



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I400281B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：094127265

(22)申請日：中華民國 94 (2005) 年 08 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08J3/205 (2006.01) C09D5/00 (2006.01)

(30)優先權：2004/08/13 世界智慧財產權組織 PCT/KR2004/002033

(71)申請人：李海旭 (南韓) LEE, HAE-WOOK (KR)

南韓

(72)發明人：李海旭 LEE, HAE-WOOK (KR)；朴晉弘 PARK, JIN-HONG (KR)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

(56)參考文獻：

CN 1411497A

EP 0795565A1

JP 4-220468A

JP 2000-109742A

JP 2000-119018A

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

機能性覆層之組成物及其所形成之薄膜以及形成此組成物及薄膜的方法

COMPOSITION FOR FUNCTIONAL COATINGS, FILM FORMED THEREFROM AND METHOD FOR FORMING THE COMPOSITION AND THE FILM

(57)摘要

本發明是有關於一種機能性薄膜組成物，且特別是有關於如與水性、醇類或非水性樹脂黏合劑相容的熱射線屏蔽薄膜、近紅外線屏蔽薄膜、陶瓷染色薄膜、色度校正薄膜、導電薄膜、磁性薄膜、鐵磁薄膜、介電薄膜、鐵電薄膜、電色薄膜、電發光薄膜、絕緣薄膜、反射薄膜、防反射薄膜、催化薄膜、光催化薄膜、選擇性光吸收薄膜、硬質薄膜和抗熱薄膜之機能性薄膜的組成物，及其所形成之薄膜，以及形成此組成物與薄膜的方法。

The present invention relates to compositions for functional films, and more particularly to compositions for functional films such as a heat ray screening film compatible with hydrolic or alcoholic and anti-hydrolic resin binder, a near infrared screening film, a chrominance correcting film, a conductive film, a magnetic film, a ferromagnetic film, a dielectric film, a ferroelectric film, an electrochromic film, an electroluminescence film, an insulating film, a reflecting film, a reflection preventing film, a catalyst film, a photocatalyst film, a light selectively absorbing film, a hard film, and a heat resisting film, films formed therefrom, and a method of forming the compositions and the films.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94127265
※ 申請日：94.8.11 ※IPC 分類：C08J 3/205
C09D 5/60

一、發明名稱：(中文/英文)

機能性覆層之組成物及其所形成之薄膜以及形成此組成物及薄膜的方法

COMPOSITION FOR FUNCTIONAL COATINGS,
FILM FORMED THEREFROM AND METHOD FOR
FORMING THE COMPOSITION AND THE FILM

二、中文發明摘要：

本發明是有關於一種機能性薄膜組成物，且特別是有關於如與水性、醇類或非水性樹脂黏合劑相容的熱射線屏蔽薄膜、近紅外線屏蔽薄膜、陶瓷染色薄膜、色度校正薄膜、導電薄膜、磁性薄膜、鐵磁薄膜、介電薄膜、鐵電薄膜、電色薄膜、電發光薄膜、絕緣薄膜、反射薄膜、防反射薄膜、催化薄膜、光催化薄膜、選擇性光吸收薄膜、硬質薄膜和抗熱薄膜之機能性薄膜的組成物，及其所形成之薄膜，以及形成此組成物與薄膜的方法。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to compositions for functional films, and more particularly to compositions for functional films such as a heat ray screening film compatible with hydrolic or alcoholic and anti-hydrolic resin binder, a near infrared screening film, a chrominance correcting film, a conductive film, a magnetic film, a ferromagnetic film, a dielectric film, a ferroelectric film, an electrochromic film, an electroluminescence film, an insulating film, a reflecting film, a reflection preventing film, a catalyst film, a photocatalyst film, a light selectively absorbing film, a hard film, and a heat resisting film, films formed therefrom, and a method of forming the compositions and the films.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：
無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種機能性薄膜組成物，且特別是有關於如與水性、醇類或非水性樹脂黏合劑相容的熱射線屏蔽薄膜、近紅外線屏蔽薄膜、陶瓷染色薄膜、色度校正薄膜、導電薄膜、磁性薄膜、鐵磁薄膜、介電薄膜、鐵電薄膜、電色薄膜、電發光薄膜、絕緣薄膜、反射薄膜、防反射薄膜、催化薄膜、光催化薄膜、選擇性光吸收薄膜、硬質薄膜和抗熱薄膜之機能性薄膜的組成物，及其所形成之薄膜，以及形成此組成物與薄膜的方法。

【先前技術】

由各種機能性材料所形成的機能性薄膜之製造方法包括使用真空製程的方法，以及使用濕式製程的方法。使用真空製程的方法包括物理氣相沈積法例如濺鍍法、電子束沈積法、離子披覆法、雷射剝蝕法以及化學氣相沈積法例如熱化學氣相沈積法、光化學氣相沈積法與電漿化學氣相沈積法。使用濕式製程的方法包括運用溶膠-凝膠之深塗布法以及旋轉塗布法。

然而，使用真空製程的方法需要複雜的製造流程與設備致使製造成本增加。另一方面，在大多數運用溶膠-凝膠法的例子需要一道高溫的燒結製程，使得製程時間拉長。因此，在製造薄膜上會有所限制。熱射線屏蔽薄膜將在各種機能性薄膜中提及。有效阻隔熱的透光覆層薄膜有利於與預防積體電路或電子元件故障以及預防信用卡偽造的工

具相結合，或是與藉由減少太陽能從窗戶進入室內與交通工具中的數量而減輕降溫或加熱的成本之方法相結合。此外，當它們應用在各種產品如光學纖維、遮陽板、PET 容器、包裝薄膜、玻璃、紡織品、加熱器觀察孔與加熱設備上還可提供屏蔽紅外線的效果。

多種能夠穿透可見光範圍之波長 380~780nm 光線，且反射紅外線範圍附近之波長 800~2500nm 的薄膜已經揭露，以下列方法形成：(1)以噴塗製程形成配方為氧化錫與氧化銻的薄膜（參考 JP03-103341）；(2)藉由物理氣相沈積、化學氣相沈積或濺鍍在玻璃基底上形成摻雜錫的氧化銻薄膜；(3)藉由有機溶劑和有機黏合劑，於基底上塗布有機染料類如 phthalocyanine 系列、蒽醌系列(anthraquinone series)、萘酚醌系列(naphtoquinone series)、naphtalocannine 系列、縮合偶氮聚合物(condensed azo polymers)與吡咯系列(pyrrol series)的近紅外線吸收劑(near-infrared absorber)，或是將近紅外線吸收劑(about-infrared absorber)轉換為覆層。

然而，方法(1)需要一層厚的薄膜，因為它屏蔽熱射線的效能弱，導致可見光的穿透率低。方法(2)耗費高製造成本因為其需要設備以準確地將氣壓控制在高真空下，塗布薄膜的尺寸與形狀受到限制，且因其量產率不足，不利於實行。方法(3)因為其可見光與暗色的穿透率低，無法增進熱屏蔽效率，且對於近紅外線的吸收只限於波長 690~1000nm。

儘管方法(1)與方法(2)可用於屏蔽紫外線與熱射線，然而它們無法接收來自於行動電話、電視與無線電的電波，因為它們的材質會由於其表面電阻小，也就是高電傳導，而反射電波。

為了克服這些問題，在日本專利號 JP56-156606、JP58-117228 與 JP63-281837 揭露提出多種技術，其中有混合銻摻雜氧化錫(antimony-doped tin oxide，之後以 ATO 表示)的樹脂黏合劑，ATO 是直接加入樹脂黏合劑溶解於有機溶劑中，藉由將有機黏合劑和氧化錫奈米粒子加入可撕裂的界面活性劑沈積覆層化合物，形成熱射線屏蔽薄膜。然而，仍然要夠厚的薄膜才能達到遮蔽紅外線的功能，包含可見光的低穿透率而降低透明度。

另一方面，日本專利號 JP07-24957、JP07-70363、JP07-70481、JP07-70842、JP07-70445 與 JP08-41441 揭露一種利用惰氣環境下加工或製造 ITO 奈米粒子形成粉末的方法，此種粉末具有極佳的遮蔽熱射線效能，以及一種形成熱屏蔽薄膜的方法，利用混合有機/無機黏合劑以及由水或醇類溶劑製成的分散溶膠(dispersion sol)，不使用有機溶劑，其於波長 100nm 以下的狀況遮蔽了 90%以上的熱射線。然而，由於 ITO 奈米粒子主要是由相當昂貴的銦所形成，且是在惰氣環境下進行二次製程所得，基於其高生產成本，要用在實際施行上會有所限制。再者，當 ITO 奈米粒子與紫外線硬化樹脂黏合劑混合時會造成分層或結合，且其保存狀況差。日本專利號 JP09-324144、JP09-310031、

JP09-316115、JP09-316363、JP10-100310 與 JP12-169765 揭露了一種形成具有極佳熱射線屏蔽特性之薄膜的方法，這個方法是將第一熱射線屏蔽奈米粒子之分散溶膠與第二熱射線屏蔽化合物（近紅外線吸收劑或 6-硼奈米粒子）混合，或是混合相關的覆層化合物。但是，這種方法，明顯地破壞可見光穿透率，或者不容易在形成第二熱射線屏蔽化合物的分散溶膠時，誘發分散，而無法以低成本量產此種熱射線屏蔽薄膜。日本專利號 JP06-262717、JP06-316439、JP06-257922、JP08-281860、JP09-108621 與 JP09-151203，以及美國專利公開號 20020090507 揭露了形成 ATO 水性分散溶膠與有機 ATO（也就是藉由將 ATO 的親水表面轉換為疏水表面以加強與有機溶劑之共用性）之有機溶劑分散溶膠的方法，以及形成與水性黏合劑和有機樹脂黏合劑有關的熱射線屏蔽覆膜之方法。然而，水性 ATO 溶膠與有機樹脂黏合劑的共用性不足，且有機 ATO 溶膠與水性樹脂黏合劑的共用性不足。尤有甚者，有機 ATO 溶膠需要第二製程以變換親水表面為疏水表面，這導致生產成本的增加。

技術問題

一般來說，用來分散機能性奈米粒子的溶劑包括極性溶劑如水與醇類，以及非極性有機溶劑如甲苯（toluene）與二甲苯（xylene）。當分散溶膠是用極性溶劑如水與醇類所形成的，則其無法與非水性黏合劑樹脂相容，以致於分散溶膠無法使用在非水性黏合劑樹脂上。相反地，當分

散溶膠是用非極性有機溶劑所形成的，則無法與水性黏合劑樹脂相容，以致於分散溶膠無法用在水性黏合劑樹脂上。因此，在目前的技術上，對不同種類的黏合劑樹脂使用一種分散溶膠是不可能的。既然機能性奈米粒子的表面是親水性的，當機能性奈米粒子分散於非極性有機溶劑時，就需要施加一道額外的粉末製造步驟以使粉末的親水性表面改變為疏水性，這對於時間和成本而言是不利的。

因此，有必要開發一種具有極佳的熱射線遮蔽特質之改良的低價覆膜。

本發明的目的之一就是在提供一種形成機能性薄膜的方法，能夠以低價大量生產，以及提供其所形成的機能性薄膜組成物。

【發明內容】

技術解決方案

為了達成本發明的目的，本發明提供一種於兩性溶劑中均勻分散機能性奈米粒子而形成機能性奈米粒子分散溶膠（兩性溶劑分散溶膠）的方法。此機能性奈米粒子是指構成機能性薄膜的奈米粒子。機能性奈米粒子包括導電奈米粒子、鐵電奈米粒子、介電與鐵電奈米粒子、金屬氧化物、硫化物、硼化物、氮化物、近紅外線屏蔽染料，以及二成分系、三成分系與四成分系無機色素化合物，但不限於此。用於形成熱射線屏蔽薄膜的導電性奈米粒子包括氧化錫、氧化銦、氧化鋅、氧化鎘、銻摻雜氧化錫(ATO)、銦摻雜氧化錫(ITO)、銻摻雜氧化鋅(AZO)、氟摻雜氧化

錫(FTO)與鋁摻雜氧化鋅，但不限於上述這些。

用來形成磁性薄膜或鐵電薄膜的磁性與鐵電奈米粒子包括 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 CO-FeO_x 、鐵鋇、 α -Fe、Fe-CO、Fe-Ni、Fe-Co-Ni、Co 與 Co-Ni。

用來形成介電薄膜與鐵電薄膜的介電與鐵電奈米粒子包括鈦酸鎂、鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦鋇酸鉛(lead zirconium titanate, PZT)、鈦鋇酸鉛鋇(lead lanthanum zirconate titanate, PLZT)、包含矽酸鉛、鎂基材料(lead, magnesium silicate base material)的鈣鈦礦化合物(perovskite compound)。

金屬氧化物包括 FeO_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 TiO 、 ZnO 、 ZrO_2 與 WO_3 ，但不限於上述這些。

硫化物包括 SO_2 與 ZnS ，但不限於此。

硼化物包括 LaB_6 ，但不限於此。

氮化物 TiN 、 SiN 、 WN 與 TaN ，但不限於此。

近紅外線屏蔽染料包括 phthalocyanine 系列、蒽醌系列(anthraquinone series)、萘酚醌系列(naphtoquinone series)、naphtalooctannine 系列、縮合偶氮聚合物(condensed azo polymers)與吡咯系列(pyrrol series)，但不限於此。

二成分系、三成分系與四成分系無機色素化合物包括黃色(Ti-Sb-Ni , Ti-Sb-Cr)、棕色(Zn-Fe)、紅色(Zn-Fe-Cr)、綠色(Ti-Zn-Co-Ni , Co-Al-Cr-Ti)、藍色(Co-Al , Co-Al-Cr)與黑色(Cu-Cr-Mn , Cu-Mn-Fe)，但不限於此。

機能性薄膜包括熱射線屏蔽薄膜、近紅外線屏蔽薄

膜、色度校正薄膜、導電薄膜、磁性薄膜、鐵磁薄膜、介電薄膜、鐵電薄膜、電色薄膜、電發光薄膜、絕緣薄膜、反射薄膜、防反射薄膜、催化薄膜、光催化薄膜、選擇性光吸收薄膜、硬質薄膜與抗熱薄膜，但不限於此。

兩性溶劑包括乙二醇甲醚(ethylene glycol monomethyl ether)、乙二醇乙醚(ethylene glycol monoethyl ether)、乙二醇丙醚(ethylene glycol monopropyl ether)和乙二醇丁醚(ethylene glycol monobutyl ether)，但不限於此。

機能性奈米粒子之重量百分比介於 0.1 至 80% 之間，兩性溶劑的重量百分比介於 20 至 99.9% 之間。機能性奈米粒子之重量百分比較佳介於 5 至 60% 之間，兩性溶劑的重量百分比較佳介於 40 至 95% 之間。均勻分散於兩性溶劑的機能性奈米粒子之直徑約為不大於 100 μ m，且較佳是不大於 1 μ m。機能性奈米粒子的直徑較佳是 10-100nm，且不小於所有粒子之 60% 的直徑較佳是在 100nm 之內。直徑不大於 200nm 的粒子在可見光區的波長範圍不會分散，無法使機能性薄膜維持透明。

一般而言，用來分散機能性奈米粒子的溶劑包括極性溶劑如水與醇類，以及非極性有機溶劑如甲苯與二甲苯。當分散溶膠是用極性溶劑如水與醇類所形成的，則其無法與非水性黏合劑樹脂相容，以致於分散溶膠無法使用在非水性黏合劑樹脂上。相反地，當分散溶膠是用非極性溶劑所形成的，則無法與水性黏合劑樹脂相容，以致於分散溶膠無法用在水性黏合劑樹脂上。因此，在目前的技術上，

對不同種類的黏合劑樹脂使用一種分散溶膠是不可能的。既然機能性奈米粒子的表面是親水性的，當機能性奈米粒子分散於非極性有機溶劑時，就需要施加一道額外的粉末製造步驟以使粉末的親水性表面改變為疏水性，這對於時間和成本而言是不利的。

有益效果

因此，根據本發明，將機能性奈米粒子分散於兩性溶劑中以形成兩性溶劑分散溶膠，因而能夠使機能性奈米粒子與所有黏合劑混合，而不需要施加一道二次製造步驟，使機能性奈米粒子的表面變為疏水性。

當機能性奈米粒子分散於兩性溶劑而形成兩性溶劑分散溶膠時，可加入表面電荷調節劑、分散劑或表面電荷調節劑與分散劑。

表面電荷調節劑包括有機酸、無機酸與聚合物酸，但不限於此。有機酸包括醋酸與冰醋酸但不限於此。無機酸包括氫氯酸、硝酸、磷酸與硫酸，但不限於此。聚合物酸包括聚丙烯酸但不限於此。例如，當氫氯酸做為含有 10wt % 銻的 ATO 的表面電荷調節劑，可以是 5×10^{-4} 至 3.5×10^{-3} 克的酸對 1g 機能性奈米粒子。

另一方面，分散劑使機能性奈米粒子外皮增厚，安定這些機能性奈米粒子。分散劑包括一含胺分散劑、一含酸分散劑和一中性分散劑，但不限於此。分散劑包括 Anti-Terra-203, Anti-Terra-204, Anti-Terra-205, Anti-Terra-206, Anti-Terra-U, Anti-Terra-U100,

Anti-Terra-U80, BYK-154, BYK-220S, BYK-P104,
BYK-P104S, BYK-P 105, BYK-9075, BYK-9076,
BYK-9077, Byklumen, Disperbyk, Disperbyk-101,
Disperbyk-102, Disperbyk-103, Disperbyk-106,
Disperbyk-107, Disperbyk-108, Disperbyk-109,
Disperbyk-110, Disperbyk-111, Disperbyk-112,
Disperbyk-115, Disperbyk-116, Disperbyk-130,
Disperbyk-140, Disperbyk-142, Disperbyk-160,
Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163,
Disperbyk-164, Disperbyk-166, Disperbyk-167,
Disperbyk-169, Disperbyk-170, Disperbyk-171,
Disperbyk-174, Disperbyk-176, Disperbyk-180,
Disperbyk-181, Disperbyk-182, Disperbyk-183,
Disperbyk-184, Disperbyk-185, Disperbyk-187,
Disperbyk-190, Disperbyk-191, Disperbyk-192,
Disperbyk-2000, Disperbyk-2001, Disperbyk-2050,
Disperbyk-2070, Disperbyk-2150, Lactimon, and

Lactimon-WS (BYK Chemic GmbH)。例如，關於機能性奈米粒子，分散劑使用量介於 1 至 30wt% 之間。當分散劑使用量小於 1wt%，黏性與保存安定性會遭到破壞。當分散劑使用量大於 30wt%，覆膜的物理性質可能會破壞。當奈米粒子分散在兩性溶劑時，表面電荷調節劑與分散劑改善了所形成的機能性奈米粒子分散溶膠的表面特性，並使得機能性奈米粒子更有效地分散。

表面電荷調節劑使得機能性奈米粒子藉由靜電斥力輕易地分散。在分散溶膠（機能性薄膜的組成物）中，機能性奈米粒子的表面帶有電荷。表面電荷調節劑可能會加強分散溶膠表面的電荷，使得所有的奈米粒子具有相同的電荷。反離子(Counter-ions)圍繞著分散溶膠以形成一雙電性層(electrical double layer)。隨著雙電性層的增厚，安定了分散溶膠。

本發明之機能性奈米粒子表面的等電點(isoelectric point)隨著奈米粒子的種類與狀態而不同。ATO 的 $pH_{iep}=3.7$ ，ITO 的 $pH_{iep}=8.5$ 。因此，ATO 在 $pH>8$ 的情況下，ITO 在 $pH<6$ 的情況下，各個懸粒(suspensions)是安定的。為了分散用的表面電荷調節劑之數量與種類隨著導電奈米粒子的組成物、種類與數量而不同。因此，較佳是依照分散的情形決定分散用的表面電荷調節劑之數量與種類。當氫氯酸於含有 10wt% 銻之 ATO 用作表面電荷調節劑時，可以是 5×10^{-4} 至 $3.5\times 10^{-3}g$ 的酸對 1g 的奈米粒子。

ITO 奈米粒子與 ATP 奈米粒子不同，其具有一高等電點。因此，表面電荷是依照使用分散溶膠的用途而決定。當形成的分散溶膠為高密度、低黏性，在兩性溶劑中分散奈米粒子，較佳是不要去控制其表面電荷，而是應用分散劑。表面電荷調節劑包括有機酸、無機酸與聚合物酸，但不限於此。有機酸包括醋酸與冰醋酸，但不限於此。無機酸包括氫氯酸、硝酸、磷酸與硫酸，但不限於此。聚合物酸包括聚丙烯酸，但不限於此。

再者，分散劑使得機能性奈米粒子因立體阻礙而輕易地分散。造成立體阻礙的分散劑具有下列這兩種結構。

第一種，分散劑具有能夠附著導電奈米粒子表面的一個官能基或多個官能基，對於導電奈米粒子有吸引力，使得分散劑強力地持續附著於染料表面。

第二種，分散劑具有適用的碳氫分支，分散劑在導電奈米粒子周圍使碳氫分支懸於兩性溶劑中。將碳氫分支懸於兩性溶劑中，並使碳氫分支附著於導電粒子的表面就是所謂立體阻礙或熵安定(entropic stabilization)。

分散劑聚合物與兩性溶劑交互作用，使導電奈米粒子周圍的外皮增厚，從而改善安定性。

溶膠藉由上述安定方法而分散可以用於非水性樹脂黏合劑與使用部分溶劑的水性黏合劑樹脂。分散劑幫助導電奈米粒子直接地分散於兩性溶劑中，或是與表面電荷調節劑一起幫助導電奈米粒子分散於兩性溶劑。分散劑附著於分散在兩性溶劑中的分散溶膠，藉著靜電斥力與立體阻礙使得奈米粒子之間的距離維持均勻，預防奈米粒子黏合破壞黏性。

本發明所形成的奈米粒子分散溶膠可安定適用於水性、醇類與非水性樹脂黏合劑。同時，本發明的機能性薄膜組成物具有極佳的保存安定性。

為了達到上述目的，提供一種使用機能性奈米粒子分散溶膠形成機能性薄膜的方法。在本發明之形成機能薄膜的方法中，機能性奈米粒子分散溶膠與黏合劑樹脂使用一

攪拌器彼此均勻地混合，以形成機能性薄膜組成物，接著，於各種薄膜、塑膠模型或玻璃上塗布此機能性薄膜組成物。

各種透明薄膜、塑膠模型或玻璃上塗布此機能性薄膜組成物，並且硬化以形成機能性薄膜如熱射線屏蔽薄膜、近紅外線屏蔽薄膜、陶瓷染色薄膜、色度校正薄膜、導電薄膜、磁性薄膜、鐵磁薄膜、介電薄膜、鐵電薄膜、電色薄膜、電發光薄膜、絕緣薄膜、反射薄膜、防反射薄膜、催化薄膜、光催化薄膜、選擇性光吸收薄膜、硬質薄膜與抗熱薄膜。

塗布各種薄膜、塑膠模型或玻璃的方法包括旋轉塗布、深層塗布、回旋塗步(roll coating)、棒狀塗布(bar coating)、螢幕塗布(screen coating)、凹版印刷塗布(gravure)、微波凹版印刷塗布(microgravure)與膠印(offset)，但不限於此。

機能性奈米粒子分散溶膠與黏合劑樹脂可以 97：3 至 30：70 的比例互相混合，但較佳的混合比例是介於 95：5 至 70：30 之間。

雖然不限於此，但黏合劑樹脂較佳是使用可以形成具有良好透光度薄膜的。當黏合劑樹脂可以彼此相容，也可以依照硬化狀況如熱硬化或紫外光硬化，來選擇一種、兩種或多種黏合劑樹脂。水性黏合劑樹脂包括水性乳狀型黏合劑樹脂如水溶性的醇酸(alkyd)、聚乙烯醇(polyvinylalcohol)、聚丁醇(polybutylalcohol)、丙烯酸(acryl)、丙烯苯乙烯(acrylstyrene)與乙酸乙烯酯

(vinylacetate)。醇類黏合劑樹脂包括聚乙炔丁醛(polyvinylbutyral)和聚乙炔縮醛(polyvinylacetal)。非水性熱硬化黏合劑樹脂包括丙烯酸(acryl)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚氯乙炔(polyvinylchloride)、胺甲酸乙酯(urethane)、三聚氰胺(melamine)、醇酸(alkyd)、聚酯(polyester)和環氧(epoxy)。紫外線硬化黏合劑樹脂包括環氧丙烯酸酯(epoxy acrylate)、聚醚丙烯酸酯(polyether acrylate)、聚酯丙烯酸酯(polyester acrylate)和胺甲酸乙酯變形的丙烯酸酯(urethane-metamorphosed acrylate)。

對 100wt%的機能性薄膜組成物，黏合劑樹脂的使用量介於 1 到 95wt%之間。然而，較佳是介於 5 到 40wt%之間。

依照本發明形成的機能性薄膜具有一種結構，此結構中之機能性奈米粒子是均勻地分散於非水性黏合劑樹脂中。在材料、機能性奈米粒子與添加物相同的情況下，依據奈米粒子的使用量增加，機能性薄膜具有極佳的性質。

依照本發明之形成機能性薄膜的方法，由於機能性奈米粒子被分散於兩性溶劑中，在水性與醇類黏合劑樹脂中與非水性黏合劑樹脂同樣可以使用紫外線或電子射線進行硬化。此外，可以用熱硬化或冷塑(cold setting)形成機能性薄膜。

依照本發明之形成機能性薄膜的方法，為了讓這種藉由兩性溶劑中分散機能性奈米粒子所形成的分散溶膠暴露於化學射線如紫外線與電子射線中，使分散溶膠容易硬

化，可以加入光聚合起始劑 (photopolymerization initiator)。光聚合起始劑 1 包括 1-羥基環己基苯酮 (1-hydroxy-cyclo-hexyl-phenyl-ketone)、苯甲基-二甲基縮酮 (benzyl-dimethyl-ketal)、羥基-二甲基-苯乙酮 (hydroxy-dimethyl-aceto-phenon)、安息香 (benzoin)、安息香甲醚 (benzoin-methyl-ether)、安息香乙醚 (benzoin-ethyl-ether)、安息香異丙醚 (benzoin-isopropyl-ether)、安息香丁醚 (benzoin-butyl-ether)、二苯基酮 (benzophenone)、2-羥基-2-甲基丙炔苯酮 (2-hydroxy-2-methylpropiophenone)、2,2-二乙氧基-苯乙氧酮 (2,2-diethoxy-ethophenone)、蒽醌 (anthraquinone)、氯蒽醌 (chloroanthraquinone)、乙基蒽醌 (ethylanthraquinone)、丁基蒽醌 (butylanthraquinone)、2-氯硫氧蒽酮 (2-chlorothioxanthone)、 α -氯甲基萘 (alpha-chloromethylnaphthalene) 和蒽 (anthracene)。特定而言，光聚合起始劑包括 Lucirin (basf Co.)、Darocur MBF、Igacure-184、Igacure-651、Igacure-819 和 Igacure-2005 (Ciba Geigy Co.)。一種或多種光聚合起始劑可以互相混合。分散溶膠為 100%，光聚合起始劑的比例是介於 0.1 至 10% 之間，較佳是介於 1 至 5% 之間。

【實施方式】

機能性奈米粒子的形成

例一：使用導電奈米粒子形成機能性奈米粒子分散溶膠

在混合 40 至 130g 的 ITO 或含有 5、10、15、20wt%

銻的 ATO 與 70 至 160g 的兩性溶劑之後，將直徑為 2mm 的二氧化鋯(zirconia)球之 50vol% 充電，然後分散於混合溶液 24 小時。加入表面電荷調節劑為添加劑控制 pH 之後，將 1 至 20g 的分散劑 Anti-Terra-U、Disperbyk- 163 和 disperbyk-180 (BYK Chemie Co.)加入，以攪拌器均勻地混合以形成高效能 ITO 與 ATO 奈米粒子分散溶膠，此溶膠對於水性、醇類與非水性樹脂黏合劑具有良好的共用性。在混合 ITO、ATO 奈米粒子與紫外線硬化樹脂黏合劑的例子中，加入 1 至 20g 的光聚合起始劑 Lucirin (basf Co.)、Darocur MBF、Igacure-184、Igacure-651、Igacure-819 和 Igacure-2005 (Ciba Geigy Co.)以形成分散溶膠。

發明作法

例二：使用硼化物形成機能性奈米粒子分散溶膠

在混合 5 至 100gLaB₆與 100 至 195g 的兩性溶劑之後，將直徑為 2mm 的二氧化鋯(zirconia)球之 50vol% 充電，然後分散於混合溶液 24 小時。加入表面電荷調節劑為添加劑控制 pH 之後，將 1 至 20g 的分散劑 Anti-Terra-U、Disperbyk-163 和 disperbyk-180 (BYK Chemie Co.)加入，以攪拌器均勻地混合以形成高效能 ITO 奈米粒子分散溶膠，此溶膠對於水性、醇類與非水性樹脂黏合劑具有良好的共用性。在混合 ITO 奈米粒子與紫外線硬化樹脂黏合劑的例子中，加入 1 至 20g 的光聚合起始劑 Lucirin (basf Co.)、Darocur MBF、Igacure-184、Igacure-651、Igacure-819 和 Igacure-2005 (Ciba Geigy Co.)以形成分散溶膠。

例三：使用無機染料奈米粒子形成機能性奈米粒子分散溶膠

在混合 5 至 100g 藍色、綠色、黃色與橘色無機奈米粒子與 100 至 195g 的兩性溶劑之後，將直徑為 2mm 的二氧化鋯(zirconia)球之 50vol% 充電，然後分散於混合溶液 24 小時。控制 pH 之後，將 1 至 20g 的分散劑 Anti-Terra-U、Disperbyk- 163 和 disperbyk-180 (BYK Chemie Co.)加入，以攪拌器均勻地混合以形成高效能 ITO 奈米粒子分散溶膠，此溶膠對於水性、醇類與非水性樹脂黏合劑具有良好的共用性。在混合 ITO 奈米粒子與紫外線硬化樹脂黏合劑的例子中，加入 1 至 20g 的光聚合起始劑 Lucirin (basf Co.)、Darocur MBF、Igacure-184、Igacure-651、Igacure-819 和 Igacure-2005 (Ciba Geigy Co.)以形成分散溶膠。

例四：使用機能性奈米粒子與黏合劑樹脂形成機能性薄膜的方法

在控制上述實施例 1、2、3 機能性奈米粒子分散溶膠中之機能性奈米粒子與黏合劑的體積比例自 5：95 至 80：20，以及由丙烯酸酯系列紫外線硬化樹脂形成的一硬化沈積薄膜之後，使用攪拌氣勢機能性薄膜分散溶膠與硬化沈積薄膜彼此均勻地混合，形成機能性薄膜組成物，也就是，紫外線硬化機能性覆層溶液。

於一適當的基底，基底例如是由聚醚(polyester)、聚碳酸酯系列樹脂(polycarbonate series resin)、聚（甲基）丙烯酸酯系列樹脂(poly(metha)acrylacidesther series resin)、

飽和聚酯系列樹脂(saturated polyester series resin)和環烯樹脂(cyclic olefin resin)所形成的薄膜、面板或玻璃，塗布所形成的機能性薄膜組成物 Meyer Rod#3 至 20，其粉末厚度介於 0.1 至 10 μ m 之後，以熱氣乾燥基底，使溶劑揮發，在 20 公尺/分的傳送速度之下，以 500W 的高壓汞燈照射基底，覆膜因而硬化而形成機能性薄膜。

下列表一說明測試以上述方法所形成的各種機能性薄膜，所得的結果。

表一：機能性薄膜的性質

編號

	機能性奈米粒子	溶劑	酸	Rod#	VLT	IR-C9 50nm	Haze Meter				黏度	光束強度	保存安定性
							L	a	b	Haze			
1	ITO	EGEE	HCl	10	68	83	82.50	-2.50	-1.18	1.91	。	2H ↑	。
2	ATO	EGPE	AcOH	10	60	72	77.50	-1.97	-3.09	1.98	。	2H ↑	。
3	LaB ₆	EDBE	HNO ₃	10	65	87	79.15	-8.56	11.01	1.97	。	2H ↑	。
4	綠	EGBE	H ₃ PO ₄	10	70	13	84.95	-6.87	2.93	2.30	。	2H ↑	。
5	紅	EGPE	HCl	10	65	15	79.88	6.60	28.85	2.58	。	2H ↑	。
6	藍	EGBE	HCl	10	51	13	77.72	-0.48	-16.93	2.14	。	2H ↑	。
7	黃	EGME	HCl	10	81	12	89.42	-8.05	26.28	1.96	。	2H ↑	。
8	TiO ₂	EGME	HCl	10	81	12	89.69	0.75	4.02	2.11	。	2H ↑	。

*EGME：乙二醇甲醚(ethylene glycol monomethyl ether), EGEE：乙二醇乙醚(ethylene glycol monoethyl ether), EGPE：乙二醇丙醚(ethylene glycol monopropyl ether), EGBE：乙二醇丁醚(ethylene glycol monobutyl ether)

如表一所示，按照本發明使用兩性溶劑形成的機能性薄膜，依據其所使用的種類與性質之奈米粒子，有各種不同的機能。

首先，系列 1、2 具有高可見光穿透性，以及極佳的熱射線屏蔽效果與保存安定性。

圖 1 繪示表一之系列 1、2 的光穿透圖。如圖 1 所示，系列 2 具有極佳的熱射線屏蔽效果與可見光穿透機能。

再者，硼化物奈米粒子形成的系列 3 具有極佳的近紅外線屏蔽效果。

圖 2 繪示表一之系列 3 的光穿透圖。如圖 2 所示，硼化物奈米粒子形成的系列 3 具有極佳的近紅外線屏蔽與可見光穿透機能。

第三，由多成分無機染料奈米粒子所形成的系列 4 至 7 具有高可見光穿透性、依照奈米粒子的成分與比例有不同的顏色，且具有低模糊(haze)值。亦即，系列 4 至 7 具有極佳的選擇性射線吸收機能。

圖 3 繪示表一之系列 4 至 7 的光穿透圖。如圖 3 所示，系列 4 至 7 具有極佳的可見光穿透機能與不同的顏色。

第四， TiO_2 奈米粒子形成的系列 8 具有極佳的保存安定性、高可見光穿透性與低模糊值。因此，系列 8 可以用作光催化劑的覆膜。

當機能性奈米粒子以兩性溶劑分散，且依照本發明，分散劑為酸時，機能性奈米粒子的分散性質以及機能性覆層溶液的保存安定性都非常好。也就是說，不論何種黏合

劑樹脂，依照本發明以兩性溶劑形成的覆層溶液之共用性是極佳的。亦即，使用丙烯酸酯系列紫外線硬化樹脂時，可以同樣的效果。

另一方面，當使用非極性有機溶劑如甲苯、二甲苯和苯與氫氯酸時，機能性奈米粒子無法均勻地分散。當機能性奈米粒子分散於非極性有機溶劑中，機能性奈米粒子粉末的表面不是疏水性時，需要額外的粉末製造步驟以改變粉末表面為疏水性。

例五

在控制上述實施例 1、2、3 機能性奈米粒子分散溶膠中之機能性奈米粒子與黏合劑的體積比例自 15:85 至 80:20，以及由丙烯酸酯系列熱硬化樹脂形成的一硬化沈積薄膜之後，使用攪拌器將機能性薄膜分散溶膠與硬化沈積薄膜彼此均勻地混合，以形成熱硬化熱射線屏蔽覆層溶液。

例六

在混合實施例 1、2、3 機能性奈米粒子分散溶膠，以及在蒸餾水或乙醇中溶解聚乙烯醇所形成的冷塑黏合劑樹脂之後，機能性奈米粒子分散溶膠與黏合劑樹脂彼此均勻地混合以形成冷塑熱射線屏蔽覆層溶液。

產業利用

依照本發明，提供機能性薄膜例如熱射線屏蔽薄膜、近紅外線屏蔽薄膜、陶瓷染色薄膜、色度校正薄膜、導電薄膜、磁性薄膜、鐵磁薄膜、介電薄膜、鐵電薄膜、電色薄膜、電發光薄膜、絕緣薄膜、反射薄膜、防反射薄膜、

催化薄膜、光催化薄膜、選擇性光吸收薄膜、硬質薄膜與抗熱薄膜。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 係繪示實施例 1 所得的具有導電奈米粒子 ITO 與 ATO 薄膜之光穿透圖。

圖 2 係繪示實施例 2 所得的具有硼化物 LaB_6 薄膜之光穿透圖。

圖 3 係繪示實施例 3 所得的具有多成分無機染料薄膜之光穿透圖。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種機能性薄膜組成物，包括均勻分散於一兩性溶劑中之一機能性奈米粒子、用於控制該機能性奈米粒子之表面電荷的一酸以及用於安定該機能性奈米粒子的一分散劑，

其中該機能性奈米粒子包括導電奈米粒子、鐵電奈米粒子、介電與鐵電奈米粒子、金屬氧化物、硫化物、硼化物、氮化物、近紅外線屏蔽染料，以及二成分系、三成分系與四成分系無機色素化合物，該兩性溶劑包括乙二醇甲醚(ethylene glycol monomethyl ether)、乙二醇乙醚(ethylene glycol monoethyl ether)、乙二醇丙醚(ethylene glycol monopropyl ether)和乙二醇丁醚(ethylene glycol monobutyl ether)，該酸包括有機酸、無機酸以及聚合物酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之機能性薄膜組成物，其中該機能性奈米粒子之重量百分比介於 0.1 至 80% 之間，該兩性溶劑的重量百分比介於 20 至 99.9% 之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之機能性薄膜組成物，其中該分散劑相對於該機能性奈米粒子的重量百分比介於 1 至 30%，以及

其中該分散劑包括一含胺分散劑、一含酸分散劑和一中性分散劑。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之機能性薄膜組成物，更包括在一非水性黏合劑樹脂、一水性黏合劑樹脂和醇類黏合劑樹脂中的一種或多種黏合劑樹脂。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之機能性薄膜組成物，其中該黏合劑樹脂的重量百分比介於 3 至 70% 之間。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之機能性薄膜組成物，其中該水性黏合劑樹脂包括水溶性的醇酸(alkyd)、聚乙烯醇(polyvinylalcohol)、聚丁醇(polybutylalcohol)、丙烯酸(acryl)、丙烯酸苯乙烯(acrylstyrene)和乙酸乙烯酯(vinylacetate)，

其中該醇類黏合劑樹脂包括聚乙烯丁醛(polyvinylbutyral)和聚乙烯縮醛(polyvinylacetal)，以及

其中該非水性黏合劑樹脂包括包含丙烯酸(acryl)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚氯乙烯(polyvinylchloride)、胺甲酸乙酯(urethane)、三聚氰胺(melamine)、醇酸(alkyd)、聚酯(polyester)和環氧(epoxy)之熱硬化黏合劑樹脂，以及包含環氧丙烯酸酯(epoxy acrylate)、聚醚丙烯酸酯(polyether acrylate)、聚酯丙烯酸酯(polyester acrylate)和胺甲酸乙酯變形的丙烯酸酯(urethane-metamorphosed acrylate)之紫外線硬化黏合劑樹脂。

7. 如申請專利範圍第 4 項所述之機能性薄膜組成物，更包括含有 1-羥基環己基苯酮(1-hydroxy-cyclo-hexyl-phenyl-ketone)、苯甲基-二甲基縮酮(benzyl-dimethyl-ketal)、羥基-二甲基-苯乙酮(hydroxy-dimethyl-aceto-phenon)、安息香(benzoin)、安息香甲醚(benzoin-methyl-ether)、安息香乙醚(benzoin-ethyl-ether)、安息香異丙醚

(benzoin-isopropyl-ether) 、 安 息 香 丁 醚
(benzoin-butyl-ether)、二苯基酮(benzophenone)、2-羥基-2-
甲基丙炔苯酮(2- hydroxy-2-methylpropiophenone)、2,2-二
乙氧基-苯乙氧酮(2,2-diethoxy-ethophenone)、蒽醌
(anthraquinone)、氯蒽醌(chloroanthraquinone)、乙基蒽醌
(ethylanthraquinone)、丁基蒽醌(butylanthraquinone)、2 氯
硫氧蒽酮(2-chlorothioxanthone)、 α -氯甲基萘
(α -chloromethylnaphthalene)和蒽(anthracene)之光聚合
起始劑(photopolymerization initiator)。

8. 如申請專利範圍第 4 項所述之機能性薄膜組成物，
其中該機能性奈米粒子的直徑不大於 200nm 且其重量
百分比介於 5 至 70% 之間，以及

其中該兩性溶劑的重量百分比介於 30 至 95% 之間。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之機能性薄膜組成
物，其中該兩性溶劑包括乙二醇甲醚、乙二醇乙醚、乙二
醇丙醚和乙二醇丁醚。

10. 一種形成機能性薄膜組成物的方法，其中之機能
性奈米粒子均勻分散於一兩性溶劑中，且該機能性奈米粒
子是利用分散劑以及一種或多種用來控制導電奈米粒子之
表面電荷的酸而分散於該兩性溶劑中，

其中該機能性奈米粒子包括導電奈米粒子、鐵電奈米
粒子、介電與鐵電奈米粒子、金屬氧化物、硫化物、硼化
物、氮化物、近紅外線屏蔽染料，以及二成分系、三成分
系與四成分系無機色素化合物，該兩性溶劑包括乙二醇甲

醚、乙二醇乙醚、乙二醇丙醚和乙二醇丁醚，該酸包括有機酸、無機酸以及聚合物酸。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之形成機能性薄膜組成物的方法，其中該機能性奈米粒子分散於該兩性溶劑中，以使得該機能性奈米粒子的直徑不大於 200nm，而其重量百分比介於 5 至 70% 之間，該兩性溶劑的重量百分比介於 30 至 95% 之間。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之形成機能性薄膜組成物的方法，

其中該機能性奈米粒子為含有重量百分比 5 至 20% 銻的 ATO 奈米粒子，

其中該酸的含量介於 5×10^{-4} 至 3.5×10^{-3} g 之間，

其中該分散劑相對於該導電奈米粒子的重量百分比含量介 1 至 30% 之間，以及

其中該分散劑包括一含胺分散劑、一含酸分散劑和一中性分散劑。

13. 一種機能性薄膜的形成方法，使用如申請專利範圍第 11 項所述之組成物，包括下列步驟：

將機能性奈米粒子與一或多種黏合劑樹脂混合以形成一覆層溶液；

以該覆層溶液塗覆一基底；以及

利用化學射線硬化該基底，該化學射線包括紫外線與電子射線或熱。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之機能性薄膜的形

成方法，其中該黏合劑樹脂的重量百分比介於 3 至 70% 之間。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述之機能性薄膜的形成方法，其中該基底為由聚醚(polyether)、聚碳酸酯系列樹脂(polycarbonate series resin)、聚(甲基)丙烯酸酯系列樹脂(poly(meth)acrylacidether series resin)、飽和聚酯系列樹脂(saturated polyester series resin)和環烯樹脂(cyclic olefin resin)所形成的一薄膜、一面板或玻璃，且係以紫外線硬化該基底。

16. 一種如申請專利範圍第 11 項所述之方法所形成的機能性薄膜。

17. 一種如申請專利範圍第 13 項至第 16 項中任一項所述之方法所形成的機能性薄膜。

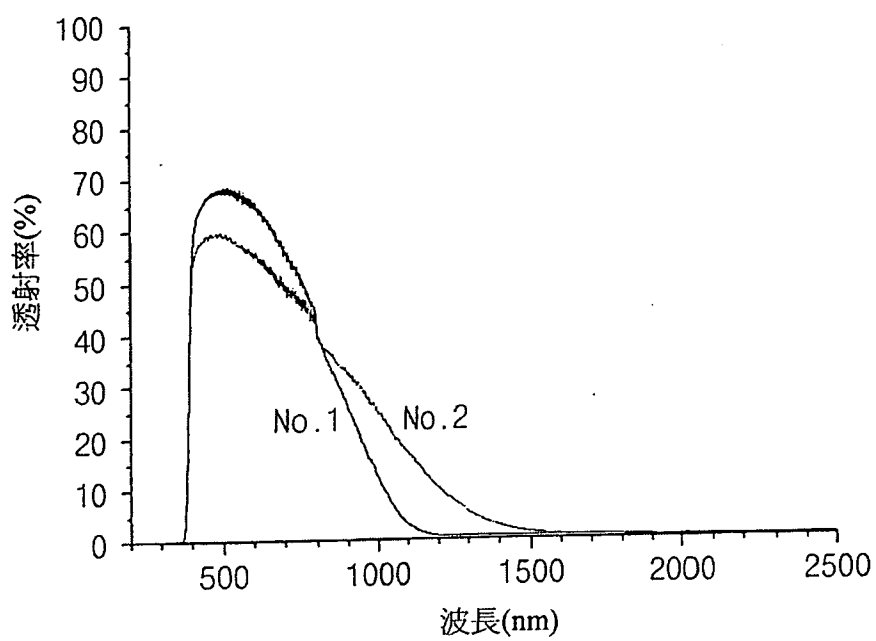


圖 1

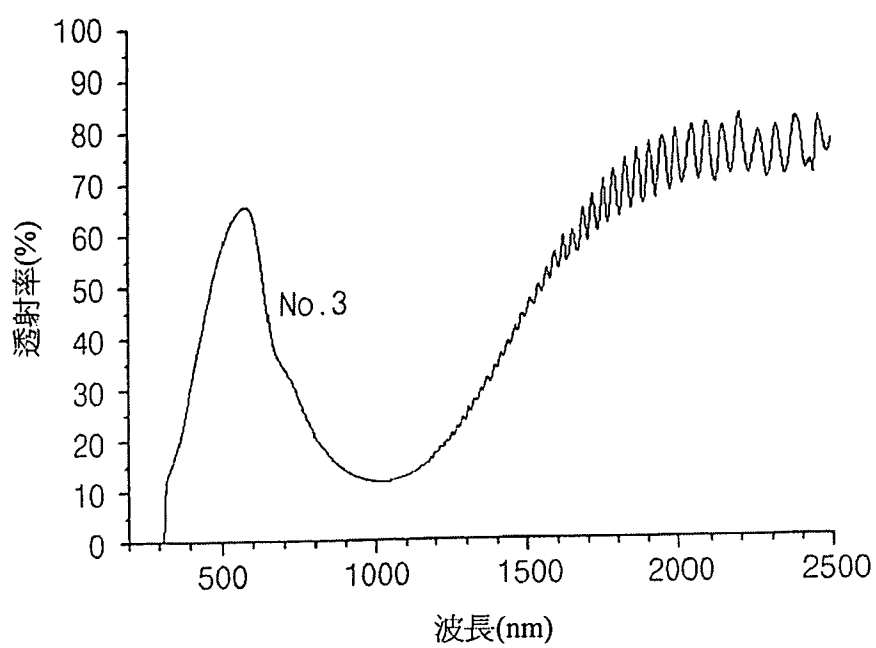


圖 2

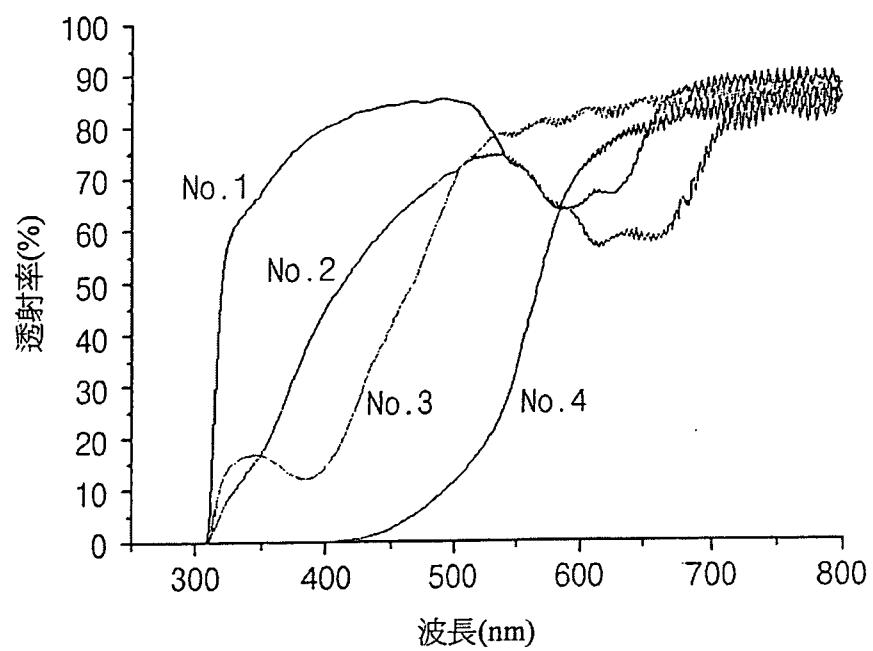


圖 3