계를 보여준다. 도핑된 중합체는 4.25% H₃PO₄로 도핑된 Acronal V115이다. 다양한 PVD 알루미늄층이 사용된다.

표 1c

시간(h)	저항(a.u.) Kurz skt20 OD=0.7	저항(a.u.) Kurz skt57 OD=1.7	저항(a.u.) Dor 필름 OD=2.2
0	4.0	4.2	4.5
48	0	4.0	4.5
96	0	3.6	4.4
144	0	2.9	4.3
192	0	2.5	4.2
240	0	1.7	4.1
288	0	1.0	4.0
336	0	0.8	3.7
384	0	0.3	3.5

[0121] 도 2 및 3은 전기용량형 장치이다.

[0122] 도 2는 2개의 전도성 층과 그 사이의 유전성/절연성 층을 특징으로 하는 전기용량형 장치를 사용하는 본 발명의 한 양태에 따른 TTI 구조물의 개략도이다.

[0123] 제1 층은 제3 전도성 층(예: 알루미늄층)의 에칭 과정을 육안/광학적으로 관찰할 수 있게 해주는 투명한 전도성 층이다.

[0124] 도 2의 상부층(제4 층)은 도핑된 중합체층이다. 도핑된 중합체층은 예컨대 10% KI로 도핑된 폴리에틸렌 이민(Mn= 60,000D, 50% 수용액)이다.

[0125] 높은 전기용량(C) 값을 얻기 위하여 이 예에서 제2 유전성/절연성 층(절연체)은 전형적으로 10 내지 수백 nm의 층 두께(바닥으로부터 제2 층까지)를 갖는 얇은 중합체층(전형적으로 폴리이미드)이다. 알루미늄층은 에칭에 의해 파괴된다. 장치는 육안 및 기계 둘 모두를 통해 관측될 수 있다.

[0126] 하기 표 2a는 도 2에 도시된 바와 같은 TTI 장치의 전기용량 변화를 보여준다. 에칭의 영향으로 인해 전기용량이 감소한다. 이 예는 온도의 갑작스런 변화(시료를 4℃에서 25℃로 옮긴다)가 전기적 특성에 미치는 영향을 입증한다. 도핑된 중합체층은 10% KI로 도핑된 폴리에틸렌 이민(Mn= 60,000D, 50% 수용액)이다.

표 2a

시간(h)	전기용량(pF)	비고
0	3300	
100	3500	
200	3300	
300	3300	
400	3250	
450	0	시료를 4℃에서 25℃로 옮김

[0128] 하기 표 2b는 무기 염의 농도가 알루미늄의 용해 속도와 후속의 TTI의 전기적 특성의 변화에 미치는 영향을 입증한다. 전해질 농도의 증가는 반응 속도의 향상을 야기한다.

표 2b

시간(h)	전기용량(pF) KJ 10%	전기용량(pF) KJ 1%
0	2250	2750
10	250	2500
20	0	750
40	0	100
60	0	0

도 3은 축전기 판 사이의 유전성/절연성 층의 변화에 기초한 본 발명의 다른 양태에 따른 TTI 구조물의 개략도이다. 바닥으로부터 두 번째 층은 예컨대 도 2에 설명된 바와 같은 얇은 중합체층(통상 폴리이미드)인 유전성/절연성 층이다.

당해 유전성/절연성 층은 유전층을 위한 높은 절연값을 보장하는 데에 매우 중요하다. 유전성 액체는 장치에 요구되는 만큼의 매우 높은 절연 특성을 좀처럼 갖지 않는다. 유전성 유체를 축전기 간격 내로 확산시킬 수 있는 절연성/다공성 매질이 존재한다. 액체가 높은 유전 상수(통상 1.5 이상 내지 10 또는 그 이상 값)를 갖는다고 가정하면 축전기 간격 내로 투과된 액체는 장치의 전기용량을 증가시킨다.

절연성 다공성 매질은 예컨대 와트만(Whatman) Nr 5 여과지, 또는 실리카, 알루미늄과 같은 과립형 절연체로 구성된 층이다. 점탄성 액체(도핑된 중합체층)(PEI, Mn= 60,000D + KI)는 다공성 매질 위에서 흡수되어 그를 통해 확산됨으로써 장치의 전기용량 변화를 일으킨다.

표 3a는 도 3에 도시된 바와 같은 TTI 장치의 전기용량의 변화를 보여준다.

점탄성 액체는 시간-온도 상관관계에 따라서 제1 축전기(도전성 부분) 쪽으로 확산된다. 점탄성 액체가 제1 도전성 부분에 도달할 때 전기용량이 급격히 변한다. 이 예는 하나의 도전성 부분 및 후속의 단일 전기용량 변화를 갖는 구성을 설명한다. 다수의 축전기 부분을 사용하는 이와 유사한 실험은 장치 전기용량의 여러 증가 단계를 나타낼 것이다.

표 3a

종이 위의 PEI, 실온

시간(h)	전기용량(pF)
0	107
50	112
100	115
120	127
130	135
140	145

또 다른 예는 시간과 온도에 따른 전기용량 C의 유전적 증가를 이용하고 이것을 앞서 설명된 하나(또는 둘 모두)의 전도성 층의 예칭에 따른 C의 감소와 결합시키는 것이다. 여기서는 더욱 복잡한 시간/온도 프로파일이 창출될 것이다. 이 경우 전기용량은 처음에는 유전 효과로 인해 증가하다가 예칭 효과로 인해 감소될 것이다.

도 4A 내지 4D는 광학 장치를 보여준다.

도 4A는 장치의 광학 특성에 초점을 맞춘 본 발명에 따른 TTI 구조물의 개략도이며, 도핑된 중합체층/금속(바람직하게는 Al) 계면(도핑된 중합체층이 상부)을 통해 TTI를 관찰한다.

예를 들어 부패하기 쉬운 식품의 포장 용기와 같은 기관(1) 위에 장치의 금속 함유층이 배치된다. 금속 함유층은 금속층, 바람직하게는 알루미늄층(4), 예컨대 PP 필름, PE 필름 또는 종이와 같은 금속 운반체층(3), 및 금속 운반체층의 한쪽 면에 마련된 접착제(2)로 이루어진다.

도핑된 중합체층(5)과 운반체층(6)으로 이루어진 반응성 라벨이 금속 함유층 위에 위치한다. 도 4A는 반응성

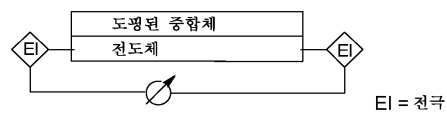
라벨이 금속함유 부분에 적층되기 직전의 장치를 보여준다.

- [0141] 도핑된 중합체층(5)은 저장 동안에 점성, 습도, 반응성 등과 같은 중합체 특성을 유지하도록 보호되어야 한다. 쉽게 제거될 수 있는 커버 조각을 도핑된 중합체층에 도포한다. 커버 조각은 실리콘 필름, PET 등일 수 있다. 운반체층(6)이 보호층으로서의 역할을 할 수도 있다.
- [0142] 알루미늄층은 증착, 전착, 화학 침착, 무전해 침착 및 심지어 인쇄 잉크(전도성일 필요는 없다) 침착을 포함하는 임의의 공지된 기술 중 하나에 의해 제조될 수 있다. 달리, 알루미늄층은 포장 재료 자체의 부분일 수도 있다. 이 알루미늄층은 설명된 바와 같이 실제로 시간-온도에 안정하다.
- [0143] TTI의 시간 온도 계수는 알루미늄층과 반응성 라벨이 접촉될 때 시작된다. 도핑된 중합체가 온도 의존적 속도로 알루미늄층과 (화학적 또는 물리적으로) 반응한다. 알루미늄층 이면에 알루미늄층이 소모될 때 노출되는 방식으로 여러 가지 부호가 위치될 수 있다.
- [0144] 도 4B도 장치의 광학 특성에 초점을 맞춘 본 발명에 따른 TTI 구조물의 개략도이나, 이 양태에서는 금속(바람직하게는 Al)층(금속이 상부)을 통해서 TTI를 관찰한다.
- [0145] 상부 라벨은 알루미늄층(4)과 PP 또는 PE와 같은 그의 운반체(6)이다. TTI의 시간 온도 계수는, PP 필름, PE 필름 또는 종이와 같은 운반체층(3), 이 운반체층의 한쪽 면에 마련된 접착제(2), 및 알루미늄층과 반응하는 도핑된 중합체(5)로 이루어진 반응성 라벨이 알루미늄층과 접촉될 때 시작된다. 운반체는 부패하기 쉬운 식품의 포장 용기와 같은 기관(1)의 상부에 위치한다.
- [0146] 도 4B는 반응성 라벨이 금속함유 부분에 적층되기 직전의 장치를 보여준다.
- [0147] 도핑된 중합체층(5)은 저장 동안에 도 4A에서 설명된 바와 같이 보호되어야 한다.
- [0148] 여기서의 주요 이점은, 알루미늄은 높은 반사성 층이고 광을 투과시키지 않기 때문에 반응이 관찰자에 노출된 알루미늄 표면에 도달하지 않는 한 완전해 보인다는 것이다. 이것은 계단 함수(step function)에 가까운 정밀한 TTI의 반응을 제공한다.
- [0149] 도 4C는 인쇄가능한 알루미늄 잉크에 기초한 TTI의 한 양태의 측면도이다. 정보를 제공하는 로고(2)와 TTI의 배경(3)이 PP, PET, PE, 종이, 카드보드 등과 같은 기관(1) 위에 인쇄된다. 인쇄 공정은 로토그라비아(rotogravure), 플렉소그래피, 잉크젯, 스크린 인쇄, 리버스 롤(reverse roll), 마이어 막대, 커튼 코팅 등과 같은 모든 공지된 인쇄 및 코팅 기술에 의해 수행될 수 있다. 알루미늄 잉크(4)는 배경의 상부 위에 인쇄된다. 활성화는 도핑된 중합체(5) 및 PP, PE 또는 PET와 같은 그의 운반체(6)와 접촉될 때 시작된다.
- [0150] 도 4D는 물리적으로 증착된(PVD) 알루미늄층에 기초한 TTI의 다른 양태의 측면도이다. 이 양태에서는, PP, PE, PET 또는 종이 등과 같은 기관(1)의 한쪽 면을 PVD 금속화하여 얇은 금속층(4), 바람직하게는 알루미늄층을 형성한다. 기관의 다른쪽 면 위에 TTI의 배경(3)이 인쇄된다. 정보를 제공하는 로고(2)는 금속층의 상부에 직접 인쇄된다. 로고 인쇄를 위한 잉크 및 인쇄 기술은, 인쇄된 층이 도핑된 중합체(5)에 대해 비-반응성 및 비-투과성이어서 PVD 알루미늄을 위한 보호층으로서 작용함으로써 로고를 위한 균일한 배경을 유지하도록 하는 방식으로 선택된다. 이러한 적합한 인쇄 방법은 UV-경화성 잉크를 사용하는 플렉소그래피 인쇄이다.
- [0151] 도 4E는 광학 장치의 정면도이다. 라벨은 정보를 제공하는 로고(2)로 이루어지며 그 중앙에는 금속층(바람직하게는 알루미늄)(1)이 도포된다. 알루미늄층은 시간-온도 상관관계에 따른 활성화(도핑된 중합체와의 접촉)시 에칭되어 배경(3)을 드러낸다.
- [0152] 도 4F는 금속층이 Metasheen[®] 알루미늄 안료(제조원: Ciba) 기재의 알루미늄 잉크로 이루어지고 ACRONAL V115-H₃PO₄(5.95%)계로 에칭되는 TTI 구성에 관한 것이다. 상이한 안료들은 그들의 입자 크기와 입자 크기 분포에 의해서 구별된다(Metasheen 잉크의 입자 크기: 91>71>41). 광 투과율을 40℃의 온도에서 시간 함수로서 임의 단위(μ Watt)로 기록한다. 시료는 약 500 μ W에서 투명 상태에 도달된다. 이 예는 금속 안료의 입자 크기가 금속층의 용해 속도에 있어서 중요한 역할을 함을 보여준다.
- [0153] 도 4G는 두 가지의 상이한 방법(본질적으로 가공 온도의 변화)으로 가공된 Metasheen[®]-41 알루미늄 안료(제조원: Ciba) 기재의 2종의 잉크로 이루어진 금속층을 갖는 TTI 구성에 관한 것이다. 알루미늄 잉크는 40℃에서 ACRONAL V115-H₃PO₄(5.1%)계로 에칭된다. 광 파워를 도 4F에서 설명한 바와 같이 기록한다. 이 예는 잉크 가공 기술이 금속 에칭 과정의 시간-온도 의존성에 미치는 영향을 보여준다.

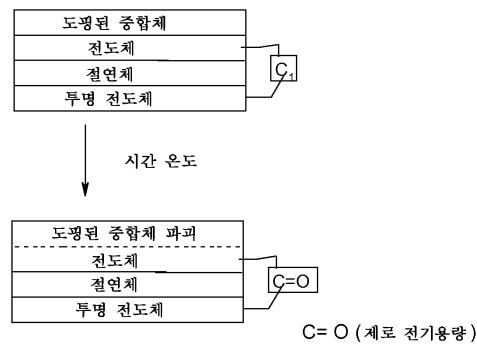
- [0154] 도 4H는 40℃에서 Acronal V115-H₃PO₄(4.25%)로 얻은 추가의 결과를 보여준다. 투명도를 시간과 사용된 잉크의 함수로서 기록한다.
- [0155] 도 4I는 금속층이 PVD(물리적 증착) 알루미늄층(OD=2.2)으로 이루어진 TTI 구성에 관한 것이다. 에칭 과정을 0, 4, 7, 10, 15, 25 및 40℃에서 기록한다. 도핑된 중합체는 ACRONAL V115 + 4.25% H₃PO₄ 에칭 시스템이다. 뚜렷한 시간-온도 상관관계가 관찰된다.
- [0156] 도 4J는 금속층이 PVD(물리적 증착) 알루미늄층(OD=2.2)으로 이루어진 TTI 구성에 관한 것이다. 에칭 과정을 0, 4, 7, 10, 15, 25 및 40℃에서 기록한다. 도핑된 중합체는 ACRONAL V115 + 5.1% H₃PO₄ 에칭 시스템이다. 뚜렷한 시간-온도 상관관계가 관찰된다.

도면

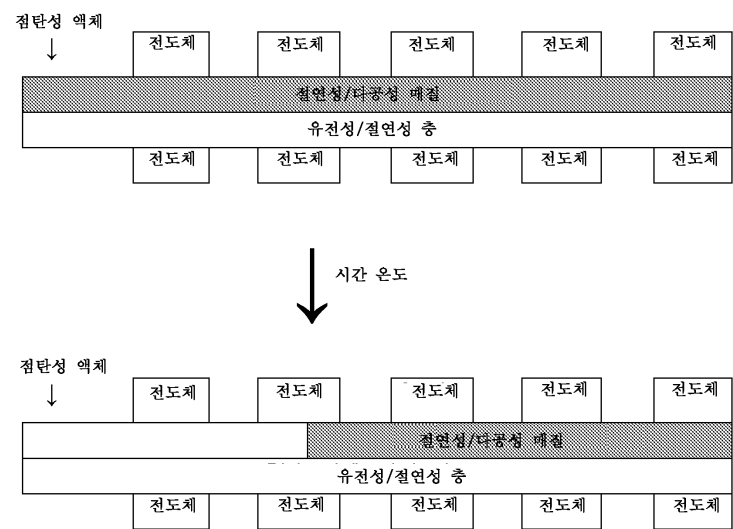
도면1



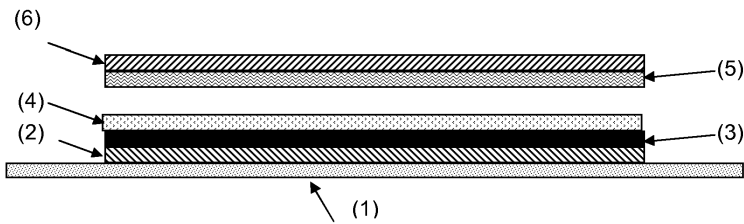
도면2



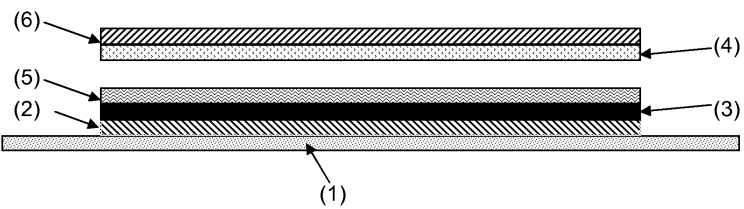
도면3



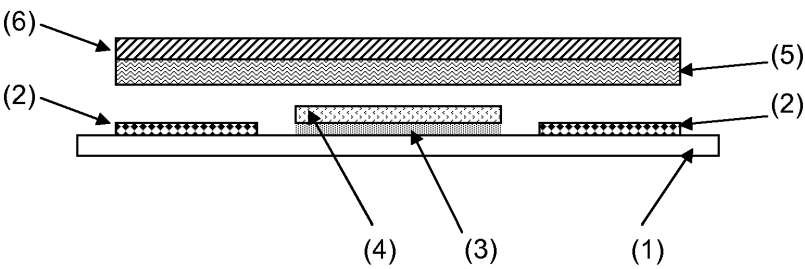
도면4A



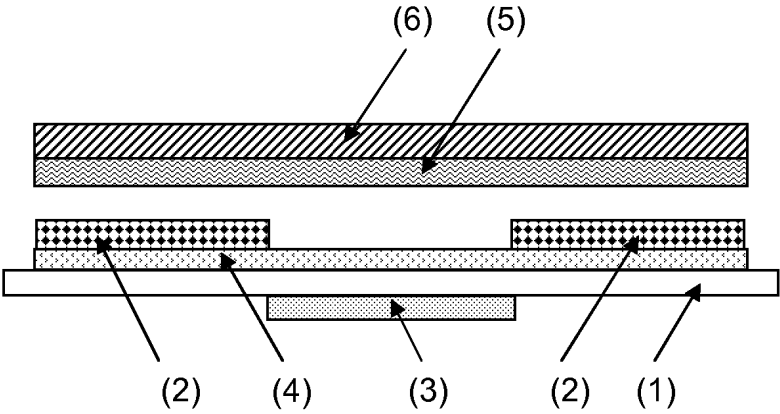
도면4B



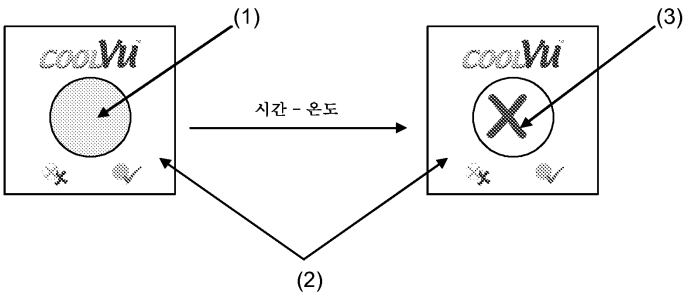
도면4C



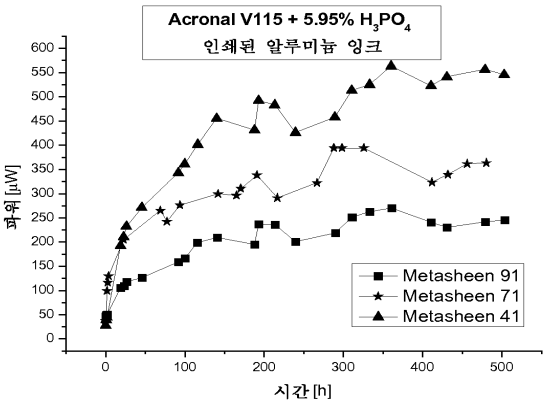
도면4D



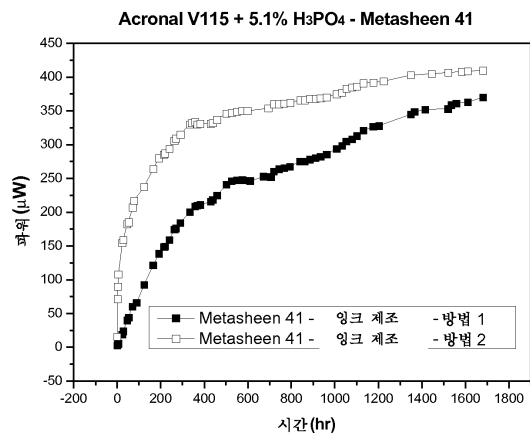
도면4E



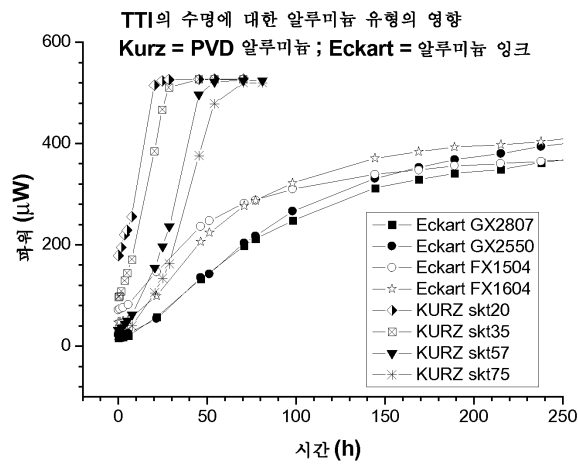
도면4F



도면4G

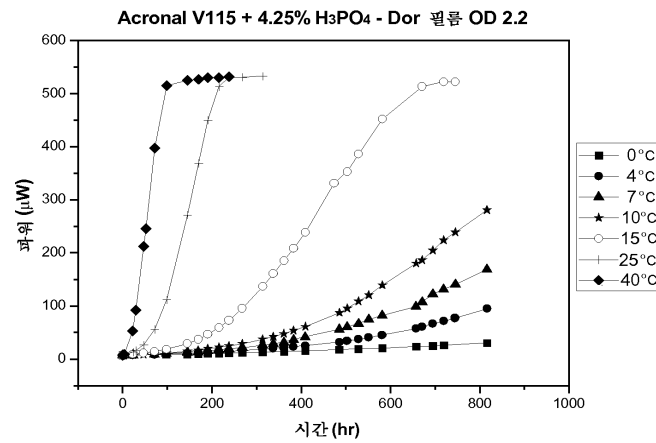


도면4H

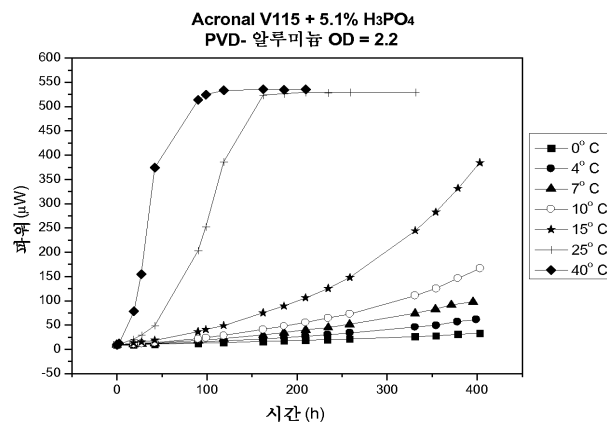


40°C에서 350 μW에 도달하는 데 필요한 시간			
알루미늄 유형	알루미늄	시간 (h)	시간 (일)
PVD	Kurz skt20	12 시간	0.5 일
	Kurz skt35	18 시간	0.75 일
	Kurz skt57	36 시간	1.5 일
	Kurz skt75	43 시간	1.8 일
잉크	Eckart FX1604	124 시간	5.2 일
	Eckart GX2550	166 시간	6.9 일
	Eckart FX1504	175 시간	7.3 일
	Eckart GX2807	218 시간	9.1 일

도면4I



도면4J



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

포함하는, 부품

【변경후】

포함하는, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 21

【변경전】

배치시키는, 방법

【변경후】

배치시키는, 시간 온도 지시계 부품의 부착 방법

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

접착제인 부품

【변경후】

접착제인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

염인, 부품

【변경후】

염인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

산인, 부품

【변경후】

산인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 6】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

염기인, 부품

【변경후】

염기인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 7】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

존재하는, 부품

【변경후】

존재하는, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 8】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

첨가되는, 부품

【변경후】

첨가되는, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 9】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

선택되는, 부품

【변경후】

선택되는, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 10】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

충인, 부품

【변경후】

충인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 11】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

함유충인, 부품

【변경후】

함유충인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 12】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13

【변경전】

매트릭스인, 부품

【변경후】

매트릭스인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 13】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

일부인, 부품

【변경후】

일부인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 14】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

일부인, 부품

【변경후】

일부인, 시간 온도 지시계 제조용 부품

【직권보정 15】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16

【변경전】

포함하는 방법

【변경후】

포함하는, 시간 온도 지시계를 제조하는 방법

【직권보정 16】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 17

【변경전】

접착제인, 방법

【변경후】

접착제인, 시간 온도 지시계를 제조하는 방법

【직권보정 17】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경전】

포함하는 방법

【변경후】

포함하는, 시간 온도 지시계를 활성화하고 부착하는 방법

【직권보정 18】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

포함하는 방법

【변경후】

포함하는, 시간 온도 지시계를 활성화하고 부착하는 방법

【직권보정 19】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 20

【변경전】

배치시키는, 방법

【변경후】

배치시키는, 시간 온도 지시계 부품의 부착 방법

【식권보정 20】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

비투과성인, 부품

【변경후】

비투과성인, 시간 온도 지시계 제조용 부품