

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41M 5/30 (2006.01)

G09F 3/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02146873.7

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1305687C

[22] 申请日 2002.10.16 [21] 申请号 02146873.7

[30] 优先权

[32] 2001.10.16 [33] JP [31] 2001-318321

[73] 专利权人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 月田达也 歌川哲之

[56] 参考文献

US5470816A 1995.11.28

JP6178689A 1986.4.22

EP1031433A2 2000.8.30

US5296439A 1994.3.22

审查员 成 红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 邓 毅

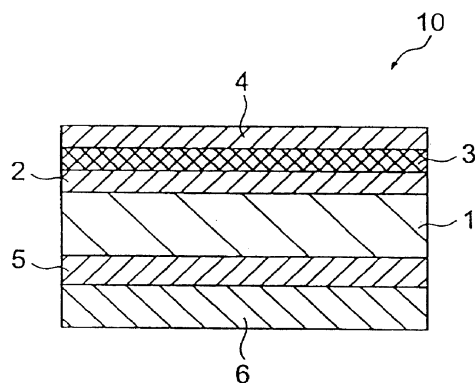
权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称

非接触型可重写式热敏标签和使用该标签的方法

[57] 摘要

非接触型可重写式热敏标签，它包括逐次层叠在基材的一个表面上的含交联树脂的锚固涂层、热敏显色层及光吸收和光-热转化层，该锚固涂层紧贴于基材，和置于基材另一表面上的粘合层，使得可以按照非接触方法重复记录和擦除信息；和使用非接触型可重写式热敏标签的方法，包括在保持与粘附体附着的可重写式热敏标签上按照非接触方法重复记录和擦除信息。信息能够在保持与粘附体附着的标签上重复记录和擦除以及标签能够与粘附体一起回用。



1、非接触型可重写式热敏标签，它包括逐次层叠在基材的一个表面上的含交联树脂的锚固涂层、热敏显色层及光吸收和光-热转化层，该锚固涂层紧贴于基材，和置于基材另一表面上的粘合层，使得可以按照非接触方法重复记录和擦除信息，其中在锚固涂层中的交联树脂具有按 30% 或 30% 以上的凝胶级分表示的交联度。

2、根据权利要求 1 的标签，其中热敏显色层包括染料前体和可逆显色剂。

3、根据权利要求 1 或 2 的标签，其中光吸收和光-热转化层包括含有机染料和有机金属着色物质的至少一种的光吸收剂。

4、根据权利要求 1 或 2 的标签，其中基材由与粘附体的材料相同的材料制成。

5、使用非接触型可重写式热敏标签的方法，包括在保持与粘附体附着的权利要求 1-4 中任一项所述的可重写式热敏标签上按照非接触方法重复记录和擦除信息。

6、根据权利要求 5 的方法，其中信息用具有 700-1,500nm 的振动波长的激光束记录。

非接触型可重写式热敏标签 和使用该标签的方法

本发明的背景

1、本发明的领域

本发明涉及非接触型可重写式热敏标签 (thermal label)，更尤其涉及允许在可重写式热敏标签保持与粘附体附着的同时可以根据非接触方法重复地记录和擦除信息，允许使用具有耐溶剂性不良的基材和能够与粘附体一起回用(再循环使用)的非接触型可重写式热敏标签。

2、相关领域的描述

目前，物品管理用标签如粘贴于用于运输食品的塑料容器的标签，用于管理电子零件的标签和用于物品分配管理的粘贴于纸板盒上的标签主要是具有热敏记录材料如直接热敏纸作为基面 (face substrate) 的标签。在热敏记录材料中，在载体上形成含有给电子染料前体 (一般为无色或浅色的) 和受电子显色剂作为主要组分的热敏记录层。当热敏记录材料通过加热头或加热笔来加热时，染料前体和显色剂立即相互反应，获得了记录图像。当在热敏记录材料上形成图像时，通常不可能擦除所形成的图像，以使得返回到图像形成之前的情况。

在上述用于物品管理的标签中，主要通过使用以上热敏记录材料来形成基面。使用接触型热敏打印机将信息如所要发送的地址、寄件人的名字、表达信息的号码和批号和条形码打印在标签上和将具有打印信息的标签粘贴于粘附体上。当标签完成预期作用时，从粘附体如容器和纸板盒上手工除去标签，以便再使用粘附体，以及为除去标签需要大量的人力和时间。向已经除去标签的粘附体上粘贴通过使用接触型热敏打印机打印的另一标签，粘附体重复以这种方式再使用。

实际的情况是，每次使用粘附体时要粘贴和除去标签。希望有在标签保持与粘附体附着的同时允许重复记录和擦除信息，因而每次使用粘附体时不用除去标签的可重写式热敏标签。

另一方面，近年来，已经开发了允许记录和擦除图像的可逆热敏记录材料，如(1) 具有热敏层的可逆热敏记录材料，该热敏层在基材上形成和含有树脂及根据温度在透明性上显示可逆变化的有机低分子量物质，和(2) 具有热敏显色层的可逆热敏记录材料，该热敏显色层在基材上形成和含有染料前体及可逆显色剂。

当将以上可逆热敏记录材料应用于以上可重写式热敏标签时，要求按照非接触方法来记录和擦除信息，因为要在标签保持与粘附体附着的同时记录和擦除信息。因此，以上在(2)中所述的可逆热敏记录材料是优选的。

然而，在以上(2)中所述的可逆热敏记录材料中，使用通过将染料前体、显色剂和在必需要场合使用的其它添加剂溶解或分散在溶剂如四氢呋喃中，用来形成热敏显色层。因此，由于耐溶剂性不良，不能使用主要用于基材的树脂如聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS 树脂）和聚碳酸酯的薄膜，用于基材的树脂局限于具有优异耐溶剂性的树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚丙烯。因此，以上可逆热敏记录材料存在缺陷，因为用于基材的树脂类型受到限制。为了使用主要用于标签的基材的以上树脂作为以上标签的基材，必需要改进耐溶剂性。

一般，使用以上在(2)中所述的可逆热敏记录材料，按照非接触方法来用激光记录信息。为此，重要的是，该材料具有吸收激光束的功能和有效地将吸收的激光束转化为热。

而且，要求粘附体如塑料容器在使用后回用，使得能够建立资源再循环使用(回用)型的社会。当塑料容器被回用时，希望在标签保持与粘附体附着的同时可重写式热敏标签能够与粘附体一起回用。

本发明的概述

本发明的目的是提供允许在保持与粘附体附着的标签上按照非接触方法重复记录和擦除信息，允许使用耐溶剂性不良的基材和能够与粘附体一起回用的非接触型可重写式热敏标签。

作为本发明人为开发表现以上优异功能的非接触型可重写式热敏标签而进行的深入研究的结果，发现该目的能够用具有特定层状结构的标签来达到。基于该认识，完成了本发明。

本发明提供了：

(1) 非接触型可重写式热敏标签，它包括逐次层叠在基材的一个表面上的含交联树脂的锚固涂层，热敏显色层及光吸收和光-热转化层，该锚固涂层紧贴于(next to)基材，和置于基材另一表面上的粘合层，使得可以按照非接触方法重复记录和擦除信息；

(2) 在(1)中所述的标签，其中在锚固涂层中的交联树脂具有按30%或30%以上的凝胶级分表示的交联度；

(3) 在(1)和(2)的任一项中所述的标签，其中热敏显色层包括染料前体和可逆显色剂；

(4) 在(1)、(2)和(3)的任一项中所述的标签，其中光吸收和光-热转化层包括含有机染料和有机金属着色物质的至少一种的光吸收剂；

(5) 在(1) - (4)的任一项中所述的标签，其中基材由与粘附体的材料相同的材料制成；

(6) 使用非接触型可重写式热敏标签的方法，包括在保持与粘附体附着的(1) - (5)的任一项中所述的可重写式热敏标签上按照非接触方法重复记录和擦除信息；和

(7) 在(6)中所述的方法，其中信息用具有700 - 1,500nm的振动的波长的激光束记录。

附图简述

图1显示了表现本发明的非接触型可重写式热敏标签的结构实施方案的剖视图。

在图 1 中的数字具有以下含义:

- 1: 基材
- 2: 锚固涂层
- 3: 热敏显色层
- 4: 光吸收和光-热转化层
- 5: 粘合层
- 6: 防粘片材

优选实施方案的描述

在本发明的非接触型可重写式热敏标签中的基材不是特别限制的,能够使用耐溶剂性优异的基材和耐溶剂性不良的基材中的任何一种。基材的实例包括塑料薄膜如聚苯乙烯、ABS 树脂、聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的薄膜,合成纸,无纺织物和纸。对于基材,与粘附体的材料相同的材料是优选的,使得基材能够与粘附体一起回用。基材的厚度不是特别限制的。厚度一般是在 10 - 500 μm 的范围内和优选在 20 - 200 μm 的范围内。

当使用塑料薄膜作为基材时,在需要的场合,可以进行表面处理如氧化处理和粗糙化处理以改进与置于表面上的锚固涂层和粘合层的附着力。氧化处理的实例包括用电晕放电处理,用铬酸(湿法)处理,用火焰处理,用热空气处理和用臭氧处理与用紫外线照射的结合。粗糙化处理的实例包括用喷砂处理和用溶剂处理。根据基材的类型可以适当选择表面处理。一般,从效果和可操作性来看,用电晕放电处理是优选的。

为了有效地利用在用激光束记录信息的过程中的转化热,有效的是使用具有高绝热效果的发泡塑料薄膜作为基材。虽然塑料薄膜优选用于基材,但当重复使用的次数不大时还可以有利地使用纸基材。

在本发明的可重写式热敏标签中,在基材的一个表面上形成锚固涂层。当在下一步中形成热敏显色层时,所形成的锚固涂层保护基材不受涂布液中溶剂的侵害。因为形成了锚固涂层,所以能够使用耐溶剂

性不良的基材。

构成锚固涂层的树脂不是特别限制的，能够使用各种类型的树脂。在本发明中，使用具有优异耐溶剂性的交联树脂。交联树脂的实例包括交联的丙烯酸系树脂，聚酯树脂，聚氨酯树脂和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。当使用耐溶剂性不良的材料作为基材时，优选的是，不使用有机溶剂的涂布液如水溶液或水分散体的涂布液用于形成锚固涂层。形成交联的方法不是特别限制的，该方法能够根据树脂的类型从各种常规方法中选择。

还有效的是，用电离辐射如紫外线和电子束交联可固化的树脂用作没有溶剂的涂料。当使用用电离辐射可固化的树脂时，通过改变辐射量能够容易调节交联度，此外，能够形成具有高交联密度的交联树脂。

在本发明中，优选的是，形成锚固涂层的交联树脂的交联度是 30% 或 30% 以上和更优选 40% 或 40% 以上，根据以下方法测定的凝胶级分计。当凝胶级分小于 30% 时，耐溶剂性不足和存在不能充分保护基材免受在下一步中用于形成热敏显色层的涂布液的溶剂的侵害的可能性。

<测量凝胶级分的方法>

将用于形成锚固涂层的涂布液施涂于防粘薄膜上。在与本发明中用于形成锚固涂层的条件相同的条件下，处理所形成的涂层以便交联，之后，从防粘薄膜上剥离交联树脂(50mm×100mm)。使用尺寸为 100mm×130mm 的 200 目金属网，将两片上述交联树脂(总重量: Ag)用金属网包裹，放入到 Soxhlet 萃取器中和通过在回流条件下用四氢呋喃萃取 5 小时来处理。在萃取处理完成后，保留在金属网上的树脂在 100℃ 下干燥 24 小时，在 23℃ 的温度和 50% 的 RH 的气氛中调湿 3 小时或更长时间，再称量，获得了树脂的重量 (Bg)。根据以下等式计算凝胶级分：

$$\text{凝胶级分}(\%) = (B/A) \times 100$$

锚固涂层的厚度一般是在 0.1 - 30μm 的范围内和优选在 1 - 15μm

的范围内。

在本发明的可重写式热敏标签中，在如上所述形成的锚固涂层上形成热敏显色层。一般，热敏显色层用无色或浅色的染料前体、可逆显色剂和在必需要场合下的粘剂、颜色擦除促进剂、无机颜料和各种添加剂构成。

染料前体不是特别限制的，能够从已知作为热敏记录材料中的染料前体的常规化合物中适当选择化合物。染料前体的实例包括三芳基甲烷型化合物如 3,3-双(4-二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基苯并[c]呋喃-2-酮，3-(4-二甲基氨基苯基)-3-(1,2-二甲基咪唑-3-基)苯并[c]呋喃-2-酮和 3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基咪唑-3-基)-4-氮杂苯并[c]呋喃-2-酮；咕吨型化合物如若丹明 B 苯胺基内酰胺和 3-(N-乙基-N-甲苯基)氨基-6-甲基-7-苯胺基芴；二苯基甲烷型化合物如 4,4'-双(二甲基氨基苯基)二苯甲基(benzohydryl)苄醚和 N-氯苯基无色金胺；螺化合物如 3-甲基螺二萘吡喃和 3-乙基螺二萘吡喃；和噻嗪型化合物如苯甲酰基无色亚甲蓝和对硝基苯甲酰基无色亚甲蓝。以上化合物可以单独或以两种或多种的混合物使用。

可逆显色剂不是特别限制的，只要该试剂使染料前体根据在加热后的冷却速度显示色调的可逆变化。从显色浓度、颜色擦除性能及重复显色和颜色擦除的耐久性来看，属于具有长链烷基的酚衍生物的受电子化合物是优选的。

酚衍生物在分子中可以具有原子如氧和硫和酰胺键。通过考虑在颜色擦除性能和显色性能之间的平衡来选择烷基的长度和数目。优选的是，烷基具有 8 个或 8 个以上碳原子和更优选 8-24 个碳原子。还能够使用长链烷基作为侧链基团的胍化合物、N-酰苯胺化合物和脲化合物。

具有长链烷基的酚衍生物的实例包括 4-(N-甲基-N-十八烷基磺酰氨基)酚，N-(4-羟基-苯基)-N'-正十八烷基硫脲，N-(4-羟基苯基)-N'-正十八烷基脲，N-(4-羟基苯基)-N'-正十八烷基磺酰胺，N-[3-(4-羟基苯基)-丙酰基]-N'-十八烷酰胍和 4'-羟基-4-十八烷基苯

甲酰苯胺。

当通过利用可逆显色剂的结晶性来记录或擦除信息时，信息能够重复地通过加热后的骤冷来记录和通过加热后的退火来擦除。

作为粘结剂（在必要场合下使用，用于固定构成热敏显色层的各组分和保持各组分的均匀分布），例如使用聚合物如聚丙烯酸，聚丙烯酸酯，聚丙烯酰胺，聚乙酸乙烯酯，聚氨酯，聚酯，聚氯乙烯，聚乙烯，聚乙烯醇缩醛和聚乙烯醇和从这些聚合物衍生的共聚物。

至于必要场合下使用的组分，颜色擦除促进剂的实例包括铵盐；无机颜料的实例包括滑石，高岭土，二氧化硅，氧化钛，氧化锌，碳酸镁和氢氧化铝；和其它添加剂的实例包括通常使用的流平剂和分散剂。

为了形成热敏显色层，将染料前体、可逆显色剂和在必必要场合下使用的各种添加剂溶解或分散在适合的有机溶剂中，从而制备了涂布液。有机溶剂的实例包括醇溶剂，醚溶剂，酯溶剂，脂族烃溶剂和芳族烃溶剂。在这些溶剂当中，四氢呋喃由于优异分散性而是优选的。染料前体和可逆显色剂的相对量不是特别限制的。一般，可逆显色剂以 50 - 700 重量份和优选 100 - 500 重量份/100 重量份染料前体的量使用。

如上所述制备的涂布液按照常规方法施涂于以上形成的锚固涂层上。所形成的涂层通过干燥来处理，形成了热敏显色层。干燥处理的温度不是特别限制的。优选的是，干燥处理在低温下进行，以防止染料前体的显色。如上所述形成的热敏显色层的厚度一般是在 1 - 10 μm 的范围内和优选在 2 - 7 μm 的范围内。

在本发明的可重写式热敏标签中，在如上所述形成的热敏显色层上形成光吸收和光-热转化层。一般，光吸收和光-热转化层由光吸收剂、粘结剂和必要场合下的无机颜料、抗静电剂和其它添加剂构成。

光吸收剂具有吸收入射激光束和将激光束转化为热的功能，以及根据所使用的激光束来适当选择。作为激光束，优选的是选择振动波长在 700 - 1,500nm 范围内的激光束。例如，能够优选使用半导体激光束和 YAG 激光束。

光吸收剂能够吸收近红外激光束和产生热。优选的是，不吸收很多

可见区域的光。当吸收可见区域的光时，视觉识别性能和阅读条形码的性能降低。满足以上要求的光吸收剂的实例包括有机染料和/或有机金属着色物质。光吸收剂的具体实例包括花青型着色物质，酞菁染料型着色物质，蒽醌型着色物质，甘菊环型着色物质，squallylium型着色物质，金属配合物型着色物质，三苯基甲烷型着色物质和假卟啉型着色物质。在这些着色物质当中，假卟啉型显色物质由于优异的光-热转化性能而是优选的。

作为粘结剂，能够使用以上在热敏显色层中作为粘结剂的实例所述那些相同的粘结剂。因为光吸收和光-热转化层是标签的最外层，要求具有供目测下层显色用的透明性和表面的硬涂层性能（耐擦伤性）。因此，作为粘结剂，交联型树脂是优选的和用电离辐射如紫外线和电子束固化的树脂是更优选的。

为了形成光吸收和光-热转化层，制备包括光吸收剂、粘结剂和在必必要场合下使用的各种添加剂的涂布液。在必必要的场合下，根据粘结剂的类型在该制备中可以使用适合的有机溶剂。粘结剂和光吸收剂的相对量不是特别限制的。一般，光吸收剂以 0.01 - 50 重量份和优选 0.03 - 10 重量份/100 重量份的粘结剂的量使用。然而，因为光吸收剂偶尔还吸收可见区的光，当光吸收剂的量过高时，存在表面被着色的可能性。因为当表面被着色时，不仅标签的外观而且信息的视觉识别和条形码的可见性都变差，优选的是，光吸收剂的量保持少，使得该量与通过生热导致的显色的灵敏度处于适当的平衡。

按照常规方法将如上所述制备的涂布液施涂于上述热敏显色层的表面。在所形成的涂层通过干燥处理之后，涂层通过加热或通过用电离辐射照射来交联，形成了光吸收和光-热转化层。如上所述形成的光吸收和光-热转化层的厚度一般是在 0.05 - 10 μm 的范围内和优选在 0.1 - 3 μm 的范围内。

在本发明的可重写式热敏标签中，在与具有以上各层的表面相反的基材表面上设置粘合层。作为构成粘合层的粘合剂，对包括塑料的粘附体表现出优异粘合性能和具有当粘附体和标签一起回用时不会不利

影响回用的树脂组成的粘合剂是优选的。尤其，包括丙烯酸酯型共聚物作为树脂组分的粘合剂由于优异的回用性能而是优选的。还能够使用橡胶型粘合剂，聚酯型粘合剂和聚氨酯型粘合剂。可以使用表现出优异耐热性的硅氧烷型粘合剂。然而，硅氧烷型粘合剂具有缺陷，因为在回用后获得的树脂往往由于粘合剂与粘附体在回用过程中的不良相容性而变得不均匀，这可以引起强度降低和外观不良。

作为粘合剂，能够使用乳液型粘合剂、溶剂型粘合剂和无溶剂粘合剂中的任何一种。优选的是，粘合剂是交联型粘合剂，因为在用于重复使用粘附体的洗涤步骤中的耐水性是优异的和在固定标签中的耐久性也被改进。粘合层的厚度一般是在 5-60 μm 的范围内和优选在 15-40 μm 的范围内。

在本发明的可重写式热敏标签中，在必要的场合下，可以在粘合层上设置防粘片材。作为防粘片材，使用通过用防粘剂涂布塑料薄膜如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、发泡 PET 和聚丙烯的薄膜，与聚乙烯层压在一起的纸，玻璃纸和粘土涂层纸制备的防粘片材。作为防粘剂，硅氧烷型防粘剂是优选的。还能够使用氟型防粘剂和以具有长链烷基的氨基甲酸酯为基础的防粘剂。防粘剂的涂层厚度一般是在 0.1-2.0 μm 的范围内和优选在 0.5-1.5 μm 的范围内。防粘片材的厚度不是特别限制的。防粘片材的厚度一般是在大约 20-150 μm 的范围内。

至于在本发明的可重写式热敏标签中形成各层的顺序，优选的是，在基材的一个表面上依次连续形成锚固涂层、热敏显色层及光吸收和光-热转化层，在形成这些层之后，在基材的另一表面上形成粘合层。

上述锚固涂层、热敏显色层及光吸收和光-热转化层能够通过按照涂布方法如直接凹版涂布法，凹版反向涂布法，微凹版涂布法和使用 Mayer 棒、气刀、刮片、模头或辊刀的方法，反向涂布法和幕涂法或印刷法如胶版印刷法、活版印刷法和丝网印刷法来施涂各层的涂布液，干燥所形成的层，以及在必要的场合进一步加热干燥层来形成。尤其，优选的是，在低温下干燥热敏显色层，以防止该层的显色。当使用用电离辐射可固化的材料时，该层通过用电离辐射照射来固化。

粘合层可以通过使用辊刀涂布机、反向涂布机、模头涂布机，凹版涂布机或 Mayer 棒按常规方法直接将粘合剂施涂于基材的表面上和干燥所形成的层来形成。另外，通过按以上方法施涂粘合剂和干燥所形成的层在防粘片材的防粘表面上可以形成粘合层，所形成的粘合层可以通过将所获层压件附着于基材来转移到基材上。后一转移方法是优选的，因为干燥粘合层的效率能够增加，而不会在基材上形成的热敏显色层中引起显色。

图 1 显示了表现本发明的非接触型可重写式热敏标签的结构实施方案的剖视图。非接触型可重写式标签 10 具有使得锚固涂层 2、热敏显色层 3 及光吸收和光-热转化层 4 逐次层叠在基材 1 的一个表面上和在基材 1 的反面（背面）接连形成粘合层 5 和防粘片材 6 的结构。

以下将描述本发明的非接触型可重写式热敏标签的使用的实施方案。

在将本发明的标签附着于粘附体之前，在标签上印刷所需信息。为了印刷，可以使用其中热印刷头与光吸收和光-热转化层接触的接触方法和使用激光束的非接触方法。在以下将描述根据非接触方法的印刷。

在非接触方法中，在没有接触标签的条件下，标签的表面用激光束照射。激光束被在标签表面的光吸收和光-热转化层中的光吸收剂吸收并转化为热。由于该转化的热，在下层的光敏显色层中的染料前体和可逆显色剂相互反应，染料前体显色。作为结果实现了印刷。作为以上使用的激光束，如上所述，振动波长在 700 - 1,500nm 范围内的半导体激光束和 YAG 激光束是优选的。

优选的是，在标签表面和激光光源之间的距离是在 $1\mu\text{m}$ - 30cm 范围内，虽然根据照射的输出功率该距离是不同的。从激光束的输出功率和扫描的观点来看，较短的距离是优选的。至于激光束的直径，从图像形成的观点来看，优选的是，该激光束在标签的表面上集中为直径大约 1 - 50 μm 的面积。至于扫描速度，较快的扫描由于较短的记录时间而是优选的。优选扫描速度是 3m/sec 或 3m/sec 以上。至于激光束的输出功率，50mW 或 50mW 以上的输出功率是必要的，大约 300 -

10,000mW 之间的输出功率对于获得高速的印刷事实上是优选的。与用激光束照射的表面相反的标签表面通过使用鼓形辊的静电力，通过抽吸或通过类似其它方法来暂时固定。

在用激光束照射之后，标签用冷空气骤冷，从而能够获得图像。当标签不用骤冷而是通过放置来冷却时，图像的浓度降低或图像被擦除。冷却操作可以与用激光束的扫描交替或同时进行。为了稳定图像，重要的是，表面的温度通过如上所述的骤冷来降低。

如上所述已经记录信息的标签通过机械或手工操作粘贴于粘附体上。当标签通过机械操作来粘贴时，能够使用用格栅挤压的方法，用辊挤压的辊筒活塞法或使用空气的气吹法。

如上所述粘贴标签的粘附体用于运输物品或类似物。在达到粘附体的目的之后，在必要的场合，洗涤粘附体以便再使用。作为洗涤方法，能够使用吹入空气以除去灰尘的方法，用水洗涤的方法或用温碱水洗涤的方法。

为了再使用用过的粘附体，必要的是，在粘贴的标签上的信息能够用新信息替换。为此，首先，加热在粘附体上的标签。为了加热，在大约 50 - 180℃ 范围内和优选在 80 - 150℃ 范围内的温度是有利的。温度可以根据热敏显色层中的可逆显色剂和颜色擦除促进剂来变化。作为加热方法，能够使用与加热辊筒接触的方法，吹热空气的方法或用激光束照射的方法。在加热之后，通过放置或通过使用暖空气缓慢冷却标签，从而擦除了信息。

在信息已被擦除后，根据上述非接触方法记录新信息。通过重复上述步骤，能够重复使用粘附体和标签。

在本发明中，标签有可能重复使用大约 10 - 500 次。在再使用规定的次数之后，粘附体和标签一起送至回用步骤和进行回用处理。迄今为止，当回用粘附体时，必要的是，剥离和去除标签，因为标签为外来物质和降低了在回用之后获得的制品的强度。而且，通常认为一起回用粘附体和标签是不可能的，因为常规的热敏显色剂通过加热显色和导致了污迹。相反，本发明的标签具有不同于常规体系的热敏显色

体系，当使用相同的材料用于粘附体和标签的基材时，粘附体和标签能够一起回用。

为了总结本发明的优点，根据本发明，提供了在标签附着于粘附体的同时允许重复记录和擦除信息，允许使用耐溶剂性不良的基材和能够与粘附体一起回用的非接触型可重写式热敏标签。

本发明的非接触型可重写式热敏标签能够例如用作粘贴于用于运输物品的塑料容器上的标签，用于管理电子零件的标签和粘贴于纸板上用于管理物品分配的标签。

实施例

在以下将参照实施例来更具体地描述本发明。然而，本发明不局限于这些实施例。

在锚固涂层中的树脂的交联度用凝胶级分来表示，根据以上在本说明书中描述的方法测定。

制备实施例 1 形成热敏显色层的涂布液的制备（流体 A）

将作为染料前体的其量为 10 重量份的三芳基甲烷型化合物(3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯并[c]呋喃-2-酮)，作为可逆显色剂的 30 重量份 4-(N-甲基-N-十八烷基磺酰基氨基)酚，作为分散剂的 1.5 重量份聚乙烯醇缩醛和 2,500 重量份四氢呋喃用粉碎机粉碎，再用分散机分散，以形成分散体，从而制备了用于形成热敏显色层的涂布液（流体 A）。

制备实施例 2 形成光吸收和光-热转化层的涂布液的制备（流体 B）

通过分散机将其量为 5 重量份光吸收和光-热转化剂（假吡啶型着色物质）[由 NIPPON HASSHOKU SHIKISO Co., Ltd. 生产；商品名：NK-2014]，100 重量份的紫外线固化型粘结剂（脲烷-丙烯酸酯型粘结剂）[由 DAINICHI-SEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. Co., Ltd. 生产；商品名：PU-5(NS)]和 3 重量份的无机颜料（二氧化硅）[由 NIPPON AEROSIL KOGYO Co., Ltd.；商品名：AEROSIL R-972]分散，从而制

备了用于形成光吸收和光-热转化层的涂布液（流体 B）。

实施例 1

制备用于形成锚固涂层的涂布液（流体 C-1），该涂布液是含 100 重量份的丙烯酸共聚物的乳液 [SHIN NAKAMURA KAGAKU KOGYO Co., Ltd. 生产；商品名：NEW COAT TS-1016] 和 2 重量份环氧交联剂 [由 SAIDEN KAGAKU Co., Ltd. 生产；商品名：E-104] 的交联型丙烯酸乳液。

将厚度 80 μm 的基材薄膜（ABS 薄膜 [由 SHIN-ETSU POLYMER Co., Ltd. 生产；商品名：PSZ980]）的一个表面用以上制备的流体 C-1 按直接凹版涂布法以使得在干燥后形成 3 μm 厚度的层的量来涂布。所形成的层在烘箱中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3 分钟，形成了锚固涂层。在锚固涂层中的交联树脂的凝胶级分是 52%。

所形成的锚固涂层然后用在制备实施例 1 中获得的流体 A 按凹版涂布法以使得在干燥后形成 4 μm 厚度的层的量来涂布。所形成的层在烘箱中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 5 分钟，形成了热敏显色层。所形成的热敏显色层用在制备实施例 2 中获得的流体 B 按胶版涂布法以使得在干燥后形成 1.2 μm 厚度的层的量来涂布。所形成的层用紫外线照射，形成了光吸收和光-热转化层，从而制备了标签用膜。

当将流体 A 施涂于锚固涂层时，肉眼检验基材薄膜是否被涂布液溶解。

厚度 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜 [由 TORAY Co., Ltd. 生产；商品名：LUMILAR T TYPE] 用含催化剂的硅氧烷树脂 [由 TORAY-DOW CORNING Co., Ltd. 生产；商品名：SRX-211] 以使得在干燥后形成厚度 0.7 μm 的层的量涂布。干燥所形成的层，制备了防粘片材。用硅氧烷树脂涂布的防粘片材的表面用通过将 3 重量份交联剂 [由 NIPPON POLYURETHANE Co., Ltd. 生产；商品名：CORONATE L] 加到 100 重量份丙烯酸粘合剂 [由 TOYO INK SEIZO Co., Ltd. 生产；商品名：BPS-1109] 中制备的粘合剂涂布液按照使用辊刀涂布机的方法以使得在干燥后形成厚度 30 μm 的层的量来涂布。在所形成的层在烘箱中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 5 分钟之后，所得到的片材用层合机粘贴于用于标签的膜的背面上。将

所获得的层压件缠绕，获得了标签的材料片材。该材料片材用切刀切割成宽度 100mm 的卷，制备尺寸 100mm × 100mm 的标签。使用所制备的标签作为用于印刷的样品。

通过使用具有 500mW 的输出功率的用半导体激光束 (830nm) 照射的机器在 100mm 的距离以使得激光束聚焦于标签表面上直径 12 μ m 的区域的方式，用激光束照射标签来进行印刷，施加的能量调节至 1,300mJ/cm。在印刷之后马上，将标签曝露于冷空气流，以便保持印刷图像。

在完成印刷后，将标签粘贴于为 ABS 容器的粘附体上。在让用标签粘贴的容器放置 7 天后，将标签曝露于在 130 $^{\circ}$ C 下加热的气流达 20 秒钟。然后，让用标签粘贴的容器在常温环境下放置以冷却，从而擦除了印刷图像。

在上述印刷和擦除重复 10 次后，进行以下回用试验。

<回用试验>

将用 1vol% 量的标签粘贴的粘附体在 240 $^{\circ}$ C 下熔化。熔化材料用于模塑成型，制备了回用 ABS 薄膜。测定所制备的 ABS 薄膜的机械性能，再评价所制备的 ABS 薄膜的外观。以所获结果为基础评价回用性能。根据 ASTM D638 的方法测量拉伸强度。根据 ASTM D638 的方法测量伸长率。根据 ASTM D256 的方法测量艾佐德冲击强度。结果表示在表 1 中。

实施例 2

进行与实施例 1 中所进行的那些工序相同的工序，只是使用在以下描述的流体 C-2 代替用于形成锚固涂层的涂布液 (流体 C-1)。结果表示在表 1 中。

<用于形成锚固涂层的涂布液的制备 (流体 C-2)>

制备用于形成锚固涂层的涂布液 (流体 C-2)，该涂布液是含 100 重量份的聚酯树脂 [由 NIPPON GOSEI KAGAKU KOGYO Co., Ltd. 生产；商品名：POLYESTER WR-961] 的水溶液和 2 重量份环氧交联剂 [由 SAIDEN KAGAKU Co., Ltd. 生产；商品名：E-104] 的交联型的聚酯水溶液。

在锚固涂层中的交联树脂的凝胶级分是 42%。

实施例 3

进行与实施例 1 中进行的那些工序相同的工序，只是用于形成锚固涂层的涂布液是含有聚氨酯树脂[由 DAIICHI KOGYO SEIYAKU Co., Ltd. 生产；商品名：ELASTORON H38] 的热自交联型的聚氨酯的水溶液，而不是用于形成锚固涂层的涂布液（流体 C-1）。结果表示在表 1 中。

在锚固涂层中的交联树脂的凝胶级分是 59%。

对比例 1

进行与实施例 1 中进行的那些工序相同的工序，只是不形成锚固涂层。结果表示在表 1 中。

对比例 2

进行与实施例 1 中进行的那些工序相同的工序，只是用于形成锚固涂层的涂布液（流体 C-1）的制备不使用交联剂。结果表示在表 1 中。

对比例 3

在实施例 1 进行的工序中，使用不能重写的常规热敏纸[由 NIPPON SEISHI Co., Ltd. 生产；商品名：TL69KS]作为标签的构件，此后进行与实施例 1 中进行的那些工序相同的工序。结果表示在表 1 中。

表 1

	用于形成热敏显色层的性能或标签的膜的类型	重复记录	用于回用的标签的去除	回用的性能(回用薄膜的物理性能)			
				拉伸强度(N/cm ²)	伸长率(%)	艾佐德冲击强度(N·cm/cm)	外观
实施例 1	良好	可能	不必要	956	113	929	良好
实施例 2	良好	可能	不必要	920	109	862	良好
实施例 3	良好	可能	不必要	935	111	882	良好
对比例 1	差	评价为不可能	评价为不可能	-	-	-	-
对比例 2	差	评价为不可能	评价为不可能	-	-	-	-
对比例 3	常规热敏纸	不可能	必需	710	83	798	差(外来物质)
不粘贴标签	-	-	-	960	114	931	良好

在实施例 1-3 中，热敏显色层的形成是优异的，能够进行重复记录，除去标签的操作对于回用是不必要的和回用的性能是优异的。相反，在对比例 1 中，热敏显色层的形成由于不存在锚固涂层而是差的。在对比例 2 中，热敏显色层的形成是差的，因为锚固涂层由非交联的树脂制成。在对比例 3 中，回用薄膜的强度是低的，回用薄膜的外观是差的，因为在将使用常规热敏纸的标签粘贴于粘附体的同时进行回用。通过使用常规热敏纸制备的对比例 3 的标签仅能印刷 1 次。

图1

