

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97/00972

※ 申請日期： 97.1.10

※IPC 分類： G01K 3/04 (2006.01)

G01K 11/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

時間溫度指示器

TIME TEMPERATURE INDICATOR

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新點控股公司 / FRESHPOINT HOLDINGS SA

代表人：(中文/英文)

李維 憂夫 / LEVY, YOAV

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士拉查克斯迪方斯·佛瑞茲-庫佛席爾路 40 號

Rue Fritz-Courvoisier 40, 2300 La Chaux-de-Fonds, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / SWITZERLAND

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 哈瑞爾 迪特瑞曲 / HAARER, DIETRICH

2. 古塔-尼洛德 塔利 / GUETA-NEYROUD, TAL I

3. 薩曼 休聖 / SALMAN, HUSEIN

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 / GERMANY

2. 瑞士 / SWITZERLAND

3. 以色列 / ISRAEL

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. EPO、 2007/01/11、 07100418.8

2. EPO、 2007/08/09、 07114081.8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明大致上係屬於測量及指示技術領域，且係關於一種時間溫度指示器及此種指示器之製造、配送及讀取方法。

### 【先前技術】

時間溫度指示器為一種裝置，該裝置之特徵在於有至少一種可改變且可觀察之性質，該性質係以與溫度及時間成正比之速率進行，如此提供與其熱偶合之緊密接近環境之全部或部分時間溫度史之指示。時間溫度指示器(TTI)為簡單價廉裝置，典型係設計成為標籤。當該標籤附接至易腐敗的貨品時，TTI(經過適當設計且經過校準)監視該貨品之時間溫度史，且提供該產品暴露於時間溫度之暴露史的簡單、通常為視覺方式之直接摘要，藉此提供該產品新鮮度狀況的直接指示。結果，TTI變成最具有展望之儲存壽命報告技術。

發展TTI構想來確保易腐壞貨品諸如食品及藥品中其整個生命週期，由製造或包裝開始至該貨品由終端使用者耗用為止之安全度及品質保證。多種易腐敗貨品諸如食品、藥品、疫苗及血液之安全度及品質主要係依據於分銷以及儲存期間之適當儲存條件決定。不同因素諸如氣體組成、相對濕度及溫度也影響其實際壽命。改變條件影響此等貨品類別之有效儲存壽命的事實無法由仰賴適當儲存條件之「有效期...」該型標籤反映出。全部儲存因素中，溫

- 度濫用依據各項物理、化學、苷或微生物處理程序而定為  
於有效期之前降級至最常觀察得之因素。因此，TTI技術可  
提供控制食品與藥品鏈的簡單工具。TTI之色彩及/或其它  
物理性質隨時間之函數而異，變化速率係與溫度相關，如
- 5 此經由比較該TTI標籤之色彩(或色彩深度)或任何其它改變  
中的視覺性質與一既定的比較尺，可提供該標籤所附接產  
品之「新鮮度」之有效尺規。由於TTI指示器可設計成有關  
時間溫度因素提供獨特之「是」或「否」型答案，故可提  
供重要的「確切」答案，節省進一步檢視繁複資料的時間。
- 10 此點對HACCP (危險性分析臨界控制點)為理想，此處強調  
及時作決策與採行動作。

例如於下列公開文獻揭示多種TTI：

- 美國專利案6,435,128揭示一種時間溫度整合指示器裝  
置，其提供一物件累積之熱暴露的視覺可觀察之指示。該
- 15 裝置包括具有擴散光反射多孔基體之一基材及一背襯。該  
背襯於其表面上包括一黏彈性指示器材料供接觸基材，以  
及一障蔽材料供實質上抑制黏彈性指示器材料於該基材與  
背襯間之橫向流動及縱向流動。

- 美國專利6,042,264揭示一種設計為標籤之時間溫度指  
示器裝置，用來測量產品暴露率高於預定溫度之溫度之時  
間長度。暴露之時間長度與該指示器所暴露之溫度整合。
- 20 標籤為多層複合物，適合將標籤的底側黏著於產品容器。  
標籤包括一可印刷之表層，一縱向芯吸長條其係實質上只  
於該芯吸長條之兩相反端黏著於該表層下方，及於該表層

形成一封套之一下基材層。一可熱熔解物質，該物質於高於預定溫度時熔解與流動，該物質施用於連接於該芯吸件兩端中之至少一端之該芯吸長條表面上。當該可熱熔解物質暴露於高於預定溫度之溫度時，可熱熔解物質係順著芯吸件之縱向流動。標籤具有一可印刷表層，表層周緣密封至基材層周緣。此等層套至該芯吸件及該可熱熔解物質。表層設有一視窗於該芯吸件上方之緊鄰位置，經此視窗可觀察芯吸件上流動之進行狀況。

WO 03/077227揭示一時間指示標籤，包含具有一第一表面及一第二表面之一標籤基材、一基於酸之指示劑組成物、及一活化劑組成物。基於酸之指示劑組成物及活化劑組成物中之一者係於該基材之第一表面上，兩種組成物當接觸時維持黏著。於標籤之第二表面上具有感壓黏著劑。標籤提供測定冷凍食品安全度之有效手段。該標籤也提供藉由提供對時間敏感且無法再度使用之名牌來作為保全手段。該名牌提供監視訪客來訪時間長度且防止再度使用該名牌之手段。

WO 03/044521揭示一種適合藉RF技術於遠端讀取來識別包裝食品品質之一種感測器。該感測器與食品被微生物腐敗而於食品包裝環境中所產生之化合物，例如硫化氫或其它硫化物化合物反應；或該感測器係回應於包裝洩漏而包裝氣氛中之氧含量增高來感測。感測器係基於RF電路。氧氣或微生物產生之氣體影響電路材料之電氣性質。舉例言之該電路之電阻器、電容器或感應線圈或其至少一

部分係由銀、鐵、鋁、氧化反應型指示劑染料、導電聚合物或銅所製成。由於前述氣體與此等材料反應，依據分解氣體數量而定，感測器之電阻、導電度、個別感測器元件之電容及/或電感改變。

5 WO2006048412 (Freshpoint)說明一種時間溫度指示器裝置，包含至少4層亦即一基材層、一鹽層及一金屬層及一聚合物層。乾鹽層係由基材層頂上氣化。金屬與乾鹽層直接接觸。金屬層完全覆蓋鹽層，來避免因濕度造成鹽開始溶解而影響金屬。於該金屬層上方為一黏彈性聚合物層。

10 該黏彈性聚合物當暴露於高於某個臨界溫度之溫度時具有固體至液體轉換。該黏彈性聚合物為液體，聚合物擴散通過金屬，如此混合金屬層及鹽層。現在金屬層經過蝕刻，其厚度及導電度改變。時間溫度之檢測係依據聚合物層之黏性決定。對不同臨界溫度，需要不同聚合物。

## 15 【發明內容】

本發明之潛在問題係尋找容易製造之TTI，其中該聚合物層可依據不同的影響作用劑來調整，例如依據蝕刻劑調整或依據不同蝕刻速率調整。於此組態中，經由利用不同的影響作用劑及具有不同黏度之聚合物，可調整TTI適應不同時間及溫度計畫。

20 該項問題可經由提供一種時間溫度指示器解決，包含至少一層金屬層或含金屬層，且係與該金屬層或該含金屬層直接接觸之至少一層摻雜聚合物層，其中該摻雜劑為酸、鹼或鹽或光潛酸或光潛鹼，其中該摻雜劑係添加至聚

- 合物，及/或至少一層聚合物層，其中聚合物係使用酸基或潛酸基或鹼基或潛鹼基官能化；或一時間溫度指示器包含含有金屬顆粒及光潛酸或光潛鹼之至少一層聚合物層，或含有金屬顆粒之至少一層聚合物層，其中該聚合物係以潛
- 5 酸基或潛鹼基官能化。(申請專利範圍第1項)

與該金屬接觸之經摻雜之聚合物層或官能化聚合物層係負責TTI及/或其組分中之一者或多者之光學、電學及/或電子學性質之與時間溫度相依性變化。

- 經過摻雜之聚合物例如蝕刻、溶解、分段或分解該金屬，如此造成該金屬層或該含層金屬層之光學及/或電學性質的改變。
- 10

### 【實施方式】

定義：

光學性質例如為吸收、透射、反射等。

- 15 電學性質及/或電子性質例如為導電度、電阻、電容、介電常數、電感、共振頻率(RF)等。

聚合物

- 該聚合物為摻雜劑之載劑，且為均聚物、共聚物、黏著劑或黏彈性液體含有由下列所組成之組群中之至少一種
- 20 聚合物：聚伸乙基亞胺、聚乙二醇類、聚磺酸酯類、聚丙烯酸酯類、聚甲基丙烯酸酯類、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚乙醇醇、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚烯烴類、聚乙烯基醚類、苯乙烯/丁二烯膠乳類、聚異丁烯、聚異戊間二烯、聚胺基甲酸酯、聚丁二烯、聚氯丁烯、丁二烯-丙烯腈橡膠、

聚乙烯基芳基膦酸及/或酯類、聚乙烯基烷基膦酸及/或酯類。該聚合物層可由一型聚合物所組成，或由聚合物混合物或甚至聚合物與寡聚物或單體之混合物所組成。

黏著劑為天然黏著劑或合成黏著劑，例如係基於彈性  
5 體、熱塑性黏著劑及熱固性黏著劑。

較佳為聚伸乙基亞胺、聚乙二醇類、聚丙烯酸酯類、聚甲基丙烯酸酯類、聚磺酸酯類、聚乙烯基芳基膦酸及/或其酯類、聚乙烯基烷基膦酸及其混合物。

特佳為聚丙烯酸酯類及聚甲基丙烯酸酯類及聚伸乙基  
10 亞胺，最佳為聚丙烯酸類及聚甲基丙烯酸類及其混合物。

作為此等聚合物之增黏劑之適當添加劑為松香、松香衍生物、烴樹脂等。於某些情況下也可添加其它添加劑諸如濕潤劑、塑化劑、填料、保藏劑及消泡劑。

較佳黏彈性液體係由聚丙烯酸家族之共聚物製備。此  
15 等共聚物之單體組成為50%-90%主軟單體(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸異辛酯等)，其對材料賦與低Tg，如此具有高度沾黏性。材料係藉10%-40%二次硬共聚單體(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸第三丁酯、乙酸乙烯酯、丙烯酸等)改性，其對該材料賦  
20 與較高Tg，如此有較高抗撕黏著性。偶而添加可誘導交聯、改良濕潤性及黏著積聚等功能單體(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等)。較佳聚合技術為藉基團起始劑(例如過硫酸銨、過硫酸鈉、AIBN等)來起始水包油(o/w)型乳液聚合反應。於某些情況下聚合反應係於緩衝劑存在下進行，緩衝

- 劑可改良最終乳液之安定性，允許各組分(例如氫氧化銨、氫氧化鈉、磷酸二鈉等)間有較佳可相容性。聚合係於非離子性界面活性劑及/或離子性界面活性劑(例如硫酸月桂酯鈉、脂肪醇醚硫酸酯、脂肪醇聚二醇醚、聚乙烯醇、十二烷基苯磺酸等)存在下進行。

#### 摻雜劑

於一個實施例中，該摻雜劑為鹽。(申請專利範圍第2項)

- 該鹽較佳係選自於由水溶性鹽所組成之組群，諸如氯化鈉、碘化鉀、氟化鋰、氯化鉀、碘化鈉、氟化鋰、碳酸鈉等。也可使用鹽混合物。

於一個實施例中，該摻雜劑為酸。(申請專利範圍第3項)

- 該酸較佳係選自於磷酸、硝酸、鹽酸、硫酸、三聚磷酸、焦磷酸、麟酸、烷基麟酸(及其衍生物)、芳基磺酸、及烷基磺酸(及其衍生物)等。芳基磺酸之實例可為十二烷基苯磺酸(DBSA)。也可使用前述酸之混合物。

於一個實施例中，該摻雜劑為鹼。(申請專利範圍第4項)

- 鹼較佳係選自於鹼金屬氫氧化物、氫氧化銨、氫氧化四烷基銨、氟化四烷基銨等。也可使用其混合物。

於一個實施例中，該摻雜劑為光潛酸，此處該酸係於以光照射時釋放。(申請專利範圍第5項)

若干光潛酸為市面上可得且至於其非限制性實例係選

自於由下列所組成之組群：伊沙秋爾(ESACURE) (藍伯堤公司(Lamberti))、伊加秋(IRGACURE) (汽巴公司(Ciba))例如伊加秋PAG103 (2-甲基- $\alpha$ -[2-[[[(正丙基)磺醯基]氧基]亞胺基]-3-(2H)-亞噻吩]苯乙腈2(5H)-亞噻吩)-苯乙腈)、伊加

5 秋PAG108 (2-甲基- $\alpha$ -[2-[[[(正辛基)磺醯基]氧基]亞胺基]-3-(2H)-亞噻吩]-苯乙腈)、伊加秋PAG121 (2-甲基- $\alpha$ -[2-[[[(4-甲基苯基)磺醯基]氧基]亞胺基]-3-(2H)-亞噻吩]-

10 苯乙腈)、伊加秋PAG203、伊沙農(Ethanone)、1,1'-[1,3-丙二基貳(氧基-4,1-伸苯基)]貳[2,2,2-三氟-貳[O-(丙基磺醯基)

15 肟]、UVI(陶氏公司(DOW))、希拉秋爾(CYRACURE) (陶氏公司)、2-(甲氧基苯乙烯基)-4,6-貳(三氟甲基)-1,3,5-三吡啶(亞力胥公司(Aldrich))、磺酸酯光酸產生劑(米多力化學公司(Midori Kagaku))。

於一個實施例中，該摻雜劑為光潛鹼，此處該酸係於

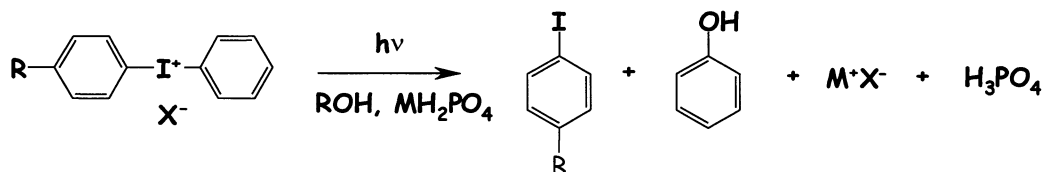
15 以照射時釋放。(如申請專利範圍第6項)

伊加秋(汽巴公司)諸如伊加秋369 (2-苄基-2-(二甲基胺基)-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮，述於EP 898202)或伊加秋907 (2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-咪啉基)-1-丙酮)。

又於其它實施例中，該聚合物為官能化聚合物，該聚

20 合物經由使用酸基或潛酸基或鹼基或潛鹼基官能化。此等基團經以化學方式附接至聚合物，形成該「反應性聚合物」。(申請專利範圍第7項)

用於光製造磷酸之非限制性實例顯示如下作為當照光時形成酸之非限制性實例。



於若干實施例中，較佳係使用光敏化劑諸如ITX用於改良光譜敏感度及該光過程之量子產量。

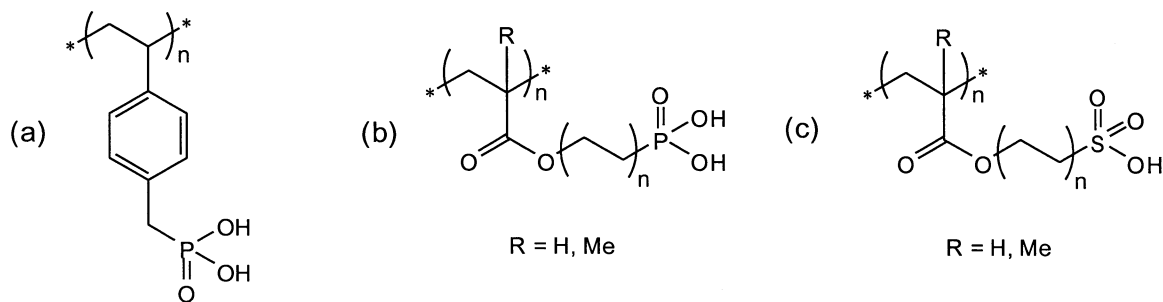
5 摻雜劑添加至該聚合物層之黏著劑或添加至黏彈性液體，如此獲得「反應性聚合物」，其由於鹽含量或由於酸含量或鹼含量而影響金屬。摻雜劑例如係以1-20%較佳為1-10%之濃度添加。(申請專利範圍第9項)

10 摻雜劑係溶解於聚合物或摻混於聚合物。因摻雜劑層可為聚合物、寡聚物、單體及添加劑混合物(如前文說明)，且也含有溶劑，故摻雜劑可溶解於其中或呈任一種非均質摻合物。舉例言之，摻雜劑與聚合物可形成分散液、乳液、懸浮液等。

#### 官能化聚合物

15 以酸基官能化之聚合物例如為有至少一個-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、COOH取代基之聚合物。

例如



(申請專利範圍第8項)

以鹼基官能化之聚合物例如為有鹼性氮原子諸如胺基、鹼性氧原子諸如羥基或烷氧基諸如甲氧基或乙氧基之聚合物。

- 以潛酸基或潛鹼基官能化之聚合物層為當以光照射時  
5 可產生游離酸或酸基或游離鹼或鹼基之聚合物。

較佳該摻雜劑於酸或該聚合物係經以酸基官能化。

- 也可使用多於一層經摻雜之聚合物層(例如有不同摻雜劑濃度及/或有不同黏度之多層感壓黏著劑聚合物(PSA))。不同層可並排及/或向上堆疊，因此反應並不平順  
10 反而具有加速效應或減緩效應。

金屬層/含金屬層

根據本發明之時間溫度指示器包含一金屬層或一含金屬層，視需要結合入基質材料內部或基質材料上，該基質材料例如為聚烯烴或聚酯薄膜或紙。

- 15 適合用於形成該金屬層之金屬係選自鋁、銅、銀、鐵、鎂、鈦、錫、鉻、鋅、鎳及此等金屬之合金。(申請專利範圍第10項)

較佳為鋁。(申請專利範圍第11項)

- 金屬層厚度係由1奈米至1毫米，且較佳由5奈米至500  
20 微米。

於一個實施例中，該金屬層為有含金屬顏料分散液之墨水所組成之含金屬層。(申請專利範圍第12項)

墨水層之濕膜厚度係由1至50克/平方米且較佳由2至30克/平方米。

適當墨水例如係屬於美它新(METASHEEN)品牌(汽巴特用化學品公司(Ciba specialty chemicals))及美它史達(METALSTAR)、托普史達(TOPSTAR)、奧查史達(ULTRASTAR)、羅塔史達(ROTOSTAR)、普利馬史達5 (PRISMASTAR)、波爾史達(PEARLSTAR)及美芙克思(MFX)品牌(伊卡特公司(Eckart))。

於一個實施例中，該金屬層為金屬顆粒於聚合物基體。(申請專利範圍第13項)

於一個較佳實施例中，該經摻雜之聚合物為以選自於10 氯化鈉、碘化鉀、氟化鋰、氯化鉀、碘化鈉、氟化鋰、碳酸鈉之水溶性鹽摻雜之聚伸乙基亞胺。

於一個較佳實施例中，該時間溫度指示器具有鋁金屬層(及/或含金屬層)及以碘化鉀摻雜之一聚伸乙基亞胺層。

於一個較佳實施例中，該經摻雜之聚合物層含有聚丙15 烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，且係以酸摻雜。

於另一個較佳實施例中，該經摻雜之聚合物層含有聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，其係以鹼、以光潛酸或以光潛鹼摻雜。

於另一個較佳實施例中，該經摻雜之聚合物層為以酸20 摻雜之黏著劑。

於另一個較佳實施例中，該經摻雜之聚合物層為以鹼、以光潛酸、及以光潛鹼摻雜。

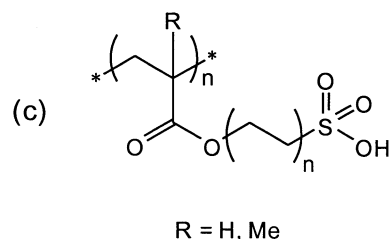
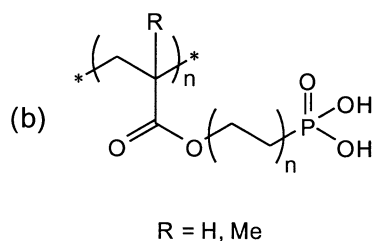
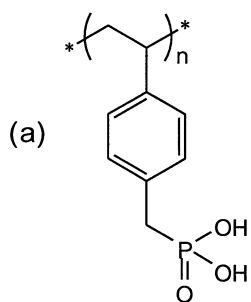
若干適當黏著劑為市面上可得且係選自於但非限於下列製造商所組成之組群：BASF公司、(阿克羅那(ACRONAL)

A 240、阿克羅那V115、阿克羅那V215、阿克羅那V220、  
 阿克羅那V210、阿克羅那80D、布托芬(BUTOFAN)  
 LS103)、TESA公司(...)、微羅利特公司(VEROLIT) (1740、  
 1763、1764、1860)、陶氏化學公司(優卡(UCAR)、寶麗歐  
 5 克斯(POLYOX))、西藍尼斯公司(Celanese) (三西鐵克  
 (Sensitac))、聚合物膠乳公司(POLYMER LATEX) (普雷托  
 (Plexto))等。

以5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% W/W於水)摻雜之阿克羅那 V115  
 之實驗室規模製備係作為活性黏膠層製備之非限制性代表  
 10 例。阿克羅那V115 (95克)使用槳葉型攪拌器(500-600 rpm)  
 攪拌，該攪拌器形成有中等剪力之大旋渦。逐滴添加酸(5  
 克)。所得混合物又攪拌1-4小時。黏著劑施用於載劑上成40  
 微米厚度濕膜，於 $20^\circ\text{C}$ - $70^\circ\text{C}$ 之空氣沖洗下乾燥。

帶有乾黏著劑之載劑置於內襯(離型帶上)供儲存。

15 於另一項非限制性組合，與如下(a)及(b)及(c)相對應之  
 乙烯基單體(典型為1%-20%)與(甲基)丙烯酸酯單體經過寡  
 聚合及/或聚合，如此導致特有反應性丙烯酸系黏著劑形  
 成。某些情況下也添加沾黏劑、濕潤劑、塑化劑、填充劑、  
 保藏劑及消泡劑。



20

於某些情況下添加其它摻雜劑，說明如前。

(c)  $n=1$  及  $R=Me$  為市面上可得。

於另一個較佳實施例中，黏彈性液體(市售的或訂製的黏著劑)以聚合物酸摻雜，該酸諸如為聚(乙烯基苄基)膦酸(a)或聚((甲基)丙烯醯氧基烷基膦酸)(b)。

- 5        於一個實施例中，該酸性經摻雜之黏著劑係以各種比例(典型分別為80%-99%及1%-20%)混料成黏彈性液體與酸性聚合物之摻合物。

- 金屬層或含金屬層及摻雜聚合物層可疊置，或可呈平行長條、點或任何其它幾何形狀或幾何圖案配置。摻雜聚  
10 合物層厚度典型係由0.001毫米至1.0毫米且較佳由0.001毫米至0.1毫米。

活化時間溫度計數值之方式

於一既定時間各個TTI系統需要被活化。有兩種起始活化之方式。

- 15        於單一標籤系統中，金屬層或含金屬層施用至基材上，且與含該光潛性摻雜劑之聚合物接觸。金屬層及聚合物層形成一個標籤。經由以光照射進行活化。例如使用紫外光。

- 單一標籤系統係由金屬顆粒於聚合物基體所組成之一  
20 層所組成，該聚合物基體含有可藉光活化之光潛性摻雜劑。

於二標籤系統中，該金屬層或該含金屬層施用至基材上且形成一個標籤。含有摻雜劑之聚合物層施用至基材上且形成另一個標籤。經由二標籤接觸來進行活化。

於一層或二層系統中，活性因低溫而顯著降低(實質上

降至零)，經由將TTI例如從冰箱中取出來啟動活化。

製備

## 二標籤系統

於又一個實施例中，本發明提供一種製造如前文說明  
5 之時間溫度指示器之方法，該方法包含下列步驟

a) 經由添加鹽、酸或鹼至該聚合物來摻雜一聚合物，  
或製備一經官能化之聚合物，如此獲得一反應性聚合物；

b) 施用步驟a)之聚合物至一基材上，如此獲得一個標  
籤；

10 c) 施用一金屬層或一含金屬層至一基材上，如此獲得  
一第二標籤；

d) 經由施用步驟b)之反應性聚合物標籤至步驟c)之金  
屬層上來活化。(申請專利範圍第16項)

步驟c可藉氣相沉積或藉電化學沉積或以任何其它方  
15 式進行。於含金屬層為墨水之情況下，該墨水被印刷至該  
基材上。

## 一標籤系統

一種製造如前文所述之該時間溫度指示器之方法，包  
含下列步驟

20 a) 經由添加潛酸或潛鹼至該聚合物來摻雜一聚合物，  
或製備具有潛酸基或潛鹼基之一官能化聚合物，如此獲得  
一潛伏反應性聚合物；

b) 經由以光照射活化步驟a)之該潛伏反應性聚合物，  
如此獲得一反應性聚合物；

c) 施用步驟a)之聚合物至於一基材上之一金屬層或一含金屬層上，如此獲得一標籤，藉此可於活化前、或於活化後、或於同時進行將各層彼此堆疊；或

- d) 添加金屬顆粒至含有該潛酸或潛鹼之聚合物層，或
- 5 添加至具有潛酸基或潛鹼基之官能化聚合物，以及經由以光照射活化。(申請專利範圍第17項)

該基材較佳係選自於由紙、硬紙板、紙板、塑膠材料(聚丙烯、聚乙烯、聚酯)或金屬所組成之組群。

- 該製造方法可使用適合用於包裝機之加工技術進行，
- 10 較佳使用凹版印刷法、噴塗法、噴墨法、刀塗法、平版印刷法、膠版印刷法、旋塗法、網版印刷法、簾塗法、計量桿(美爾桿)塗覆法、槽模(擠塑)塗覆法及/或層合法。該包裝材料之整體表面也可藉該電學及/或光學溫度檢測器/指示器塗覆，以及若有所需，可製造自黏標籤來黏貼於包裝上。
- 15 各層也可印刷於其個別之基材上，接著彼此黏著例如用來製造自黏標籤。黏著層視需要也可置於各層間。

於遞送至包裝上之前，可誘導系統活化(用於二標籤系統將兩層黏著，以及對該潛伏系統加以光照)。可於一層或多層附接至包裝之後進行活化。

- 20 反應層黏著至金屬層可使用標籤配送裝置進行。一個配送器將載有該經摻雜之聚合物層之標籤附接至金屬層表面上，而第二配送器將組合標籤(經摻雜之聚合物層+金屬層)沉積至該TTI指示器欲附接至該貨品表面上。(申請專利範圍第18項)

又一個實施例為一種活化與配送本案請求專利之TTI標籤之方法，包含兩個標籤配送器，此處一個配送器係將該含金屬標籤配送於該TTI指示器欲附接至貨品表面上；而該第二配送器係將載有摻雜聚合物層之該層沉積至該含金屬標籤之該表面上。(申請專利範圍第19項)

一種活化與配送包含一潛伏反應層之一TTI標籤之方法，係經由使用一標籤配送器，該配送器裝配有一光源用來活化該光潛伏反應層。

該時間溫度指示器視需要也可經以保護層塗覆。

#### 10 監視時間溫度史

經由檢測該裝置及/或該金屬層之電學性質之時間溫度相依性變化，可以電學方式或電子學方式達成時間溫度指示。於最簡單之情況下，該電氣性質為電阻。(申請專利範圍第14項)

15 時間溫度指示可以光學方式達成，經由檢測裝置及/或金屬層本身之光學性質變化(例如吸光、透光、反射性)；或以光學方式測量預先製造之該金屬層背景，由於時間溫度相依性溶解、分解、反應、氧化或任何其它由於含金屬層與該金屬層之聚合物層反應而受損之其它程序，因而可得  
20 知該光學變化。例如金屬層較佳為有色電氧化鋁層之色彩變化係以目測方式經由比較參考樣本或使用光學彩色讀取器例如藉檢測通過TTI之光強度變化來測定。於反應性模式中也可觀察得此項變化。

導電性之變化可使用接觸裝置以電學方式測量，例如

將二電極接觸該時間溫度指示器測量，或使用RF技術測量。此處該時間溫度指示器係結合成為RF標籤或RFID之一部分。含有前述金屬/聚合物元件之RFID將以經過明確界定之方式而依時間及溫度改變其特性。

- 5        於一個實施例中，該金屬層為電容裝置之一部分，其特徵為具有至少二導電層，亦即至少二電容器板，具有一黏彈性聚合物含有摻雜劑頂層用作為作用層，以及於導電層間有一第二薄型介電/絕緣層提供高電容值。(申請專利範圍第15項)

- 10       此處系統電容藉蝕刻及/或溶解而呈時間及溫度之函數改變。

替代電容幾何，該金屬層也可經圖案化來形成RF標籤結構(天線、電阻器或電容器)。(RF=射頻)，係依據金屬層之時間及溫度相依性蝕刻而改變性質(例如Q因數)。

- 15       圖式簡單說明

本發明將藉表示非限制性實例之附圖進一步說明本發明。

第1圖為電阻器

- 20       第1圖為包含一層金屬層與經摻雜之聚合物層接觸之電阻TTI之示意說明。該電阻係使用兩個電極測定。

下表1a顯示以任意單元(a.u.)記錄之導電性/電阻層於不同溫度之時間之函數。該經摻雜之聚合物為以5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%於水)摻雜之阿克羅那V115。金屬為鋁。

表 1a

| 時間(分鐘) | 電阻(a.u.)於23°C | 電阻(a.u.)於14°C | 電阻(a.u.)於4°C |
|--------|---------------|---------------|--------------|
| 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            |

本實例指出當導電性鋁層溶解時，TTI之電位(導電性/電阻)劇降。

5 下表1b顯示溫度對反應速率之影響。

金屬層為PVD鋁庫茲(Kurz) skt20。(OD=0.67)。經摻雜之聚合物為以5 %  $H_3PO_4$ 摻雜之阿克羅那V115。

表 1b

| 時間(小時) | 電阻(a.u.)於23°C | 電阻(a.u.)於14°C | 電阻(a.u.)於4°C | 電阻(a.u.)於2°C |
|--------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| 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            |

下表1c顯示TTI之壽命與鋁層厚度有直接交互關聯。經摻雜之聚合物為以4.25%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  摻雜之阿克羅那V115。

使用不同之PVD鋁層。

表 1c

| 時間(小時) | 電阻(a.u.)庫茲<br>SKT 20 OD=0.7 | 電阻(a.u.)庫茲<br>SKT 57 OD=1.7 | 電阻(a.u.)朵薄膜<br>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                   |

5

第2圖及第3圖為電容裝置。

第2圖為根據本發明之一個實施例之TTI結構之示意圖，利用一種電容裝置其特徵為具有二導電層且其間有一介電/絕緣層。

10 層1為透明導電層，允許視覺/光學觀察導電層3例如鋁層之蝕刻程序。

摻雜聚合物為第2圖之頂層(層4)。經摻雜之聚合物層例如為以10% KI摻雜之聚伸乙基亞胺( $\text{Mn}=60,000 \text{ D}$ ，50 %於水)。

15 為了形成高電容(C)數值，於發明人之實例中，該介電

/絕緣層 2(絕緣體)為具有層厚度典型為10奈米至數百奈米  
(距離底部之第二層)之一薄聚合物層(典型為聚醯亞胺)。底  
層藉蝕刻破壞。系統可藉目測讀取及機械讀取。

5 下表2a顯示如第2圖所示之TTI系統之電容變化。由於  
蝕刻效應，電容降低。本實例驗證溫度突然改變(樣本由4  
℃改成25℃)對電氣性質的影響。經摻雜之聚合物為10% KI  
摻雜之聚乙基亞胺(Mn=60,000 D, 50%於水)。

表 2a

| 時間(小時) | 電容(pF) | 備註          |
|--------|--------|-------------|
| 0      | 3300   |             |
| 100    | 3500   |             |
| 200    | 3300   |             |
| 300    | 3300   |             |
| 400    | 3250   |             |
| 450    | 0      | 樣本由4℃移動至25℃ |

10 下表2b驗證無機鹽濃度對鋁溶解速率之影響，以及隨  
後TTI之電氣性質改變。電解質濃度增高造成反應速率提  
升。

表 2b

| 時間(小時) | 電容(pF)<br>KJ 10% | 電容(pF)<br>KJ 1% |
|--------|------------------|-----------------|
| 0      | 2250             | 2750            |
| 10     | 250              | 2500            |
| 20     | 0                | 750             |
| 40     | 0                | 100             |
| 60     | 0                | 0               |

第3圖為根據本發明之另一個實施例之TTI結構基於改變二電容器板間之該介電/絕緣層之變化之示意圖。

由底部算來之第二層為介電/絕緣層，例如於第2圖所示之薄聚合物層(典型為聚醯亞胺)。

5        此介電/絕緣層對於保證介電層之高絕緣數值極為要緊。如該裝置所需，介電液罕見有極高絕緣性質。有一種絕緣/多孔媒介可讓介電流體擴散進入電容器間隔。若假設該液體具有高介電常數(典型高於1.5至高達數值10及更高)，則液體滲透入電容器間隔，提高裝置之電容。

10       絕緣多孔媒介例如為瓦特曼(Whatman) 5號濾紙或由粒狀絕緣體諸如氧化矽、氧化鋁等所組成之一層。黏彈性液體(經摻雜之聚合物層) (PEI-Mn=60000 D + KI)吸收至該多孔媒介上且擴散通過多孔媒介，如此造成系統之電容改變。

15       表3a顯示如第3圖所示之TTI系統之電容變化。

黏彈性液體根據時間-溫度交互關係於第一電容器方向(導電區段)擴散。當黏彈性液體到達第一導電區段時，電容急劇變化。本實例說明有一導電區段以及隨後電容單一變化之一項配置。有多個電容器區段之類似實驗將造成系

20       統電容階級之多倍增加。

表 3a  
於紙上之PEI，室溫

| 時間(小時) | 電容(pF) |
|--------|--------|
| 0      | 107    |
| 50     | 112    |
| 100    | 115    |
| 120    | 127    |
| 130    | 135    |
| 140    | 145    |

又另一實例係使用介電值隨時間及溫度之電容C增高，將此與首述之電容C隨著一層(或兩層)導電層蝕刻而降低組合。此處將形成多種複雜的時間/溫度輪廓資料。於此種情況下，由於介電效應，電容首先將升高，隨後因蝕刻效應而降低。

第4A-4D圖顯示光學系統。

第4A圖為根據本發明之TTI結構之示意圖，該圖注意力焦點放在裝置之光學性質，經由經摻雜之聚合物層/金屬(較佳為鋁)介面(於頂上經摻雜之聚合物層)觀看TTI。

該裝置之含金屬層置於基材頂上例如為易腐敗貨品包裝(1)。該含金屬層係由金屬層較佳為鋁層(4)、有黏著劑於其一側(2)上之金屬載劑層諸如PP膜、PE膜或紙(3)所組成。

反應性標籤置於含金屬層上，且係由經摻雜之聚合物層(5)及載劑層(6)所組成。第4A圖顯示於反應性標籤層合至含金屬部分前不久之裝置。

於儲存期間，經摻雜之聚合物層(5)須經保護來維持聚

合物性質諸如黏度、濕度、反應性等。容易被去除之覆蓋長條施用至該經摻雜之聚合物層上。覆蓋長條可為聚矽氧膜、PET等。載劑層6也可用作為保護層。

5 鋁層可藉任一種已知技術中之一者製造，該等製造技術包括氣相沉積、電沉積、化學沉積、無電極沉積及甚至沉積為印刷墨水(非必要為導電性)。另外，鋁層可為包裝材料本身之一部分。如所述，此鋁層實質為時間溫度安定。

TTI之時間溫度計數係屬於鋁層與反應性標籤接觸。經摻雜之聚合物與鋁層以溫度相依性之速率反應(化學反應  
10 或物理反應)。不同號誌可放置於鋁層後方因而一旦鋁層耗盡時該號誌將暴露出。

第4B圖也是根據本發明之TTI結構之示意圖，重點放在裝置之光學性質，但於本實施例係通過金屬(較佳為鋁)層觀看TTI(金屬於頂部)。

15 上標籤為鋁層(4)及其載劑諸如PP或PE (6)。TTI之時間溫度計數係始於鋁層與反應性標籤接觸時，該反應性標籤係由一側(2)上有黏著劑之載劑層諸如PP膜、PE膜或紙(3)以及與該鋁層反應之一經摻雜之聚合物層(5)所組成。載劑置於基材頂上，諸如易腐敗貨品包裝(1)頂上。

20 第4B圖顯示恰在反應性標籤層合至含金屬部件前不久之裝置。

儲存期間，經摻雜之聚合物層(5)必須如前文第4A圖所述經保護。

此處之主要優點為因鋁為高度反射層，光不會穿透

鋁，故只要反應未迫近暴露於觀察者之該表面，則該層看起來完好。如此提供該TTI之良好接近於階級函數反應。

第4C圖說明基於可印刷鋁墨水之TTI之一實施例之側視圖。資訊標章(2)及TTI背景(3)印刷於一基材(1)諸如PP、  
5 PET、PE、紙、硬紙板等上。印刷程序可使用已知之印刷及塗覆技術進行，諸如凹版輪轉印刷、膠板印刷、噴墨法、網版印刷、反向輥塗法、美爾桿塗法、簾塗法等。鋁墨水(4)係印刷於背景頂上。活化係始於當該經摻雜之聚合物(5)與其載劑(6)諸如PP、PE或PET接觸時。

10 第4D圖說明另一個實施例之側視圖，此處該TTI係基於一物理氣相沉積鋁(PVD)層。於本實施例中，基材(1)諸如PP、PE、PET或紙等於一側上經過PVD金屬化，獲得薄金屬層(4)諸如鋁。TTI之背景(3)印刷於該基材之另一側上。資訊標章(2)直接印刷於金屬層頂上。墨水及標章印刷  
15 技術經選擇，讓該印刷層對經摻雜之聚合物(5)而不具反應性且非滲透性，可作為PVD鋁之保護層，如此保有該標章之均質背景。使用紫外光可硬化墨水進行膠版印刷為此種適當印刷方法。

第4E圖顯示光學系統之頂視圖。標籤係由資訊標章(2)  
20 於其中心施加金屬層(較佳為鋁)(1)所組成。鋁層係根據時間-溫度交互關係於活化(與經摻雜之聚合物接觸)時蝕刻，最終漏出背景(3)。

第4F圖顯示TTI配置，此處金屬層係由鋁墨水所組成，該鋁墨水係基於得自汽巴公司之美它新鋁顏料，然後金屬

層係以阿克羅那V115  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (5.95%)系統蝕刻。不同顏料係藉其粒徑及粒徑分布區別(美它新墨水之粒徑：91>71>41)。以任意單位(微瓦)記錄透光率呈時間及於40°C溫度之函數。樣板於約500微瓦達到透明。本實例顯示金屬顏料粒徑於金屬層之溶解速率上扮演要角。

第4G圖顯示一種TTI配置，其中該金屬層係由基於得自汽巴公司之美它新-41鋁顏料之兩種墨水所組成，該顏料係藉兩種不同方法(大致上改變加工溫度)而加工成墨水。鋁顏料為於40°C以阿克羅那V115- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (5.1%)系統蝕刻。光功率係如前文第4F圖所述記錄。本實例顯示墨水加工技術對金屬蝕刻過程之時間溫度相依性之影響。

第4H圖顯示使用4.25 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  於阿克羅那V115於40°C所得額外結果。透明度係以時間及所使用之墨水之函數記錄。

第4I圖係有關一種TTI配置，此處金屬層係由PVD(物理氣相沉積)鋁層(OD=2.2)所組成。蝕刻方法係於0、4、7、10、15、25及40°C記錄。經摻雜之聚合物為阿克羅那V115 + 4.25%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 蝕刻系統。觀察得明確的時間-溫度關係。

第4J圖係有關一種TTI配置，此處金屬層係由PVD(物理氣相沉積)鋁層(OD=2.2)所組成。蝕刻方法係於0、4、7、10、15、25及40°C記錄。經摻雜之聚合物為阿克羅那V115 + 5.1%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 蝕刻系統。觀察得明確的時間-溫度關係。

### 【圖式簡單說明】

第1圖為包含一層金屬層與經摻雜之聚合物層接觸之

電阻TTI之示意說明。

第2圖為根據本發明之一個實施例之TTI結構之示意圖。

5 第3圖為根據本發明之另一個實施例之TTI結構基於改變二電容器板間之該介電/絕緣層之變化之示意圖。

第4A圖為根據本發明之TTI結構之示意圖。

第4B圖為根據本發明之TTI結構之示意圖

第4C圖說明基於可印刷鋁墨水之TTI之一實施例之側視圖。

10 第4D圖說明另一個實施例之側視圖。

第4E圖顯示光學系統之頂視圖。

第4F圖顯示TTI配置。

第4G圖顯示一種TTI配置。

第4H圖顯示鋁類別對TTI壽命之影響。

15 第4I圖係有關一種TTI配置。

第4J圖係有關一種TTI配置。

### 【主要元件符號說明】

- 1...基材、易腐敗貨品包裝
- 2...一側、資訊標章
- 20 3...TTI背景、金屬載劑層
- 4...金屬層、鋁層
- 5...經摻雜之聚合物層
- 6...載劑層

## 五、中文發明摘要：

本發明大致上係屬於測量及指示技術領域，且係關於時間溫度指示器及其製法及其用法。特定言之，該時間溫度指示器包含一時間溫度指示器，包含至少一層金屬層或含金屬層，且係與該金屬層或該含金屬層直接接觸之至少一層摻雜聚合物層，其中該摻雜劑為酸、鹼或鹽或光潛酸或光潛鹼，其中該摻雜劑係添加至聚合物，及/或至少一層聚合物層，其中聚合物係使用酸基或潛酸基或鹼基或潛鹼基官能化；或一時間溫度指示器包含含有金屬顆粒及光潛酸或光潛鹼之至少一層聚合物層，或含有金屬顆粒之至少一層聚合物層，其中該聚合物係以潛酸基或潛鹼基官能化。

## 六、英文發明摘要：

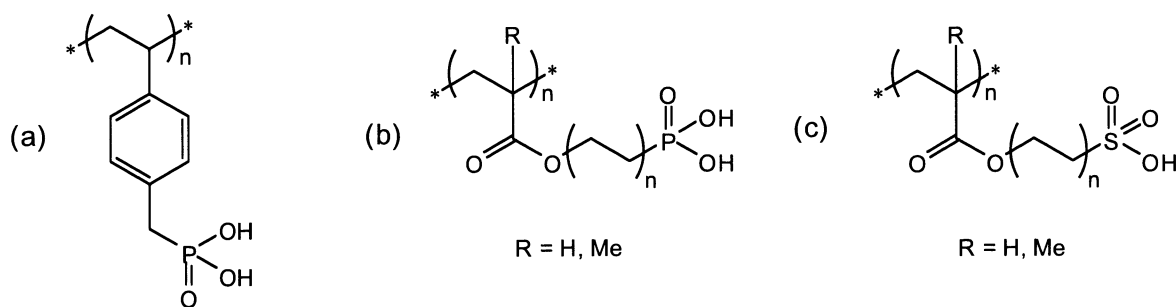
The present invention is generally in the field of measuring and indicating techniques and relates to a time-temperature indicator and methods of manufacturing and use thereof. More specifically, the time-temperature indicator comprises a time temperature indicator comprising at least one metal layer or metal containing layer and in direct contact to the metal layer or to the metal containing layer at least one doped polymer layer, wherein the dopant is an acid, a base or a salt or a photolent acid or a photolent base which dopant is added to the polymer, and/or at least one polymer layer wherein a polymer is functionalized with acidic or latent acidic or basic or latent basic groups; or

a time temperature indicator comprising at least one polymer layer containing metal particles and a photolent acid or a photolent base, or at least one polymer layer containing metal particles wherein the polymer is functionalized with latent acidic or latent basic groups.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種時間溫度指示器，包含一種時間溫度指示器解決，  
包含至少一層金屬層或含金屬層，且係與該金屬層或該  
含金屬層直接接觸之至少一層摻雜聚合物層，其中該摻  
5 雜劑為酸、鹼或鹽或光潛酸或光潛鹼，其中該摻雜劑係  
添加至聚合物，及/或至少一層聚合物層，其中聚合物  
係使用酸基或潛酸基或鹼基或潛鹼基官能化；或一時間  
溫度指示器包含含有金屬顆粒及光潛酸或光潛鹼之至  
少一層聚合物層，或含有金屬顆粒之至少一層聚合物  
10 層，其中該聚合物係以潛酸基或潛鹼基官能化。
2. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜  
劑為鹽。
3. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜  
劑為酸。
- 15 4. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜  
劑為鹼。
5. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜  
劑為光潛酸，此處當以光照射時為酸經釋放。
6. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜  
20 劑為光潛酸，此處當以光照射時為鹼經釋放。
7. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜  
劑為聚合物，該聚合物係經由酸基或潛酸基或鹼基或潛  
鹼基官能化。
8. 如申請專利範圍第項之時間溫度指示器，其中該官能化

聚合物為



9. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該摻雜劑係以1-20%之濃度，較佳為1-10%之濃度添加。
- 5 10. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該金屬係選自於鋁、銅、銀、鐵、錳、錫、鉻、鋅、鎳、鈦及此等金屬之合金。
11. 如申請專利範圍第10項之時間溫度指示器，其中該金屬層為鋁層。
- 10 12. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該金屬層為含金屬層，其係由基於金屬顏料分散液之墨水所組成。
13. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該金屬層為含金屬顆粒之聚合物基體。
- 15 14. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該金屬層為一電阻器裝置之一部分。
15. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器，其中該金屬層為一電容TTI裝置之一部件，其係以至少二導電層具有一介電/絕緣層於其間為特徵。
- 20 16. 一種製造如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器之方法，該方法包含下列步驟

a) 經由添加鹽、酸或鹼至該聚合物來摻雜一聚合物，或製備一經官能化之聚合物，如此獲得一反應性聚合物；

5      b) 施用步驟a)之聚合物至一基材上，如此獲得一個標籤；

c) 施用一金屬層或一含金屬層至一基材上，如此獲得一第二標籤；

d) 經由施用步驟b)之反應性聚合物標籤至步驟c)之金屬層上來活化。

10      17. 如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器之方法，該方法包含下列步驟

一種製造如前文所述之該時間溫度指示器之方法，包含下列步驟

15      a) 經由添加潛酸或潛鹼至該聚合物來摻雜一聚合物，或製備具有潛酸基或潛鹼基之一官能化聚合物，如此獲得一潛伏反應性聚合物；

b) 經由以光照射活化步驟a)之該潛伏反應性聚合物，如此獲得一反應性聚合物；

20      c) 使用步驟a)之聚合物至於一基材上之一金屬層或一含金屬層上，如此獲得一標籤，藉此可於活化前、或於活化後、或於同時進行將各層彼此堆疊；或

d) 添加金屬顆粒至含有該潛酸或潛鹼之聚合物層，或添加至具有潛酸基或潛鹼基之官能化聚合物，以及經由以光照射活化。

18. 一種活化與配送如申請專利範圍第1項之TTI標籤之方法，包含二標籤配送器，此處一個配送器將載有該經摻雜之聚合物層之標籤附接至該金屬層表面，而該第二配送器將該組合標籤沉積於欲附接該TTI指示器之該貨品表面上。

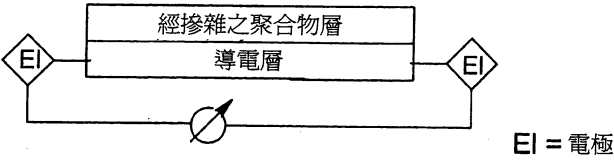
5

19. 一種活化及配送如申請專利範圍第1項之一TTI標籤之方法，包含兩個標籤配送器，此處一個配送器係將該含金屬標籤配送於該TTI指示器欲附接至該貨品表面上；而該第二配送器係將載有摻雜聚合物層之該層沉積至該含金屬標籤之表面上。

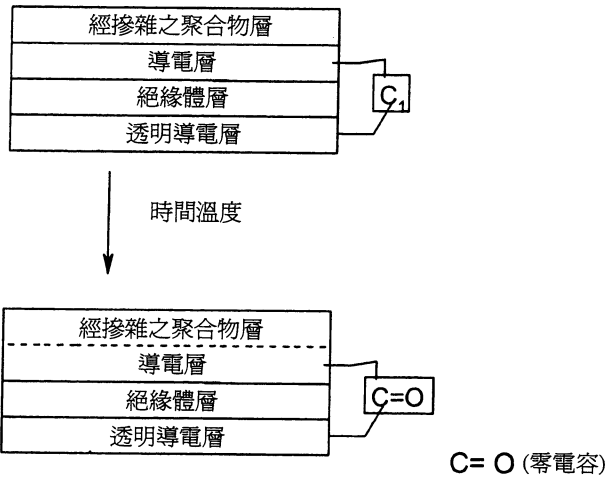
10

20. 一種使用如申請專利範圍第1項之時間溫度指示器來監視產物包裝之儲存時間以及檢測超過時間限度之用途。

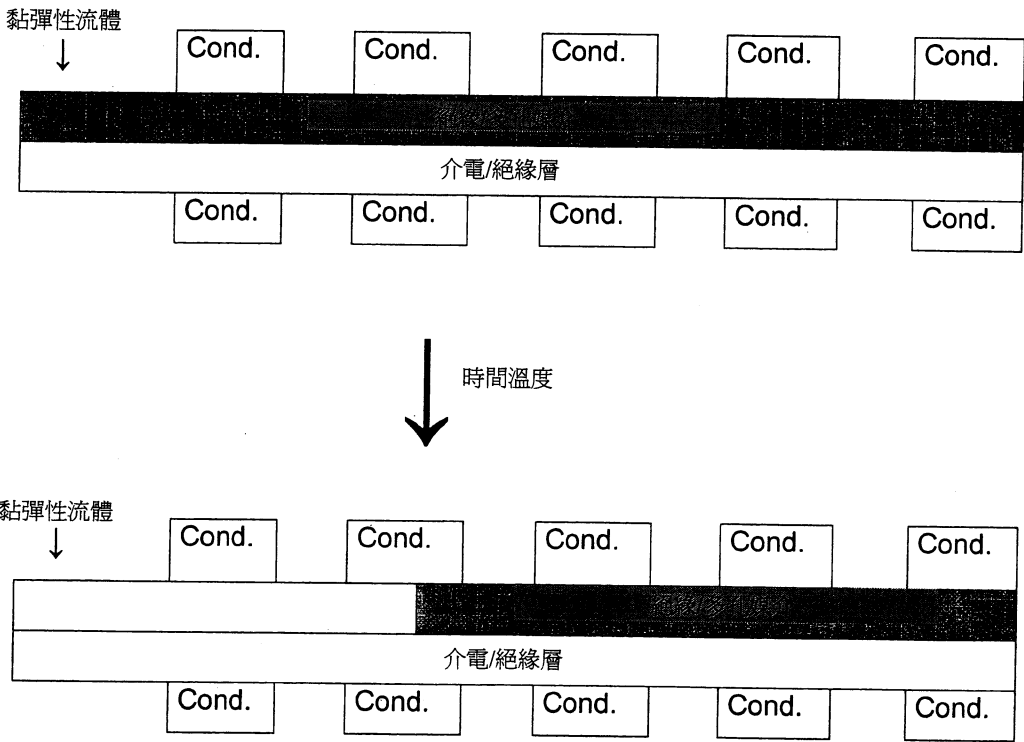
第1圖



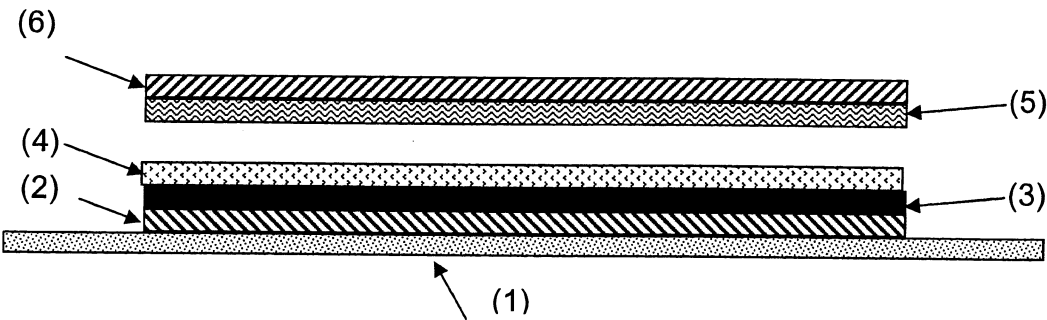
第2圖



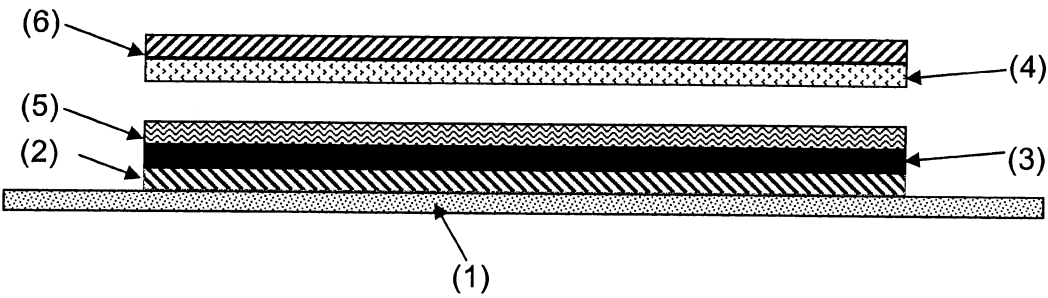
第3圖



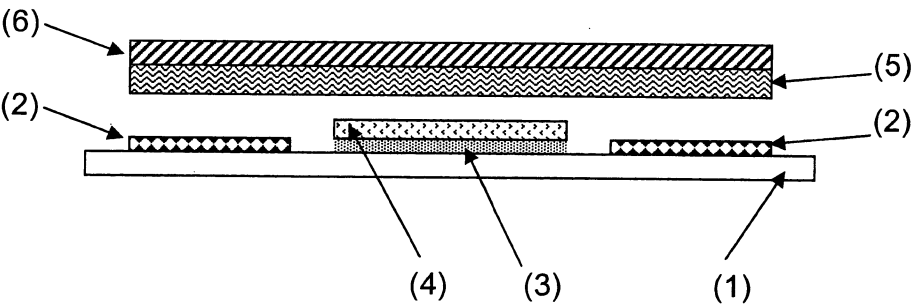
第4A圖



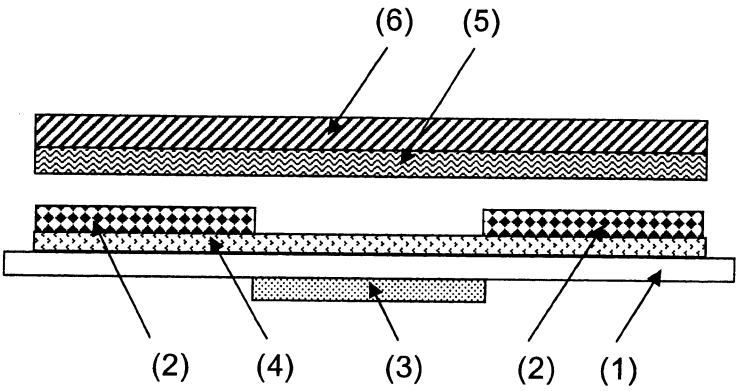
第4B圖



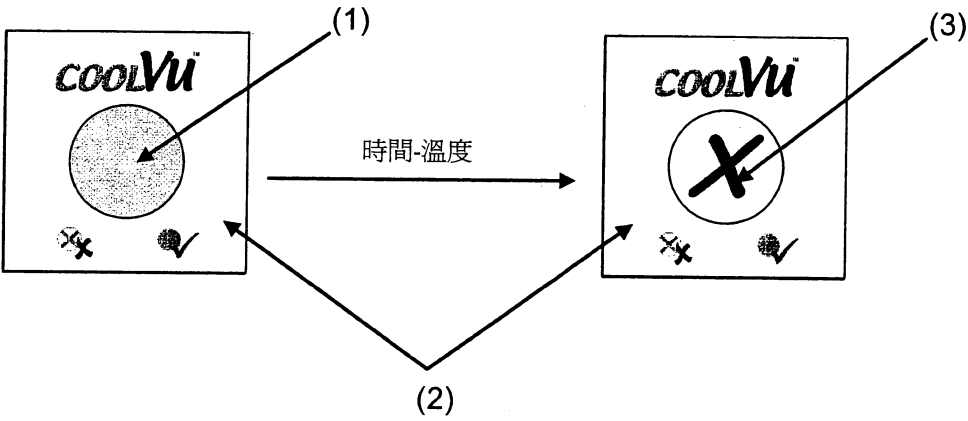
第4C圖



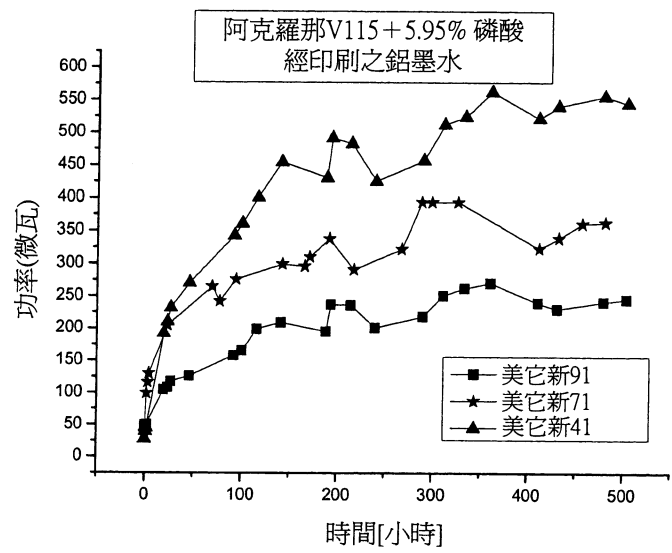
第4D圖



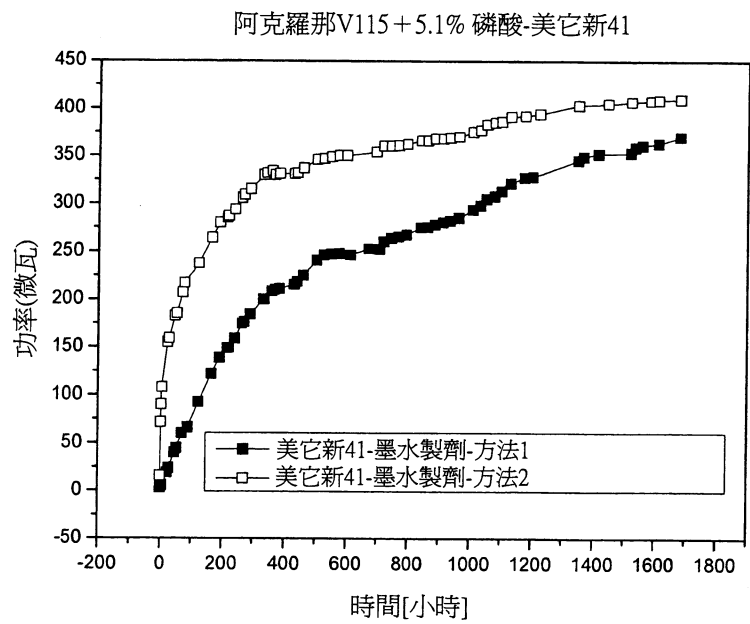
第4E圖



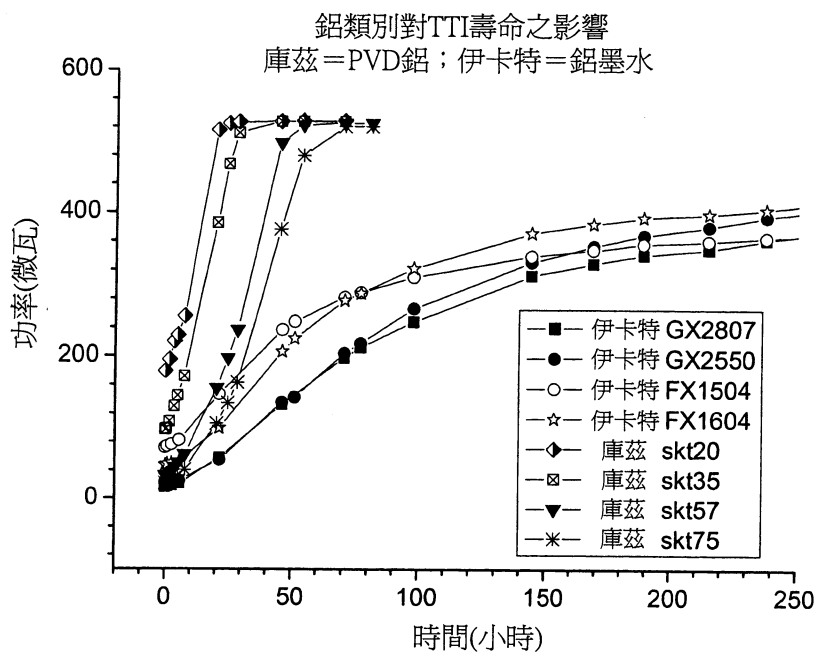
第4F圖



第4G圖

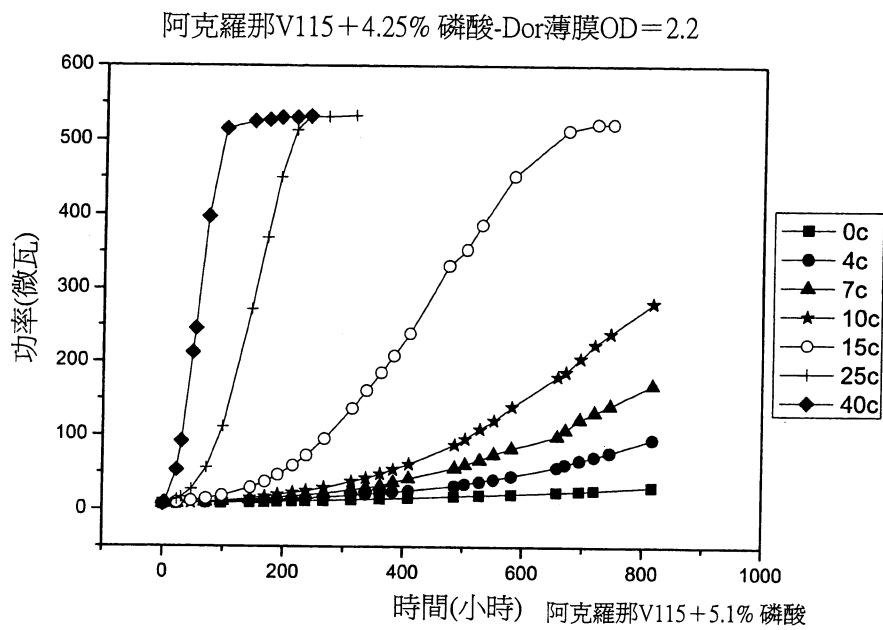


第4H圖

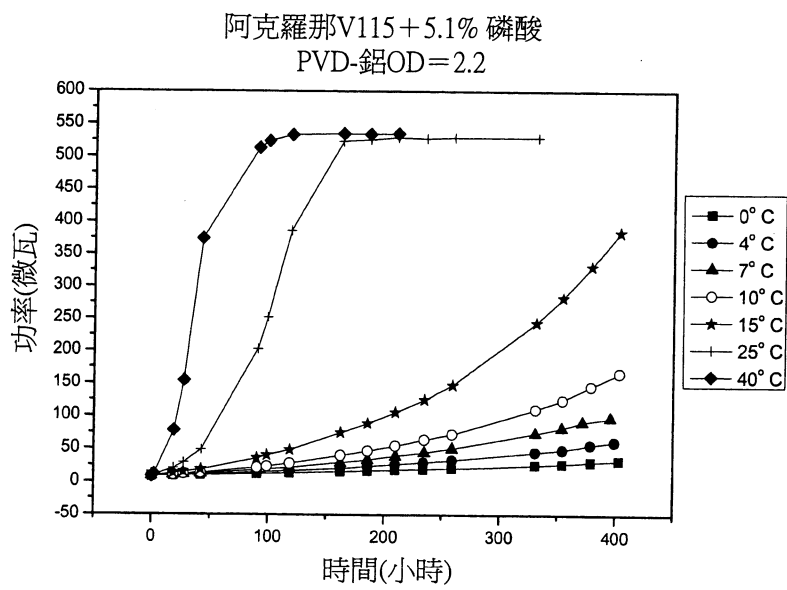


| 於40℃達350微瓦所需時間 |            |            |           |
|----------------|------------|------------|-----------|
| 鋁類別            | 鋁          | 時間<br>(小時) | 時間<br>(日) |
| PVD            | 庫茲 skt20   | 12 小時      | 0.5 日     |
|                | 庫茲 skt35   | 18 小時      | 0.75 日    |
|                | 庫茲 skt57   | 36 小時      | 1.5 日     |
|                | 庫茲 skt75   | 43 小時      | 1.8 日     |
| 墨水             | 伊卡特 FX1604 | 124 小時     | 5.2 日     |
|                | 伊卡特 GX2550 | 166 小時     | 6.9 日     |
|                | 伊卡特 FX1504 | 175 小時     | 7.3 日     |
|                | 伊卡特 GX2807 | 218 小時     | 9.1 日     |

第4I圖



第4J圖



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 2 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：