

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92135334

B41M 5/30

※申請日期：92.12.15

※IPC 分類：G09F 3/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法

METHOD FOR RECORDING AND ERASURE OF IMAGES USING A REWRITABLE
THERMAL LABEL OF A NON-CONTACT TYPE

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

琳得科股份有限公司(リンテック株式会社)

LINTEC CORPORATION

代表人：(中文/英文)(簽章)

田中郷平

TANAKA, KYOHEI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

東京都板橋區本町 23 番 23 號

23-23, Honcho, Itabashi-ku, Tokyo JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.月田達也/TSUKIDA, TATSUYA
- 2.歌川哲之/UTAGAWA, TETSUYUKI
- 3.川田智史/KAWADA, SATOSHI

住居所地址：(中文/英文)

- 1.埼玉縣吉川市保 564-8
564-8, Ho, Yoshikawa-shi, Saitama, JAPAN
- 2.埼玉縣川口市芝 5207-101
5207-101, Shiba, Kawaguchi-shi, Saitama, JAPAN
- 3.東京都世田谷區瀬田 2-23-4
2-23-4, Seta, Setagaya-ku, Tokyo, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3.日本/Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.日本 2002.12.17 特願 2002-365581
- 2.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.月田達也/TSUKIDA, TATSUYA
- 2.歌川哲之/UTAGAWA, TETSUYUKI
- 3.川田智史/KAWADA, SATOSHI

住居所地址：(中文/英文)

- 1.埼玉縣吉川市保 564-8
564-8, Ho, Yoshikawa-shi, Saitama, JAPAN
- 2.埼玉縣川口市芝 5207-101
5207-101, Shiba, Kawaguchi-shi, Saitama, JAPAN
- 3.東京都世田谷區瀬田 2-23-4
2-23-4, Seta, Setagaya-ku, Tokyo, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

- 1.~3.日本/Japan

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.日本 2002.12.17 特願 2002-365581
- 2.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

(一) 發明所屬之技術領域：

本發明係關於非接觸型重寫熱標記。更詳細來說，本發明係關於可藉由非接觸方式重複進行資訊之重寫的非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法。

(二) 先前技術：

現今，使用於物品管理之標記，例如貼於運送食品塑膠容器之標記、用於電子零件管理之標記、貼於波紋纖維板等之物流管理標記等係以感熱記錄材料為主流。該感熱記錄材料係於支持體上設置以電子供與性之通常為無色或淡色染料前驅物與電子接受性之顯色劑為主成分之感熱記錄層，藉由以熱能頭、熱筆等加熱，瞬間使染料前驅物與染色劑反應而得到記錄圖案者。

該等感熱記錄材料係一般形成一次圖案，消去該部分則不能再回到圖案形成前之狀態，但近年使感熱記錄材料成為可消去記錄並再次記錄之重寫方式標記係廣為普及。於該情況下為了照原貌地重寫貼著於被貼著體之標記，在消去貼附標記於被貼著體之任意一次記錄之資訊後，再次記錄時標記被貼著體不能通過一般之印表機。為了實現以上，必須以非接觸來進行圖案資訊之消去與寫入。

因此，近年來，正開發可進行用於重複利用標記之圖案形成及消去之可逆性熱感記錄材料，例如 1) 於支持體上設置由隨著溫度而可逆地變化透明度之有機低分子量物質與樹脂所構成之感熱層而成之可逆性感熱層記錄材料、2) 於支持體上設置包含染料前驅物與可逆性顯色劑之感熱發

色層而成之可逆性感熱記錄材料等。然而，習知之非接觸型重寫熱標記係因重複使用而在消去記錄時會稍微殘留圖案。由於該殘存圖案之累積，而有在降低記錄部分與非記錄部分之對比，在文字之辨識性或條碼之讀取性方面產生問題之缺點。

【專利文獻 1】

專利第 3295746 號

(三) 發明內容：

發明所欲解決之課題

本發明係以提供可實質上完全消去消去後之殘存圖案、可重複重寫之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法為目的。

用於解決課題之手段

本發明者等專心一志研究之結果，為了可鮮明地記錄於非接觸型重寫熱標記、且可實質上完全消去殘存圖案，發現於記錄時，照射特定能量及波長之雷射光，而且，於消去時，必須照射與記錄時照射能量關連而決定之特定能量之光線，基於該發現之知識而完成本發明。

即本發明係提供

(1) 一種非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法，其特徵為於基材之一側面上，從基材側依順序積層由無色染料與長鏈烷基系顯色劑所構成之感熱發色層、光吸收熱變換層，於使用在基材之另一面實施黏著劑層而成之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法中，對於用於該記錄之雷射光之該標記表面之光吸收率為 50% 以上，於該記錄時照射

於該標記表面之該雷射光波長為 $700\sim 1500\text{nm}$ ，照射能量為 $5.0\sim 15.0\text{mJ/mm}^2$ ，而且記錄時之該照射能量與該光吸收率之乘積為 $3.0\sim 14.0\text{mJ/mm}^2$ ，於消去時所照射之雷射光照射能量與該雷射光之光吸收率之乘積為記錄時照射於該標記表面之前述雷射光能量與該光吸收率之乘積之 $1.1\sim 3.0$ 倍；

(2) 如第 1 項記載之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法，其特徵為於消去方法中，在消去記錄時之雷射光照射開始後 4 秒以內，加熱非接觸型重寫熱標記表面；

(3) 如第 1 項或第 2 項記載之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法，其中係為用於標記表面之光吸收率為 $50\sim 90\%$ ，且記錄光學反射讀取記號標記；

(4) 一種非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法，其特徵為於基材之一側面上，從基材側依順序積層由無色染料與長鏈烷基系顯色劑所構成之感熱發色層、光吸收熱變換層，使用在基材之另一面上實施黏著劑層而成之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法中，對於用於該記錄之雷射光之該標記表面之光吸收率為 50% 以上，於記錄時照射於該標記表面之高雷射光波長為 $700\sim 1500\text{nm}$ ，照射能量為 $5.0\sim 15.0\text{mJ/mm}^2$ ，而且記錄時之該照射能量與該光吸收率之乘積為 $3.0\sim 14.0\text{mJ/mm}^2$ ，於消去時所照射之光線為紫外線或近紅外線，於消去時所照射之光線照射能量與該紫外線或近紅外線照射時之標記表面光吸收率之乘積，為記錄時照射於該標記表面之前述雷射光能量與該光吸收率之乘積之 $1.1\sim 3.0$ 倍；

(5) 如第 4 項記載之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方

法，其特徵為於非接觸型重寫熱標記表面消去時所照射之光線為 200~400nm 波長之紫外線、或 700~1500nm 波長之近紅外線；

(6) 如第 4 項或第 5 項記載之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法，其特徵為於消去方法中，在消去記錄時之光線照射開始後 4 秒內，加熱非接觸性重寫熱標記表面；

(7) 如第 4 項、第 5 項或第 6 項記載之非接觸型重寫熱標記之記錄與消去方法，其中係為用於標記表面之光吸收率為 50~90%，且記錄光學反射讀取記號之標記。

(四) 實施方式：

【實例】

本發明非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法係由在記錄及消去之任何情況下，照射雷射光之第 1 態樣，與記錄時照射雷射光、於消去時照射紫外線或近紅外線之第 2 態樣所構成。

首先由第 1 態樣來說明本發明之實施範例。

用於本發明之非接觸型重寫熱標記係藉由因光學刺激而於光吸收熱變換層所產生之熱來使可逆性感熱發色層發色或脫色，可非接觸地重複記錄（寫入・印字）及消去、重寫（再寫入）之標記。

以下，藉由圖式進一步詳細說明用於本發明之非接觸型重寫熱標記，圖式係顯示本發明重寫熱標記之一態樣者，而本發明係不受該圖式之任何限制者。

第 1 圖係顯示用於本發明之非接觸型重寫熱標記之一態樣之剖面圖。

於第 1 圖中非接觸型重寫熱標記 10 係顯示於基材 1 之一側面上，依次積層感熱發色層 2 及光吸收熱變換層 3，同時經由設置於基材 1 之反面的黏著劑層 4 貼著剝離片材 5 之狀態。

基材 1 若為可使用於通常之非接觸型重寫熱標記之基材者，可無特別限制地使用，例如，可使用聚苯乙烯、ABS 樹脂、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯等之薄膜、合成紙、不織布、紙等。該基材 1 方面，由於可與被著體一起回收，以可使用與被著體同材質系者為佳。基材 1 之厚度通常可為 $10\sim 500\mu\text{m}$ 、而以 $20\sim 200\mu\text{m}$ 為佳。

又，在使用塑膠薄膜作為基材 1 之情況下，以提昇與設置於該表面之被覆層黏著性之目的，可隨所希望藉由氧化法或凹凸化法等來實施表面處理。上述氧化法方面，舉例有電暈放電處理、鉻酸處理（濕式）、火焰處理、熱氣處理、臭氧・紫外線照射處理等；又，凹凸化法方面，舉例有噴砂法、溶劑處理法等。該等之表面處理法係針對基材種類來適宜地選擇，但是一般從效果及操作性等方面來看，以使用電暈放電處理法為佳。

又，為了有效地利用藉由雷射光進行資訊記錄時之變換熱，使用絕熱效果高之發泡薄膜作為基材 1 亦有效果。再者，基材方面，以塑膠薄膜為佳，於重複使用次數少時亦可使用紙基材。

由無色染料與長鏈烷基系顯色劑所構成之感熱發色層 2 係可設置於基材 1 之上。

一般而言，用於重寫熱標記之感熱發色層係由無色或淡色染料前驅物及可逆性顯色劑所構成，進一步視需要，可使用含有消色促進劑、黏結劑、無機染料、各種添加劑等者。

由無色染料與長鏈烷基系顯色劑所構成之感熱發色層若為可達成本發明之目的者，並無特別之限制，可從被使用作為習知感熱記錄材料之公認無色染料及長鏈烷基系顯色劑化合物中，適宜地選擇使用。

於無色染料中，可單獨使用例如三芳基甲烷化合物、或者單獨使用或併用 2 種以上選自吡啶系化合物、二苯基甲烷系化合物、螺旋系化合物、噻吡系化合物等之化合物。具體來說，可從 3,3'-雙(4-二甲基胺苯基)-6-二甲基胺基苯酞、3-(4-二甲基胺苯基)-3-(1,2-二甲基吡啶-3-醯基)苯酞、3-(4-二乙基胺-2-乙氧苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-醯基)-4-氮雜苯酞等之三芳基甲烷系化合物；若丹明 B 苯胺內醯胺、3-(N-乙基-N-甲苯基)胺基-6-甲基-7-苯胺氧雜蔥等吡啶系化合物；4,4'-雙(二甲基胺苯基)二苯基甲烷系化合物；N-氯苯基無色金黃胺等之二苯基甲烷系化合物；3-甲基螺旋二萘吡喃、3-乙基螺旋二萘吡喃等之螺旋系化合物；苯醯基無色亞甲基藍、對硝基苯醯基無色亞甲基藍等之噻吡系化合物等之中選擇 1 種來使用，或選擇 2 種以上組合來使用。

以可使用為三芳基甲烷系化合物之 3-(4-乙基胺基-2-乙氧苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-醯基)-4-氮雜苯酞為特佳。

另外，感熱發色層之長鏈烷基系顯色劑係於側鏈具有長鏈烷基之酚衍生物、肼化合物、醯基苯胺化合物、尿素化合物等，由於加熱後之冷卻速度之不同，若為對於無色染色劑產生可逆之色調變化者可無特別限制地使用，但由結晶性、發色濃度、消色性、重複使用之耐久性等觀點來看，可使用由具有長鏈烷基之酚衍生物所構成之電子接受性化合物。

前述酚衍生物亦可於分子中具有氧、硫等原子或胺鍵結。烷基長度或數目係考慮消色性與發色性之平衡等來決定，但是側鏈之長鏈烷基方面，係以 8 以上碳數者為佳，以 10~24 者為特佳。

具有該等長鏈烷基之酚衍生物方面，可舉例有 4-(N-甲基-N-十八烷基磺醯胺基)酚、N-(4-羥苯基)-N'-正十八烷基硫代尿素、N-(4-羥苯基)-N'-正十八烷基尿素、N-(4-羥苯基)-N'-正十八烷基硫代胺、N-[3-(4-羥苯基)丙基]-N'-十八烷基肼、4'-羥基-4-十八烷基苯醯基苯胺等。

在具有作為形成感熱發色層之成分之該可逆性顯色劑之長鏈烷基之酚衍生物中，以可使用 4-(N-甲基-N-十八烷基磺醯胺基)酚為特佳。

於形成感熱發色層 2 中，在適於該用途之有機溶劑中，可溶解或分散前述之無色染料、長鏈烷基系顯色劑及視需要所使用之各種添加劑來調製塗布液。該有機溶劑方面，雖可使用例如醇系、醚系、酯系、脂肪族碳氫化合物系、芳香族碳氫化合物系等，但特別是四氫呋喃(THF)分散性優異而可適合使用。對於無色染料與長鏈烷基系顯色劑之

比例並無特別之限制，相對於 100 重量份無色染料，可於 50~700 重量份、而以 100~500 重量份為佳之範圍中使用長鏈烷基系顯色劑。

又，由於構成感熱發色層之各成分之保持、維持均勻分散性等之目的，視需要所使用之黏結劑方面，可使用例如聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸胺、聚乙酸乙烯酯、聚胺甲酸乙酯、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚乙烯縮醛、聚乙烯醇等聚合物或該等之共聚物。該等黏結劑係亦可為了分散性輔助之目的而使用。

再者，視需要所使用之消色促進劑方面，可添加例如鉍鹽等；無機顏料方面，可添加例如滑石粉、高嶺土、氧化矽、氧化鈦、氧化鋅、碳酸鎂、氫氧化鋁等。其他添加劑方面，可使用例如公認之勻塗劑或分散劑等。

其次，於基材上，以習知公認之手段塗布如此調製之塗布液，藉由乾燥處理，可形成該感熱發色層。對於乾燥處理溫度雖無特別之限制，但希望不使該染料前驅物發色狀況下於低溫乾燥。如此所形成之感熱發色層 2 之厚度可為 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 、而以 $2\sim 7\ \mu\text{m}$ 為佳。

光吸收熱變換層 3 係吸收近紅外線之雷射光或紫外線或近紅外線而發熱者，以不太吸收可見光範圍之光線者為佳。吸收可見光時辨識性或條碼讀取性會降低。滿足該等要求性能之光吸收熱變換層係可適宜地選擇自公認之重寫熱標記用之光吸收熱變換層形成材料而形成。光吸收熱變換層係包含光吸收劑、黏結劑，可包含視需要所使用之無機顏料、滑劑、抗靜電劑、其他各種添加劑等。光吸收劑

方面，可從有機染料及/或有機金屬系色素、具體來說從賽安寧系色素、苯酞青系色素、蒽醌系色素、萘系色素、角鯊鎨系色素、金屬錯合物系色素、三苯甲烷系色素、假吡啶系色素等之光吸收劑中，選擇至少 1 種來使用。該等之中，從具有高光熱交換性來看，以金屬錯合物系色素、假吡啶系色素為特佳。

光吸收熱變換層 3 中之黏結劑方面，可使用與示範作為前述感熱發色層 2 中之黏結劑相同者，但由於光吸收熱變換層 3 為標記之最表層，要求用於使下層發色可視化之透明性與表面之硬被覆性（耐擦性）。而且，黏結劑方面係以交聯型之樹脂為佳，以紫外線或電子線束等之電離放射線硬化型樹脂為特佳。於形成該光吸收熱變換層 3 中，首先，調製包含前述光吸收劑、黏結劑及視需要所使用之各種添加劑之塗布液。此時，隨黏結劑之種類，視需要亦可使用適當之有機溶劑。對於黏結劑與光吸收劑之比例並無特別之限制，相對於 100 重量份黏結劑，光吸收劑可使用 0.1~50 重量份、以 0.5~10 重量份為佳之範圍。前述光吸收劑係由於亦有吸收可見光範圍光之情況，光吸收劑之配合量多時有表面被著色之虞。表面著色時由於不僅標記之外觀，而且資訊之辨識性、條碼之讀取性等會降低，因此若考慮由於發熱所造成的發色感度之平衡，使光吸收劑配合量抑制至最小必須量為佳。

其次，藉由習知公認之手段塗布如此所調製之塗布液於前述熱感發色層 2 上，乾燥處理後，藉由以加熱或電離放射線之照射等之交聯化，形成光吸收熱變換層 3。如此所

形成之光吸收熱變換層 3 之厚度方面，通常為 $0.05\sim 10\ \mu\text{m}$ ，而以 $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之範圍為佳。

再者，可於前述基材 1 之另一側面上設置視需要的固著被覆層。該固著被覆層係用來保護基材 1 對抗設置下列步驟之感熱發色層 2 時所使用之塗布液中的溶劑者，藉由設置該固著被覆層，救可使用耐溶劑性缺乏之基材。在使用耐溶劑性差者作為基材之情況下，於固著被覆層之形成中以水溶液型或水分散型塗布液之使用為佳。水溶液型方面，可舉出有澱粉、聚乙烯醇（PVA 樹脂）、纖維素樹脂等。又，水分散型方面，以可使用丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺甲酸乙酯樹脂、乙烯・乙酸乙烯酯共聚物等為佳。又，交聯該等樹脂者因耐溶劑性方面而佳。

可有效地使用以紫外線或電子線束等之電離放射線交聯硬化之無溶劑型樹脂。該電離放射線硬化型樹脂係除了藉由改變照射線量，可容易地調整交聯度之外，可形成交聯密度高之交聯化樹脂。

該固著被覆層之塗布厚度可為 $0.1\sim 30\ \mu\text{m}$ 之範圍，在使用耐溶劑性差者作為基材 1 之情況下，由於塗布厚度愈大則阻隔性愈高，提高耐溶劑性並對於保護基材對抗以下步驟之溶劑系塗布液有效果。如較 $0.1\ \mu\text{m}$ 薄，則不能保護基材對抗溶劑，即使較 $30\ \mu\text{m}$ 厚則效果亦少。

形成固著被覆層之交聯化樹脂之交聯度係以膠體分率為 30% 以上為佳，以 40% 以上為較佳。膠體分率低於 30% 則耐溶劑性不足，於形成以下步驟之感熱發色層 2 時，恐怕不能充分地保護基材 1 對抗塗布液中之溶劑。

用於本發明之非接觸型重寫熱標記之表面，相對於用於記錄之近紅外線雷射光，光吸收率必須為 50% 以上。低於 50% 則該標記表面上之照射能量不足，於記錄時不能進行鮮明之記錄，於消去時不能完全消去圖案。

在使用本發明方法於讀取線圖組合條碼、卡耳拉碼、OCR 等資訊之光學反射讀取記號之記錄之情況下，相對於近紅外線雷射光之該標記表面之光吸收率必須為 50~90%。該光吸收率為 90% 以上時，於臨界波長範圍中之該光學反射讀取時不能判別線圖部分與非記錄部分之反射光之差，條碼記號等之機能消失。

該光吸收率係可隨改變用於本發明方法之光吸收熱變換層中之光吸收劑量來調整。

該光吸收率係藉由分光光度計測定照射於用於本發明之非接觸型重寫熱標記表面之光線反射率，以 $(100 - \text{反射率})\%$ 而可計算該光吸收率。

黏著劑層 4 係設置於與基材 1 之前述各層之反側面。構成該黏著劑層之黏著劑係對於由塑膠所構成之被黏著體顯示良好之接著性，而且在該被黏著體與標記一起回收之情況下，以不阻礙該回收之樹脂組成者為佳，特別是包含丙烯酸酯系共聚物作為樹脂成分之黏著劑係回收性優異而佳。其他，亦可使用橡膠系、聚酯系、聚胺甲酸乙酯系黏著劑等。又，雖亦可使用耐熱性優異之聚矽氧黏著劑，但由於在回收步驟中與被黏著體之相容性差，回收樹脂容易變得不均勻，成為強度降低或外觀不良之原因。

又，該黏著劑為乳化型、溶劑型、無溶劑型之任一種均

可，交聯型方面，因在爲了重複使用被黏著體所實施之洗淨步驟中之耐水性優異、亦提昇重寫熱標記保持之耐久性而佳。該黏著劑層 4 之厚度通常爲 $5\sim 60\ \mu\text{m}$ ，而以 $15\sim 40\ \mu\text{m}$ 之範圍爲佳。

該黏著劑層 4 係可藉由刮刀塗布機、逆塗機、口模式塗布機法、凹槽輥塗布機、邁耶機等公認之方法，直接塗布黏著劑於基材 1 表面並乾燥而形成，或亦可藉由前述方法塗布黏著劑於剝離片材 5 之剝離面並乾燥來設置黏著劑層 4 之後，將其貼著於基材 1，並轉印該黏著劑層 4。後者之轉印方法係因無使設置於基材之感熱發色層 2 發色，並可提高黏著劑之乾燥效率而佳。於剝離片材上塗布乾燥黏著劑而形成黏著劑層後與表面基材貼合並捲取，可形成非接觸型重寫熱標記用複製圖案。前述剝離片材 5 可視需要的設置於前述黏著劑層 4 上。該剝離片材 5 方面，可使用於聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）膜、發泡 PET 膜、聚丙烯膜等塑膠膜，或聚乙烯積層紙、玻璃紙、聚乙烯積層玻璃紙、黏土被覆紙等上，塗布剝離劑者。該剝離劑方面，以聚矽氧者爲佳，亦可使用其他氟系、含有長鏈烷基之胺基甲酸酯系者等。剝離劑之塗布厚度通常爲 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ ，而以 $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之範圍爲佳。又，雖然對於剝離片材 5 之厚度無特別之限制，但通常爲 $20\sim 150\ \mu\text{m}$ 左右。

用於本發明方法之重寫熱標記之製作及加工方法中，各層的形成順序爲：在基材 1 之一側面上，依序設置感熱發色層 2 及光吸收熱變換層 3 之後，於該基材之反側面上，貼著附有黏著劑層 4 之剝離片材 5 爲佳。還有，亦可視需

要地在基材 1 之一側面上形成固著被覆層後，依序設置感熱發色層 2、光吸收熱變換層 3。

前述固著被覆層、感熱發色層及光吸收熱變換層係可藉由以直接槽輥塗布法、凹版逆塗法、微凹槽輥塗布法、邁耶機、氣刀法、刮刀、口模、輥刀、逆式、簾流塗布等塗布法、或膠版印刷、皮版印刷、絹網印刷等之印刷方法塗布、乾燥，如必要時可進一步藉由加熱而形成。特別地，感熱發色層最好於無發色下被低溫乾燥。又，在電離放射線束硬化型之情況下，可照射紫外線或電子線束等之電離放射線束來硬化。

非接觸型重寫熱標記 10 用複製圖案係可使用標記印刷機，裁切成既定之標記尺寸而形成標記形狀。

用於本發明方法之記錄（印字）方法係首先於貼著重寫熱標記於被貼著體上之前，記錄（印字）所希望之資訊於該重寫熱標記上。於該情況下，亦可採用使熱感頭接觸於光吸收熱變換層來記錄之接觸方式，或亦可採用雷射光之非接觸方式，而以非接觸方式為特佳，並說明以非接觸方式記錄之方法。

該非接觸方式中，於重寫熱標記表面上以非接觸之狀態照射雷射光，重寫熱標記表面之光吸收熱變換層 3 內之光吸收劑吸收該雷射光，而藉由變換成熱，使下層之感熱發色層 2 中之染料前驅物與可逆性顯色劑反應，藉由使該染料前驅物有色化來進行記錄。

在用於本發明方法記錄時的雷射光，其照射波長在 700~1500nm 範圍之近紅外線雷射光為必要。波長較 700nm

短者係因辨識性及光學反射讀取記號之讀取性降低而不佳。波長較 1500nm 長者係因由於平均脈衝單位之能量高，熱之影響大而漸漸破壞光吸收熱變換層，進行重複記錄、消去之耐久性降低而不佳。實用上係以可使用半導體雷射光（830nm）或 YAG 雷射光（1064nm）為佳。

於進行用於本發明方法之記錄時所照射之雷射光平均單位面積之能量係可使用 $5.0\sim 15.0\text{mJ/mm}^2$ 而以 $6.0\sim 14.0\text{mJ/mm}^2$ 為佳。

又用於本發明方法之該照射能量，必須根據與對於本發明方法之重寫熱標記記錄所使用之近紅外線雷射光的標記表面光吸收率之關連來決定。選定記錄時之該照射能量與該光吸收率之乘積為 $3.0\sim 14.0\text{mJ/mm}^2$ ，而以 $3.5\sim 12.0\text{mJ/mm}^2$ 為佳之必要。該照射能量與光吸收率之乘積如較 3.0mJ/mm^2 小時，作為記錄用能量過弱，不能得到足夠之發色濃度。又，超過 14.0mJ/mm^2 之高能量時，超過對於發色所必須之能量，成為過剩能量，一旦融合並變成發色狀態之無色染料與長鏈烷基系顯色劑在結晶化溫度附近慢慢冷卻之狀況，產生因個別結晶化所導致之發色濃度降低或表面層之破壞。

重寫熱標記表面與雷射光光源之距離雖然隨照射功率而異，但以 30cm 以下為佳。距離係以短者在雷射光之功率方面或掃描方面較佳。又，雷射光之光束直徑係於重寫熱標記表面集光成 $1\sim 300\mu\text{m}$ 左右在圖案成形方面較佳。掃描速度快則記錄時間短而有利，特佳為 3m/秒以上。雷射光之功率方面，雖然可為 50mW 上，但為了提高記錄速度，

實用上以 300~10,000mW 為佳。

如此一來於照射記錄用雷射光之後，藉由以冷卻空氣急冷，可得到良好之圖案。該冷卻作業係亦可交互地進行雷射光掃描與藉由冷卻空氣急冷，或可同時地進行。

用於本發明方法第 1 態樣之消去方法係為了改寫重寫熱標記之資訊成為新資訊而進行。於該情況下，首先，於已記錄之標記表面上照射 700~1500nm 之近紅外線雷射光。藉由該重寫熱標記表面層之光吸收熱變換層 3 吸收光而發熱，可於消去中賦予必要之熱能量。於消去記錄時所照射之雷射光能量，係有選定於在相當於記錄時照射在非接觸型重寫熱標記 10 表面之雷射光能量之 1.1~3.0 倍之平均單位面積之能量範圍之必要。以可在 1.12~2.5 倍之範圍為佳。若較 1.1 倍小則作為消去用能量過弱而不能實質上消去全部殘存圖案，即殘留殘存畫面，對於重複使用則有關聯於辨識性降低、條碼讀取性降低之結果。又，超過 3.0 倍之高能量則超出於消去時必要之能量而變成過剩能量，變成標記表面之光吸收熱變換層 3 因雷射光導致被破壞，光學特性變化而招致辨識性降低及重複記錄性降低之結果。加諸於藉由既定之能量來進行雷射光之照射，可藉由以接觸方法、吹送熱空氣之方法等進一步使冷卻速度變慢而可進一步減低圖案殘存率。熱輥或熱空氣之溫度係以 100~140℃ 為佳，從用於消去之光線照射開始時於開始後 4 秒內可藉由開始加熱來進一步減低圖案殘存率。

加熱輥係可從消去記錄時之雷射光照射開始時於開始後 4 秒內加熱至 100~140℃，若為不損害該標記表面者，並

無特別之限制而可使用公認之加熱輥。可使用例如橡膠輥、不銹鋼輥等。以使用耐熱性優異之聚矽氧橡膠輥為特佳。橡膠硬度係以 40 度以上為佳。成為 40 度以下之柔軟輥則對於光吸收熱變換層之附著力變強，會產生光吸收熱變換層附著於輥等之問題。

用於本發明方法第 1 態樣之重寫方法係於圖案消去後、再進行圖案記錄之情況下，與最初之記錄進行相同地記錄。特別在該情況下，即使為貼於被貼著體原貌之重寫熱標記，藉由以非接觸狀態來照射雷射光，可實現重寫。

以下說明本發明第 2 態樣之實施範例。

本發明第 2 態樣之實施形態係除了消去方法不同外均與本發明第 1 態樣之實施形態相同。於本發明第 2 態樣中，消去時照射於重寫熱標記表面之光線為紫外線或近紅外線，消去時所照射之該光線係可使用 200~400nm 波長之紫外線或 700~1500nm 波長之近紅外線。可使用消去時所照射之光線能量與該光線吸收率之乘積之 1.1~3.0 倍者。

(四) 實施方式：

【實例】

以下，雖舉出實例及比較例來進一步詳細地說明本發明，但本發明係不受該等實例及比較例任何限制者。

A) 感熱發色層藥劑溶液之製作

藉由粉碎機及分散機粉碎、分散 10 重量份作為染料前驅物之三芳基甲烷系化合物之 3-(4-二乙基胺基-2-乙氧苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-醯基)-4-氮雜苯酞、30 重量份作為可逆性顯色劑之 4-(N-甲基-N-十八烷基磺胺基)

酚、1.5 重量份分散劑之聚乙烯縮醛及 2500 重量份稀釋溶劑四氫呋喃，來製作感熱發色層形成用塗布液（A 液）。

B)光吸收熱變換層藥劑溶液之製作

藉由分散機分散按照各實例、比較例為 0.3、0.8、1.3 或 5 重量份近紅外線光吸收熱變換劑(鎳錯合物系色素)[特斯科股份有限公司製、商品名「SDA-5131」]、100 重量份紫外線硬化型黏結劑(丙烯酸胺甲酸乙酯)[大日精化工業股份有限公司製、商品名「PU-5(NS)」]及 3 重量份無機顏料(氧化矽)[日本阿耶邏輯餌工業股份有限公司製、商品名「阿耶邏輯餌 R-972」]，來調製光吸收熱變換層形成用塗布液（B 液）。

C)附有剝離片材之黏著劑層的製作

於 $100\mu\text{m}$ 厚之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜[東麗股份有限公司製、商品名「鹵密拉-T-60」]上，製作塗布已添加觸媒之聚矽氧樹脂[東麗・道康寧股份有限公司製、商品名「SRX-211」]成為乾燥後之厚度為 $0.7\mu\text{m}$ 之剝離片材。於該剝離片材之聚矽氧樹脂層上，以輥刮刀塗布機方式塗布已添加 3 重量份交聯劑[日本聚胺甲酸乙酯工業股份有限公司製、商品名「科羅內特 L」]於 100 重量份丙烯酸系黏著劑[東洋油墨製造股份有限公司製、「歐例凡 BPS-1109」]成為乾燥後之厚度為 $30\mu\text{m}$ 。以 100°C 溫度之烤箱乾燥該黏著劑塗布薄膜 2 分鐘來製作附有剝離片材之黏著劑層。

D)記錄（印字）方法

使用 YAG 雷射光（ 1064nm 波長）[SUNX 股份有限公司製、LP-F10]作為照射雷射光之雷射光源來進行記錄。調節

成爲 180mm 照射距離、3000mm/秒掃描速度、0.1mm 線寬、70% 功率（隨脈衝週期之調整，實際上輸出功率之比例）、 $10\mu\text{m}$ 焦點直徑，並變化雷射光功率來調整記錄時之能量。將該值換算成平均單位面積之能量（ mJ/mm^2 ），該照射能量與對於用於該記錄之近紅外線雷射光之該標記表面之光吸收率之乘積作爲記錄能量。

E)消去方法

使用使用 YAG 雷射光（1064nm 波長）[SUNX 股份有限公司製、LP-F10]作爲照射雷射光之雷射光源來進行消去。調節成爲 100mm 照射距離、3000mm/秒掃描速度、0.1mm 線寬、50% 功率、 $100\mu\text{m}$ 焦點直徑，並變化雷射光功率來調整消去時之能量。將該值換算成平均單位面積之能量（ mJ/mm^2 ）。又，於消去時使用紫外線（UV）光之情況下，亦換算成平均單位面積之能量（ mJ/mm^2 ）。該等照射能量與對於用於該消去之近紅外線雷射光或紫外線之該標記表面之光吸收率之乘積作爲消去能量。

F)於標記表面之光吸收率測定方法

使用照射光線反射率測定計[島津製作所股份有限公司製、「MPC-3100」]，測定對於已照射於重寫熱標記表面之近紅外線雷射光或紫外線之該標記表面上之反射率，以（100-反射率）% 作爲於該標記表面之光吸收率。

G)結果之判定方法

記錄條碼成爲可正確地進行識別，以目視及讀條碼機以下 4 階段方式判定記錄及消去之結果。

記錄（印字）結果

4：成爲非常鮮明之線圖，以目視、讀條碼機均可正確地判別線圖。

3：以目視、讀條碼機均約略判別線圖。

2：目視判別困難，讀條碼機偶而發生錯誤動作。

1：以目視及讀條碼機完全不能進行線圖之判別。

消去結果

4：完全無線圖之殘留圖案，以目視、讀條碼機均不能識別線圖之殘留圖案。

3：目視、讀條碼機均約略不能識別線圖之殘留圖案。

2：可目視線圖之殘留圖案，讀條碼機偶而發生錯誤動作。

1：以目視及讀條碼機可明瞭地識別線圖之殘留圖案。

【實例 1】

於作爲基材之 $100\mu\text{m}$ 厚度之發泡聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜〔東洋紡織股份有限公司製、商品名「庫麗斯 8-K2424」〕上，以凹槽輥方式塗布於 A)感熱發色層藥劑溶液之製作所得之 A 液成爲乾燥厚度爲 $4\mu\text{m}$ ，於 60°C 烤箱乾燥 5 分鐘，而形成感熱發色層。其次，於該感熱發色層上，以膠輥機方式塗布於 B)光吸收熱變換層藥劑溶液之製作中使近紅外線吸收熱變換劑之 B 液爲 1 重量份使乾燥後之厚度成爲 $1.2\mu\text{m}$ ，並照射紫外線來製作光吸收熱變換層，作爲重寫熱標記用基材。

以積層機，進行於 C)之製作所得到之附有剝離片材之黏著劑層與前述重寫熱標記用基材之內面貼合、捲取，得到重寫熱標記之輥複製圖案。其次，以片層機於 100mm 寬之輥上進行切縫，並製作 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 之重寫熱標記，作

為記錄用試樣。

於該重寫熱標記表面上之 1064mm 波長之近紅外線雷射光之光吸收率，藉由 F)於標記表面之光吸收率測定方法來測定為 52%

記錄實驗係藉由 D)記錄（印字）方法進行。於記錄時所照射之雷射光能量係調整功率而以 10mJ/mm^2 進行。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 52%，記錄能量為 5.2mJ/mm^2 。

消去實驗係藉由 E)消去方法進行。於消去時所照射之雷射光能量係調整出力而以 15mJ/mm^2 進行。消去能量為 7.8mJ/mm^2 ，相對於記錄時照射雷射光能量之消去時照射雷射光能量倍率為 1.5 倍。於消去時之雷射光照射 1 秒後吹送 100°C 之熱空氣於標記面 2 秒鐘。

由 G)判定方法之結果係與實例 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 一併顯示於表 1 中。

表 1-1

		實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6
記錄	照射能量 (a)	10	10	15	5	5	10
	光吸收率% (b)	52	52	52	71	71	71
	記錄能量 (a×b)	5.2	5.2	7.8	3.55	3.55	7.1
	記錄結果	4	4	4	3	3	4
消去	照射能量 (c)	15	15	20	10	10	15
	光吸收率% (d)	52	52	52	71	71	71
	消去能量 (c×d)	7.8	7.8	10.4	7.1	7.1	10.65
	c×d/a×b	1.5	1.5	1.33	2.0	2.0	15
	消去結果	-	3	-	-	3	-
熱空氣吹送	消去光照射開始後吹送時間 (秒)	1	-	3	1	-	3
	消去結果	4	-	4	4	-	4

表中 能量單位：mJ/mm²

表 1-2

		實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11
記錄	照射能量 (a)	15	5	10	5	15
	光吸收率% (b)	71	80	80	80	80
	記錄能量 (a×b)	10.65	4.0	8.0	4.0	12.0
	記錄結果	4	3	4	3	4
消去	照射能量 (c)	20	10	15	UV10	UV15
	光吸收率% (d)	71	80	80	UV90	UV90
	消去能量 (c×d)	14.2	8.0	12.0	9.0	13.5
	c×d/a×b	1.33	2.0	1.5	2.25	1.13
	消去結果	-	-	-	4	4
熱空氣吹送	消去光照射開始後吹送時間 (秒)	3	1	1	-	-
	消去結果	4	4	4	-	-

表中 能量單位： mJ/mm^2

【實例 2】

除了未進行消去時之 100°C 熱空氣吹送以外係與實例同樣地進行。

【實例 3】

除了改變記錄及消去之能量與 100°C 熱空氣吹送條件以外係與實例同樣地進行。

使記錄時所照射之雷射光能量為 $15\text{mJ}/\text{mm}^2$ 。

由於近紅外線之光吸收率為 52 %，記錄能量為 7.8 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 20 mJ/mm^2 。消去能量為 10.4 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率為 1.33 倍。於消去時之雷射光照射 3 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【實例 4】

除了使 B) 之近紅外線光吸收熱變換劑為 3 重量份來製作光吸收熱變換層與改變記錄及消去之能量以外係與實例 1 同樣地進行。

於該重寫熱標記之表面上之 1064 nm 波長之近紅外線雷射光之光吸收率為 71%。使記錄時所照射之雷射光能量為 5 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 71%，記錄能量為 3.55 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 10 mJ/mm^2 。消去能量為 7.1 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率為 2.0 倍。於消去時之雷射光照射 1 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【實例 5】

除了未進行消去時之 100°C 熱空氣吹送以外係與實例 4 同樣地進行。

【實例 6】

除了改變記錄及消去之能量及改變 100°C 熱空氣吹送條件以外係與實例 4 同樣地進行。使記錄時所照射之雷射光能量為 10 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 71%，記錄能量成為 7.1 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 15 mJ/mm^2 。消去能量為 10.65 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射能量倍率為 1.5 倍。於消去時之雷射光照射 3 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【實例 7】

除了改變記錄及消去之能量及改變 100°C 熱空氣吹送條件以外係於實例 4 同樣地進行。使記錄時所照射之雷射光能量為 15 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 71%，記錄能量成為 10.65 mJ/mm^2 。消去時所照射之雷射光能量為 20 mJ/mm^2 。消去能量為 14.2 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射能量倍率為 1.3 倍。於消去時之雷射光照射 3 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【實例 8】

除了使 B) 之近紅外線光吸收熱變換劑為 5 重量份來製作光吸收熱變換層，與改變記錄及消去之能量以外與實例 1 同樣地進行。於該重寫熱標記之表面上之 1064 nm 波長之近

紅外線雷射光之光吸收率為 80%。使記錄時所照射之雷射光能量為 5 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 80%，記錄能量成為 4.0 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 10 mJ/mm^2 。消去能量為 8.0 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射能量倍率為 2.0 倍。於消去時之雷射光照射 1 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【實例 9】

除了改變記錄及消去之能量以外係與實例 8 同樣地進行。

使記錄時所照射之雷射光能量為 10 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 80%，記錄能量成為 8.0 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 15 mJ/mm^2 。消去能量為 12.0 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射能量倍率為 1.5 倍。於消去時之雷射光照射 1 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【實例 10】

除了使 B) 之近紅外線光吸收熱變換劑為 5 重量份來製作光吸收熱變換層、改變記錄及消去之能量、於消去時之光線照射中使用紫外線（以 250 nm 波長為主之紫外線）及未進行 100°C 之熱空氣吹送以外係與實例 1 同樣地進行。

於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之近紅外線雷射光之光吸收率為 80% 。於該重寫熱標記表面上之前述紫外線之光吸收率為 90% 。使記錄時所照射之雷射光能量為 5mJ/mm^2 ，由於近紅外線雷射光之光吸收率為 80% ，記錄能量成為 4.0mJ/mm^2 。使使用消去時所照射之紫外線熔融 H 脈衝之紫外線光之能量為 10mJ/mm^2 。由於該紫外線之光吸收率為 90% ，消去能量為 9.0mJ/mm^2 。相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射能量倍率為 2.25 倍。

【實例 11】

除了改變記錄及消去之能量以外係與實例 10 同樣地進行。使記錄時所照射之雷射光能量為 15mJ/mm^2 ，由於近紅外線雷射光之光吸收率為 80% ，記錄能量成為 12.0mJ/mm^2 。由於使使用消去時所照射之紫外線熔融 H 脈衝之紫外線光之能量為 15mJ/mm^2 ，而消去能量為 13.5mJ/mm^2 。相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射能量倍率為 1.13 倍。

【比較例 1】

除了使 B)之進紅外線光吸收熱變換劑為 0.8 重量份、改變記錄及消去之能量及改變 100°C 熱空氣吹送條件以外係與實例 1 同樣地進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 45% 。使記錄時所照射之雷射

光能量為 5 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 45%，記錄能量成為 2.25 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 5 mJ/mm^2 。消去能量為 2.25 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率成為 1.0 倍。於消去時之雷射光照射 5 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

與比較例 2、3、4、5、6、7、8 一起於第 2 表顯示藉由 G)判定方法所得之結果。

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
記錄	照射能量 (e)	5	5	15	2	5	2	20	5
	光吸收率% (f)	45	45	33	52	52	71	80	80
	記錄能量 (e×f)	2.55	2.25	4.95	1.04	2.60	1.42	16.0	4.0
	記錄結果	2	2	1	2	2	2	1	2
消去	照射能量 (g)	5	5	10	5	5	30	30	UV3
	光吸收率% (h)	45	45	33	52	52	71	80	UV90
	消去能量 (g×h)	2.25	2.25	3.30	2.60	2.60	21.3	24	2.70
	$g \times h / e \times f$	1.0	1.0	0.67	2.5	1.0	15.0	1.5	0.68
	消去結果	-	1	-	-	-	-	-	2
熱空氣 吹送	消去光照射開始後	5	-	5	5	5	3	3	-
	吹送時間 (秒)								
	消去結果	2	-	2	2	2	1	1	-

表中 能量單位： mJ/mm^2

【比較例 2】

除了未進行消去時之 100°C 熱空氣吹送以外係與比較例同樣地進行。

【比較例 3】

除了使 B) 之近紅外線吸收熱變換劑為 0.3 重量份、改變記錄及消去之能量及改變 100°C 熱空氣吹送條件以外係於與實例 1 相同之條件下進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 33%。使記錄時所照射之雷射光能量為 15mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 33%，故記錄能量成為 4.95mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 10mJ/mm^2 。消去能量成為 3.30mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率為 0.67 倍。於消去時之雷射光照射 5 秒後吹送 100°C 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【比較例 4】

除了改變記錄及消去能量及改變 100°C 熱空氣吹送條件以外係於與實例 1 相同之條件下進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 52%。使記錄時所照射之雷射光能量為 2mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 52%，故記錄能量成為 1.04mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 5mJ/mm^2 。消去能量成為 2.60mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照

射之雷射光能量倍率為 2.5 倍。於消去時之雷射光照射 5 秒後吹送 100℃ 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【比較例 5】

除了改變記錄及消去能量及改變 100℃ 熱空氣吹送條件以外係於與實例 1 相同之條件下進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 52%。使記錄時所照射之雷射光能量為 5 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 52%，故記錄能量成為 2.60 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 5 mJ/mm^2 。消去能量成為 2.60 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率為 1.0 倍。於消去時之雷射光照射 5 秒後吹送 100℃ 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。

【比較例 6】

除了使 B) 之近紅外光吸收熱變換劑為 3 重量份、改變記錄及消去之能量及改變 100℃ 熱空氣吹送條件以外係於與實例 1 相同之條件下進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 71%。使記錄時所照射之雷射光能量為 2 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 71%，故記錄能量成為 1.42 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 30 mJ/mm^2 。消去能量成為 21.3 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射

光能量倍率為 15.0 倍。於 3 秒後吹送 100℃ 之熱空氣於標記表面 2 秒鐘。由於消去時之雷射光過剩照射，破壞了標記之表面。

【比較例 7】

除了使 B) 之近紅外光吸收熱變換劑為 5 重量份、改變記錄及消去之能量及改變 100℃ 熱空氣吹送條件以外係於與實例 1 相同之條件下進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 80%。使記錄時所照射之雷射光能量為 20mJ/mm²。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 80%，故記錄能量成為 16.0mJ/mm²。使消去時所照射之雷射光能量為 30mJ/mm²。

消去能量成為 24 mJ/mm²，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率為 1.5 倍。於 3 秒後吹送 100℃ 熱空氣於標記表面 2 秒鐘。由於記錄及消去時之雷射光過剩照射，破壞了標記之表面。

【比較例 8】

除了使 B) 之近紅外光吸收熱變換劑為 5 重量份、改變記錄及消去之能量、使用紫外線（以 250nm 波長為主之紫外線）於消去時之光線照射及不進行 100℃ 熱空氣吹送以外係於與實例 10 相同之條件下進行。於該重寫熱標記表面上之 1064nm 波長之雷射光之光吸收率為 80%。使記錄時所

照射之雷射光能量為 5 mJ/mm^2 。由於近紅外線雷射光之光吸收率為 80%，故記錄能量成為 4.0 mJ/mm^2 。使消去時所照射之雷射光能量為 3 mJ/mm^2 。由於在標記表面之紫外線光吸收率為 90%，故消去能量為 2.70 mJ/mm^2 ，消去能量成為 3.30 mJ/mm^2 ，相對於記錄時所照射之雷射光能量之消去時所照射之雷射光能量倍率為 0.68 倍。

【發明之效果】

如果使用本發明之非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法，可實質上完全地消去記錄殘存圖案，由於可不用從所使用之被貼著體剝離重寫熱標記地重複重寫，可節省標記剝離所需要之人工與時間，於使用最終時亦可與被貼著體一起回收，可賦予節約資源化。

本發明之非接觸型重寫熱標記係可適當地使用作為例如貼於運輸食品之塑膠容器之標記、用於電子零件管理之標記、貼於瓦楞紙等之物流管理標記等。

(五) 圖式簡單說明：

第 1 圖係顯示用於本發明之非接觸型重寫熱標記之一態樣之平面圖。

元件符號簡單說明：

- 1 基材
- 2 感熱發色層
- 3 光吸收熱變換層
- 4 黏著劑層
- 5 剝離片材
- 10 非接觸型重寫熱標記

伍、中文發明摘要：

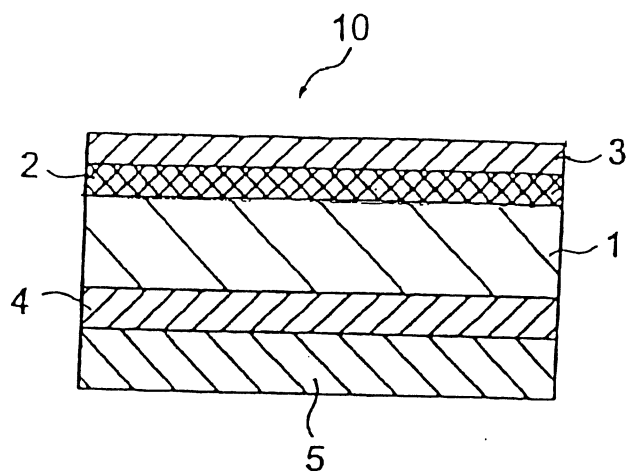
本發明係提供一種實質上可完全消去消去後之殘存畫面、且可重複重寫之非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法。

本發明係非接觸型重寫熱標誌之記錄與消去方法，其中在使用非接觸型重寫標記之記錄及消去方法中，相對於在該記錄所使用之雷射光之該標記表面光吸收率為 50% 以上，記錄時照射於該標記表面之該雷射光波長為 700~1500nm、照射能量為 $5.0\sim15.0\text{ mJ/mm}^2$ ，且記錄時之該照射能量與該光吸收率之乘積為 $3.0\sim14.0\text{ mJ/mm}^2$ ，消去時所照射之雷射光照射能量與該雷射光之光吸收率乘積為記錄時照射於該標記表面之前述雷射光能量與該光吸收率之乘積之 1.1~3.0 倍。

陸、英文發明摘要：

A method for recording and erasure of images using a rewritable thermal label of the non-contact type which enables complete elimination of residual images after the erasure and repeated rewriting. The absorptivity of laser light used for the recording with the surface of the label is 50% or greater, the laser light irradiating the surface of the label for the recording has a wavelength of 700 to 1,500 nm and an amount of energy of irradiation of 5.0 to 15.0 mJ/mm^2 , the product of the amount of energy of irradiation of the laser light and the absorptivity of the laser light during the recording is 3.0 to 14.0 mJ/mm^2 , and the product of the amount of energy of irradiation of the laser light and the absorptivity of the laser light with the surface of the label during the erasure is 1.1 to 3.0 times as great as the corresponding product during the recording.

拾壹、圖式：



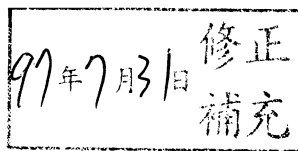
柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1 基材
- 2 感熱發色層
- 3 光吸收熱變換層
- 4 黏著劑層
- 5 剝離片材
- 10 非接觸型重寫熱標記

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



第 92135334 號「非接觸型重寫熱標記之紀錄及消去方法」

專利案

(2008 年 7 月 31 日修正)

拾、申請專利範圍：

1. 一種非接觸型重寫熱標記之紀錄及消去方法，其特徵為在使用於基材之一側面上，從基材側依序積層由無色染料與長鏈烷顯色劑所構成之感熱發色層、光吸收熱變換層，於基材之另外一面上實施黏著劑層而成之非接觸型重寫熱標記之紀錄及消去方法中，對於紀錄時所使用之雷射光之該標記表面之光吸收率為 50% 以上，紀錄時照射於該標記表面之該雷射光波長為 700~1500nm，照射能量為 5.0~15.0mJ/mm²，而且紀錄時之該照射能量與該光吸收率之乘積為 3.0~14.0mJ/mm²，消去時所照射雷射光的照射能量與該雷射光的光吸收率之乘積為於紀錄時照射於該標記表面之該雷射光能量與該光吸收率之乘積之 1.1~3.0 倍。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非接觸型重寫熱標記之紀錄及消去方法，其中於消去方法中，於消去紀錄時之雷射光照射之開始後 4 秒內，加熱非接觸型重寫熱標記表面。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之非接觸型重寫熱標記之紀錄及消去方法，其中用於標記表面之光吸收率為 50~90%、且紀錄光學反射讀取記號之標記。
4. 一種非接觸型重寫熱標記之紀錄及消去方法，其特徵為在使用於基材之一側面上，從基材側依序積層由無色染

料與長鏈烷顯色劑所構成之感熱發色層、光吸收熱變換層，於基材之另外一面上實施黏著劑層而成之非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法中，相對於記錄時所使用之雷射光，該標記表面之光吸收率為 50% 以上，記錄時照射於該標記表面之該雷射光波長為 700~1500nm，照射能量為 5.0~15.0 mJ/mm²，而且記錄時之該照射能量與該光吸收率之乘積為 3.0~14.0 mJ/mm²，消去時所照射之光線為紫外線或近紅外線，消去時所照射之光線之照射能量與該紫外線或近紅外線照射時之標記表面之光吸收率之乘積，為記錄時照射於該標記表面之該雷射光能量與該光吸收率之乘積的 1.1~3.0 倍。

- 5.如申請專利範圍第 4 項之非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法，其中於非接觸型重寫熱標記表面上消去時所照射之光線為 200~400nm 波長之紫外線、或 700~1500nm 波長之近紅外線。
- 6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法，其中於消去方法中，於消去記錄時之光線照射開始後之 4 秒內，加熱非接觸型重寫熱標記表面。
- 7.如申請專利範圍第 4 或 5 項之非接觸型重寫熱標記之記錄及消去方法，其中用於標記表面之光吸收率為 50~90%、且記錄光學反射讀取記號之標記。