

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5151746号  
(P5151746)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G09F</b>	<b>3/02</b>	<b>(2006.01)</b>	G09F 3/02 U
<b>C09K</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 3/00 Y
<b>G01K</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	G01K 11/06 C
<b>G01K</b>	<b>11/16</b>	<b>(2006.01)</b>	G01K 11/16

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-178248 (P2008-178248)	(73) 特許権者	000003160
(22) 出願日	平成20年7月8日(2008.7.8)		東洋紡株式会社
(65) 公開番号	特開2009-300985 (P2009-300985A)		大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
(43) 公開日	平成21年12月24日(2009.12.24)	(74) 代理人	100064746
審査請求日	平成23年6月3日(2011.6.3)		弁理士 深見 久郎
(31) 優先権主張番号	特願2008-126300 (P2008-126300)	(74) 代理人	100085132
(32) 優先日	平成20年5月13日(2008.5.13)		弁理士 森田 俊雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊
		(74) 代理人	100098316
			弁理士 野田 久登
		(74) 代理人	100109162
			弁理士 酒井 将行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 温度時間経歴を表示する製造工程チェックラベル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子および染料からなるポリマー組成物を含む製造工程チェックラベルであって、前記ポリマー組成物は高分子中に染料が特定の分子分散状態で固定されたものであり、前記染料は、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料であり、

前記製造工程チェックラベルは、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色することを特徴とする、製造工程チェックラベル。

【請求項2】

前記染料が、該染料の分子分散状態によって異なる色相を呈するものである、請求項1記載の製造工程チェックラベル。

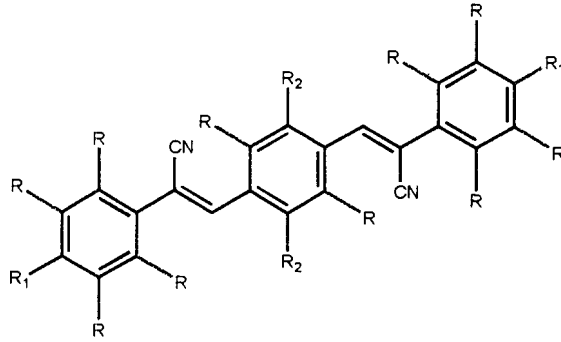
【請求項3】

前記染料の分子が前記高分子中にモノマー状態で固定されている、請求項1記載の製造工程チェックラベル。

【請求項4】

前記染料が、下記式に示すオリゴフェニレンビニレン化合物である、請求項1記載の製造工程チェックラベル。

## 【化 1】



10

(式中、Rは各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、

R<sub>1</sub>は各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、

R<sub>2</sub>は各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。)

20

## 【請求項5】

前記Rが水素又はヒドロキシル基であり、R<sub>1</sub>が炭素数1～36のアルコキシ基であり、R<sub>2</sub>が炭素数1～36のアルコキシ基である、請求項4記載の製造工程チェックラベル。

## 【請求項6】

前記R<sub>1</sub>もしくはR<sub>2</sub>が炭素数15～36のアルコキシ基である、請求項4記載の製造工程チェックラベル。

## 【請求項7】

前記ポリマー組成物中の染料の含有量が0.01～10重量%である、請求項1記載の製造工程チェックラベル。

30

## 【請求項8】

前記高分子がポリエステルである、請求項1記載の製造工程チェックラベル。

## 【請求項9】

請求項1記載の製造工程チェックラベルを用いて、所定物品の製造工程における温度および時間の経歴を表示する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、所定物品の製造工程における温度および時間の経歴を表示するための製造工程チェックラベルに関する。さらに詳しくは、高分子および染料からなるポリマー組成物を含む製造工程チェックラベルであって、前記ポリマー組成物は高分子中に染料が特定の分子分散状態で固定されたものであり、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色することを特徴とする、製造工程チェックラベル、および、該製造工程チェックラベルを所定物品に適用して該所定物品が経験する温度および時間の経歴を表示する方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

例えば、熱に対して敏感あるいは弱い製品は、保存に関しては注意が必要である。特に薬品のような熱に対して敏感な製品は、保存上限温度を越えてしまうと、使用不可能になってしまう。このような製品を保存する際、品質表示媒体の示温ラベル等を用いることに

50

よって、保存状態を確認することは可能である。例えば  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  等のような無機化合物の加熱時の結晶水の放出、スピロピラン等の有機化合物の加熱時の構造変化、ロイコ染料と固体酸とアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物の三成分からなる系の加熱時の化学変化等によって、発色もしくは消色し温度変化の有無を表示するものがある。

【0003】

例えば、ポリオレフィン・フィルムおよび水溶性染料を含有する白色系油性インキを印刷したポリオレフィン・フィルムの間に、寒天水性ゲルを含浸したポリオレフィン不織布、さらに必要に応じてポリオレフィン不織布を重ね、周辺を接着して得られる構造とし、冷凍操作以前においては、水溶性染料は白色系油性インキ中に含有され発色しないが、一旦冷凍された後は、内容物の温度が解凍される温度に上昇するとき、不織布の微細な孔を通して浸出する水によって、前記の水溶性染料が溶解して白色系油性インキ印刷面が着色して、内容物の温度変化を容易に指示することができる冷凍食品の温度表示用シート（特許文献1参照）が知られている。

10

【0004】

また、液晶粒子が高分子マトリックス中に分散してなる液晶/高分子複合膜を、2枚の導電性基板、若しくは導電性基板と保護層とで挟持したシートから構成した、液晶が特定温度で発色または消色することにより、該品質表示媒体の保存された温度環境の熱経歴を記録するところの繰返し利用が可能であり、保存された温度環境の熱経歴が判別できる品質表示媒体（特許文献2参照）が知られている。

20

【0005】

また、温度変化によりヒステリシス特性を示して着色状態と無色状態間の互変性又は有色と有色間の互変性を呈し、着色状態と無色状態の両相が共存できる二相保持領域が常温域にある感温変色性色彩記憶性熱変色材料が可逆熱変色層中に分散状態に固着されてなる層を設けることにより、外気温の変化や手先の接触或いは摩擦等による簡易手段によって、表面の色彩、模様等を変化させ、多様な像を隠顕させることができ、示温的な効果は勿論、デザインの多様化、差別化に寄与する文房具類（特許文献3参照）が知られている。

【0006】

さらに、支持体上に感熱記録層、顔料とバインダーを主成分とする浸透層、及び融点0以上の感温物質を内包したマイクロカプセル含有層、更に保護層を順次積層した示温ラベルであって、常温環境下または冷凍冷蔵室内で感熱記録層にバーコードのような自動認識情報を記録し、冷凍冷蔵室内で貼着する直前にマイクロカプセルを加圧破壊して冷凍冷蔵品に貼り付けることによって、該冷凍冷蔵品が0以上の所定の温度に曝された場合、あらかじめ記録された画像が非可逆的に変化をする示温ラベル（特許文献4参照）が知られている。

30

【0007】

これら従来の温度変化の有無を表示する表示体は、その構成が極めて複雑であり、また、経験した温度を表示することができても、その温度での経過時間の経歴を表示することができるものは存在しなかった。このため、簡単な構成であって、かつ、温度とその温度における時間の経歴を共に表示することができる表示体の提供が望まれていた。

40

【特許文献1】特開平07-049656号公報

【特許文献2】特開平11-237599号公報

【特許文献3】特開平09-295489号公報

【特許文献4】特開2004-184920号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、構成の簡便さに優れ、かつ、表示すべき物品の温度とその温度における経過時間を共に表示することができる表示体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 0 9 】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

## 【 0 0 1 0 】

( 1 ) 高分子および染料からなるポリマー組成物を含む製造工程チェックラベルであって、前記ポリマー組成物は高分子中に染料が特定の分子分散状態で固定されたものであり、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色することを特徴とする、製造工程チェックラベル。本発明において前記「固定」とは、染料を高分子中に分散させることに限られず、染料を高分子に共重合させることも含む。

10

## 【 0 0 1 1 】

( 2 ) 前記染料が、該染料の分子分散状態によって異なる色相を呈するものである、上記( 1 )記載の製造工程チェックラベル。

## 【 0 0 1 2 】

( 3 ) 前記染料が、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料である、上記( 1 )記載の製造工程チェックラベル。

## 【 0 0 1 3 】

( 4 ) 前記染料の分子が前記高分子中にモノマー状態で固定されている、上記( 1 )記載の製造工程チェックラベル。

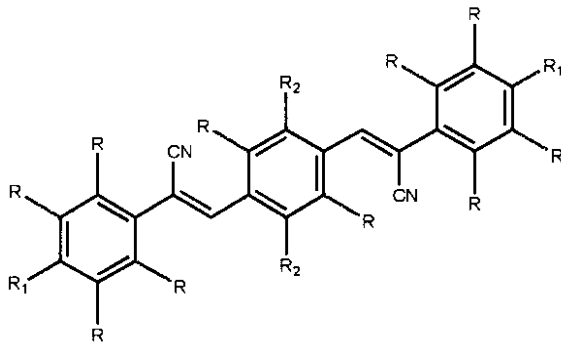
20

## 【 0 0 1 4 】

( 5 ) 前記染料が下記式に示すオリゴフェニレンビニレン化合物である、上記( 1 )記載の製造工程チェックラベル。

## 【 0 0 1 5 】

## 【化 1】



30

## 【 0 0 1 6 】

( 式中、R は各々独立に水素、炭素数 1 ~ 3 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 6 のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、

R<sub>1</sub> は各々独立に水素、炭素数 1 ~ 3 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 6 のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、

40

R<sub>2</sub> は各々独立に水素、炭素数 1 ~ 3 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 6 のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す。)

( 6 ) 前記 R が水素又はヒドロキシル基であり、R<sub>1</sub> が炭素数 1 ~ 3 6 のアルコキシ基であり、R<sub>2</sub> が炭素数 1 ~ 3 6 のアルコキシ基である、上記( 5 )記載の製造工程チェックラベル。

## 【 0 0 1 7 】

( 7 ) 前記 R<sub>1</sub> もしくは R<sub>2</sub> が炭素数 1 5 ~ 3 6 のアルコキシ基である、上記( 5 )記

50

載の製造工程チェックラベル。

【0018】

(8) 前記ポリマー組成物中の染料の含有量が0.01～10重量%である、上記(1)記載の製造工程チェックラベル。

【0019】

(9) 前記高分子がポリエステルである、上記(1)記載の製造工程チェックラベル。

【0020】

(10) 上記(1)記載の外部刺激表示体を用いて、所定物品の温度および時間の経歴を表示する方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明の製造工程チェックラベルは、所定物品に貼付等しておくことにより、この所定物品の特定温度以上での経過時間の経歴を表示することができる。

【0022】

例えば、食品等の包装体に本発明の製造工程チェックラベルを貼付等しておくことにより、食品が製造工程において特定温度以上で加熱殺菌や熱処理を経たものであるかどうかや、適切な温度で保管されたものであるかどうかを該製造工程チェックラベルの色相を見ることで判別することができる。このため、特定温度以上で所定時間以上の殺菌処理を経た食品であることや、冷凍食品が一度でも高温に所定時間以上曝されたものでないこと等の確認ができ、食品や薬品などの安全性の保障・確認に有効である。少数の対象における正確な温度および時間経過の測定や記録は、今日の電子機器やセンサーの発達で可能であるが、例えば、食品の製造工程における無数の物品の個々の温度時間経歴を知ることはコスト的にもきわめて困難であるが、本発明によれば、これらの無数の物品の個々の温度時間経歴等を個々の物品に製造工程チェックラベルを貼付等することで簡便に知ることが可能となる。

【0023】

また、本発明においては、使用する染料および高分子の種類、配合割合等を選択してポリマー組成物を調製することで、所望の温度とその温度での所望の経過時間の感知に適した製造工程チェックラベルを容易に得ることができる。

【0024】

さらに、本発明の製造工程チェックラベルは、高分子および該高分子中に特定の分子分散状態で固定された染料からなるポリマー組成物を含んでいればよく、従来の表示体と比べて簡単な構成であり、ポリマー組成物を用いて容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明におけるポリマー組成物は、高分子中に特定の分子分散状態で染料が固定される組成物であり、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたときに、初期の色相とは異なる色相に変色する性質を有している。かかるポリマー組成物の性質を利用することにより、所定物品に添付して該所定物品の温度および時間の経歴を表示するために用いられる製造工程チェックラベルを得ることができる。また、ポリマー組成物の色相の変化は段階的であることが好ましく、段階的なものとすることにより、温度と時間の経歴をより詳細に表示することができる。

【0026】

本発明で用いる高分子は、下記染料を均一に溶解分散し得るものであれば特に限定されないが、加熱、冷却に対して高分子化合物の物性が可逆的に変化するものが好ましく、加工性の観点から、溶剤可溶性高分子もしくは熱可塑性高分子が好ましい。具体的には、ポリオレフィン類(ポリエチレン類、ポリプロピレンなど)、シクロオレフィン類やその共重合体、ポリエステル類(ポリエチレンテレフタレート(PET)、PETと1,4-シクロヘキサジメタノールとの共重合体(PETG)、ポリブチレンテレフタレート、ポリ

10

20

30

40

50

エチレンナフタレートなど)、ポリカーボネート類、ポリイミド類、ポリアミドイミド類、ポリエーテルイミド類、ポリウレタン類、ポリビニル類(ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ2-ビニルピリジン、ポリビニルブチラルなど)、ポリスチレン類、ポリアミド類(ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン12、ナイロン4.6など)、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸類、ポリアクリレート類(ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリレート、ポリブチルアクリレートなど)、ポリアセタール類、ポリアクリルアミド類、ポリグリコール酸、共重合ポリマー(アクリロニトリルブタジエンスチレン、エチレンビニルアセテートなど)、ポリアリルスルホン類、ポリフェニレンオキサイド類、熱硬化樹脂、再生セルロース類(セロファン、セルロースアセテート、セルロールアセテートブチレートなど)、天然繊維(羊毛、絹、綿など)、エラストマー類として、スチレンブタジエン共重合体、ポリブタジエン、エチレンプロピレン共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ニトリルゴム、シリコンゴム、熱可塑性エラストマー類などの合成ポリマーの単独ポリマーやこれらの共重合体などが好ましい例として挙げられる。また、ゼラチン、セルロース、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、変性ポリビニルアルコール、カゼインなどの生分解性高分子や、パラフィンなどの炭化水素化合物も挙げられる。これらのなかでも、ポリエステル類を用いることが好ましく、特にPET、PETGを用いることが好ましい。

10

## 【0027】

本発明で用いる染料は、該染料の分子分散状態によって異なる色相を呈するものである。また、本発明の染料は、上記高分子中に特定の分子分散状態で均一に溶解分散し、その分散組成物を成型するときにも特定の分子分散状態が保持されるようなものである。かかる染料を用いた製造工程チェックラベルが、特定温度以上で所定時間以上保持された際には、表示体に含まれるポリマー組成物中で染料分子の分子分散状態が変化して、その結果、製造工程チェックラベルの染料の色相が変化する。

20

## 【0028】

具体的な染料としては、好ましくは蛍光染料であり、さらに、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料が好ましく、エキシマー発光とモノマー発光の極大蛍光波長の差が100nmよりも大きい蛍光染料が好ましい。さらに好ましくは120nm以上、最も好ましいのは150nm以上である。

30

## 【0029】

通常、蛍光染料分子が互いに近接するとき、一方が光を吸収して励起状態となると、他方の基底状態の分子とエキシマー(励起会合体)を形成し、モノマー発光よりも長波長側のエキシマー発光を示す。

## 【0030】

本明細書中において、エキシマー状態とは、複数の分子同士が互いに会合または近接した状態であって、複数の分子同士が近接することにより分子間のエネルギー転移により染料分子単独による発光よりも長波長での発光を起こす状態を意味する。一方、モノマー状態とは、単分子同志がエキシマー状態よりもさらに離間した状態にあるため分子間のエネルギー授受が起こらず、その時の染料分子の発光は単一の励起分子が基底状態に戻る際の発光に相当している状態を意味する。ただし、モノマー状態とエキシマー状態の遷移の境界は連続的なものであるため、ポリマー組成物中で染料分子は部分的にモノマー状態とエキシマー状態が混合された状態を経ることにより、ポリマー組成物の発光は連続的に変化するように見える。ポリマー組成物の色相が温度経歴や変形量に応じて段階的に変色することは、その履歴、経過を表示する上で好ましい。

40

## 【0031】

また、本発明に用いる染料は、温度時間経歴を目視で確認できるために、可視光領域の吸光スペクトルにおいても、エキシマー状態とモノマー状態とで異なるスペクトルを示すことが好ましい。

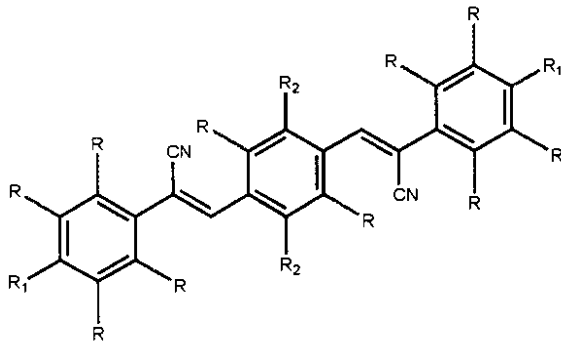
## 【0032】

50

上記蛍光染料は、オリゴフェニレンビニレン化合物類であることが好ましく、オリゴフェニレンビニレン化合物類としては下記式に示す化合物が挙げられる。

【0033】

【化2】



10

【0034】

(式中、Rは各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、

R<sub>1</sub>は各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示し、

20

R<sub>2</sub>は各々独立に水素、炭素数1～36のアルキル基、炭素数1～36のアルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン基、フェニレンビニレン基またはシアノ基を示す)。

【0035】

上記式において、Rは好ましくは水素はヒドロキシル基であり、さらに好ましくは水素である。また、R<sub>1</sub>は好ましくは炭素数1～36のアルコキシ基であり、さらに好ましくは炭素数15～36のアルコキシ基である。また、R<sub>2</sub>は好ましくは炭素数1～36のアルコキシ基であり、さらに好ましくは炭素数1～3のアルコキシ基である。

【0036】

30

また、本発明に用いるポリマー組成物においては、使用する高分子と染料とが適度な相溶性(親和性)を有することが好ましい。ここで、適度な相溶性とは、高分子および該高分子中に特定の分子分散状態で固定された染料が、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたとき、または、外力により一定量以上変形されたときに、初期の色相とは異なる色相に非可逆的に変色する程度の相溶性である。例えば、エキシマー発光とモノマー発光が異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料を用いる場合において、該染料と高分子の相溶性が低すぎる場合には、両者を加熱混合しても溶解せず分離したままの状態であり、エキシマー状態にある会合性の色素分子を離間させることができず、モノマー状態に移行しない。反対に、該染料と高分子の相溶性が高すぎる場合には、染料が完全に高分子に溶解した状態となるため、染料分子が離間した状態で分散し、熱処理後もエキシマー発光に移行せず、色相の変化を示さなくなる。

40

【0037】

適度な相溶性を有する高分子と染料の組み合わせとしては、例えば、高分子がポリエステル樹脂(特に、ポリエチレンテレフタレート、PETG)、ポリオレフィン(特に、ポリエチレン)である場合には、R<sub>1</sub>もしくはR<sub>2</sub>として炭素数15～36のアルコキシ基を有する上記式に示すオリゴフェニレンビニレン化合物を染料として用いることにより、高分子と染料との相溶性が適度なものとなり、高分子中の染料が特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたとき、または、外力により一定量以上変形されたときに、初期の色相とは異なる色相に変色するものとなる。

【0038】

50

本発明における、ポリマー組成物中の上記染料の含有量は、0.01～10重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量%である。染料の含有量はこのような範囲において、ポリマー組成物中の染料が、特定温度以上の温度で一定時間以上保持されたとき、または、外力により一定量以上変形されたときに、初期の色相とは異なる色相に変色するように、高分子と染料の相溶性に応じて調整されることが望ましい。

**【0039】**

本発明の高分子および染料からなるポリマー組成物は、高分子および染料のみからなるものであってもよいが、それ以外に、有機系、無機系、および有機金属系のトナー、並びに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを1種もしくは2種以上含有することによって、ポリマー組成物の色変化をさらに明確にすることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消し剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されてもよい。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

10

**【0040】**

本発明におけるポリマー組成物の形態は、特に限定されないが、フィルム、繊維または微細物の形態であることが好ましい。ここで、微細物とは粒子、細片などの微細な成型物を意味し、特に形状が限定されるものではない。フィルムの形態である場合の厚みは、特に限定されないが10～200 $\mu\text{m}$ が好ましい。

20

**【0041】**

本発明の製造工程チェックラベルは、染料の分子が高分子中にモノマー状態で分散したポリマー組成物を用いることが好ましい。この場合、ポリマー組成物が特定温度以上に所定時間以上曝されることにより、染料分子の分散状態がエキシマー状態に移行し、染料の色相が変化する。ここで特定温度とは、ポリマー組成物のガラス転移温度以上の温度であることが好ましい。通常、ガラス転移温度以下ではポリマー組成物の分散状態は変化しないが、たとえガラス転移温度以下でも非常に長い時間そのような温度に曝された場合には分散状態が変化する場合もある。

**【0042】**

染料がモノマー状態で高分子中に分散したポリマー組成物を得る方法としては、例えば、溶解した高分子に色素を混ぜて分散させ、成形時に水などを使って通常よりも急速に冷却することで分散したまま固めることで、所望のポリマー組成物を得る方法が挙げられる。染料として、エキシマー状態とモノマー状態で異なる蛍光波長を有する会合性の蛍光染料等を用いた場合は、染料同志が互いに集まり合う性質があるため、高温下で結合がゆるくなった高分子素材のなかで次第に会合していき、色相が赤い方向に変わっていく。染料および高分子を溶解する温度は、両者を均一に溶解分散させることのできる温度であれば特に限定されないが、通常、ガラス転移温度以上の温度であり、好ましくは、ガラス転移点(K)からガラス転移点(K) $\times 2.0$ の間、さらに好ましくは、ガラス転移点(K) $\times 1.1$ からガラス転移点(K) $\times 1.7$ の間である。

30

**【0043】**

また、本発明に用いるポリマー組成物は、上記のように熔融ブレンドにより染料を高分子中にモノマー状態で分散させたものに限られず、他の製造方法により染料をモノマー状態で分散させたものであってもよく、例えば、染料と高分子を溶媒に溶解させる溶液ブレンドや、染料を高分子に共重合させて得られるポリマー組成物であってもよい。共重合させて得られるポリマー組成物を用いた製造工程チェックラベルは、色相変化速度の遅延化が可能であり、使用中に染料がブリードアウトすることを抑制できる。ただし、かかるポリマー組成物が色相変化を起こすには熔融ブレンドにより得たポリマー組成物よりも多量の染料を必要とすることが考えられ、10重量%以下程度の範囲内で染料の添加量を増やすことが望ましい。

40

**【0044】**

染料を高分子に共重合させる場合には、該染料の末端に反応性の置換基が必要である。

50

ここで、染料の末端とは、例えば、上記式中のR、 $R_1$ 、 $R_2$ などの置換基の末端を意味する。反応性の置換基は、高分子と共重合することのできる置換基であれば特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アクリル酸基、アクリレート基、イソシアネート基、エポキシ基、シアネートエステル類、ベンゾオキサジン類などが挙げられ、特に好ましくは、ヒドロキシル基である。

#### 【0045】

染料を共重合させる高分子は特に限定されるものではなく、該高分子の主鎖に染料を共重合させるだけでなく、染料の会合性を制御するために高分子側鎖に染料を共重合させてもよい。また、マトリックス高分子として、分岐高分子、ハイパーブランチ、デンドリマー、架橋高分子等を使用することにより、より共重合された染料のモビリティが増し、色変化の閾値が明確になる。

10

#### 【0046】

本発明の製造工程チェックラベルを用いて所定物品の温度および時間の経歴を表示する方法においては、染料の分子が高分子中にモノマー状態で固定されたポリマー組成物を使用した製造工程チェックラベルを用いることが好ましい。具体的な方法としては、食品等の包装体として本発明の製造工程チェックラベルを貼付したりすることにより、食品が特定温度以上で所定の経過時間を経たものであるかどうかを、該製造工程チェックラベルの色相を見ることで判別する方法が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0047】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

なお、以下の実施例において、ポリエステル樹脂の溶液粘度（還元粘度  $sp/c$  ( $dl/g$ ))の測定は、ポリエステル樹脂0.10gをフェノール/テトラクロロエタン（質量比6/4）の混合溶媒25ccに溶かし、ウペローデ粘度管を用いて30で測定した。また、ガラス転移点は、ティーエーインストロメント社製示差走査熱量計（DSC）（型番；DSC2920）にて窒素ガス雰囲気下で、昇温速度10/分にて測定した。

20

#### 【0048】

（実施例1）

（ポリマー組成物の製造）

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、得られる共重合ポリエステル樹脂の組成比が、テレフタル酸47モル部、イソフタル酸42モル部、セバシン酸11モル部、エチレングリコール56モル部、ネオペンチルグリコール44モル部となるように、ジオール/ジカルボン酸モル比を1.5で仕込み、さらに、添加剤としてトリエチルアミン0.3モル部を仕込み、窒素雰囲気、2気圧にて、4時間かけて230まで徐々に昇温し、留出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。続いて、常圧に戻したのち、チタンテトラブトキシド0.11部を加え、5分間攪拌した後、30分かけて10mmHgまで減圧初期重合を行うと共に温度を250まで昇温し、更に1mmHg以下で60分間後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂を得た。該共重合ポリエステル樹脂のガラス転移温度は45、溶液粘度は0.54であった。その後、得られた該共重合ポリエステル樹脂を再溶融し、上記式においてRが水素、 $R_1$ がオクタデシルオキシ基（ $C_{18}H_{37}O$ ）、 $R_2$ がメトキシ基であるC18RG染料を得られた共重合ポリエステル樹脂に対して、1重量%添加して10分間溶融ブレンドし、共重合ポリエステル樹脂中に上記染料が単分散した本発明のポリマー組成物を得た。

30

40

#### 【0049】

（着色体の製造）

温度計、コンデンサ、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコに上記で得られたポリマー組成物100重量部、メチルエチルケトン200重量部、トルエン200重量部を仕込み、温度を70に保ちながら攪拌し溶解した。

#### 【0050】

上記の工程で得られた溶液をポリエステルフィルム上にコーティングし160で溶媒

50

を揮発させた後、風乾により急冷することで緑色のコートフィルムを得た。このフィルムを温度60 に保存した時の時間経過による色相の変化を表1に示す。

【0051】

【表1】

	経過時間				
	0分	15分	30分	45分	60分
実施例1 (コートフィルム)	緑色	黄緑色	黄緑色	橙色	赤橙色

10

【0052】

(実施例2) 製造工程チェックラベル用シートの製造

本実施例における染料としては、上記式においてRが水素、R<sub>1</sub>がオクタデシルオキシ基(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>O)、R<sub>2</sub>がメトキシ基であるC18RGを用いた。2軸混練機で夫々の染料をPET中に0.9重量%溶解ブレンドし、280 で加熱プレスした後、冷水で急冷して厚さ200 μmの蛍光染料含有PETフィルムを得た。得られたフィルムは、黄緑色のモノマー発光を示し、ガラス転移温度は75、溶液粘度は0.7であった。

【0053】

このフィルムの片面にアクリル系粘着剤(綜研化学社製 SK1335)を厚さ5 μmで塗布して粘着剤層を形成し、本発明の製造工程チェックラベル用シートを得た。なお、使用される粘着剤としては、特に限定されない。形態は、エマルジョン、溶剤、ホットメルトなど自由に選択できる。また素材も、アクリル系、ゴム系(天然ゴム、SBR、ブチルゴム)、シリコン系、フッ素樹脂系、ポリエステル系など一般的なものが用いられる。特に耐熱性、耐候性が必要な用途ではシリコン系の接着剤の使用が好ましい。該シートを5mm×15mmにカットし、ホットプレート上にて温度90、100、120 で保持した時の時間経過による紫外光下での色相の変化を表2に示す。

20

【0054】

【表2】

	経過時間					
	1分	3分	5分	10分	30分	1時間
90℃	-	-	-	黄緑色	黄緑色	黄緑色
100℃	黄緑色	黄緑色	黄色	橙色	橙色	橙色
120℃	橙色	橙色	橙色	-	-	-

30

【0055】

表2において、実施例2で得られた製造工程チェックラベル用シートは温度・時間積が一定以上になると橙色に変色しているが、この現象は、C18RG染料がPETのガラス転移点(75)以上で凝集しエキシマー発光を呈したものである。また、ある温度におけるフィルムの変色速度は、染料濃度、温度に対してSingle exponential的に増加することが分かった。すなわち、染料濃度とマトリックスポリマーのガラス転移点により、色変化までの温度・時間積を自在に設計することが可能である。

40

【0056】

また、実施例1、2で用いた染料はエキシマー形成に伴い可視領域の吸収波長も変化する特異な性質を示し、自然光下でも色変化がはっきり識別できた。このため、本発明の製造工程チェックラベルは自然光下でも色相の変化を検出することが可能であるため、紫外線等の照射を必要とせずに上記温度時間経歴を確認することができるという優れた利点を有している。

【0057】

50

以上から、本発明は安価なポリエステル材料を利用した汎用な熱センサーの提供を可能とし、食品・薬品等の製造工程における熱履歴の検出など広範な用途への展開が期待される。

【0058】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明の製造工程チェックラベルは、使用する染料および高分子の種類、配合割合等を選択してポリマー組成物を調製することで、所望の温度とその温度での経過時間の感知に適した製造工程チェックラベルを得ることができるため、種々の目的に応じた食品や薬品の安全性などの管理に有効に使用することができる。

## フロントページの続き

特許法第30条第1項適用 平成19年11月23日株式会社日本工業新聞社発行の「フジサンケイビジネスアイ」に発表、平成19年11月14日社団法人高分子学会発行の「第16回ポリマー材料フォーラム 講演予稿集」に発表、平成20年1月7日株式会社化学工業日報社発行の「化学工業日報」に発表、平成20年2月1日株式会社東京化学同人発行の「現代化学 二月号 通巻 四四三号」に発表、平成20年1月28日株式会社日本経済新聞社発行の「日経産業新聞」に発表

特許法第30条第1項適用 平成20年2月8日AFMc事務局発行の「第32回 AFMc ミニシンポジウム要旨集」に発表、平成20年2月18日株式会社日報アイ・ピー発行の「包装タイムス No. 2350」に発表、平成20年3月3日株式会社産業経済新聞社発行の「産経新聞 夕刊」に発表、平成20年2月22日株式会社化学工業日報社発行の「化学工業日報」に発表、平成20年4月1日株式会社プラスチック・エージ発行の「プラスチックエージ 第54巻 4月号 第656号」に発表

特許法第30条第1項適用 平成20年3月15日IS株式会社発行の「染織経済新聞 3月号」に発表

(74)代理人 100111246  
弁理士 荒川 伸夫

(72)発明者 木南 万紀  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内

審査官 青山 玲理

(56)参考文献 特開平11-080637(JP,A)  
特開2002-215043(JP,A)  
特開平01-185407(JP,A)  
特表2007-514259(JP,A)  
特表2007-513447(JP,A)  
特表2003-506698(JP,A)  
特開2009-299003(JP,A)  
特開2004-75840(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G09F 1/00-5/04  
C09K 3/00  
C09K 3/20-3/32  
C09K 9/00-9/02  
G01K 1/00-7/20  
G01K 7/22-11/30  
G01K 13/00-19/00  
C09D 11/00-13/00