



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103578350 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201310234052. 0

WO 8900680 A1, 1989. 01. 26,

(22) 申请日 2013. 06. 13

CN 103018240 A, 2013. 04. 03,

CN 101894498 A, 2010. 11. 24,

(73) 专利权人 安徽理工大学

地址 232001 安徽省淮南市舜耕中路 168 号

审查员 许成冰

(72) 发明人 万祥龙

(74) 专利代理机构 北京元本知识产权代理事务

所 11308

代理人 叶凡

(51) Int. Cl.

G09F 3/02(2006. 01)

G01K 11/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 201159676 Y, 2008. 12. 03,

CN 101718597 A, 2010. 06. 02,

CN 1721831 A, 2006. 01. 18,

CN 202855188 U, 2013. 04. 03,

CN 1569437 A, 2005. 01. 26,

CN 101718597 A, 2010. 06. 02,

US 4428321 A, 1984. 01. 31,

EP 0244219 B1, 1992. 10. 21,

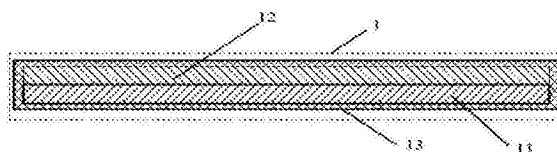
权利要求书2页 说明书21页 附图5页

(54) 发明名称

一种化学智能标签组件及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种化学智能标签组件及其制备方法,所述化学智能标签组件包括标签(1)和扩散剂(2),其中所述标签由基层(11)、紧密叠加在基层表面的扩散层(12)、外壳(13)组成,所述扩散剂在激活标签时从扩散层的一侧加入。本发明的化学智能标签的制备方法简单,成本低,能够有效地对食品质量进行监测。



1. 一种化学智能标签的制备方法,其特征是包括如下顺序进行的步骤:

1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀,制得导电-水溶性聚合物混合溶液;

2) 将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在基底层(11)一侧的表面,接着进行干燥,形成扩散层(12),然后裁切成相应尺寸的标签试样;

3) 在裁切后的标签试样的基底层(11)的另一侧打印时间刻度标尺(3)或将时间刻度标尺(3)贴于基底层(11)的另一侧,所述时间刻度标尺(3)的起点与扩散层(12)的一端相一致,制得裸露标签;

4) 用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签密封,包裹在裸露标签外面的热塑性材料或紫外线胶形成外壳(13),即得;

其中所述的化学智能标签整体呈长方形,包括基底层(11)、扩散层(12)、外壳(13)和时间刻度标尺(3),所述基底层(11)由绝缘并且透明的材料组成;所述扩散层(12)和时间刻度标尺(3)设置在所述基底层的表面;所述外壳(13)将所述基底层(11)和扩散层(12)密封;所述时间刻度标尺(3)的起点与扩散层(12)的一个顶端的位置相对应。

2. 一种化学智能标签的制备方法,其特征是包括如下顺序进行的步骤:

1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀,制得导电-水溶性聚合物混合溶液;

2) 在基底层一侧设置保护带后,将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在设置有保护带的基底层的一侧,干燥,形成扩散层,制得智能标签初坯;

3) 裁切智能标签初坯,制成相应尺寸的标签试样,其中智能标签试样的保护带位于标签试样的一端,除去保护带,形成保护预留区,所述保护预留区的尺寸与扩散剂载体大小相一致;

4) 在裁切后的标签试样的基底层(11)的另一侧打印时间刻度标尺(3)或将时间刻度标尺(3)贴于基底层(11)的另一侧,所述时间刻度标尺(3)的起点与扩散层(12)的一端相一致,制得裸露标签;

5) 将扩散剂载体放置在裸露标签的保护预留区内,用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签和扩散剂载体密封,包裹在裸露标签和扩散剂载体外面的热塑性材料或紫外线胶形成外壳(13),即得;

其中所述的化学智能标签整体呈长方形,包括基底层(11)、扩散层(12)、外壳(13)、时间刻度标尺(3)、扩散剂载体(5),其中:所述基底层(11)由绝缘并且透明的材料组成;所述扩散层(12)、扩散剂载体(5)和时间刻度标尺(3)设置在基底层的表面,并且所述扩散层(12)、扩散剂载体(5)位于基底层(11)的同一侧;所述外壳(13)将所述基底层(11)、扩散层(12)和扩散剂载体(5)密封;所述扩散剂载体(5)沿着扩散层(12)的长度方向排列,位于扩散层(12)的一个顶端;所述时间刻度标尺(3)的起点与扩散层(12)与扩散剂载体(5)相接的顶端的位置相对应。

3. 一种化学智能标签的制备方法,其特征是包括如下顺序进行的步骤:

1) 将聚苯胺溶液和聚乙烯醇溶液混合均匀,制得聚苯胺-聚乙烯醇溶液;

2) 将聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在基底层(11)的表面,接着进行干燥,然后裁切成相应尺寸的标签试样;

3) 在裁切后的标签试样的基底层 (11) 的另一侧打印时间刻度标尺 (3), 所述时间刻度标尺 (3) 的起点与扩散层 (12) 的一端相一致, 制得裸露标签;

4) 用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签密封, 包裹在裸露标签外面的热塑性材料或紫外线胶形成外壳 (13);

5) 在所述外壳 (13) 的一端, 对应于所述时间刻度标尺 (3) 的起点位置开设扩散剂注入入口 (15), 然后用密封件 (16) 将其封闭, 即得;

其中所述的化学智能标签整体呈长方形, 包括基底层 (11)、扩散层 (12)、外壳 (13)、扩散剂注入入口 (15)、封闭扩散剂注入入口 (15) 的密封件 (16) 和时间刻度标尺 (3), 其中: 所述基底层 (11) 由绝缘并且透明的材料组成; 所述扩散层 (12) 和时间刻度标尺 (3) 设置在所述基底层表面; 所述外壳 (13) 将所述基底层 (11) 和扩散层 (12) 密封; 所述时间刻度标尺 (3) 的起点与扩散层 (12) 的一个顶端的位置相对应; 所述扩散剂注入入口 (15) 开设在外壳 (13) 上, 其位置与所述时间刻度标尺 (3) 的起点相对应。

4. 一种化学智能标签的制备方法, 其特征是包括如下顺序进行的步骤:

1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀, 制得导电-水溶性聚合物混合溶液;

2) 在基底层一侧设置保护带后, 将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在设置有保护带的基底层的一侧, 干燥, 形成扩散层, 制得智能标签初坯;

3) 裁切智能标签初坯, 制成相应尺寸的标签试样, 其中智能标签试样的保护带位于标签试样的一端, 除去保护带, 形成保护预留区, 所述保护预留区的大小与扩散剂载体大小相一致;

4) 在裁切后的标签试样的基底层 (11) 的另一侧打印时间刻度标尺 (3) 或将时间刻度标尺 (3) 贴于基底层 (11) 的另一侧, 所述时间刻度标尺 (3) 的起点与扩散层 (12) 的一端相一致, 制得裸露标签;

5) 将扩散剂载体放置在裸露标签的保护预留区内, 用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签和扩散剂载体密封, 包裹在裸露标签和扩散剂载体外面的热塑性材料或紫外线胶形成外壳 (13);

6) 在所述外壳 (13) 的一端, 对应于所述时间刻度标尺 (3) 的起点位置开设扩散剂注入入口 (15), 然后用密封件 (16) 将其封闭, 即得;

其中所述的化学智能标签整体呈长方形, 包括基底层 (11)、扩散层 (12)、外壳 (13)、扩散剂注入入口 (15)、封闭扩散剂注入入口 (15) 的密封件 (16)、时间刻度标尺 (3) 和扩散剂载体 (5), 其中: 所述基底层 (11) 由绝缘并且透明的材料组成; 所述扩散层 (12)、扩散剂载体 (5) 和时间刻度标尺 (3) 设置在基底层的表面, 并且所述扩散层 (12)、扩散剂载体 (5) 位于基底层 (11) 的同一侧; 所述外壳 (13) 将所述基底层 (11)、扩散层 (12) 和扩散剂载体 (5) 密封; 所述扩散剂载体 (5) 沿着扩散层 (12) 的长度方向排列, 位于扩散层 (12) 的一个顶端; 所述时间刻度标尺 (3) 的起点与扩散层 (12) 与扩散剂载体 (5) 相接的顶端的位置相对应; 所述扩散剂注入入口 (15) 开设在外壳 (13) 上, 其设置的位置与所述时间刻度标尺 (3) 的起点相对应。

一种化学智能标签组件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及时间-温度指示技术领域,特别是涉及一种化学智能标签组件及其制备方法。

背景技术

[0002] 食品的保质期是预包装食品在标签指明的贮存条件下,保持品质的期限。在此期限内,产品完全适于销售,并保持标签中不必说明或已经说明的特有品质。通过食品保质期,消费者可以了解所购产品的质量状况,生产商可以指定正确的流通途径和销售模式。

[0003] 食品是一个多元的、活跃的复杂体系,和食品品质有关的微生物增殖、酶反应、物化变化等都可能发生在同一时间发生,而外界一些条件如温度、湿度也会影响这些反应的进行,尤其是温度对保质期的影响至关重要。现有的对食品是否还可以食用的判断主要依据是包装上印刷的保质期,但是在整个储运阶段,温度具有不可测性,因此印刷的日期不能真实的反应产品的质量状况,比如有一些需要冷藏的食品在运输过程中没有使用规定的冷藏车,就会造成食物在食品包装的保持期内已经发生变质,由此引发的孕妇流产和食物中毒事件近几年来时有发生,这给我国食品安全问题提出了严峻的挑战,在各种食品质量问题频发的现代社会,我们更应该注重食品安全问题,提高生活质量。

[0004] 时间-温度指示器(Time-Temperature Indicator, TTI)是一种易于测量或观察的和时间、温度变化相关的简单的装置,其变化反映食品全程或部分所处的温度情况,能够指示所监视的食品经历的温度变化过程,进而可能根据温度变化过程估计食品的变质范围和剩余货架期。其反应原理有机械的、化学的、电化学、酶反应、微生物等方面的不可逆变化,这种变化是与温度相关的,而且是连续累积的,变化的结果最后通常以可见的物化现象如颜色变化反映出来。

[0005] TTI 装置 40 多年前就已提出来,并已应用于需冷藏的生物制品疫苗上,在食品上的应用,始于上世纪末,主要针对那些对温度较敏感的冷藏、冷冻食品,如鲜牛奶、冷冻鱼、肉、海鲜产品等。目前世界上商业用的 TTI 主要有三类:第一类是 3M 公司的 3M Monitor Mark,它是一种利用扩散原理的 TTI,依赖于其中的化学物质在扩散迁移的过程中发生的颜色反应,即通过有色脂肪酸酯在吸水性优良的多孔纸芯上的扩散距离作为响应值来记录温度随时间的变化,当储藏温度低于酯质的熔点时,指示器不响应;当储藏温度高于酯质的熔点时,指示剂则开始响应,扩散型指示器的适用温度范围与所选择的酯质的类型有关;第二类是 VITSAB 公司的 Vist ab Check Point,这种 TTI 的原理是基于一种脂质底物在受控条件下发生酶促水解使 pH 降低从而引起酸碱指示剂的颜色发生变化,温度越高,酶催化脂类底物水解释放的质子的速度越快,其颜色变化随着时间的延长也发生较大变化;第三类是 LifeLines Technology 公司的 Fresh Check,其原理是化学聚合反应,形成有颜色的聚合物,通过利用无色炔类单体固相聚合后形成不透明有色聚合物后产生的颜色变化来记录温度变化,聚合反应随着温度升高而加速,从而导致指示器颜色更快变深,该时间-温度指示器在使用前必须冷冻保藏,以免反应激活。

[0006] 以上类型的指示分别具有不同的局限性。如对于反应型的时间-温度指示器,一方面需要封装气体或液体,需要用脂质膜作分隔,当温度超过脂质膜的熔点后,两种物质混合再进行化学反应。一方面在脂质膜没有破损之前的温度影响不能记录,其二,一旦反应,其反应完全的界限不易界定。一般作为一种不能超过某温度的指示器较为合适,不能全面反映时间和温度的综合影响。对于扩散型的 3M 公司的产品,它能很好的综合时间和温度的因素,但由于溶液中水与颜料在扩散时会在多孔纸上发生了扩散速度不同而导致的分离现象,其结果是颜色扩散界面不齐整,不清晰,不分明。

[0007] 尽管,TTI 能够改善食品的品质,减少食品浪费,给予消费者更真实的品质保证,但直到今日,因经济性、可行性及实用性的原因受到一定的限制,只有为数不多的指示器产品投入到商业市场。作为很有前景的保质期预报装置,人们对 TTI 的研究及应用方兴未艾,不断有新的专利出现。例如:

[0008] 专利号为 200720032925. x 的实用新型专利公开了一种温度时间指示标签,该标签包括盛装扩散液的储藏池和载有扩散层的标签底板,其中,扩散液中可以含有色素、染料或是能与扩散层反应的物质,扩散液通过密封或隔离物与外界隔离,撤除隔离后标签被激活,此时,扩散液通过毛细管线向扩散层扩散,其扩散距离由环境温度和扩散时间决定,适于货物在储存、运输过程中的监控,但是该指示标签制作工序十分复杂。

[0009] 专利号为 200910227305. 5 的发明专利公开了一种扩散型时间-温度指示剂及指示卡及其制备方法,该时间-温度指示卡采用水杨酸甲酯和 γ -己内酯的混合物作为扩散物质,再添加着色剂充分混合制成指示剂,然后再超低温处理使其形成凝固态,将凝固后的指示剂与扩散介质接触制成指示卡。当环境温度高于指示剂熔点时,指示剂融化即被“激活”,然后将沿着扩散介质扩散,通过扩散长度就可以知道食品的接触温度的历程和剩余货架期。该发明的时间-温度指示卡,可以改变水杨酸甲酯和 γ -己内酯之间的配比,实现调控指示剂的临界温度在 $-3 \sim -15^{\circ}\text{C}$ 之间,以适应不同冷冻食品的需要。但是该指示卡只能用于冷冻食品的时间-温度指示,制备工序复杂,而且消费者很难直观读取其中所记录的信息。

发明内容

[0010] 本发明的目的是针对现有的食品保质期指示标签中存在的技术问题,提供一种化学智能标签、标签组件及其制备方法,本发明的化学智能标签组件利用电解质溶液在聚合物中的扩散与化学掺杂引起聚合物的颜色变化这一原理来实现对食品质量的监测,本发明制备的化学智能标签,制备工序简单,成本低廉,含时间-温度指示器功能,可以用于常温和冷冻食品或药品的质量监测。

[0011] 为实现本发明的目的,本发明一方面提供一种整体呈长方形的化学智能标签,包括基层、扩散层、外壳和时间刻度标尺,其中:

[0012] 所述基层由绝缘并且透明的材料组成;所述扩散层和时间刻度标尺设置在所述基层的表面;所述外壳将所述基层和扩散层密封;所述时间刻度标尺的起点与扩散层的一个顶端的位置相对应。

[0013] 其中,所述基层选自聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)塑料或聚碳酸酯(PC)塑料,优选为 PET。

[0014] 特别是,所述基基层的长度为 30-50mm;宽度为 2-20mm;厚度为 0.01-0.02mm;扩散层 12 的长度为 30-50mm,厚度为 0.01-0.1mm,宽度 2-20mm。

[0015] 其中,所述扩散层为由第一聚合物和第二聚合物组成的薄膜材料,其中,所述第一聚合物选择盐态聚苯胺、聚吡咯或 PEDOT 中的一种;第二聚合物选择聚乙烯醇、羟乙基纤维素、支化淀粉、壳聚糖中的一种。

[0016] 特别是,所述第一聚合物选择盐态聚苯胺;第二聚合物选择聚乙烯醇。

[0017] 尤其是,所述第一聚合物与第二聚合物的质量之比为 1-10:1,优选为 1-2:1。

[0018] 尤其是,所述第一聚合物选择导电聚合物;所述第二聚合物选择水溶性聚合物。

[0019] 其中,所述扩散层和时间刻度标尺设置在所述基基层同一侧的表面或者所述扩散层设置在所述基基层一侧的表面、时间刻度标尺设置在所述基基层另一侧的表面。

[0020] 其中,所述外壳选用透明的透明热塑性材料或紫外线胶。

[0021] 特别是,所述透明热塑性材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛,聚碳酸酯,聚酰胺、丙烯酸中的一种。

[0022] 尤其是,所述外壳与所述基基层、扩散层紧密贴合。

[0023] 本发明另一方面提供一种上述化学智能标签的制备方法,包括如下顺序进行的步骤:

[0024] 1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀,制得导电-水溶性聚合物混合溶液;

[0025] 2) 将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在所述的基基层一侧的表面,接着进行干燥处理,形成所述扩散层,然后裁切成相应尺寸的标签试样;

[0026] 3) 在裁切后的标签试样的基基层的另一侧打印所述时间刻度标尺,所述时间刻度标尺的起点与扩散层的一端相一致,制得裸露标签;

[0027] 4) 用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签密封,包裹在裸露标签外面的热塑性材料或紫外线胶形成所述的外壳,即得。

[0028] 其中,所述导电聚合物选择聚苯胺、聚吡咯、聚 3,4-乙撑二氧噻吩中的一种或多种,优选为聚苯胺;所述水溶性聚合物选择基纤维素、支化淀粉,壳聚糖、聚乙烯醇中的一种或多种,优选为聚乙烯醇。

[0029] 特别是,所述导电聚合物溶液、水溶性聚合物溶液的固含量分别为 5-20%。

[0030] 其中,所述导电聚合物溶液中的导电聚合物与水溶性聚合物的质量之比为 1-10:1,优选为 1-2:1。

[0031] 特别是,所述聚苯胺溶液中的聚苯胺与聚乙烯醇溶液中的聚乙烯醇的质量之比为 1-10:1,优选为 1-2:1。

[0032] 其中,步骤 2) 中所述干燥处理是将涂布了聚合物溶液的基基层材料置于干燥器中,在相对湿度小于 20%,温度为 15-30℃的条件下干燥 12-24 小时,得到聚合物干膜,即制得扩散层;步骤 4) 中所述热塑性材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛,聚碳酸酯,聚酰胺、丙烯酸中的一种。

[0033] 特别是,采用浸涂或旋涂的方式将聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在所述基基层的表面。

[0034] 本发明再一方面提供一种包括上述功能标签和扩散剂的智能标签组件。

[0035] 其中,所述扩散剂选择选择 NaOH 溶液、KOH 溶液、Ca(OH)₂溶液、氨水。

[0036] 特别是,所述 NaOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L,优选为 0.1mol/L;所述 KOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L。

[0037] 本发明又一方面提供一种上述智能标签组件的使用方法,包括将所述扩散剂加入到所述智能标签中时间刻度标尺的起点向对应的扩散层。

[0038] 其中,采用注射器刺破所述智能标签的外壳,将所述扩散剂加入到相应的扩散层。

[0039] 本发明另一方面提供一种整体呈长方形的化学智能标签,包括基层层、扩散层、外壳、时间刻度标尺和扩散剂载体,其中:

[0040] 所述基层层由绝缘并且透明的材料组成;所述扩散层、扩散剂载体和时间刻度标尺设置在基层层的表面,并且所述扩散层、扩散剂载体位于基层层的同一侧;所述外壳将所述基层层、扩散层和扩散剂载体密封;所述扩散剂载体沿着扩散层的长度方向排列,位于扩散层的一个顶端,并与扩散层紧密结合;所述时间刻度标尺的起点与扩散层与扩散剂载体相接的顶端的位置相对应。

[0041] 其中,所述扩散剂载体选择无纺布、亲水性聚合物或毛细管。

[0042] 特别是,所述扩散剂载体长度为 5-20mm,厚度为 0.05-0.5mm,宽度 5-15mm。

[0043] 其中,所述扩散层、扩散剂载体和时间刻度标尺设置在所述基层层同一侧的表面或者所述扩散层、扩散剂载体设置在所述基层层一侧的表面、时间刻度标尺设置在所述基层层另一侧的表面。

[0044] 其中,所述外壳与所述基层层、扩散层、扩散剂载体紧密贴合。

[0045] 本发明再一方面提供一种上述化学智能标签的制备方法,包括如下顺序进行的步骤:

[0046] 1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀,制得导电-水溶性聚合物混合溶液;

[0047] 2) 在基层层一侧设置保护带后,将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在设置有保护带的基层层的一侧,干燥,形成所述扩散层,制得智能标签初坯;

[0048] 3) 裁切智能标签初坯,制成相应尺寸的标签试样,其中智能标签试样的保护带位于标签试样的一端,除去保护带,形成保护预留区,所述保护预留区的尺寸与所述扩散剂载体大小相一致;

[0049] 4) 在裁切后的标签试样的基层层(11)的另一侧打印所述时间刻度标尺(3)或将时间刻度标尺(3)贴于基层层(11)的另一侧,所述时间刻度标尺(3)的起点与扩散层(12)的一端相一致,制得裸露标签;

[0050] 5) 将扩散剂载体放置在裸露标签的保护预留区内,用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签和扩散剂载体密封,包裹在裸露标签和扩散剂载体外面的热塑性材料或紫外线胶形成所述的外壳(13),即得。

[0051] 本发明再一方面提供一种包括上述智能标签和扩散剂的智能标签组件。

[0052] 其中,所述扩散剂选择选择 NaOH 溶液、KOH 溶液、Ca(OH)₂溶液、氨水。

[0053] 特别是,所述 NaOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L,优选为 0.1mol/L;所述 KOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L。

[0054] 本发明又一方面提供一种上述智能标签组件的使用方法,包括将所述扩散剂加入

到所述智能标签中扩散剂载体上。

[0055] 其中,采用注射器刺破所述智能标签的外壳,将所述扩散剂加入到所述扩散剂载体上。

[0056] 本发明再一方面提供一种整体呈长方形的化学智能标签,包括基底层、扩散层、外壳、扩散剂注入口、封闭扩散剂注入口的密封件和时间刻度标尺,其中:

[0057] 所述基底层由绝缘并且透明的材料组成;所述扩散层和时间刻度标尺设置在所述基底层表面;所述外壳将所述基底层和扩散层密封;所述时间刻度标尺的起点与扩散层的一个顶端的位置相对应;所述扩散剂注入口开设在外壳上,其位置与所述时间刻度标尺的起点相对应。

[0058] 其中,所述扩散层和时间刻度标尺设置在所述基底层同一侧的表面或者所述扩散层设置在所述基底层一侧的表面、时间刻度标尺设置在所述基底层另一侧的表面。

[0059] 其中,所述外壳与所述基底层、扩散层紧密贴合。

[0060] 特别是,所述扩散剂注入口开设在密封所述扩散层一侧的外壳上。

[0061] 本发明再一方面提供一种上述化学智能标签的制备方法,包括如下顺序进行的步骤:

[0062] 1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀,制得导电-水溶性聚合物混合溶液;

[0063] 2) 将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在所述的基底层一侧的表面,接着进行干燥处理,然后裁切成相应尺寸的标签试样;

[0064] 3) 在裁切后的标签试样的基底层的另一侧打印所述时间刻度标尺,所述时间刻度标尺的起点与扩散层的一端相一致,制得裸露标签;

[0065] 4) 用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签密封,包裹在裸露标签外面的热塑性材料或紫外线胶形成所述的外壳;

[0066] 5) 在密封扩散层一侧的外壳的一端,对应于所述时间刻度标尺的起点位置开设所述扩散剂注入口,然后用密封件将其封闭,即得。

[0067] 本发明再一方面提供一种包括上述智能标签和扩散剂的智能标签组件。

[0068] 其中,所述扩散剂选择选择 NaOH 溶液、KOH 溶液、Ca(OH)₂ 溶液、氨水。

[0069] 特别是,所述 NaOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L,优选为 0.1mol/L;所述 KOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L。

[0070] 本发明又一方面提供一种上述智能标签组件的使用方法,包括将所述扩散剂加入到所述智能标签中扩散剂载体上。

[0071] 其中,所述扩散剂通过扩散剂主入口加入到所述智能标签中的时间刻度标尺的起点相对应的扩散层上。

[0072] 本发明又一方面提供一种整体呈长方形的化学智能标签,包括基底层、扩散层、外壳、扩散剂注入口、封闭扩散剂注入口的密封件、时间刻度标尺和扩散剂载体,其中:

[0073] 所述基底层由绝缘并且透明的材料组成;所述扩散层、扩散剂载体和时间刻度标尺设置在基底层的表面,并且所述扩散层、扩散剂载体位于基底层的同一侧;所述外壳将所述基底层、扩散层和扩散剂载体密封;所述扩散剂载体沿着扩散层的长度方向排列,位于扩散层的一个顶端,并与扩散层紧密结合;所述时间刻度标尺的起点同扩散层与扩散剂载体

相接的顶端的位置相对应；所述扩散剂注入口开设在外壳上，其设置的位置与所述时间刻度标尺的起点相对应。

[0074] 其中，所述基层选自聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 塑料或聚碳酸酯 (PC) 塑料，优选为 PET。

[0075] 特别是，所述基层的长度为 30-50mm；宽度为 2-20mm；厚度 0.01-0.02mm；扩散层 12 的长度为 30-50mm，厚度为 0.01-0.1mm，宽度 2-20mm。

[0076] 其中，所述扩散层为由第一聚合物和第二聚合物组成的薄膜材料，其中，所述第一聚合物选择盐态聚苯胺、聚吡咯或 PEDOT 中的一种；第二聚合物选择聚乙烯醇、羟乙基纤维素、支化淀粉、壳聚糖中的一种。

[0077] 特别是，所述第一聚合物选择盐态聚苯胺；第二聚合物选择聚乙烯醇。

[0078] 尤其是，所述第一聚合物与第二聚合物的质量之比为 1-10:1，优选为 1-2:1。

[0079] 其中，所述扩散层、扩散剂载体和时间刻度标尺设置在所述基层同一侧的表面或者所述扩散层、扩散剂载体设置在所述基层一侧的表面、时间刻度标尺设置在所述基层另一侧的表面。

[0080] 其中，所述外壳选用透明的透明热塑性材料或紫外线胶。

[0081] 特别是，所述透明热塑性材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛，聚碳酸酯，聚酰胺、丙烯酸中的一种。

[0082] 其中，所述扩散剂载体选择无纺布、亲水性聚合物或毛细管。

[0083] 特别是，所述扩散剂载体长度为 5-20mm，厚度为 0.05-0.5mm，宽度 5-15mm。

[0084] 特别是，所述外壳与所述基层、扩散层、扩散剂载体紧密贴合。

[0085] 尤其是，所述扩散剂注入口开设在密封所述扩散层、扩散剂载体一侧的外壳上。

[0086] 本发明再一方面提供一种上述化学智能标签的制备方法，包括如下顺序进行的步骤：

[0087] 1) 将导电聚合物溶液和水溶性聚合物溶液混合均匀，制得导电-水溶性聚合物混合溶液；

[0088] 2) 在基层一侧设置保护带后，将导电-水溶性聚合物混合溶液涂布在设置有保护带的基层的一侧，干燥，形成所述扩散层，制得智能标签初坯；

[0089] 3) 裁切智能标签初坯，制成相应尺寸的标签试样，其中智能标签试样的保护带位于标签试样的一端，除去保护带，形成保护预留区，所述保护预留区的大小与所述扩散剂载体大小相一致；

[0090] 4) 在裁切后的标签试样的基层 (11) 的另一侧打印所述时间刻度标尺 (3) 或将时间刻度标尺 (3) 贴于基层 (11) 的另一侧，所述时间刻度标尺 (3) 的起点与扩散层 (12) 的一端相一致，制得裸露标签；

[0091] 5) 将扩散剂载体放置在裸露标签的保护预留区内，用热塑性材料或紫外线胶将裸露标签和扩散剂载体密封，包裹在裸露标签和扩散剂载体外面的热塑性材料或紫外线胶形成所述的外壳 (13)；

[0092] 6) 在所述外壳 (13) 的一端，对应于所述时间刻度标尺 (3) 的起点位置开设所述扩散剂注入口 (15)，然后用密封件 (16) 将其封闭，即得。

[0093] 本发明再一方面提供一种包括上述智能标签和扩散剂的智能标签组件。

[0094] 其中,所述扩散剂选择选择 NaOH 溶液、KOH 溶液、Ca(OH)₂溶液、氨水。

[0095] 特别是,所述 NaOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L,优选为 0.1mol/L;所述 KOH 溶液的浓度为 0.001-1mol/L。

[0096] 本发明又一方面提供一种上述智能标签组件的使用方法,包括将所述扩散剂加入到所述智能标签中扩散剂载体上。

[0097] 其中,所述扩散剂通过扩散剂主入口加入到所述智能标签中的时间刻度标尺的起点相对应的扩散层上。

[0098] 本发明又一方面提供一种化学智能标签组件,包括如上所述化学智能标签和扩散剂,其中所述扩散剂选择浓度为 0.001-1mol/L 的碱性溶液。

[0099] 其中,所述碱性溶液选择 NaOH 溶液、KOH 溶液、Ca(OH)₂溶液、氨水等碱性电解质溶液,优选 NaOH 溶液。

[0100] 特别是,选择浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液。

[0101] 将扩散剂滴加在扩散层的一端(即与时间刻度标尺起点相对应的一端),扩散剂在扩散层内扩散,由于扩散层为水性盐态聚苯胺混合薄膜,在其与扩散剂掺杂后,发生颜色变化,根据扩散剂在扩散层内移动的距离和颜色的变化,标示待指示产品的所经历的温度变化和时间,直观的指示待指示产品的质量和保质期。

[0102] 本发明的化学智能标签中第一聚合物和第二聚合物的质量之比是根据待指示产品的保质期确定,也就是说,根据待指示产品的保质期,调节第一聚合物和第二聚合物的质量比,进而调节所述扩散剂在扩散层上的扩散速率,从而将扩散剂从扩散层的一端扩散到另一端所需的时间与待指示产品的保质期相等。

[0103] 本发明具有如下优点:

[0104] 1、本发明制备的化学标签只由一层聚合物干膜构成,制备工艺简单,成本低。

[0105] 2、本发明制备的化学标签被激活后,扩散剂在聚合物干膜中的迁移行为符合分子反应扩散的规律,扩散剂的扩散距离的长度可以用以指示扩散时间的长短,可以用标签中扩散剂扩散的距离来指示待标识产品的保质期。

[0106] 3、本发明制备的化学智能标签通过控制聚苯胺与水性高分子聚合物的比例来指示不同食品或药品的保质期,简单、方便、有效。

[0107] 4、本发明制备的化学智能标签不仅能跟踪并记录产品所经历的稳定变化历程,而且还能通过颜色的变化直观地指示产品的质量和保质期限,直观地反映待指示产品的剩余货架时间。

[0108] 5、本发明中扩散剂在扩散层中的扩散速度可以通过扩散层中第一、第二聚合物的组成比例进行调节,扩散剂在扩散层内的扩散时间可以是数分钟至数月或数年的范围内调节,具有广泛的实际应用性。

附图说明

[0109] 图 1 是本发明实施例 1 的化学智能标签的剖面示意图;

[0110] 图 2 是本发明实施例 1 的化学智能标签的正面示意图;

[0111] 图 3 是本发明实施例 1 的化学智能标签被激活后的剖面示意图;

[0112] 图 4 是本发明实施例 2 的化学智能标签的剖面示意图;

- [0113] 图 5 是本发明实施例 4 的化学智能标签的剖面示意图；
- [0114] 图 6 是本发明实施例 4 的化学智能标签的正面示意图；
- [0115] 图 7 是本发明实施例 4 的化学智能标签被激活后的剖面示意图；
- [0116] 图 8 是本发明实施例 5 的化学智能标签的剖面示意图；
- [0117] 图 9 是本发明实施例 7 化学智能标签的剖面示意图；
- [0118] 图 10 是本发明实施例 7 的化学智能标签的正面示意图；
- [0119] 图 11 是本发明实施例 7 的化学智能标签被激活后的剖面示意图；
- [0120] 图 12 是本发明实施例 10 化学智能标签的剖面示意图；
- [0121] 图 13 是本发明实施例 10 的化学智能标签的正面示意图；
- [0122] 图 14 是本发明实施例 10 的化学智能标签被激活后的剖面示意图；
- [0123] 图 15 是本发明试验例 1 将化学智能标签激活后对时间温度积累效果记录图。
- [0124] 图 16 是本发明试验例 1 化学智能标签组件在指示牛奶保质期上的应用的示意图。
- [0125] 附图标记：1、标签；11、基层；12、扩散层；13、外壳；14、扩散界面；15、扩散剂注入口；16、密封件；2、扩散剂；3、时间刻度标尺；31、时间刻度标尺起点；4、外包装袋；5、扩散剂载体。

具体实施方式

[0126] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明，本发明的优点和特点将会随着描述而更为清楚。但这些实施例仅是范例性的，并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人员应该理解的是，在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换，但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0127] 实施例 1

[0128] 一、化学智能标签

[0129] 如图 1、2 所示，本发明的化学智能标签 1 整体呈长方体型，由绝缘材料组成的基层 11、设置在基层 11 表面的扩散层 12、外壳 13、时间刻度标尺 3 组成。其中：

[0130] 在基层 11 的一侧标有时间刻度标尺 3；所述扩散层 12 位于所述基层 11 的另一侧，并与基层 11 紧密结合，扩散层 12 与基层 11 相结合部位的面积大小相等；时间刻度标尺 3 的起点 31 与扩散层 12 的顶端位置相对应；

[0131] 所述外壳 13 位于所述扩散层 12 和基层 11 的外面，与扩散层 12 的四周、上表面和基层 11 的四周、下表面紧密贴合，包裹在所述扩散层 12 和基层 11 的外部，将扩散层 12 与基层 11 密封。

[0132] 基层 11、扩散层 12 呈长方体型，基层 11 的长度为 30-50mm，宽度为 2-20mm，厚度为 0.01-0.02mm；扩散层 12 的长度为 30-50mm，厚度为 0.01-0.1mm，宽度 2-20mm。本发明实施例中基层 11 的长度选择为 25mm，宽度为 15mm，厚度为 0.02mm；扩散层 12 的长度为 25mm，厚度为 0.02mm，宽度 15mm。本实施例中的基层 11 选择聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，其他如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 塑料或聚碳酸酯 (PC) 塑料均适用于本发明。

[0133] 本发明中所述扩散层 12 为聚苯胺、聚吡咯、聚 3,4-乙撑二氧噻吩，或选择聚苯胺-聚乙烯醇混合物，其中聚苯胺与聚乙烯醇的质量之比为 1-10:1，优选为 1-2:1。本发明

中所述扩散层 12 除了选用聚苯胺-聚乙烯醇混合物之外,其他水溶性聚合物如羟乙基纤维素、支化淀粉,壳聚糖等均可以与聚苯胺混合使用。除了选用聚苯胺之外,其他导电聚合物如聚吡咯、聚 3,4-乙撑二氧噻吩也可以代替聚苯胺使用。

[0134] 本发明实施例中的扩散层 12 选择由质量之比为 1:1 的聚苯胺-聚乙烯醇组成的混合物。本发明中所述外壳 13 选择热塑性塑料、紫外光或光固化涂膜胶。

[0135] 二、化学智能标签组件

[0136] 本发明的化学智能标签组件由智能标签 1 和扩散剂 2 组成,智能标签使用时,用装有扩散剂 2 的注射器将密封扩散层一侧、并与时间刻度标尺起点处相对应的外壳 13 刺穿并注入扩散剂,扩散剂在扩散层 12 内扩散,扩散剂在扩散层内移动的距离、颜色的变化,标示待指示产品的所经历的温度变化和时间,直观的指示待指示产品的质量和保质期。

[0137] 滴加了扩散剂的化学智能标签组件,即激活后的化学智能标签剖视图如图 3 所示。

[0138] 本发明的智能标签组件中所使用的扩散剂 2 选择浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液,其他浓度为 0.001-1mol/L 的 NaOH 溶液也适用于本发明,其他如 KOH 溶液(浓度为 0.001-1mol/L)、Ca(OH)₂溶液、氨水(质量百分比浓度为 0.05%-1%)等碱性电解质溶液均适用于本发明。

[0139] 三、制备化学智能标签

[0140] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中,搅拌,混合均匀,制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液,备用,其中,聚苯胺与聚乙烯醇的质量之比为 1:1。

[0141] 本实施例中的聚苯胺水溶液的固体含量为 10%,其他固体含量为 5-20% 的聚苯胺水溶液也适用于本发明;聚乙烯醇水溶液的固体含量为 10% 的,其他固体含量为 5-20% 的聚乙烯醇水溶液也适用于本发明。

[0142] 本发明利用电解质溶液在聚合物中的扩散以及发生化学掺杂反应引起颜色变化的原理对待指示产品进行时间、温度监测,其中,电解质溶液在聚合物中的扩散距离随扩散时间和温度变化,可以反应时间、温度累积效果;同时,利用电解质溶液与导电聚合物发生掺杂反应引起导电聚合物颜色变化来指示扩散界面的移动的距离。其他可以通过酸性或碱性电解质掺杂发生颜色变化的物质,如聚吡咯、聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)等均适用于本发明。

[0143] 本发明在导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯、聚 3,4-乙撑二氧噻吩)中加入水溶性聚合物的目的是加快扩散剂(即碱性溶液)在扩散层中的扩散速度。本发明实施例中选用聚乙烯醇与聚苯胺的混合物干膜为扩散层,在聚苯胺中加入聚乙烯醇加快了 NaOH 溶液在扩散层中的扩散速度。本发明除了在聚苯胺溶液中加入聚乙烯醇溶液外,其他水溶性聚合物溶液,如羟乙基纤维素溶液、支化淀粉溶液,壳聚糖溶液等均适用于本发明。

[0144] 扩散层中的聚苯胺与聚乙烯醇的质量比根据待指示产品的保质期的时间长短进行调节,如果待指示产品的保质期长,增大聚苯胺与聚乙烯醇的质量比;待指示产品的保质期短,减小聚苯胺与聚乙烯醇的质量比。调节聚苯胺和聚乙烯醇的质量比,调整扩散剂的扩散速度,使扩散剂从扩散层的一端扩散到另一端所需要的时间与待指示产品的保质期相等。

[0145] 3.2 采用旋涂仪(沈阳司乐公司)将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液以旋涂的方式涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基材一侧,接着将涂布了聚苯胺-聚乙烯醇混合溶液的PET基材放入干燥器(相对湿度小于20%,温度为15-30℃)中干燥12-24小时,聚苯胺-聚乙烯醇在PET基底层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜,即制得扩散层12,其中控制扩散层12的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$,制得智能标签初坯;

[0146] 本发明中通过涂布方式将聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在所述基底层11的表面,干燥形成聚苯胺-聚乙烯醇膜层的过程中在干燥器内干燥时间 $\geq 8\text{h}$,其中干燥器内的相对湿度小于20%、干燥温度为15-30℃。

[0147] 本发明实施例中使用的基材(PET)的尺寸为:长度50mm,宽度40mm。其他尺寸的基材也适用于本发明。

[0148] 3.3 将智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的PET基体材料)裁切成25mm(长) \times 15mm(宽)的试样,即得智能标签试样;

[0149] 3.4 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度,在基底层11的背面,即没有涂布聚苯胺-聚乙烯醇的一面打印上代表时间的时间刻度标尺3,作为待指示产品的参考保质期,制得裸露标签;

[0150] 3.5 将裸露标签置于塑封机上,用热塑性材料将裸露智能标签封装在热塑性塑料内部,即将裸露标签包裹在热塑性塑料内部,即得智能标签1,包裹在裸露标签外部的热塑性塑料为智能标签1的外壳13。

[0151] 本发明除了用热塑性材料将裸露标签全部塑封在热塑性材料内部之外,还可以用热塑性材料将除了基底层11之外的其他部分全部塑封,形成热塑性塑料即外壳13密封除扩散层12与基底层11紧密贴合一侧的其他部分。

[0152] 本发明除了采用热塑性塑料对标签进行塑封之外,还可以采用紫外光固化胶(或UV胶水)对标签进行密封,例如购自深圳市固拓电子材料有限公司的UV胶水。

[0153] 四、化学智能标签使用方法

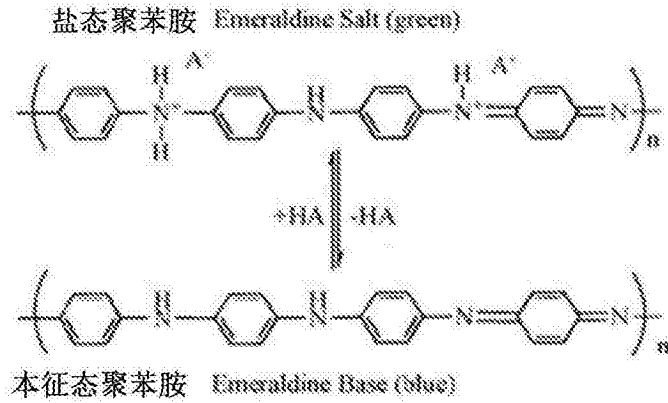
[0154] 4.1 将化学智能标签1贴于待指示产品的外包装袋上,标签基底层11紧贴在待指示产品的外包装袋的表面;

[0155] 4.2 用注射器吸取浓度为0.1mol/L的NaOH溶液(即扩散剂2),接着用注射器在化学智能标签1中相应的时间刻度标尺3的起点位置处将智能标签1的外壳13刺穿,然后将NaOH溶液注入到智能标签的扩散层12上;

[0156] 4.3 用密封胶将外壳13上被注射器刺穿的部位密封。

[0157] NaOH溶液沿着绿色聚苯胺-聚乙烯醇干膜(即扩散层12)进行扩散,绿色盐态的聚苯胺掺杂了NaOH后变成蓝色本征态聚苯胺,如式(I)所示:

[0158]



(1)

[0159] 扩散剂 NaOH 溶液在聚苯胺 - 聚乙烯醇干膜(即扩散层 12)中扩散,扩散层由绿色变成蓝色,在扩散层 12 中形成一个蓝 - 绿色的扩散界面 14,如图 3 所示,随着时间的推移,NaOH 溶液逐渐由标签 1 的一端扩散至的另一端,蓝 - 绿色的扩散界面 14 不断沿着聚苯胺 - 聚乙烯醇干膜(扩散层 12)移动,于是,蓝 - 绿色的扩散界面 14 移动的距离就与时间建立起联系,从而直观的反应产品质量和保质期。

[0160] 实施例 2

[0161] 一、化学智能标签

[0162] 除了化学智能标签 1 的外壳 13 位于所述扩散层 12 的外面,仅仅与扩散层 12 的四周、上表面紧密贴合,包裹在所述扩散层 12 的外部,将扩散层 12 密封之外,其余与实施例 1 相同,如图 4 所示。

[0163] 本发明实施例中基底层 11 的大小除了与扩散层 12 的大小相同之外,还可以大于扩散层 12 的大小。

[0164] 二、化学智能标签组件

[0165] 与实施例 1 相同

[0166] 三、制备化学智能标签

[0167] 除了在塑封机上用热塑性材料将裸露智能标签的扩散层 12 的四周、上表面进行塑封之外,其余与实施例 1 相同。

[0168] 四、化学智能标签使用方法

[0169] 与实施例 1 相同

[0170] 实施例 3

[0171] 一、化学智能标签

[0172] 除了化学智能标签 1 的时间刻度标尺 3 与扩散层 12 位于基底层 11 的同一侧之外,其余与实施例 1 相同。

[0173] 二、化学智能标签组件

[0174] 与实施例 1 相同

[0175] 三、制备化学智能标签

[0176] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中,搅拌,混合均匀,制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺 - 聚乙烯醇溶

液,备用,其中,聚苯胺水溶液与聚乙烯醇水溶液的体积比为 1:1。

[0177] 3.2 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度,在基底层 11 的一侧打印上代表时间的时间刻度标尺 3;

[0178] 3.3 采用旋涂仪(沈阳司乐公司)将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在基底层 11 打印了时间刻度标尺 3 一侧,接着将涂布了聚苯胺-聚乙烯醇混合溶液的 PET 基底层放入干燥器(相对湿度小于 20%,温度为 15-30℃)中干燥 12-24 小时,聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基底层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜,即制得扩散层 12,其中控制扩散层 12 的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$,制得智能标签初坯;

[0179] 3.4 将智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的 PET 基体材料)裁切成 25mm(长)×15mm(宽)的试样后置于塑封机上,用热塑性材料将智能标签初坯封装在热塑性塑料内部,即将智能标签初坯包裹在热塑性塑料内部,即得智能标签 1,包裹在智能标签初坯外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13。

[0180] 四、化学智能标签使用方法

[0181] 与实施例 1 相同。

[0182] 实施例 4

[0183] 一、化学智能标签

[0184] 如图 5、6 所示,本发明的化学智能标签 1 整体呈长方体型,由绝缘材料组成的基底层 11、设置在基底层 11 表面的扩散层 12、外壳 13、扩散剂注入口 15、密封扩散剂注入口 15 的密封件 16、时间刻度标尺 3 组成,其中:

[0185] 在基底层 11 的一侧标有时间刻度标尺 3,在其另一侧为扩散层 12,扩散层 12 与基底层 11 紧密结合,扩散层 12 与基底层 11 相结合部位的面积大小相等;时间刻度标尺 3 的起点 31 与扩散层 12 的顶端位置相对应;

[0186] 外壳 13 位于所述扩散层 12 和基底层 11 的外面,与扩散层 12 的四周、上表面和基底层 11 的四周、下表面紧密贴合,包裹在所述扩散层 12 和基底层 11 的外部,将扩散层 12 与基底层 11 密封;

[0187] 在外壳 13 上开设扩散剂注入口 15,扩散剂注入口 15 位于扩散层 12 的一侧的端部,其设置的位置与所述时间刻度标尺 3 的起点向对应,当智能标签激活时,从时间刻度标尺 3 的起点开始计时;

[0188] 密封件 16 用于将扩散剂注入口 15 封闭,其大小与扩散剂注入口 15 的大小相适应。

[0189] 智能标签 1 未激活时,密封件 16 将扩散剂注入口 15 关闭,当将智能标签贴于待标示产品的外包装袋上时,除去密封件 16,打开扩散剂注入口 15,滴入扩散剂,激活智能标签(如图 7 所示),然后用密封件 16 再次将扩散剂注入口 15 封闭。

[0190] 本实施例中基底层 11、扩散层 12 的尺寸大小与实施例 1 相同。基底层 11、扩散层 12、外壳 13 使用的材料与实施例 1 相同。

[0191] 二、化学智能标签组件

[0192] 本发明的化学智能标签组件由智能标签 1 和扩散剂 2 组成,智能标签使用时,将标签 1 的密封件 16 除去,打开扩散剂注入口 15,露出扩散层 12,然后将扩散剂 2 滴加在扩散层 12 上,然后再用密封件 16 将扩散剂注入口 15 封闭。扩散剂在扩散层内扩散,根据扩散

剂在扩散层能移动的距离和颜色的变化,标示待指示产品的所经历的温度变化和时间,直观的指示待指示产品的质量和保质期。

[0193] 滴加了扩散剂 2 之后的化学智能标签组件,即激活后的化学智能标签剖视图如图 7 所示。

[0194] 三、制备化学智能标签

[0195] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中,搅拌,混合均匀,制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液,备用,其中,聚苯胺与聚乙烯醇的质量比为 1:1;

[0196] 3.2 采用涂布器(天津精科科仪,200 μm)将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基层 11 一侧,接着将涂布了聚苯胺-聚乙烯醇混合溶液的 PET 基层放入干燥器(相对湿度小于 20%,温度为 15-30 $^{\circ}\text{C}$)中干燥 12-24 小时,聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜,即制得扩散层 12,其中扩散层 12 的厚度为 20 \pm 0.2 μm ,制得智能标签初坯;

[0197] 3.3 将智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的 PET 基体材料)裁切成 25mm(长) \times 15mm(宽)的试样,即得智能标签试样;

[0198] 3.4 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度,在基层 11 的背面,即没有涂布聚苯胺-聚乙烯醇的一面打印上代表时间的时间刻度标尺 3,作为待指示产品的参考保质期,制得裸露标签;

[0199] 3.5 将裸露标签置于塑封机上,用热塑性材料将裸露智能标签封装在热塑性塑料内部,即将裸露标签包裹在热塑性塑料内部,包裹在裸露标签外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13;

[0200] 3.6 在密封扩散层一侧的外壳 13 的一端,对应于基层 11 上的时间刻度标尺 3 的起点位置开设扩散剂注入口 15,然后用密封件 16 将其封闭,即得。

[0201] 本发明中密封件 16 选择防水胶带、遇水固化胶(如德牢士 201 胶水)或 UV 胶水。

[0202] 本发明除了用热塑性材料将裸露标签全部塑封在热塑性材料内部之外,还可以用热塑性材料将除了基层 11 之外的其他部分全部塑封,形成热塑性塑料即外壳 13 密封除扩散层 12 与基层 11 紧密贴合一侧的其他部分。

[0203] 本发明除了采用热塑性塑料对标签进行塑封之外,还可以采用紫外线胶又称 UV 胶水(深圳市固拓电子材料有限公司)对标签进行密封。

[0204] 四、化学智能标签使用方法

[0205] 4.1 将化学智能标签 1 贴于待指示产品的外包装袋上,标签基层 11 紧贴在待指示产品的外包装袋的表面;

[0206] 4.2 揭开智能标签 1 上的密封件 16,打开扩散剂注入口 15,露出智能标签的扩散层 12;

[0207] 4.3 将浓度为 0.01mol/L 的 NaOH 溶液(即扩散剂 2),从打开的扩散剂注入口 15 处滴在扩散层 12 上,然后用密封件 16 将扩散剂注入口 15 封闭。

[0208] 扩散剂 NaOH 溶液在标签 1 的中扩散,如图 7 所示,根据扩散的距离反应待标示产品的质量和保质期。

[0209] 实施例 5

[0210] 一、化学智能标签

[0211] 除了化学智能标签 1 的外壳 13 位于所述扩散层 12 的外面, 仅仅与扩散层 12 的四周、上表面紧密贴合, 包裹在所述扩散层 12 的外部, 将扩散层 12 密封之外, 其余与实施例 4 相同, 如图 8 所示。

[0212] 本发明实施例中基底层 11 的大小除了与扩散层 12 的大小相同之外, 还可以大于扩散层 12 的大小。

[0213] 二、化学智能标签组件

[0214] 与实施例 4 相同

[0215] 三、制备化学智能标签

[0216] 除了在塑封机上用热塑性材料将裸露智能标签的扩散层 12 的四周、上表面进行塑封之外, 其余与实施例 4 相同。

[0217] 四、化学智能标签使用方法

[0218] 与实施例 4 相同

[0219] 实施例 6

[0220] 一、化学智能标签

[0221] 除了化学智能标签 1 的时间刻度标尺 3 与扩散层 12 位于基底层 11 的同一侧之外, 其余与实施例 1 相同。

[0222] 二、化学智能标签组件

[0223] 与实施例 1 相同

[0224] 三、制备化学智能标签

[0225] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中, 搅拌, 混合均匀, 制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液, 备用, 其中, 聚苯胺与聚乙烯醇的质量比为 1:1。

[0226] 3.2 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度, 在基底层 11 的一侧打印上代表时间的时间刻度标尺 3;

[0227] 3.3 采用涂布器将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在基底层 11 打印了时间刻度标尺 3 一侧, 接着将涂布了聚苯胺-聚乙烯醇混合溶液的 PET 基底层放入干燥器(相对湿度小于 20%, 温度为 15-30℃)中干燥 12-24 小时, 聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基底层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜, 即制得扩散层 12, 其中扩散层 12 的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$, 制得智能标签初坯;

[0228] 3.4 将智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的 PET 基体材料)裁切成 25mm(长)×15mm(宽)的试样后置于塑封机上, 用热塑性材料将裸露智能标签封装在热塑性塑料内部, 即将裸露标签包裹在热塑性塑料内部, 即得智能标签 1, 包裹在裸露标签外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13。

[0229] 3.5 在密封扩散层一侧的外壳 13 的一端, 对应于基底层上的时间刻度标尺起点 31 的位置处开设扩散剂注入口 15, 然后用密封件 16 将其封闭, 即得。

[0230] 四、化学智能标签使用方法

[0231] 与实施例 4 相同。

[0232] 实施例 7

[0233] 一、化学智能标签

[0234] 如图 9、10 所示,本发明的化学智能标签 1 整体呈长方体型,由绝缘材料组成的基底层 11、设置在基底层 11 表面的扩散层 12、外壳 13、时间刻度标尺 3、扩散剂载体 5 组成。其中:

[0235] 在基底层 11 的一侧标有时间刻度标尺 3;所述扩散层 12 位于所述基底层 11 的另一侧,并与基底层 11 紧密结合;扩散剂载体 5 与扩散层 12 位于基底层 11 的同一侧,并且彼此相互紧密结合;扩散剂载体 5 沿着扩散层 12 的长度方向排列,位于扩散层 12 的顶端;扩散剂载体 5 与扩散层 12 的长度之和与基底层 11 的长度相等,扩散剂载体 5、扩散层 12 的宽度与基底层 11 的宽度相等;时间刻度标尺 3 的起点 31 与扩散层 12 的顶端位置相对应;

[0236] 所述外壳 13 位于所述扩散层 12、扩散剂载体 5 和基底层 11 的外面,紧密包裹在扩散层 12、扩散剂载体 5 和基底层 11 的外部,将扩散层 12、扩散剂载体 5 与基底层 11 密封。

[0237] 基底层 11、扩散层 12 呈长方体型,基底层 11 的长度为 30-50mm,宽度为 2-20mm,厚度为 0.01-0.02mm;扩散层 12 的长度 30-50mm,厚度 0.01-0.1mm,宽度 2-20mm。

[0238] 本发明实施例中基底层 11 的长度选择为 30mm,宽度为 15mm,厚度为 0.015mm;扩散层 12 的长度为 25mm,厚度为 0.02mm,宽度 15mm;扩散剂载体的长度为 5mm,宽度 15mm,厚度 0.02mm。本发明实施例中的基底层 11、扩散层 12 所选用的材料与实施例 1 相同;扩散剂载体 5 选用无纺布碎屑,其他可以储存溶液的物质如亲水性聚合物、毛细管等均适用于本发明。

[0239] 二、化学智能标签组件

[0240] 本发明的化学智能标签组件由智能标签 1 和扩散剂 2 组成,智能标签使用时,用装有扩散剂 2 的注射器将扩散剂载体 5 对应的外壳 13 刺穿,然后将扩散剂 2 注射在扩散剂载体 5 上,由于扩散剂载体 5 位于扩散层 12 的顶端并且与扩散层 12 紧密结合,因此吸附在扩散剂载体 5 内的扩散剂在扩散层 12 内扩散,标示待指示产品的所经历的温度变化和时间,直观的指示待指示产品的质量 and 保质期。

[0241] 滴加了扩散剂 2 后的化学智能标签组件,即激活后的化学智能标签剖视图如图 11 所示。

[0242] 三、制备化学智能标签

[0243] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中,搅拌,混合均匀,制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液,备用,其中,聚苯胺水溶液与聚乙烯醇水溶液的体积比为 1:1。

[0244] 3.2 首先在 PET 基材一端、沿着其宽度方向贴上宽度为 7mm 保护胶带,接着采用旋涂仪将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在贴有保护胶带一侧的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材上,接着将涂布后的基材放入干燥器(相对湿度小于 20%,温度为 15-30℃)中干燥 12-24 小时,聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基材上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜,即制得扩散层 12,其中控制扩散层 12 的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$,制得智能标签初坯;

[0245] 本发明实施例中使用的基材 (PET) 的尺寸为:长度 50mm,宽度 40mm。

[0246] 3.3 裁切智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的 PET 基体材料),使得裁切后的基材长度为 30mm,宽度为 15mm,其中,保护胶带位于基材的一端,扩散层与保护胶带沿着基材的长度方向排列,扩散层的长度为 25mm,保护胶带的长度为 5mm,除去保护胶带,形

成保护预留区,即得智能标签试样;

[0247] 3.4 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度,在基底层 11 的另一侧表面,即没有涂布聚苯胺-聚乙烯醇的一面打印上代表时间的时间刻度标尺 3,其中,时间刻度标尺 3 的起点与扩散层 12 的起点相一致,也即与保护预留区的终点相一致,作为待指示产品的参考保质期,制得裸露标签;

[0248] 3.5 将裸露标签置于塑封机上,并将扩散剂载体 5 无纺布放置在保护预留区内,用热塑性材料将裸露标签和放置在裸露标签的保护预留区内扩散剂载体封装在热塑性塑料内部,即将裸露标签和扩散剂载体包裹在热塑性塑料内部,包裹在裸露标签和扩散剂载体外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13。

[0249] 四、化学智能标签使用方法

[0250] 4.1 将化学智能标签 1 贴于待指示产品的外包装袋上,标签基底层 11 紧贴在待指示产品的外包装袋的表面;

[0251] 4.2 用注射器吸取浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液(即扩散剂 2),接着用注射器在化学智能标签 1 中相应的扩散剂载体 5 的位置处将智能标签 1 的外壳 13 刺穿,然后将 NaOH 溶液注入到智能标签的扩散剂载体 5 上;

[0252] 4.3 用密封胶将外壳 13 上被注射器刺穿的部位密封。

[0253] 扩散剂 NaOH 溶液在标签 1 的中扩散,如图 11 所示,根据扩散的距离反应待标示产品的质量 and 保质期。

[0254] 实施例 8

[0255] 一、化学智能标签

[0256] 除了化学智能标签 1 的外壳 13 位于所述扩散层 12、扩散剂载体 5 的外面,仅仅与扩散层 12、扩散剂载体 5 的四周、上表面紧密贴合,包裹在所述扩散层 12、扩散剂载体 5 的外部,将扩散层 12 与扩散剂载体 5 密封之外,其余与实施例 7 相同,如图 12 所示。

[0257] 本发明实施例中基底层 11 的大小除了与扩散层 12 的大小相同之外,还可以大于扩散层 12 的大小。

[0258] 二、化学智能标签组件

[0259] 与实施例 7 相同

[0260] 三、制备化学智能标签

[0261] 除了在塑封机上用热塑性材料将裸露智能标签的扩散层 12、扩散剂载体 5 的四周、上表面进行塑封之外,其余与实施例 7 相同。

[0262] 四、化学智能标签使用方法

[0263] 与实施例 7 相同。

[0264] 实施例 9

[0265] 一、化学智能标签

[0266] 除了化学智能标签 1 的时间刻度标尺 3 与扩散层 12 位于基底层 11 的同一侧之外,其余与实施例 7 相同。

[0267] 二、化学智能标签组件

[0268] 与实施例 7 相同

[0269] 三、制备化学智能标签

[0270] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中, 搅拌, 混合均匀, 制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液, 备用, 其中, 聚苯胺水与聚乙烯醇的质量比为 1:1;

[0271] 3.2 在 PET 基材的一端、沿着其宽度方向贴上宽度为 7mm 保护胶带;

[0272] 3.3 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度, 沿着基材长度方向, 以保护胶带顺着基材长度方向的一端为起点, 在贴有保护胶带的基材的一侧打印上代表时间的时间刻度标尺 3;

[0273] 3.4 采用旋涂仪将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在基材打印了时间刻度标尺 3 一侧, 接着将涂布了聚苯胺-聚乙烯醇混合溶液的 PET 基底层放入干燥器(相对湿度小于 20%, 温度为 15-30℃) 中干燥 12-24 小时, 聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基底层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜, 即制得扩散层 12, 其中控制扩散层 12 的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$, 制得智能标签初坯;

[0274] 3.5 裁切智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的 PET 基体材料), 使得裁切后的基材长度为 30mm, 宽度为 15mm, 其中, 保护胶带位于基材的一端, 扩散层与保护胶带沿着基材的长度方向排列, 扩散层的长度为 25mm, 保护胶带的长度为 5mm, 除去保护胶带, 形成保护预留区, 即得裸露标签;

[0275] 3.6 将裸露标签置于塑封机上, 并将扩散剂载体 5 无纺布放置在保护预留区内, 用热塑性材料将裸露标签和放置在裸露标签的保护预留区内扩散剂载体封装在热塑性塑料内部, 即将裸露标签和扩散剂载体包裹在热塑性塑料内部, 包裹在裸露标签和扩散剂载体外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13。

[0276] 四、化学智能标签使用方法

[0277] 与实施例 1 相同。

[0278] 实施例 10

[0279] 一、化学智能标签

[0280] 如图 12、13 所示, 本发明的化学智能标签 1 整体呈长方体型, 由绝缘材料组成的基底层 11、设置在基底层 11 表面的扩散层 12、外壳 13、扩散剂注入入口 15、密封扩散剂注入入口 15 的密封件 16、时间刻度标尺 3、扩散剂载体 5 组成, 其中:

[0281] 在基底层 11 的一侧标有时间刻度标尺 3, 在其另一侧为扩散层 12 和扩散剂载体 5, 扩散层 12、扩散剂载体 5 与基底层 11 紧密结合, 扩散剂载体 5 沿着扩散层 12 的长度方向排列, 位于扩散层 12 的顶端; 扩散剂载体 5 与扩散层 12 的长度之和与基底层 11 的长度相等, 扩散剂载体 5、扩散层 12 的宽度与基底层 11 的宽度相等; 时间刻度标尺 3 的起点 31 与扩散层 12 的顶端位置相对应;

[0282] 所述外壳 13 位于所述扩散层 12、扩散剂载体 5 和基底层 11 的外面, 紧密包裹在扩散层 12、扩散剂载体 5 和基底层 11 的外部, 将扩散层 12、扩散剂载体 5 与基底层 11 密封;

[0283] 在外壳 13 上开设扩散剂注入入口 15, 扩散剂注入入口 15 位于扩散层 12 的一端, 其设置的位置与所述扩散剂载体 5 的位置相一致;

[0284] 密封件 16 用于将扩散剂注入入口 15 封闭, 其大小与扩散剂注入入口 15 的大小相适应。

[0285] 智能标签 1 未激活时, 密封件 16 将扩散剂注入入口 15 关闭, 当将智能标签贴于待标

示产品的外包装袋上时,除去密封件 16,打开扩散剂注入口 15,滴入扩散剂,激活智能标签(如图 14 所示),然后用密封件 16 再次将扩散剂注入口 15 封闭。

[0286] 本实施例中基底层 11、扩散层 12、扩散剂载体 5 的尺寸大小与实施例 7 相同。基底层 11、扩散层 12、外壳 13、扩散剂载体 5 使用的材料与实施例 7 相同。

[0287] 二、化学智能标签组件

[0288] 本发明的化学智能标签组件由智能标签 1 和扩散剂 2 组成,智能标签使用时,将标签 1 的密封件 16 除去,打开扩散剂注入口 15,露出扩散剂载体 5,然后将扩散剂 2 滴加在扩散剂载体 5 上,然后再用密封件 16 将扩散剂注入口 15 封闭。由于扩散剂载体 5 位于扩散层 12 的顶端并且与扩散层 12 紧密结合,因此吸附在扩散剂载体 5 内的扩散剂在扩散层 12 内扩散,标示待指示产品的所经历的温度变化和时间,直观的指示待指示产品的质量和保质期。

[0289] 滴加了扩散剂 2 之后的化学智能标签组件,即激活后的化学智能标签剖视图如图 14 所示。

[0290] 三、制备化学智能标签

[0291] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中,搅拌,混合均匀,制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液,备用,其中,聚苯胺与聚乙烯醇的质量比为 1:1);

[0292] 3.2 首先在 PET 基材的一端、沿着其宽度方向贴上宽度为 7mm 保护胶带;接着采用旋涂仪将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基材上,接着将涂布了聚苯胺-聚乙烯醇混合溶液的 PET 基底层放入干燥器(相对湿度小于 20%,温度为 15-30℃)中干燥 12-24 小时,聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基底层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜,即制得扩散层 12,其中控制扩散层 12 的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$,制得智能标签初坯;

[0293] 3.3 裁切智能标签初坯,使得裁切后的基材长度为 30mm,宽度为 15mm,其中,保护胶带位于基材的一端,扩散层与保护胶带沿着基材的长度方向排列,扩散层的长度为 25mm,保护胶带的长度为 5mm,除去保护胶带,形成保护预留区,即得智能标签试样;

[0294] 3.4 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度,在基底层 11 的另一侧,即没有涂布聚苯胺-聚乙烯醇的一面打印上代表时间的时间刻度标尺 3,其中,时间刻度标尺 3 的起点与扩散层 12 的起点相一致,也即与保护预留区的终点相一致,作为待指示产品的参考保质期,制得裸露标签;

[0295] 3.5 将裸露标签置于塑封机上,并将扩散剂载体 5 无纺布放置在保护预留区内,用热塑性材料将裸露智能标签和放置在裸露标签的保护预留区内扩散剂载体封装在热塑性塑料内部,即将裸露标签和扩散剂载体包裹在热塑性塑料内部,包裹在裸露标签和扩散剂载体外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13;

[0296] 3.6 在外壳 13 的一端对应基底层 11 上的扩散剂载体 5 的位置处开设扩散剂注入口 15,然后用密封件(UV 胶水) 16 将其封闭,即得。

[0297] 四、化学智能标签使用方法

[0298] 4.1 将化学智能标签 1 贴于待指示产品的外包装袋上,标签基底层 11 紧贴在待指示产品的外包装袋的表面;

[0299] 4.2 揭开智能标签 1 上的密封件 16, 打开扩散剂注入口 15, 露出智能标签的扩散剂载体 5;

[0300] 4.3 将浓度为 0.01mol/L 的 NaOH 溶液(即扩散剂 2), 从打开的扩散剂注入口 15 处滴在扩散剂载体 5 上, 然后用密封件 16 将扩散剂注入口 15 封闭。

[0301] 扩散剂 NaOH 溶液在标签 1 的中扩散, 如图 14 所示, 根据扩散的距离反应待标示产品的质量 and 保质期。

[0302] 实施例 11

[0303] 一、化学智能标签

[0304] 除了化学智能标签 1 的外壳 13 位于所述扩散层 12、扩散剂载体 5 的外面, 仅仅与扩散层 12、扩散剂载体 5 的四周、上表面紧密贴合, 包裹在所述扩散层 12、扩散剂载体 5 的外部, 将扩散层 12、扩散剂载体 5 密封之外, 其余与实施例 10 相同, 如图 15 所示。

[0305] 本发明实施例中基底层 11 的大小除了与扩散层 12 的大小相同之外, 还可以大于扩散层 12 的大小。

[0306] 二、化学智能标签组件

[0307] 与实施例 10 相同。

[0308] 三、制备化学智能标签

[0309] 除了在塑封机上用热塑性材料将裸露智能标签的扩散层 12、扩散剂载体 5 的四周、上表面进行塑封之外, 其余与实施例 10 相同。

[0310] 四、化学智能标签使用方法

[0311] 与实施例 10 相同

[0312] 实施例 12

[0313] 一、化学智能标签

[0314] 除了化学智能标签 1 的时间刻度标尺 3 与扩散层 12 位于基底层 11 的同一侧之外, 其余与实施例 10 相同。

[0315] 二、化学智能标签组件

[0316] 与实施例 10 相同

[0317] 三、制备化学智能标签

[0318] 3.1 将固体含量为 10% 的聚苯胺水溶液加入到相同体积的、固体含量为 10% 的聚乙烯醇水溶液中, 搅拌, 混合均匀, 制得聚苯胺的固体含量为 5% 的绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液, 备用, 其中, 聚苯胺与聚乙烯醇的质量比为 1:1。

[0319] 3.2 在 PET 基材的一端、沿着其宽度方向贴上宽度为 7mm 保护胶带;

[0320] 3.3 根据扩散剂在扩散层上的扩散速度, 沿着基材长度方向, 以保护胶带顺着基材长度方向的一端为起点, 在贴有保护胶带的基材的一侧打印上代表时间的刻度标尺 3;

[0321] 3.4 采用旋涂仪将绿色聚苯胺-聚乙烯醇溶液涂布在 PET 基材打印了时间刻度标尺 3 一侧, 接着将涂布后的基材放入干燥器(相对湿度小于 20%, 温度为 15-30℃)中干燥 12-24 小时, 聚苯胺-聚乙烯醇在 PET 基底层上形成一层绿色的聚苯胺-聚乙烯醇混合物干膜, 即制得扩散层 12, 其中控制扩散层 12 的厚度为 $20 \pm 0.2 \mu\text{m}$, 制得智能标签初坯;

[0322] 3.5 裁切智能标签初坯(即涂布了聚苯胺-聚乙烯醇膜的 PET 基体材料), 使得裁切

后的基材长度为 30mm,宽度为 15mm,其中,保护胶带位于基材的一端,扩散层与保护胶带沿着基材的长度方向排列,扩散层的长度为 25mm,保护胶带的长度为 5mm,除去保护胶带,形成保护预留区,即得裸露标签;

[0323] 3.6 将裸露标签置于塑封机上,并将扩散剂载体 5 无纺布放置在保护预留区内,用热塑性材料将裸露标签和放置在裸露标签的保护预留区内扩散剂载体封装在热塑性塑料内部,即将裸露标签和扩散剂载体包裹在热塑性塑料内部,包裹在裸露标签和扩散剂载体外部的热塑性塑料为智能标签 1 的外壳 13;

[0324] 3.7 在外壳 13 一端对应基层 11 上的扩散剂载体 5 的位置处开设扩散剂注入口,再用密封件封闭,即得。

[0325] 四、化学智能标签使用方法

[0326] 与实施例 10 相同。

[0327] 试验例 1 本发明的化学智能标签激活后对时间温度的记录情况

[0328] 将浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液(即扩散剂 2)吸入注射器内后,用注射器沿着垂直于智能标签 1 的长度方向刺穿本发明实施例 1 制备的的化学智能标签的外壳 3,刺穿位置位于智能标签 1 的顶端,即扩散层 12 的顶端,该位置与时间刻度标尺 3 的起点位置相一致,向智能标签 1 中注入扩散剂 NaOH 溶液,激活本发明的智能标签,接着将刺穿位置密封,然后将智能标签 1 依次置于 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下静置 10 小时、 $5\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下静置 40 小时、 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下再静置 60 小时,并记录随着时间-温度变化,化学智能标签中蓝-绿色扩散界面 14 的运动的距离,绘制不同温度下,蓝-绿色扩散界面 14 移动的时间-距离曲线,如图 15 所示。

[0329] 从图 15 可以看出,当化学智能标签被激活后,在温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的条件下,扩散界面 14 在开始的 10h 内移动了 4mm,移动速度为 0.4mm/h;在温度为 $5\pm 2^{\circ}\text{C}$ 条件下,扩散界面 14 在随后的 40h 内移动了 2mm,移动速度为 0.05mm/h;在温度为 $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的条件下,扩散界面 14 在后续 60h 内移动了 3.5mm,移动速度为 0.058mm/h。

[0330] 实验结果表明,本发明制备的智能标签在不同温度条件下,扩散速度不同,在较高温度条件下扩散速度快,在较低温度条件下,扩散速度慢。聚苯胺移动界面的移动规律符合分子在不同温度下扩散的理论,说明此标签是有效的,可以将本发明中聚苯胺移动速度和移动距离的长度与待标示产品的保质期、有效期等向联合,用以标示产品的品质期限。

[0331] 试验例 2 本发明制备的化学智能标签组件在指示盒装牛奶保质期上的应用

[0332] 新鲜盒装牛奶在室温下($20\sim 25^{\circ}\text{C}$)的保质期为 100h

[0333] 1) 将实施例 1 制备的化学智能标签 1 贴于盒装牛奶的外包装盒 4 上,标签的基层 11 紧贴在牛奶外包装盒的表面;

[0334] 2) 用注射器吸取浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液(即扩散剂 2)于注射器内,然后用注射器将智能标签 1 的时间刻度标尺 3 的起点 31 位置处外壳 13 刺穿,并将约 0.5mL 的 NaOH 溶液(即扩散剂 2)注入到智能标签 1 的扩散层 12 上,激活智能标签 1;

[0335] 3) 用密封胶将外壳 13 上被注射器刺穿的部位密封;

[0336] 4) 将贴有智能标签的盒装牛奶依次放置在温度为置于 22°C 温度下 25 小时、 5.5°C 温度下 15 小时、 22°C 温度下 10 小时、 7°C 温度下 10 小时,观察化学智能标签 1 上扩散层 12 的蓝-绿色扩散界面 14 的位置变化,记录随着时间-温度变化,化学智能标签中蓝-绿色扩散界面 14 的运动的距离,绘制不同温度下,蓝-绿色扩散界面 14 移动的时间-距离曲线,

如图 16 所示。

[0337] 当蓝-绿色扩散界面 14 存在时,以蓝-绿色扩散界面为分界线,扩散层 12 上的蓝色区域代表盒装牛奶经历过的时间,绿色区域代表盒装牛奶的剩余货架期;当扩散层 12 全部变成蓝色时,表明牛奶已经过了保质期,不再新鲜,不建议食用。

[0338] 从图 16 可以看出,当化学智能标签被激活后,在温度为 22℃ 条件下,蓝-绿色扩散界面 14 在开始的 25h 内移动了 7mm;5.5℃ 条件下,蓝-绿色扩散界面 14 在 15h 内移动了 0.8mm;再次置于温度为 22℃ 条件下,蓝-绿色扩散界面 14 在 10h 内移动了 1mm;在温度为 7℃ 条件下,蓝-绿色扩散界面 14 在后续的 10h 内移动了 0.5mm,高温下,蓝-绿色界面移动快,低温下,蓝-绿色界面移动慢,随着时间的变化,蓝-绿色界面 14 的移动距离在不断增加(如图 16 所示),十分直观的指示出盒装牛奶的剩余货架期。

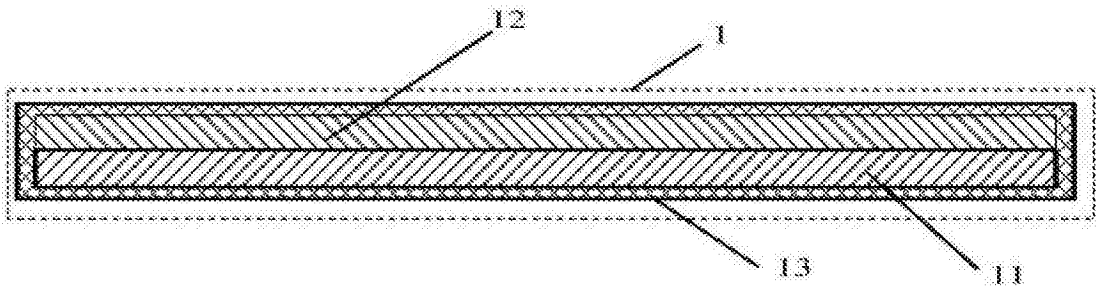


图 1

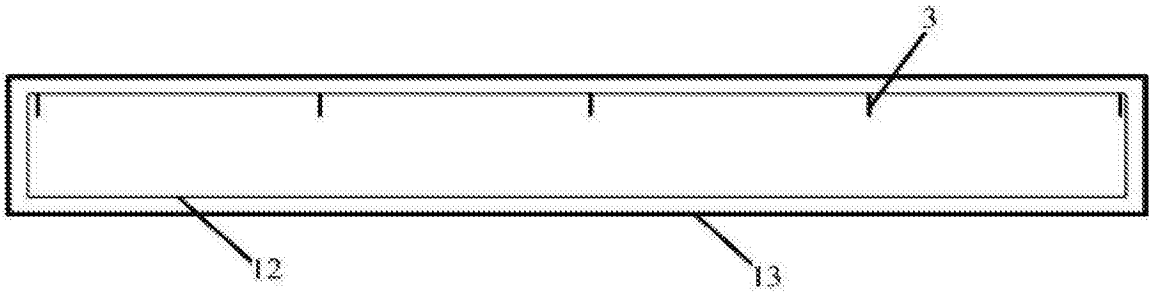


图 2

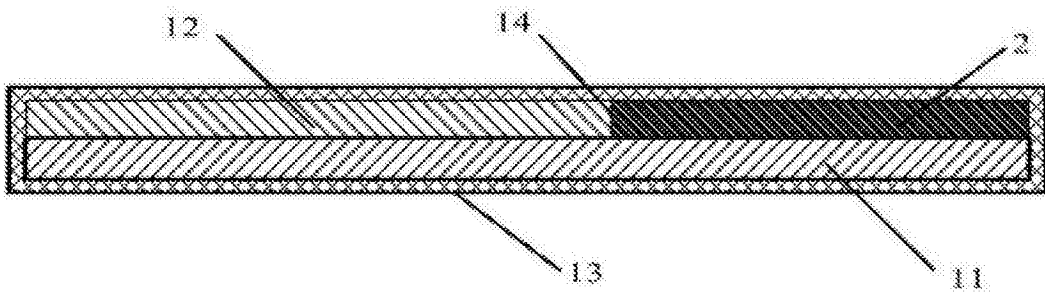


图 3

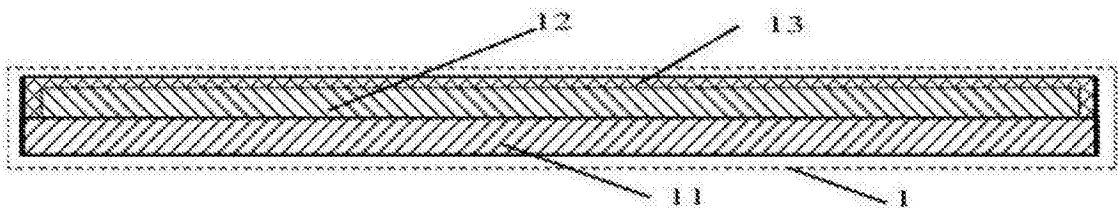


图 4

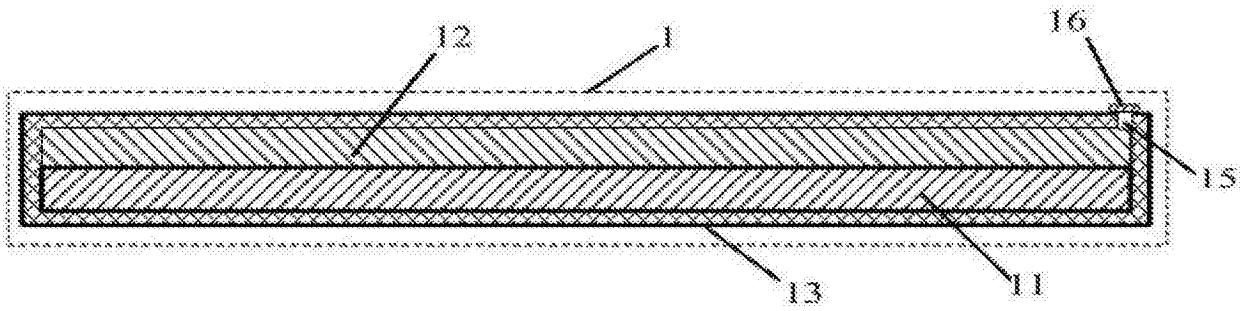


图 5

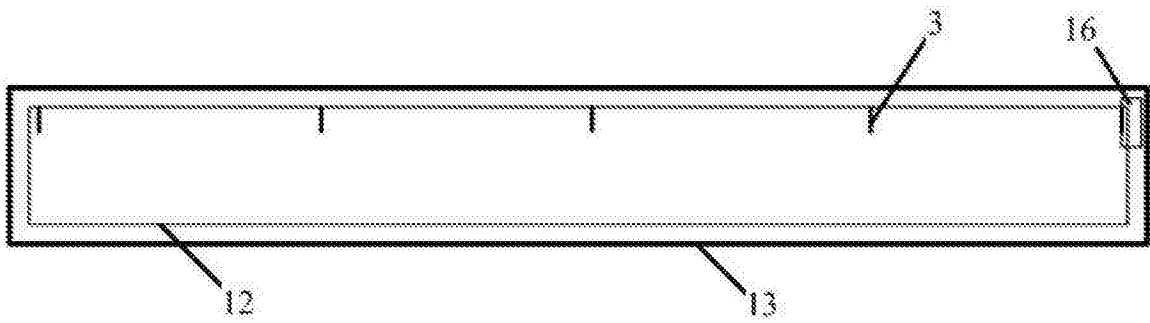


图 6

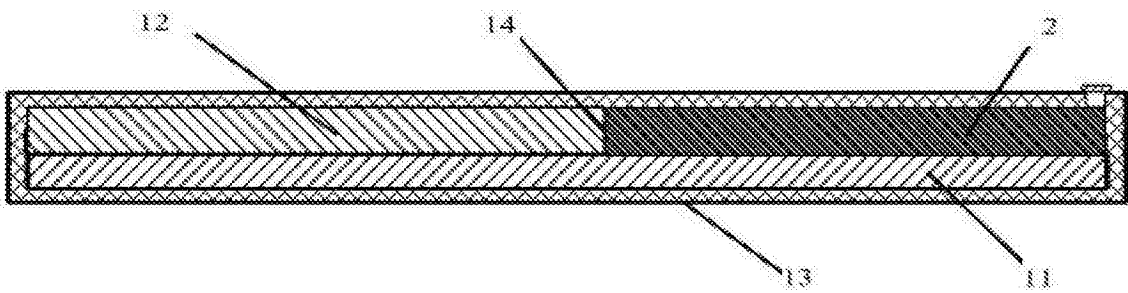


图 7

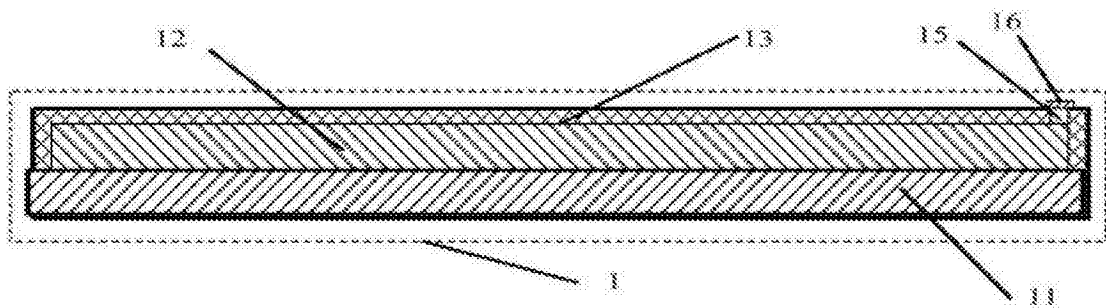


图 8

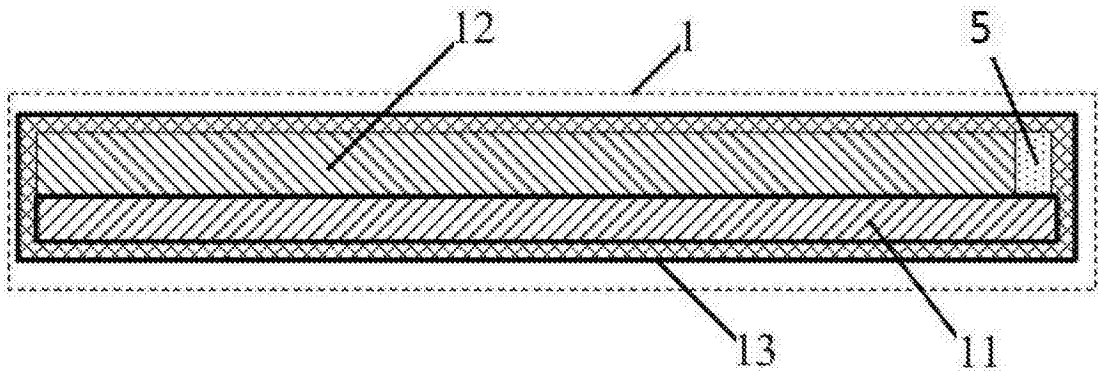


图 9

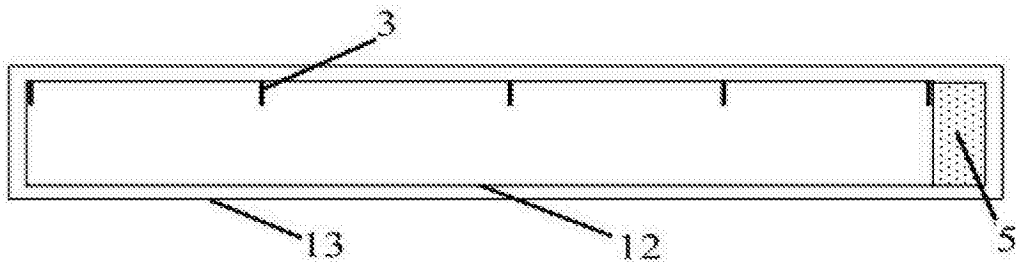


图 10

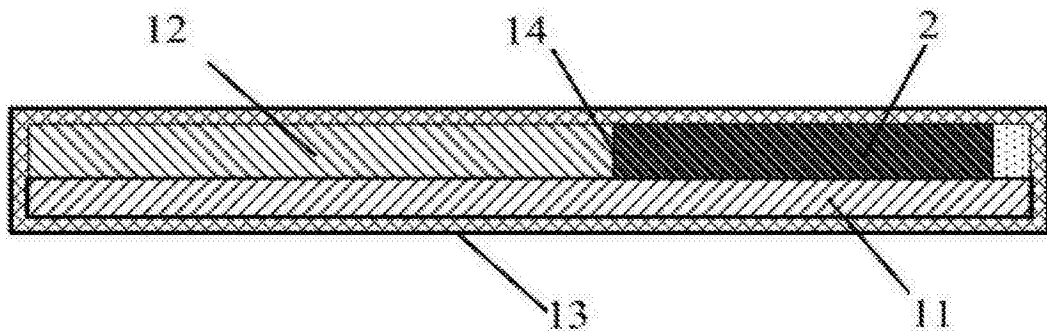


图 11

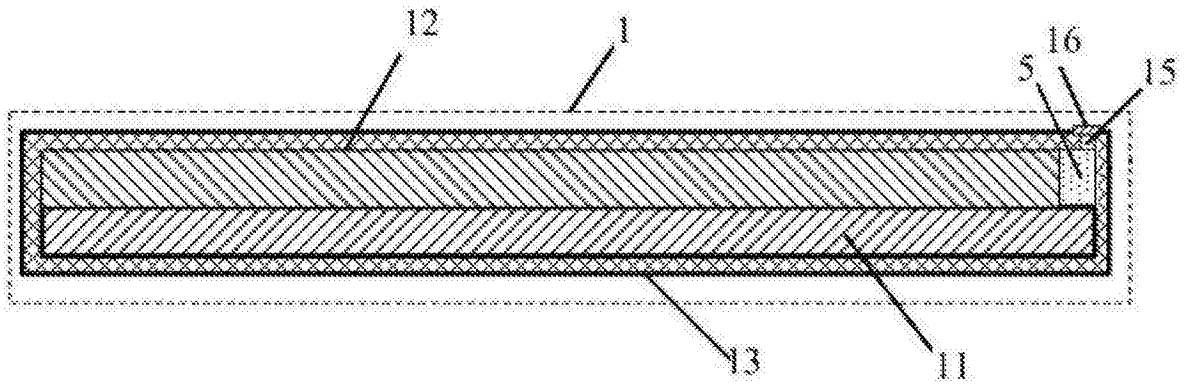


图 12

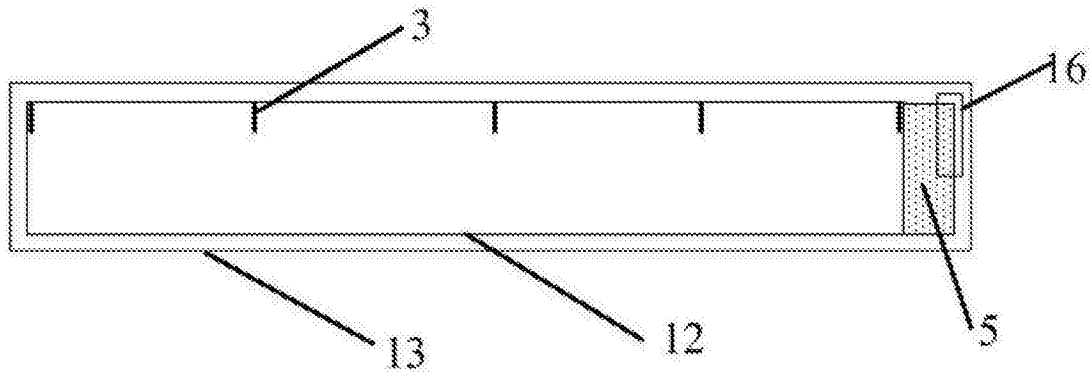


图 13

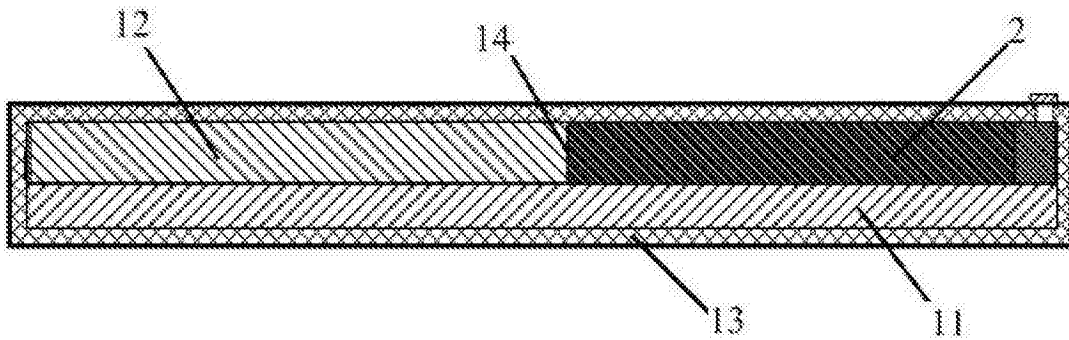


图 14

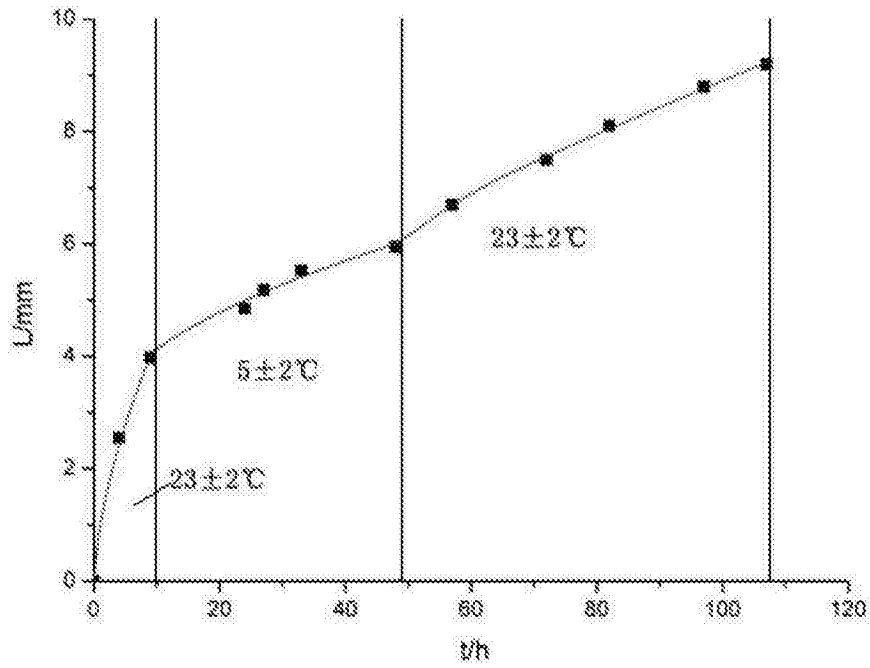


图 15

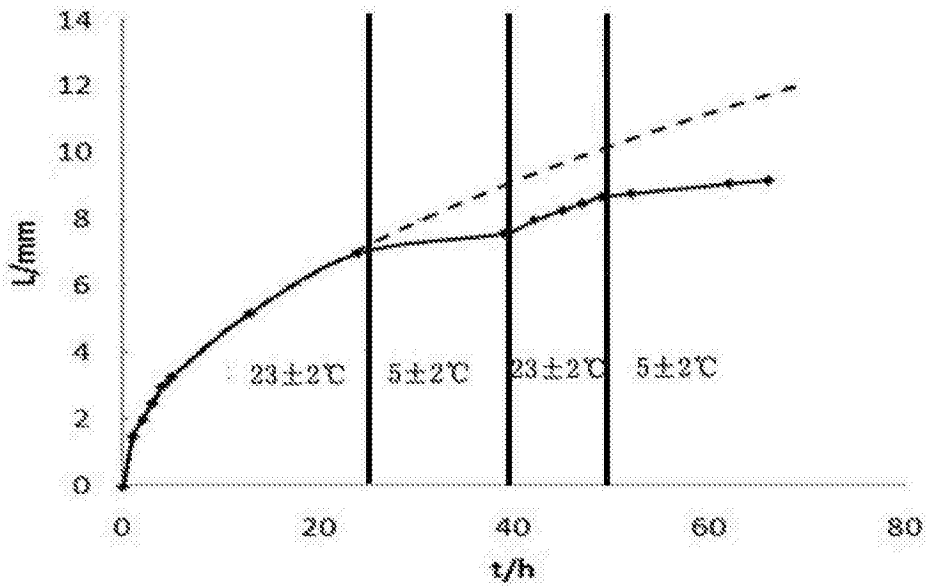


图 16