

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5351044号  
(P5351044)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int.Cl.

F I

GO 1 K 7/00 (2006.01)  
 GO 1 K 7/18 (2006.01)  
 GO 1 K 7/34 (2006.01)  
 GO 1 K 11/12 (2006.01)  
 CO 8 F 12/22 (2006.01)

GO 1 K 7/00 Z  
 GO 1 K 7/18 Z  
 GO 1 K 7/34  
 GO 1 K 11/12 A  
 CO 8 F 12/22

請求項の数 20 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-545134 (P2009-545134)  
 (86) (22) 出願日 平成19年12月28日(2007.12.28)  
 (65) 公表番号 特表2010-515903 (P2010-515903A)  
 (43) 公表日 平成22年5月13日(2010.5.13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/064595  
 (87) 国際公開番号 W02008/083926  
 (87) 国際公開日 平成20年7月17日(2008.7.17)  
 審査請求日 平成22年12月22日(2010.12.22)  
 (31) 優先権主張番号 07100418.8  
 (32) 優先日 平成19年1月11日(2007.1.11)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)  
 (31) 優先権主張番号 07114081.8  
 (32) 優先日 平成19年8月9日(2007.8.9)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者 506173178  
 フレッシュポイント・ホールディングス・  
 ソシエテ・アノニム  
 FRESHPOINT HOLDINGS  
 S. A.  
 スイス国、ツェーハー 2300 ラ・シ  
 ヨードウ・フォン、リュ・フリッツ・ク  
 ルボアジェ 40  
 (74) 代理人 100077012  
 弁理士 岩谷 龍  
 (72) 発明者 ハーレー, ディートリッヒ  
 ドイツ国、95448 バイロイト、ハン  
 グヴェーク 30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 時間-温度インジケータ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの(A)ドーパントを含有するポリマー層、及び少なくとも一つの(B)金属からなる金属層又は金属を含有する金属層、を含み、前記(B)金属層が基材の上に被着され且つ前記(A)ポリマー層と直接接触しており、さらに前記ポリマー層のポリマーが、潜伏酸性基又は潜伏塩基性基で官能化されている、時間-温度インジケータ(TTI)。

【請求項 2】

金属粒子及びドーパントを含有するポリマー層を少なくとも一つ含み、前記ポリマー層のポリマーが潜伏酸性基又は潜伏塩基性基で官能化されている、時間-温度インジケータ(TTI)。

【請求項 3】

少なくとも一つの(A')ドーパントを含有するポリマー層、及び少なくとも一つの(B')金属からなる金属層又は金属を含有する金属層、を含み、前記(A')ポリマー層及び(B')金属層がそれぞれ基材上に被着されて別個のラベルを形成し、さらに前記ポリマー層のポリマーが、潜伏酸性基又は潜伏塩基性基で官能化されている、時間-温度インジケータ(TTI)。

【請求項 4】

前記ドーパントが光潜伏性酸であり、前記酸が光の照射によって放出される、請求項1~3のいずれか1項記載の時間-温度インジケータ。

10

20

## 【請求項 5】

前記ドーパントが光潜伏性塩基であり、前記塩基が光の照射によって放出される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の時間 - 温度インジケータ。

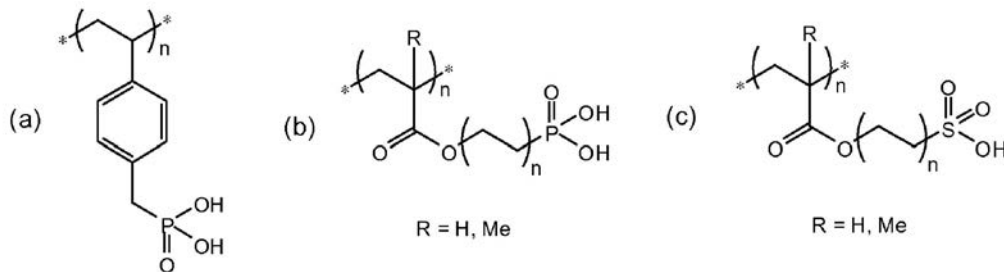
## 【請求項 6】

前記ドーパントが、潜伏酸性基又は潜伏塩基性基で官能化されているポリマーである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 7】

前記官能化されているポリマーが

## 【化 1】



10

である、請求項 6 記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 8】

前記ドーパントが、1 ~ 20 % の濃度で加えられる、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の時間 - 温度インジケータ。

20

## 【請求項 9】

前記金属が、アルミニウム、銅、銀、鉄、マグネシウム、スズ、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン及びこれらの金属の合金から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 10】

前記金属がアルミニウムである、請求項 9 記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 11】

前記金属層が金属含有層であり、金属顔料分散系に基づくインクからなる、請求項 1 又は 3 記載の時間 - 温度インジケータ。

30

## 【請求項 12】

前記金属層が、金属粒子を含有するポリマーマトリックスである、請求項 1 又は 3 記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 13】

前記時間 - 温度インジケータが、前記金属層の電気抵抗における時間 - 温度依存性変化を検出する抵抗器である、請求項 1 又は 3 記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 14】

前記金属層が、少なくとも二つの伝導層及びそれらの間に備わる誘電 / 絶縁層を特徴とする容量性 T T I 装置の一部である、請求項 1 又は 3 記載の時間 - 温度インジケータ。

## 【請求項 15】

40

請求項 3 記載の時間 - 温度インジケータを製造する方法であって、

a) (i) 潜伏性酸又は潜伏性塩基をポリマーに加えることによってポリマーをドーピングする、又は (i i) 潜伏酸性基又は潜伏塩基性基を有する官能化ポリマーを製造して、それにより、反応性ポリマーを得るステップ、

b) ステップ a) の前記ポリマーを基材に被着させて、それにより、一つのラベルを得るステップ、

c) 金属からなる金属層又は金属を含有する金属層を基材に被着させて、それにより、第二のラベルを得るステップ、

d) ステップ b) の前記反応性ポリマーラベルをステップ c) の前記金属層に被着させることによって活性化するステップ

50

を含む方法。

【請求項 16】

請求項 1 又は 3 記載の時間 - 温度インジケータ (TTI) を製造する方法であって、  
a) (i) 潜伏性酸又は潜伏性塩基をポリマーに加えることによってポリマーをドーピングする、又は (ii) 潜伏酸性基又は潜伏塩基性基を有する官能化ポリマーを製造することにより、潜伏反応性ポリマーを得るステップ、  
b) 前記ステップ a) の潜伏反応性ポリマーを光の照射によって活性化し、それによって反応性ポリマーを得るステップ、及び  
c) 前記ステップ a) の潜伏反応性ポリマーを基材上の金属層に被着させて、それにより、ラベルを得るステップ (一方の層の他方の層の上への配置は、活性化前又は後、もしくは活性化と同時に実施することができる) を含む方法。

10

【請求項 17】

請求項 2 記載の時間 - 温度インジケータを製造する方法であって、  
a) (i) 潜伏性酸又は潜伏性塩基をポリマーに加えることによってポリマーをドーピングする、又は (ii) 潜伏酸性基又は潜伏塩基性基を有する官能化ポリマーを製造することにより、潜伏反応性ポリマーを得るステップ、  
b) 前記ステップ a) の潜伏反応性ポリマーに金属粒子を加えるステップ、及び  
c) 光の照射によって、前記ステップ a) の潜伏反応性ポリマーを活性化させ、反応性ポリマーを得るステップ

20

を含む方法。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の TTI を活性化及び供給する方法であって、二つのラベルディスペンサを含み、一方のディスペンサが、ドーピングされたポリマー層を有するラベルを金属層の表面に取り付け、第二のディスペンサが、組み合わされたラベルを製品の表面上に付着させ、それに TTI が取り付けられる方法。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の TTI を活性化及び供給する方法であって、二つのラベルディスペンサを含み、一方のディスペンサが金属含有ラベルを製品の表面上に取り付け、それに TTI が取り付けられ、第二のディスペンサが、ドーピングされたポリマー層を有する層を前記金属含有ラベルの表面に付着させる方法。

30

【請求項 20】

製品包装の貯蔵温度をモニタし、超過された温度限度を検出する方法のための、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の時間 - 温度インジケータの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、計測及び表示技術の分野にあり、時間 - 温度インジケータ及び当該インジケータを製造し、供給し、読み取る方法に関する。

【0002】

40

時間 - 温度インジケータとは、温度及び時間に比例する速度で進行する、少なくとも一つの可変性の観察可能な特性で特徴付けられ、したがって、熱的に結びつけられた直近の周囲環境の完全な又は部分的な時間 - 温度履歴の指標を提供する装置である。時間 - 温度インジケータ (TTI) は、一般的にはラベルとして設計された、簡単かつ廉価な装置である。傷みやすい物品に取り付けられると、TTI (適切に設計され、校正されている) は、その時間 - 温度履歴をモニタし、時間 - 温度へのその製品の暴露履歴の簡単な、通常は視覚的に、直截な概要を提供して、それにより、製品の鮮度状態の指標を提供する。したがって、TTI は、もっとも有望な貯蔵寿命報告技術の一つである。

【0003】

TTI コンセプトは、傷みやすい物品、たとえば食品及び薬品の安全性及び品質を、製

50

造又は包装からエンドユーザによって消費される時点までの全寿命を通して保証するために開発された。多くの傷みやすい物品、たとえば食品、薬品、ワクチン及び血液の安全性及び品質は、主に、流通及び貯蔵中の適切な貯蔵条件に左右される。ガス組成、相対湿度及び温度のような様々な要因が物品の実際の寿命に影響する。変化する状況がこの種の物品の有効品質保持期限に影響を及ぼすという事実は、適切な貯蔵条件に依存する「品質保持期限(best before)・・・」タイプのラベルでは反映されていない。すべての貯蔵要因のうち、適正でない温度が、多様な物理的、化学的、酵素的又は微生物的プロセスに基づく期日前劣化のもっとも頻繁に認められる要因である。したがって、TTI技術は、食品及び薬品のチェーンを管理するための簡単な手段を提供することができる。TTIの色及び/又は他の物理的特性は、温度に依存する速度で時間に依存して変化するので、所与の比較尺度を備えるTTIラベルの色(又は暗さ)又は他の変化する視覚的特性を比較することにより、それが添付された物品の「鮮度」の常時的な尺度を提供する。TTIインジケータは、時間-温度要因に関して明白な「はい」又は「いいえ」タイプの回答を提供するように設計することができるため、重要な「明確な」回答を提供し、さらに入念なデータ検査を省くことができる。これは、リアルタイムの意志決定及び行動が重要視されるHACCP(危害分析重要管理点)にとって理想的である。

#### 【0004】

様々なTTIがたとえば以下の特許公開公報で開示されている。

米国特許第6,435,128号は、物体の累積的な熱暴露量の目視観察可能な指標を提供する時間-温度積算インジケータ装置を開示している。この装置は、拡散的に光を反射する多孔質マトリックス及び裏材を有する基材を含む。裏材は、その表面に、基材と接触するための粘弾性インジケータ材料と、基材と裏材との間の粘弾性インジケータ材料の横方向及び縦方向の流れを実質的に抑制するためのバリヤ材料とを含む。

#### 【0005】

米国特許第6,042,264号は、既定温度を超える温度に製品が暴露されていた時間の長さを計測するための、ラベルとして設計された時間-温度インジケータ装置を開示している。この暴露時間と、インジケータが暴露されている温度との積算がなされる。ラベルは、下面が製品容器に付着するように適合された複数の層の複合体である。ラベルは、プリント可能な表面層と、表面層の下に実質的に両端のみが付着される縦方向のウィッキングストリップ(wicking strip)と、前記表面層とでエンベロープを形成する下側の基材層を含む。既定温度を超えると融解して流れる熱融解性物質が、ウィッキングストリップの表面に、ウィッキング部材の少なくとも一方の端部に隣接して施されている。熱融解性物質が既定温度を超える温度に暴露されると、熱融解性物質はウィッキング部材の縦の長さに沿って流れる。ラベルはプリント可能な表面層を有し、その周縁において基材層の周縁に対して密閉されている。これらの層がウィッキング部材及び熱融解性物質を封入する。表面層は、ウィッキング部材上の中間位置にのぞき窓を備え、この窓を通じてウィッキング部材上の流れの経過が観察される。

#### 【0006】

WO03/077227は、第一及び第二の面を有するラベル基材、酸ベースのインジケータ組成物及び活性化剤組成物を含む時間指示ラベルを開示している。酸ベースのインジケータ組成物及び活性化剤組成物の一方が基材の第一の面に配され、これらの組成物の両方とも、接触時に付着したままである。ラベルは、感圧接着剤を第二の面に有することができる。ラベルは、冷凍食品の安全性を判定するための効果的な手段を提供する。ラベルはまた、時間感受性の再使用することができないネームバッジを提供することにより、セキュリティを提供する手段を提供する。ネームバッジは、訪問者の滞在時間の長さをモニタし、ネームバッジの再使用を防止するための手段を提供する。

#### 【0007】

WO03/044521は、包装食品の品質を識別するための、RF技術によって遠隔読み取り可能であるように適合されたセンサを開示している。センサは、食品包装の雰囲気中、食品の微生物による腐敗が原因で生成される化合物、たとえば硫化水素又は他の硫

10

20

30

40

50

化物と反応するか、包装の漏れが原因である包装の雰囲気中の酸素含量の増大に反応する。このセンサは R F 回路に基づく。酸素又は微生物学的に生成されたガスが回路材料の電気的特性に影響を及ぼす。たとえば、回路の抵抗器、コンデンサ又は誘導コイル又は少なくともその一部分は、銀、鉄、アルミニウム、酸化還元タイプのインジケータ染料、伝導性ポリマー又は銅でできている。これらの材料との前述のガスの反応が原因で、崩壊性ガスの量に依存して各センサ要素のセンサ抵抗、伝導度、静電容量(capacitance)及び / 又はインダクタンスが変化する。

【 0 0 0 8 】

W O 2 0 0 6 0 4 8 4 1 2 ( フレッシュポイント(Freshpoint) ) は、少なくとも四つの層、すなわち基材層、塩層、金属層及びポリマー層を含む時間 - 温度インジケータ装置を記載している。乾燥塩層が基材層の上に蒸着されている。金属が乾燥塩層と直接接触している。金属層は塩層全体を覆って、湿気によって塩が溶解し始め、金属に影響を及ぼすことを防ぐ。金属層の上には粘弾性ポリマーの層がある。粘弾性ポリマーは、一定のしきい温度よりも高い温度に暴露されると、固 - 液相転移を示す。液体であることにより、粘弾性ポリマーは金属中に拡散し、それにより、金属層及び塩層と混合する。ここで、金属層がエッチングされ、その厚さ及び伝導率を変化させる。時間 - 温度検出はポリマー層の粘度に依存する。異なるしきい温度のためには、異なるポリマーが必要である。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の根本にある課題は、ポリマー層を様々な作用性薬剤、たとえばエッチング剤及び様々なエッチング速度に合わせて調整することができる、製造しやすい T T I を見出すことである。この構成配置では、様々な作用性薬剤及び様々な粘度のポリマーを採用することにより、T T I を様々な時間及び温度領域に合わせて適応させることができる。

20

【 0 0 1 0 】

この課題は、少なくとも一つの金属層又は金属含有層及び金属層又は金属含有層に直接接触した少なくとも一つのドーピングされたポリマー層を含み、ドーパントが酸、塩基もしくは塩又は光潜伏性酸もしくは光潜伏性塩基であり、そのドーパントがポリマー及び / 又は少なくとも一つのポリマー層に加えられ、ポリマーが酸性もしくは潜伏酸性又は塩基性もしくは潜伏塩基性基で官能化されている時間 - 温度インジケータ、或いは

金属粒子及び光潜伏性酸もしくは光潜伏性塩基を含有する少なくとも一つのポリマー層、又はポリマーが潜伏酸性又は潜伏塩基性基で官能化されている、金属粒子を含有する少なくとも一つのポリマー層を含む時間 - 温度インジケータを提供することによって解消される。(請求項 1 )

30

【 0 0 1 1 】

金属と接触した、ドーピングされたポリマー層又は官能化されたポリマーが、T T I 及び / 又はその構成部分の一つ以上の光学的、電氣的及び / 又は電子的特性の時間 - 温度に依存性の変化の原因である。

【 0 0 1 2 】

ドーピングされたポリマーが、金属を、たとえば、エッチング、溶解、断片化又は分解して、それにより、金属層又は金属含有層の光学的及び / 又は電氣的特性における変化を生じさせる。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】図 1 は抵抗器である。

【図 2】図 2 は、二つの伝導層及びそれらの間に備わる誘電 / 絶縁層を特徴とする容量性装置を使用する本発明の一つの実施態様の T T I 構造の略図である。

【図 3】図 3 は、コンデンサー板の間の誘電 / 絶縁層の変更に基づく本発明のもう一つの実施態様の T T I 構造の略図である。

【図 4 A】図 4 A は、光学システムを示す。

【図 4 B】図 4 B は、光学システムを示す。

【図 4 C】図 4 C は、光学システムを示す。

50

【図４Ｄ】図４Ｄは、光学システムを示す。

【図４Ｅ】図４Ｅは、光学システムの平面図を示す。

【図４Ｆ】図４Ｆは、金属層が、Acronal V115 -  $H_3PO_4$  ( 5 . 9 5 % ) システムでエッチングされたCibaのMetasheen ( 登録商標 ) アルミニウム顔料に基づくアルミニウムインクからなるTTI構造に関する。

【図４Ｇ】図４Ｇは、金属層が、二つの異なる方法 ( 加工温度において本質的に異なる ) によってインクに加工されたCibaのMetasheen ( 登録商標 ) 41アルミニウム顔料に基づく二つのインクからなるTTI構造に関する。

【図４Ｈ】図４Ｈは、40 でAcronal V115中 4 . 2 5 %  $H_3PO_4$ を用いて得られたさらなる結果を示す。

10

【図４Ｉ】図４Ｉは、金属層がPVD ( 物理蒸着 ) アルミニウム層 ( OD = 2 . 2 ) からなるTTI構造に関する。

【図４Ｊ】図４Ｊは、金属層がPVD ( 物理蒸着 ) アルミニウム層 ( OD = 2 . 2 ) からなるTTI構造に関する。

【 0 0 1 4 】

定義

光学的特性とは、たとえば、吸収、透過、反射率などである。

【 0 0 1 5 】

電氣的及び／又は電子的特性とは、たとえば、伝導率、抵抗、静電容量、誘電率、インダクタンス、共振周波数 ( RF ) などである。

20

【 0 0 1 6 】

ポリマー

ポリマーは、ドーパントのキャリアであり、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリスルホネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリオレフィン、ポリビニルエーテル、スチレン／ブタジエンラテックス、ポリイソブチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ブタジエンアクリロニトリルゴム、ポリビニルアリールホスホン酸及び／又はエステル、ポリビニルアルキルホスホン酸及び／又はエステルからなる群の少なくとも一つのポリマーを含有するホモポリマー、コポリマー、接着剤又は粘弾性液である。ポリマー層は、1種類のポリマー又はポリマーの混合物又はポリマーとオリゴマーもしくはモノマーとの混合物で構成されることができる。

30

【 0 0 1 7 】

接着剤は、天然接着剤又は合成接着剤、たとえばエラストマー系接着剤、熱可塑性及び熱硬化性接着剤である。

【 0 0 1 8 】

好ましいものは、ポリエチレンイミン、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホネート、ポリビニルアリールホスホン酸及び／又はエステル、ポリビニルアルキルホスホン酸及び／又はエステルならびにそれらの混合物である。

40

【 0 0 1 9 】

特に好ましいものは、ポリアクリレート及びポリメタクリレート及びポリエチレンイミン、もっとも好ましいものは、ポリアクリレート及びポリメタクリレートならびにそれらの混合物である。

【 0 0 2 0 】

これらのポリマーの粘着付与剤として働く適切な添加物は、ロジン、ロジン誘導体、炭化水素樹脂などである。場合によっては、他の添加物、たとえば湿潤剤、可塑剤、充填材、防腐剤及び消泡剤が加えられる。

【 0 0 2 1 】

好ましい粘弾性液は、ポリアクリレート系のコポリマーから製造される。これらのコポ

50

リマーのモノマー組成は、低いTg、ひいては高い粘着性を材料に付与する主要な軟質モノマー（たとえばエチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレートなど）50%～90%である。材料は、より高いTg、ひいてはより高い引きはがし粘着性を材料に付与する二次的な硬質モノマー（たとえばメチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリル酸など）10%～40%によって改質される。ときには、架橋、改善された湿潤性及び粘着性増大を誘発する官能性モノマー（たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など）が加えられる。好ましい重合技術は、ラジカル開始剤（たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、AIBNなど）によって開始される水中油（o/w）乳化重合である。重合は、場合によっては、最終エマルジョンの安定性を改善し、成分どうしのより良好な相溶性を可能にする緩衝剤（たとえば水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、リン酸二ナトリウムなど）の存在で実施される。重合は、非イオン及び/又はイオン界面活性剤（たとえばラウリル硫酸ナトリウム、脂肪アルコールエーテルスルフェート、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、ポリビニルアルコール、ドデシルベンゼンスルホン酸など）の存在で実施される。

10

#### 【0022】

ドーパント

一つの実施態様で、ドーパントは塩である（請求項2）。

塩は、好ましくは、水溶性塩、たとえば塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、フッ化リチウム、塩化カリウム、ヨウ化ナトリウム、フッ化リチウム、炭酸ナトリウムなどからなる群より選択される。また、塩の混合物が可能である。

20

#### 【0023】

一つの実施態様で、ドーパントは酸である（請求項3）。

酸は、好ましくは、リン酸、硝酸、塩化水素酸、硫酸、ポリリン酸、ピロリン酸、ホスホン酸、アルキルホスホン酸（及び誘導体）、アリールスルホン酸及びアルキルスルホン酸（及び誘導体）などから選択される。アリールスルホン酸の例はドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）であることができる。また、上記酸の混合物が可能である。

#### 【0024】

一つの実施態様で、ドーパントは塩基である（請求項4）。

塩基は、好ましくは、アルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウム、フッ化テトラアルキルアンモニウムなどから選択される。また、これらの混合物が可能である。

30

#### 【0025】

一つの実施態様で、ドーパントは、光の照射によって酸が放出される光潜伏性酸である（請求項5）。

いくつかの光潜伏性酸が市販されており、非限定的な例として、ESACURE（Lamberti）、IRGACURE（Ciba）、たとえばIRGACURE（登録商標）PAG103（2-メチル-[2-[[(n-プロピル)スルホニル]オキシ]イミノ]-3(2H)-チエニリデン]-ベンゼンアセトニトリル2(5H)-チエニリデン]-ベンゼンアセトニトリル）、IRGACURE（登録商標）PAG108（2-メチル-[2-[[(n-オクチル)スルホニル]オキシ]イミノ]-3(2H)-チエニリデン]-ベンゼンアセトニトリル）、IRGACURE（登録商標）PAG121（2-メチル-[2-[[(4-メチルフェニル)スルホニル]オキシ]イミノ]-3(2H)-チエニリデン]-ベンゼンアセトニトリル）、IRGACURE（登録商標）PAG203、Ethanone、1,1-[1,3-プロパンジイルビス(オキシ-4,1-フェニレン)]ビス-[2,2,2-トリフルオロ-ビス[O-(プロピルスルホニル)オキシム]、UVI（DOW）、CYRACURE（DOW）、2-(メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロ-メチル)-1,3,5-トリアジン（Aldrich）、スルホネート光酸発生剤（Midori Kagaku）の群から選択される。

40

#### 【0026】

一つの実施態様で、ドーパントは、光の照射によって塩基が放出される光潜伏性塩基で

50

ある（請求項6）。

いくつかの光潜伏性塩基が市販されており、非限定的な例として、IRGACURE（Ciba）、たとえば、EP 898202に記載されているIRGACURE（登録商標）369（2-ベンジル-2-（ジメチルアミノ）-1-[4-（4-ホルホルニル）フェニル]-1-ブタノン又はIRGACURE（登録商標）907（2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-（4-ホルホルニル）-1-プロパノン）である。

【0027】

さらに別の実施態様で、ポリマーは、酸性もしくは潜伏酸性又は塩基性もしくは潜伏塩基性基で官能化された官能化ポリマーである。これらの基はポリマーに化学的に結合して「反応性ポリマー」を形成する（請求項7）。

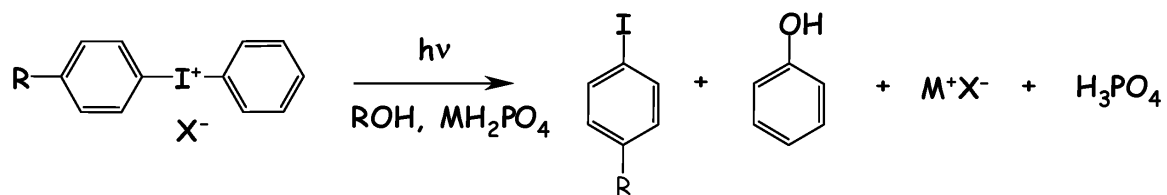
10

【0028】

ここで、リン酸の光生成の非限定的な例を、照射による酸形成の非限定的な例として提示する。

【0029】

【化1】



20

【0030】

いくつかの実施態様では、光プロセスのスペクトル感度及び量子収率の改善のために、ITXのような光増感剤を使用することが好ましい。

【0031】

ドーパントがポリマー層、接着剤又は粘弾性液に加えられると、その塩含量又はその酸もしくは塩基含量によって金属に影響する「反応性ポリマー」が得られる。ドーパントは、たとえば、1～20%、好ましくは1～10%の濃度で加えられる（請求項9）。

【0032】

ドーパントは、ポリマーに溶解されるか、ポリマーにブレンドされる。ポリマー層は、ポリマー、オリゴマー、モノマー及び添加物（上記で概説）の混合物であることができ、さらに溶媒を含有することができるため、ドーパントは、溶解されることもできるし、何らかの種の不均質ブレンドであることもできる。たとえば、ドーパント及びポリマーが分散系、エマルション、懸濁液などを形成することができる。

30

【0033】

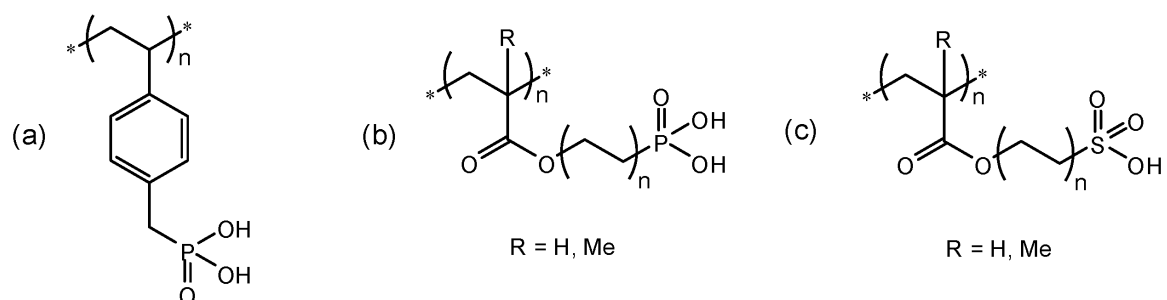
官能化ポリマー

酸性基で官能化されたポリマーは、たとえば、少なくとも一つの置換基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{COOH}$ を有するポリマーである。

たとえば

【0034】

【化2】



40

【0035】

50



(請求項 8)。

塩基性基で官能化されたポリマーは、たとえば、塩基性窒素原子、たとえばアミン基、塩基性酸素原子、たとえばヒドロキシル基又はアルコキシ基、たとえばメトキシもしくはエトキシを有するポリマーである。

【0036】

潜伏酸性又は潜伏塩基性基で官能化されたポリマー層は、光を照射されると遊離酸もしくは酸性基又は遊離塩基もしくは塩基性基を生成するポリマーである。

【0037】

好ましくは、ドーパントが酸であるか、ポリマーが酸性基で官能化されている。

【0038】

また、二つ以上のドーピングされたポリマー層(たとえば、異なるドーパント濃度及び/又は異なる粘度を有する複数の感圧接着性ポリマー(PSA))を使用することも可能である。異なる層は、反応が滑らかではないが、加速又は減速効果を有するよう、横並び及び/又は上下に設けられることができる。

【0039】

金属層/金属含有層

本発明の時間-温度インジケータは、場合によっては基材、たとえばポリオレフィンもしくはポリエステル膜又は紙の中又は上に組み込まれた金属層又は金属含有層を含む。

【0040】

金属層を形成するのに適した金属は、アルミニウム、銅、銀、鉄、マグネシウム、チタン、スズ、クロム、亜鉛、ニッケル及びこれらの金属の合金から選択される(請求項 10)。

【0041】

好ましいものはアルミニウムである(請求項 11)。

金属層の厚さは1nm~1mm、好ましくは5nm~500µmである。

【0042】

一つの実施態様で、金属層は、金属顔料分散系を含有するインクからなる金属含有層である(請求項 12)。

インク層の湿塗膜重量は1~50g/m<sup>2</sup>、好ましくは2~30g/m<sup>2</sup>である。

【0043】

適切なインクは、たとえば、METASHEENブランド(Ciba Specialty Chemicals)ならびにMETALSTAR、TOPSTAR、ULTRASTAR、ROTOSTAR、PRISMSTAR、PEARLSTAR及びMFXブランド(Eckart)に属する。

【0044】

一つの実施態様で、金属層はポリマーマトリックス中の金属粒子である(請求項 13)。

【0045】

一つの好ましい実施態様で、ドーピングされたポリマーは、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、フッ化リチウム、塩化カリウム、ヨウ化ナトリウム、フッ化リチウム、炭酸ナトリウムから選択される水溶性塩でドーピングされたポリエチレンイミンである。

【0046】

一つの好ましい実施態様で、時間-温度インジケータは、アルミニウム金属(及び/又は金属含有)層及びヨウ化カリウムでドーピングされたポリエチレンイミン層を有する。

【0047】

一つの好ましい実施態様で、ドーピングされたポリマー層はポリアクリレート又はポリメタクリレートを含有し、酸でドーピングされている。

【0048】

もう一つの好ましい実施態様で、ドーピングされたポリマー層はポリアクリレート又はポリメタクリレートを含有し、塩基、光潜伏性酸又は光潜伏性塩基でドーピングされている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

もう一つの好ましい実施態様で、ドーピングされたポリマー層は、酸でドーピングされた接着剤である。

## 【 0 0 5 0 】

もう一つの好ましい実施態様で、ドーピングされたポリマー層は、塩基、光潜伏性酸及び光潜伏性塩基でドーピングされた接着剤である。

## 【 0 0 5 1 】

適切な接着剤のいくつかが市販されており、以下の製造業者BASF (ACRONAL 240、ACRONAL V115、ACRONAL V215、ACRONAL V220、ACRONAL V210、ACRONAL 80D、BUTOFAN LS103)、TESA ( . . . )、VEROLIT (1740、1763、1764、1860)、DOW Chemicals (UCAR、POLYOX) 10、Celanese (Sensitac)、POLYMER LATEX (Plextol) などからなる群より選択されるが、それらに限定されない。

## 【 0 0 5 2 】

5 %  $H_3PO_4$  (水中 85 % w / w) でドーピングされたACRONAL V115の実験室規模の製造を、活性接着層の製造の非限定的な代表例として記す。ACRONAL V115 (95 g) を、適度なせん断で大きなうずを発生させるプロペラ型かく拌機でかく拌する (500 ~ 600 rpm)。酸 (5 g) を滴下する。得られた混合物をさらに 1 ~ 4 時間かく拌する。接着剤を厚さ 40 ミクロンの湿塗膜としてキャリアーに塗布し、空気フラッシュ下、20 ~ 70 で乾燥させる。

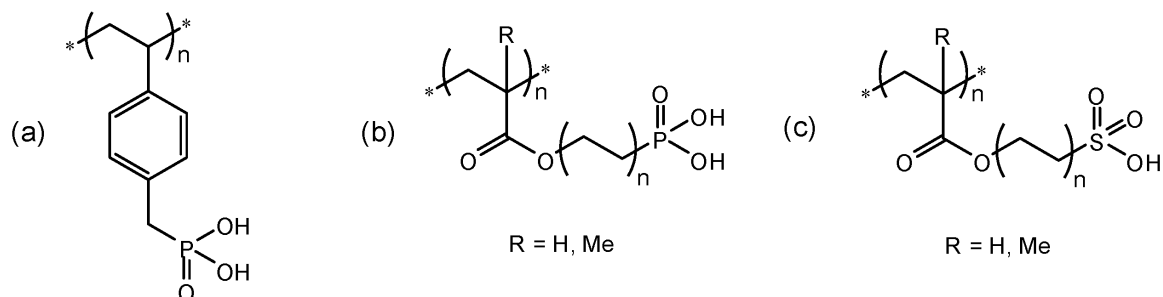
乾燥した接着剤が付いたキャリアーを貯蔵に備えてライナ (はく離リボン) に配置する 20。

## 【 0 0 5 3 】

もう一つの非限定的な構成では、以下の (a) 及び (b) 及び (c) に対応するビニルモノマー (典型的に 1 % ~ 20 %) を (メタ) アクリレートモノマーとでオリゴマー化及び / 又は重合させて、それにより、本質的に反応性のアクリル接着剤を形成する。また、場合によっては、粘着性付与剤、湿潤剤、可塑剤、充填材、防腐剤及び消泡剤を加える。

## 【 0 0 5 4 】

## 【 化 3 】



## 【 0 0 5 5 】

場合によっては、前記のように他のドーパントを加える。

## 【 0 0 5 6 】

$n = 1$  及び  $R = \text{Me}$  の (c) は市販されている。

## 【 0 0 5 7 】

もう一つの好ましい実施態様では、粘弾性液 (市販又は特製の接着剤) をポリマー酸、たとえばポリ (ビニルベンジル) ホスホン酸 (a) 又はポリ ((メタ) アクリルオキシアルキルホスホン酸) (b) でドーピングする。

## 【 0 0 5 8 】

一つの実施態様で、酸性のドーピングされた接着剤は、粘弾性液と酸性ポリマーとの様々な比率 (典型的には、それぞれ 80 % ~ 99 % 及び 1 % ~ 20 %) でのブレンドとして混ぜ合わされる。

## 【 0 0 5 9 】

金属層又は金属含有層及びドーピングされたポリマー層は、重ね合わせること 50

し、平行なストライプ、ドット又はあらゆる幾何学的配列もしくは幾何学模様として配置することもできる。ドーピングされたポリマー層の厚さは、典型的には0.001～1.0 mm、好ましくは0.001～0.1 mmである。

#### 【0060】

時間 - 温度カウントを活性化する方法

各TTIシステムは、所与の時間に活性化されなければならない。活性化を始動するための二つの方法がある。

1ラベルシステムでは、金属層又は金属含有層が基材に被着され(apply)、光潜伏性ドーパントを含有するポリマーと直接接触する。金属層及びポリマー層が一つのラベルを形成する。活性化は光の照射によって実施される。たとえば、UV光が使用される。

10

1ラベルシステムはまた、ポリマーマトリックス中の金属粒子で構成された一つの層からなるシステムであり、ポリマーマトリックスは、光によって活性化される光潜伏性ドーパントを含有する。

#### 【0061】

2ラベルシステムでは、金属層又は金属含有層が基材に被着され、一つのラベルを形成する。ドーパントを含有するポリマー層は基材に被着され、別個のラベルを形成する。活性化は、ラベルどうしを接触させることによって実施される。

#### 【0062】

低温によって活性化が大きく低減する(実際にはゼロになる)1又は2層システムでは、活性化は、たとえばフリーザからTTIを取り出すことによって開始する。

20

#### 【0063】

製造

2ラベルシステム

さらなる実施態様で、本発明はまた、本明細書で先に記した時間 - 温度インジケータを製造する方法であって、

a) 塩、酸又は塩基をポリマーに加えることによってポリマーをドーピングする、又は官能化ポリマーを製造して、それにより、反応性ポリマーを得るステップ、

b) ステップa)のポリマーを基材に被着させて、それにより、一つのラベルを得るステップ、

c) 金属層又は金属含有層を基材に被着させて、それにより、第二のラベルを得るステップ、

30

d) ステップb)の反応性ポリマーラベルをステップc)の金属層に被着させることによって活性化するステップ

を含む方法に関する(請求項16)。

#### 【0064】

ステップc)は、蒸着又は電気化学的析出又は他の方法によって実施することができる。金属含有層がインクである場合、そのインクを基材上にプリントする。

#### 【0065】

1ラベルシステム

本明細書で先に記した時間 - 温度インジケータを製造する方法であって、

40

a) 潜伏性酸又は潜伏性塩基をポリマーに加えることによってポリマーをドーピングする、又は潜伏酸性又は塩基性基を有する官能化ポリマーを製造して、それにより、潜伏反応性ポリマーを得るステップ、

b) ステップa)の潜伏反応性ポリマーを光の照射によって活性化して、それにより、反応性ポリマーを得るステップ、

c) ステップa)のポリマーを基材上の金属層又は金属含有層に被着させて、それにより、ラベルを得るステップ(一方の層の他方の層の上への配置は、活性化の前又は後又はそれと同時に実施することができる)、又は

d) 潜伏性酸又は塩基を含有するポリマー層又は潜伏酸性又は塩基性基を有する官能化ポリマーに金属粒子を加え、光の照射によって活性化するステップ

50

を含む方法（請求項１７）。

【００６６】

基材は、好ましくは、紙、厚紙、板紙、プラスチック材料（ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル）又は金属からなる群より選択される。

【００６７】

製造工程は、包装機に適した加工技術を使用して、好ましくはグラビア印刷、吹付けコーティング、インクジェット、ブレードコーティング、オフセット、フレキソ、スピンコーティング、シルクスクリーン印刷、カーテンコーティング、制量棒（マイヤーロッド）コーティング、スロットダイ（押し出し）コーティング及び／又は積層法を使用して実施することができる。また、包装材料の全面を前記電氣的及び／又は光学的温度検出器／インジケータによってコーティングすることもでき、必要ならば、包装に貼り付けるための粘着ラベルをそれから製造することもできる。各層はまた、それぞれの基材にプリントされたのち、たとえば粘着ラベルを製造するために互いに接着させることもできる。場合によっては、層と層との間に接着層を配置してもよい。

10

【００６８】

システムの活性化（２ラベルシステムの場合には二つの層の接着及び潜伏システムの場合には光照射）は、包装に取り付ける前に誘発してもよい。活性化は、一つ以上の層が包装に取り付けられたのち起こすこともできる。

【００６９】

金属層への反応層の付着は、ラベルを供給するための装置を使用して実施することができる。一つのディスペンサが、ドーピングされたポリマー層を有するラベルを金属層の表面に取り付け、第二のディスペンサが、組み合わされたラベル（ドーピングされたポリマー層＋金属層）を製品の表面上に付着させ、それにＴＴＩインジケータが取り付けられる（請求項１８）。

20

【００７０】

さらなる実施態様は、請求項に係わるＴＴＩラベルを活性化し、供給する方法であって、二つのラベルディスペンサを含み、一つのディスペンサが、金属含有ラベルを製品の表面上に取り付け、それにＴＴＩインジケータが取り付けられ、第二のディスペンサが、ドーピングされたポリマー層を有する層を前記金属含有ラベルの表面に付着させる方法である（請求項１９）。

30

【００７１】

光潜伏反応性層を活性化するための光源を備えたラベルディスペンサを使用することにより、潜伏反応性層を含むＴＴＩラベルを活性化し、供給する方法。

【００７２】

時間－温度インジケータは、場合によっては、保護層でコーティングされてもよい。

【００７３】

時間－温度履歴のモニタリング

時間－温度示度（indication）は、装置及び／又は前記金属層の電氣的特性における時間－温度依存性変化を検出することによって電氣的又は電子的に達成することができる。もっとも簡単な場合、電氣的特性は抵抗である（請求項１４）。

40

【００７４】

時間－温度示度は、装置及び／又は前記金属層そのものの光学的性質（たとえば吸収、透過、反射率）における変化を検出することによって、又は金属含有層と前記金属層のポリマー層との反応によって加えられる時間－温度依存性溶解、分解、反応、酸化又は他のプロセスによってアクセス可能になる前記金属層の予備形成されたバックグラウンドを光学的に計測することによって光学的に達成することもできる。たとえば、好ましくは有色の電気酸化アルミニウム層である金属層の変色は、基準サンプルへの比較により、又は光学カラーリーダを使用して、たとえばＴＴＩを透過する光の力の変化を検出することにより、視覚的に測定される。この変化はまた、反射モードで観察することもできる。

【００７５】

50

電気伝導度における変化は、接触装置を使用して、二つの電極を時間 - 温度インジケータと接触させることにより、又は R F 技術を使用することにより、電氣的に計測することができる。ここで、時間 - 温度インジケータは、一つの部品として R F タグ又は R F I D に組み込まれる。上記金属 / ポリマー要素を含有する R F I D は、時間及び温度によってその特性を明確に変化させる。

【 0 0 7 6 】

一つの実施態様で、金属層は、少なくとも二つの伝導層、すなわち少なくとも二つのコンデンサー板を特徴とし、ドーパント上層を含有する粘弾性ポリマーが作用層として働き、これらの伝導層の間の第二の薄い誘電 / 絶縁層が高い静電容量値を提供する容量性装置の一部である（請求項 1 5）。

10

ここで、システムの静電容量は、エッチング及び / 又は溶解によって時間及び温度の関数として変化する。

容量性形状の代わりに、金属層はまた、金属層の時間及び温度依存性エッチングによって特性（たとえば Q 値）を変化させる R F タグの形体（アンテナ、抵抗器又はコンデンサー）（R F = 無線周波数）を形成するようにパターン付けすることもできる。

【 0 0 7 7 】

図面

非限定的な例を示す図面によって本発明をさらに説明する。

【 0 0 7 8 】

図 1 は抵抗器である。

20

ドーピングされたポリマー層と接触した一つの金属層を含む抵抗性 T T I の略図である。抵抗は二つの電極によって計測される。

【 0 0 7 9 】

以下の表 1 a は、異なる温度における時間の関数として任意単位（arbitrary units: a . u.）で記録された伝導性 / 抵抗を示す。ドーピングされたポリマーは、7 %  $H_3PO_4$ （水中 8 5 %）でドーピングされた Acronal V115 である。金属はアルミニウムである。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

表 1a

30

時間（分）	23°Cでの抵抗(a.u.)	14°Cでの抵抗(a.u.)	4°Cでの抵抗(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

40

【 0 0 8 1 】

この例は、伝導性アルミニウム層の溶解による T T I の電位（伝導性 / 抵抗）における激しい下落に注目させる。

【 0 0 8 2 】

以下の表 1 b はまた、反応速度に対する温度の影響を示す。

金属層は P V D アルミニウム Kurz skt20（O D = 0 . 6 7）である。ドーピングされたポリマーは、5 %  $H_3PO_4$  でドーピングされた Acronal V115 である。

【 0 0 8 3 】

## 【表 2】

表1b

時間 (時)	23°Cでの抵抗(a.u.)	15°Cでの抵抗(a.u.)	4°Cでの抵抗(a.u.)	2°Cでの抵抗(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

10

## 【0084】

以下の表1cは、TTIの寿命とアルミニウム層の厚さとの直接的な相関を示す。ドーピングされたポリマーは、4.25%  $H_3PO_4$ でドーピングされたAcronal V115である。異なるPVDアルミニウム層が使用されている。

20

## 【0085】

## 【表 3】

表1c

時間 (時)	抵抗 (a.u.) Kurz skt 20 OD = 0.7	抵抗 (a.u.) Kurz skt57 OD = 1.7	抵抗 (a.u.) Dor 膜 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

30

## 【0086】

図2及び3は、容量性装置である。

40

## 【0087】

図2は、二つの伝導層及びそれらの間に備わる誘電/絶縁層を特徴とする容量性装置を使用する本発明の一つの実施態様のTTI構造の略図である。

層1は、伝導層3、たとえばアルミニウム層のエッチング工程の目視/光学的観察を可能にする透明な伝導層である。

ドーピングされたポリマーは図2の上層(層4)である。ドーピングされたポリマー層は、たとえば、10% KIでドーピングされたポリエチレンイミン(Mn = 60,000、水中50%)である。

高い値の静電容量(C)を生成するためには、この例における誘電/絶縁層2(絶縁体)は、典型的には10~数100ナノメートルの層厚さを有する薄いポリマー層(典型的

50

にはポリイミド)である(下から二つめの層)。アルミニウム層はエッチングによって破壊される。システムは、肉眼及び機械の両方によって読み取ることができる。

【0088】

以下の表2aは、図2に示すTTIシステムの静電容量の変化を示す。エッチング効果により、静電容量は低下する。この例は、電気的特性に対する突然の温度変化(サンプルを4 から25 に移す)の効果を実証する。ドーピングされたポリマー層は、10%KIでドーピングされたポリエチレンイミン(Mn=60,000D、水中50%)である。

【0089】

【表4】

表2a

時間(時)	容量(pF)	注記
0	3300	
100	3500	
200	3300	
300	3300	
400	3250	
450	0	サンプルを4°C から25 °に移した

【0090】

以下の表2bは、アルミニウムの溶解速度に対する無機塩の濃度の効果及びTTIの電気的特性におけるその後の変化を実証する。電解質の濃度の増大が反応速度の増大を生じさせる。

【0091】

【表5】

表2b

時間(時)	容量(pF) %10 KJ	容量(pF) KJ 1%
0	2250	2750
10	250	2500
20	0	750
40	0	100
60	0	0

【0092】

図3は、コンデンサー板の間の誘電/絶縁層の変更に基づく本発明のもう一つの実施態様のTTI構造の略図である。下から二つめの層が、図2に記載された誘電/絶縁層、たとえば薄いポリマー層(典型的にはポリイミド)である。

この誘電/絶縁層は、誘電層の高い絶縁値を保証するために非常に重要である。誘電液が、装置に求められるような非常に高い絶縁性を有することはまれである。誘電流体をコンデンサスペーシング中に拡散させることができる絶縁性/多孔質媒体がある。液体が高い誘電率(典型的には1.5を超え、10以上の高い値まで)を有すると仮定するならば、コンデンサスペーシング中への液体の浸透は装置の静電容量を増す。

【0093】

絶縁性多孔質媒体は、たとえば、Whatman 番号5のろ紙又はシリカ、アルミナなどのよ

10

20

30

40

50

うな粒状絶縁体で構成された層である。粘弾性液（ドーピングされたポリマー層）（P E I - Mn = 6 0 0 0 0 D + K I）は多孔質媒体に吸収し、それを通過して拡散して、それにより、システムの静電容量の変化を生じさせる。

【 0 0 9 4 】

表 3 a は、図 3 に示す T T I システムの静電容量変化を示す。

粘弾性液は、時間 - 温度相関にしたがって、第一のコンデンサー（伝導部分）の方向に拡散する。粘弾性液が第一の伝導部分に達すると、容量は鋭く変化する。この例は、一つの伝導部分を用いる構成、及び結果として起こる単一の容量変化を説明する。多数のコンデンサー部分を用いる同様な実験は、多数のシステムの容量を増加させるステップを生じさせる。

10

【 0 0 9 5 】

【表 6】

表3a

紙上PEI, 室温

時間（時）	容量（pF）
0	107
50	112
100	115
120	127
130	135
140	145

20

【 0 0 9 6 】

さらに別の例は、時間及び温度に伴う静電容量 C の誘電増大の使用であり、これを、伝導層の一つ（又は両方）のエッチングによる最初に記載した C の低下と組み合わせる。ここで、より複雑な時間 / 温度プロフィールを生成するであろう。この場合、静電容量は、まず、誘電効果によって増大し、次いで、エッチング効果によって減少するであろう。

30

【 0 0 9 7 】

図 4 A ~ 4 D は光学システムを示す。

図 4 A は、ドーピングされたポリマー層 / 金属（好ましくは A 1）界面（ドーピングされたポリマー層が上にある）を通して T T I を見た場合の、装置の光学的特性に焦点を置く本発明の T T I 構造の略図である。

【 0 0 9 8 】

装置の金属含有層は、基材、たとえば傷みやすい物品（ 1 ）の包装の上に配置される。金属含有層は、金属層、好ましくはアルミニウム層（ 4 ）、片側（ 2 ）に接着剤を備えた金属キャリアー、たとえば P P 膜、P E 膜又は紙（ 3 ）で構成されている。

40

【 0 0 9 9 】

反応性ラベルは、金属含有層の上に配置され、ドーピングされたポリマー層（ 5 ）及びキャリアー（ 6 ）で構成されている。図 4 A は、反応性ラベルが金属含有部分に積層される直前の装置を示す。

貯蔵中、ドーピングされたポリマー層（ 5 ）は、ポリマー特性、たとえば粘度、湿度、反応性などを維持するために保護されなければならない。取り外しやすいカバーストリップがドーピングされたポリマー層に被着される。カバーストリップは、シリコン膜、P E T などであることができる。キャリアー 6 はまた、保護層として働くことができる。

【 0 1 0 0 】

アルミニウム層は、蒸着、電着、化学析出、無電解めっきをはじめとする公知の技術の

50



いずれかによって製造することができ、プリントされたインク（必ずしも伝導性ではない）として付着させることもできる。あるいはまた、アルミニウム層は、包装材料そのものの一部であってもよい。このアルミニウム層は、記載されるように、実質的に時間 - 温度安定性である。

#### 【0101】

TTIの時間 - 温度カウントは、アルミニウム層を反応性ラベルと接触させたとき始まる。ドーピングされたポリマーが、温度依存性である速度でアルミニウム層と反応（化学的又は物理的）する。ひとたびアルミニウム層が消費されたならば露呈するような方法で様々なサインをアルミニウム層の背後に配置することができる。

#### 【0102】

図4Bもまた、装置の光学的特性に焦点を置く本発明のTTI構造の略図であるが、この実施態様では、金属（好ましくはAl）層（金属が上にある）を通してTTIを見た場合の図である。

#### 【0103】

上側ラベルは、アルミニウム層（4）及びそのキャリアー、たとえばPP又はPE（6）である。TTIの時間 - 温度カウントは、アルミニウム層を、片側（2）に接着剤を備えたキャリアー、たとえばPP膜、PE膜又は紙（3）及びアルミニウム層と反応するドーピングされたポリマー（5）からなる反応性ラベルと接触させたとき始まる。キャリアーは、基材、たとえば傷みやすい物品（1）の包装の上に配置される。

図4Bは、反応性ラベルが金属含有部分に積層される直前の装置を示す。

貯蔵中、ドーピングされたポリマー層（5）は、図4Aに関して先に記載したように、保護されなければならない。

ここでの主な利点は、アルミニウムは高反射層であり、光がそれを透過しないため、見る人に露呈するその表面に反応が接近しない限り、それが無傷に見えるということである。これは、階段関数に近い良好なTTIの応答を提供する。

#### 【0104】

図4Cは、プリント可能なアルミニウムインクに基づくTTIの実施態様の側面図を示す。情報ロゴ（2）及びTTI（3）のバックグラウンドが基材（1）、たとえばPP、PET、PE、紙、厚紙などにプリントされる。プリント工程は、すべての公知のプリント及びコーティング技術、たとえばグラビア、フレキソ、インクジェット、スクリーンプリンティング、リバースロール、マイヤーロッド、カーテンコーティングなどで実施することができる。アルミニウムインク（4）がバックグラウンドの上にプリントされる。活性化は、ドーピングされたポリマー（5）及びそのキャリアー（6）、たとえばPP、PE又はPETと接触したとき始まる。

#### 【0105】

図4Dは、TTIが物理的に蒸着されたアルミニウム（PVD）層に基づくもう一つの実施態様の側面図を示す。この実施態様では、基材（1）、たとえばPP、PE、PET又は紙などが片側にPVDメタライズされて、薄い金属層（4）、好ましくはアルミニウムを生じさせる。TTI（3）のバックグラウンドが基材の他方の側にプリントされる。情報ロゴ（2）が金属層の上に直接プリントされる。インク及びロゴの型押しのためのプリント技術は、プリント層が、ドーピングされたポリマー（5）に対して非反応性かつ非透過性であり、PVDアルミニウムのための保護層として働き、それにより、ロゴのための均質なバックグラウンドを保存するように選択される。UV硬化性インクを用いるフレキソプリントがそのような適切なプリント法である。

#### 【0106】

図4Eは光学システムの平面図を示す。ラベルは、中央に金属層（好ましくはアルミニウム）が被着されている（1）情報ロゴ（2）からなる。アルミニウム層は、時間 - 温度相関にしたがって活性化（ドーピングされたポリマーとの接触）が起こるとエッチングされ、最終的にバックグラウンド（3）を露呈させる。

#### 【0107】

図4 Fは、金属層が、Acronal V115 -  $H_3PO_4$  ( 5 . 9 5 % ) システムでエッチングされたCibaのMetasheen ( 登録商標 ) アルミニウム顔料に基づくアルミニウムインクからなるTTI構造に関する。異なる顔料はそれらの粒度及び粒度分布によって区別される ( Metasheenインクの粒度 :  $91 > 71 > 41$  ) 。40 での光透過性を時間の関数として任意単位 (  $\mu$  ワット ) で記録した。サンプルは約500  $\mu$  Wで透明に達した。この例は、金属顔料の粒度が金属層の溶解速度において中心的役割を演じることを示す。

【 0 1 0 8 】

図4 Gは、金属層が、二つの異なる方法 ( 加工温度において本質的に異なる ) によってインクに加工されたCibaのMetasheen ( 登録商標 ) 41アルミニウム顔料に基づく二つのインクからなるTTI構造に関する。Acronal V115 -  $H_3PO_4$  ( 5 . 1 % ) システムを用いて、アルミニウムインクを40 でエッチングした。図4 Fに関して先に記載したように、光の強さを記録した。この例は、金属エッチング工程の時間 - 温度依存性に対するインク加工技術の影響を示す。

【 0 1 0 9 】

図4 Hは、40 でAcronal V115中4 . 2 5 %  $H_3PO_4$ を用いて得られたさらなる結果を示す。時間及び使用したインクの関数として透明度を記録した。

【 0 1 1 0 】

図4 Iは、金属層がPVD ( 物理蒸着 ) アルミニウム層 ( OD = 2 . 2 ) からなるTTI構造に関する。0、4、7、10、15、25及び40 でエッチング工程を記録した。ドーピングされたポリマーは、Acronal V115 + 4 . 2 5 %  $H_3PO_4$ エッチングシステムである。明らかな時間 - 温度関係が認められる。

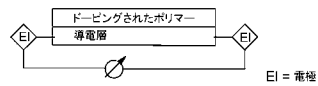
【 0 1 1 1 】

図4 Jは、金属層がPVD ( 物理蒸着 ) アルミニウム層 ( OD = 2 . 2 ) からなるTTI構造に関する。0、4、7、10、15、25及び40 でエッチング工程を記録した。ドーピングされたポリマーは、Acronal V115 + + 5 . 1 %  $H_3PO_4$ エッチングシステムである。明らかな時間 - 温度関係が認められる。

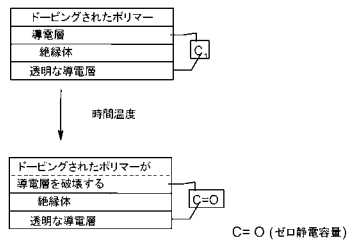
10

20

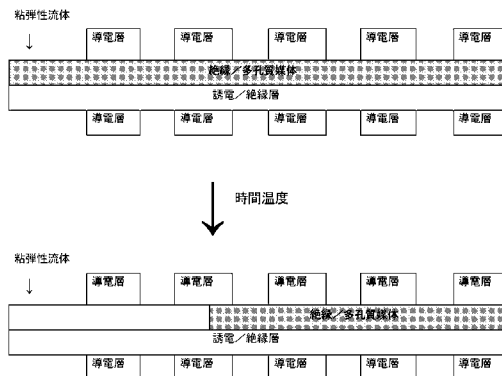
【図 1】



【図 2】

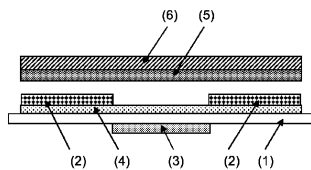


【図 3】

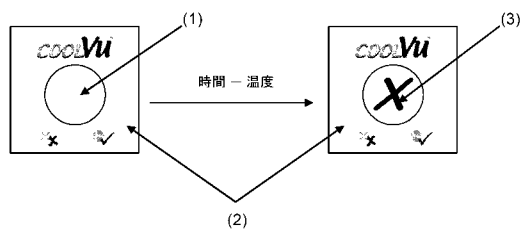


【図 4 D】

Fig. 4D

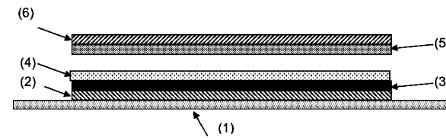


【図 4 E】



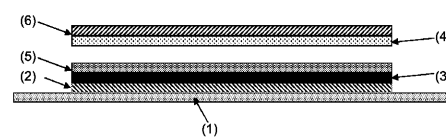
【図 4 A】

Fig. 4A



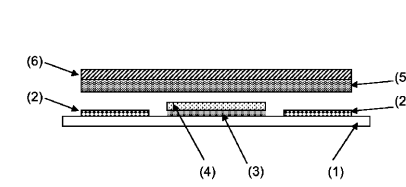
【図 4 B】

Fig. 4B

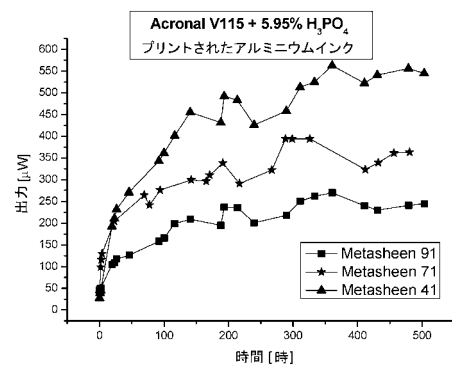


【図 4 C】

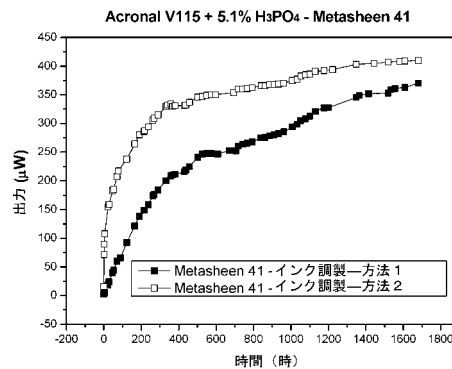
Fig. 4C



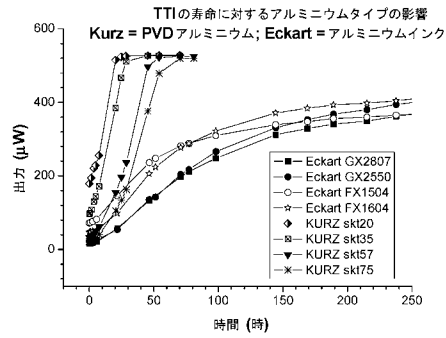
【図 4 F】



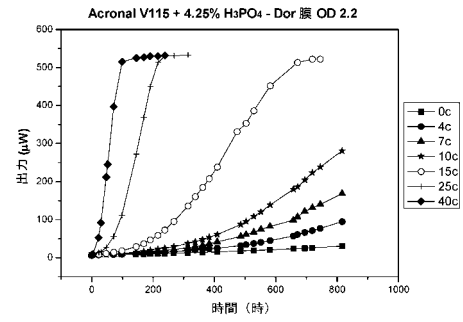
【図 4 G】



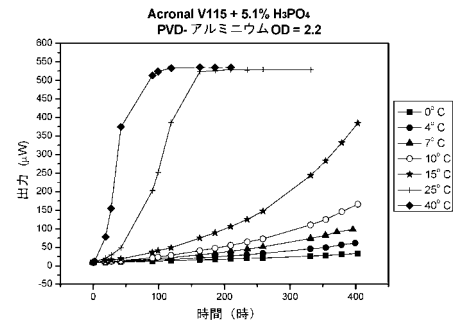
【図 4 H】



【図 4 I】



【図 4 J】



40°C で 350 μW に達するのに要する時間			
アルミニウム タイプ	アルミニウム	時間 (時間)	時間 (日)
PVD	Kurz skt20	12 時間	0.5 日
	Kurz skt35	18 時間	0.75 日
	Kurz skt57	36 時間	1.5 日
	Kurz skt75	43 時間	1.8 日
インク	Eckart FX1604	124 時間	5.2 日
	Eckart GX2550	166 時間	6.9 日
	Eckart FX1504	175 時間	7.3 日
	Eckart GX2807	218 時間	9.1 日

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 F 20/28 (2006.01) C 0 8 F 20/28

(72)発明者 ゲッタ - ネイロー , タル  
イスラエル国、 3 4 7 5 2 ハイファ、エダー 1 6 エイ

(72)発明者 サルマン , フセイン  
イスラエル国、 1 2 4 4 0 ゴラン・ハイツ、ガジャール・ピレッジ

審査官 深田 高義

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 4 8 4 1 2 ( WO , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
G 0 1 K 7 / 0 0  
C 0 8 F 1 2 / 2 2  
C 0 8 F 2 0 / 2 8  
G 0 1 K 7 / 1 8  
G 0 1 K 7 / 3 4  
G 0 1 K 1 1 / 1 2