



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102388263 B

(45) 授权公告日 2015.03.25

(21) 申请号 200980153830.5

(22) 申请日 2009.10.28

(30) 优先权数据

61/197553 2008.10.28 US

12/589773 2009.10.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/005850 2009.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/062340 EN 2010.06.03

(73) 专利权人 史蒂文·艾伦·卡尔森

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 史蒂文·艾伦·卡尔森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李进 李连涛

(51) Int. Cl.

G02B 5/22(2006.01)

(56) 对比文件

US 2007/0097510 A1, 2007.05.03,

US 2005/0041281 A1, 2005.02.24,

US 2007/0097510 A1, 2007.05.03,

US 2005/0041281 A1, 2005.02.24,

US 2008/0138289 A1, 2008.06.12,

US 6316264 B1, 2001.11.13,

US 6316264 B1, 2001.11.13,

荆玉龙等.《席夫碱的合成及其在织物用热红外伪装涂料中的应用研究》.《天津工业大学学报》.2004, 第23卷(第3期),

荆玉龙等.《席夫碱的合成及其在织物用热红外伪装涂料中的应用研究》.《天津工业大学学报》.2004, 第23卷(第3期),

审查员 乔元昆

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

稳定红外膜

(57) 摘要

本发明提供了红外膜，该红外膜包含基质、结晶态铵基阳离子化合物和有机聚合物的层，所述有机聚合物选自：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物，并且任选地包含，覆盖所述铵化合物层的防水层。该红外膜光学性质稳定，并且在用于安全标记、流体分析的测试条和其他用于红外线检测的光学制品方面是有用的。还提供了制造该红外膜的方法。

1. 一种包含基质和至少一个层的红外膜，其中所述至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和有机聚合物，其中所述结晶态特征在于存在所述铵基阳离子化合物的晶体，和其中所述红外膜的所述至少一个层在 800 至 900 nm 的范围内有吸收峰，其中所述有机聚合物选自氟聚合物和硅氧烷聚合物。
2. 权利要求 1 的红外膜，其中所述铵基阳离子化合物为铵基阳离子的盐，其中所述盐的阴离子选自六氟锑酸根和六氟磷酸根。
3. 权利要求 1 的红外膜，其中所述铵基阳离子化合物为四（苯基）-1,4- 苯二胺基阳离子的盐。
4. 权利要求 1 的红外膜，其中所述铵基阳离子化合物为三（苯基）- 铵基阳离子的盐。
5. 权利要求 1 的红外膜，其中所述红外膜的所述至少一个层在 420 至 680 nm 的范围内的吸收低于在 800 至 900 nm 的范围内的所述吸收峰处的吸收的 20%。
6. 权利要求 1 的红外膜，其中所述红外膜的所述至少一个层在 420 至 680 nm 的范围内的吸收低于在 830 至 860 nm 的范围内的所述吸收峰处的吸收的 10%。
7. 权利要求 1 的红外膜，其中包含所述铵基阳离子化合物的所述至少一个层，还包含脂肪族聚氨酯。
8. 权利要求 1 的红外膜，其中所述硅氧烷聚合物为二甲基聚硅氧烷聚合物。
9. 权利要求 8 的红外膜，其中包含所述铵基阳离子化合物和所述二甲基聚硅氧烷聚合物的所述至少一个层，还包含脂肪族聚氨酯。
10. 权利要求 1 的红外膜，其中所述基质包含反射性不透明基质。
11. 权利要求 1 的红外膜，其中所述基质为白色聚酯膜。
12. 权利要求 1 的红外膜，其中所述红外膜包含防水层，该防水层覆盖包含所述铵基阳离子化合物的所述至少一个层。
13. 权利要求 12 的红外膜，其中所述防水层包含硅氧烷聚合物。
14. 权利要求 13 的红外膜，其中所述防水层的所述硅氧烷聚合物为交联硅氧烷聚合物。
15. 一种用于流体分析的测试条，其中所述测试条包含权利要求 1 的所述红外膜。
16. 一种用于流体分析的测试条，其中所述测试条包含红外膜，所述红外膜包含：
  - a. 白色聚酯膜；
  - b. 第一层，其包含结晶态铵基阳离子化合物、脂肪族聚氨酯和二乙烯醚聚合物，其中所述结晶态特征在于存在晶体；
  - c. 覆盖所述第一层的第二层，其中所述第二层包含硅氧烷聚合物。
17. 一种安全标记，其中所述安全标记包含权利要求 1 的所述红外膜。
18. 一种光学制品，其中所述光学制品包含权利要求 1 的所述红外膜。
19. 权利要求 18 的光学制品，其中所述红外膜包含在所述至少一个层中的至少一个上的激光成像图案，所述至少一个层包含所述铵基阳离子化合物，其中所述铵基阳离子化合物的红外吸收通过暴露于激光而被改变，且所述激光成像图案在红外区中可读取。
20. 权利要求 19 的光学制品，其中所述激光成像图案在 1400 nm 以上的眼安全安全区域内是可读取的。

## 稳定红外膜

### 发明领域

[0001] 本发明总体上涉及红外膜的领域,特别是涉及如下红外膜,该红外膜对热和光稳定且防水、并且色彩很浅同时提供强的红外吸收。更具体地,本发明涉及包含至少一个层的红外膜,该至少一个层包含结晶态铵自由基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物:二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。本发明还涉及包含本发明的红外膜的用于流体分析的测试条、安全标记和其他光学制品,并且涉及利用本发明的红外膜制作测试条、安全标记或其他光学制品的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 一些产品,例如安全标记和用于流体样品分析的测试条,将获益于无色或接近无色的层,该层在红外区有强的吸收,因此能够通过红外扫描器或照相机读取这些产品,但未提供足以由人或可视扫描器或照相机检测的可视影像。例如,Corey 等的美国专利 No. 6, 316, 264 描述了一种用于检测液体测试样品中未知或组成成分的存在或浓度的测试条,该测试条包含红外层,该红外层在红外区有可测的响应但不干扰测试条在可见区的响应。还例如 Carlson 的美国专利 No. 6, 381, 059、No. 6, 589, 451 和 No. 7, 151, 626 描述了用于安全标记的红外层,该层含有铵基团阳离子化合物,且在红外区能被检测到而对于人眼或对于可见光扫描器的检测不可见或几乎不可见。

[0004] 将有利的是,如果这样的红外层在其红外吸收的强度水平和它们对于光、热和经过环境条件下长时间储存时的可视显色水平方面高度稳定,并且对于包括与含水流体直接接触的特定应用中,例如用于流体样品的测试条,如果这样的红外层为防水的因此流体不会覆盖或降解所述红外层。

### [0005] 发明概述

[0006] 本发明涉及稳定的红外膜,该红外膜色彩很浅并且同时提供强的红外吸收,且优选地是防水的。

[0007] 本发明的一个方面涉及红外膜,该红外膜包含基质和至少一个层,其中该至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物:二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。在一个实施方案中,该铵基阳离子化合物为铵基阳离子的盐,其中所述盐的阴离子选自六氟锑酸盐和六氟磷酸盐。在一个实施方案中,该铵基阳离子化合物为四(苯基)-1,4-苯二胺基阳离子的盐。在一个实施方案中,该铵基阳离子化合物为三(苯基)-铵基阳离子的盐。

[0008] 在本发明的红外膜的一个实施方案中,该红外膜的至少一个层在 800 至 900nm 范围内具有吸收峰。在一个实施方案中,该红外膜的至少一个层在 420 至 680nm 范围内的吸收少于在 800 至 900nm 范围内的吸收峰处吸收的 20%,并且优选地少于在 800 至 900nm 范围内的吸收峰处吸收的 10%。

[0009] 本发明的红外膜的另一方面涉及包含结晶态铵基阳离子化合物和二乙烯醚聚合物的至少一个层,该二乙烯醚聚合物选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,4-丁二醇和1,4-环己烷二甲醇的二乙烯醚聚合物。在一个实施方案中,包含铵基阳离子化合物和二乙

烯醚聚合物的该至少一个层还包含脂肪族聚氨酯。在一个实施方案中，该至少一个层包含氟聚合物。在一个实施方案中，该至少一个层包含氟聚合物和脂肪族聚氨酯。在一个实施方案中，该至少一个层包含硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，该至少一个层包含硅氧烷聚合物和脂肪族聚氨酯。

[0010] 本发明的红外膜的另一方面涉及包含反射性不透明基质的基质，优选地是白色聚酯膜。

[0011] 本发明的红外膜的还另一方面涉及包含防水层的红外膜，该防水层覆盖包含铵基阳离子化合物的至少一个层。在一个实施方案中，该防水层包含氟聚合物。在一个实施方案中，该防水层包含硅氧烷聚合物，优选地包含交联硅氧烷聚合物。

[0012] 本发明的一方面涉及用于流体分析的测试条，该测试条包含红外膜，该红外膜包含基质和至少一个层，其中该至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，该基质为白色聚酯膜，该至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物、脂肪族聚氨酯和二乙烯醚聚合物，并且防水第二层覆盖该至少一个层。

[0013] 本发明的另一方面涉及安全标记，该安全标记包含红外膜，该红外膜包含基质和至少一个层，其中该至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。

[0014] 本发明的还另一方面涉及光学制品，该光学制品包含红外膜，该红外膜包含基质和至少一个层，其中该至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，该红外膜包含在包含铵基阳离子化合物的至少一个层中的至少一个上的激光成像图案，其中该铵基阳离子化合物的红外吸收通过暴露于激光而被改变，且该激光成像图案在红外区中可读取。在一个实施方案中，该激光成像图案在 1400nm 以上的眼安全区域内是可读取的。

[0015] 本发明的另一方面涉及制造红外膜的方法，其中该方法包含如下步骤，提供 (a) 基质，(b) 覆盖该基质的第一层，其中该第一层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物，和 (c) 覆盖该第一层的第二防水层。在一个实施方案中，该第二层包含氟聚合物。在一个实施方案中，该第二层包含硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，该基质为反射性不透明基质，优选地是白色聚酯膜。

[0016] 正如将被本领域技术人员所理解的，本发明的一个方面或实施方案的特征也能应用于本发明的其他方面或实施方案。

[0017] 发明详述

#### [0018] 有机游离基化合物

[0019] 这里所用术语“有机游离基化合物”涉及有机化合物，该有机化合物包含在有机化合物的原子（如碳原子、氮原子或氧原子）上的处于基态的至少一个游离未成对电子。适用于本发明的红外层、测试条、安全标记系统和光学制品的有机游离基化合物包括有机游离基阳离子的盐。为简短起见，这里所用的术语“有机游离基阳离子”、“有机基团阳离子”和“基团阳离子”是可以互换的。这里所说的“阳离子”涉及分子中带正电荷的原子，例如是带正电荷氮原子。应注意的是，该游离未成对电子和该有机游离基化合物的正电荷可以位于单个原子上或是在一个以上的原子之间共用。

[0020] 适用于本发明的红外层、测试条、安全标记系统和光学制品的有机游离基阳离子的盐的实例包括但不限于铵基阳离子化合物的盐，例如三（对二丁基氨基苯基）六氟锑酸铵，该化合物为市售可得的 IR-99，IR-99 是可以从 Sperian Protection, Smithfield, RI 得到的染料的商品名。另一个适用的铵基阳离子化合物的盐为 IR-165，IR-165 是可以从 Sperian Protection, Smithfield, RI 得到的染料的商品名。IR-165 为四（苯基）-1,4- 苯二胺基阳离子的六氟锑酸盐。

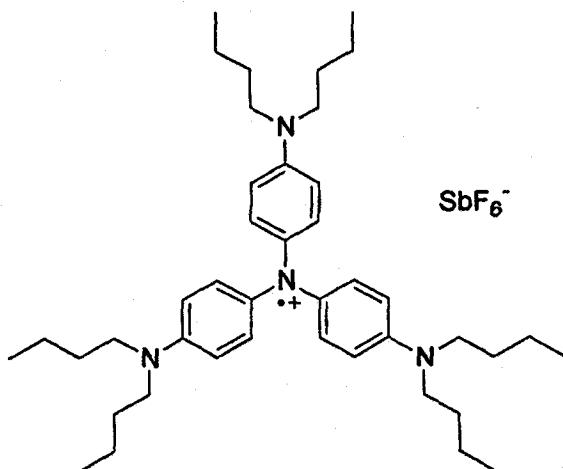
[0021] 已经发现，包含铵基阳离子化合物的涂层在红外线下显示出高水平的反射度，如在 Carlson 的美国专利 No. 7,151,626 和 Carlson 等的美国专利 Pub. Applic. No. 20070097510 中所述。在可比量的红外阻塞（blocking）下，包含 IR-165 类型化合物的层比包含 IR-99 类型化合物的层在可见光的 400 至 700nm 波长区域具有低得多的吸收，因此优先用于需要强的红外吸收和阻塞且没有或几乎没有可见色的产品应用。

[0022] 这里所用的术语“红外”和“红外区”是能互换的，并且涉及从 700nm 至 2500nm 的波长。这里所用的术语“可见波长区”、“可见波长”、“可见区”和“可见”是能互换的，并且涉及从 400nm 至 700nm 的波长。

[0023] 适用于本发明的红外层的有机基阳离子化合物的盐类包括但不限于铵基阳离子化合物的盐类。用于盐的抗衡阴离子的选择取决于多种因素，例如应用该红外层的易用性和成本、及使用了有机基团阳离子盐的红外层要求的抵抗由氧、湿气和光子照射导致的降解的稳定性。

[0024] 图 1 显示了 IR-99 的化学结构，IR-99 为本发明的红外阻塞层所用的典型游离基化合物。IR-99 为三（4- 二烷基氨基苯基）铵基阳离子的盐的实例。

[0025]



[0026] 图 1. 用于红外阻塞层的 IR-99

[0027] 从图 1 中可看出，IR-99 为带有显示出在氮原子之一上的单个自由电子的有机游离基化合物。本实例中，该化合物结合六氟锑酸根阴离子以盐的形式存在。

[0028] 在本发明的红外膜的一个实施方案中，所述铵基阳离子化合物为铵基阳离子的盐，其中所述盐的阴离子选自六氟锑酸根和六氟磷酸根。在一个实施方案中，所述铵基阳离子化合物为四（苯基）-1,4- 苯二胺基阳离子的盐。在一个实施方案中，所述铵基阳离子化合物为三（苯基）- 铵基阳离子的盐。

[0029] 用于安全标记系统、测试条和光学制品的红外膜

[0030] 本发明涉及色彩很浅同时提供强的红外吸收且优选地防水的稳定红外膜。这里所用的词“膜”涉及包含位于净的 (clear) 或不透明基质上的至少一个层的任何制品或产品，该净的或不透明基质例如是白色聚对苯二甲酸乙酯，这里称其为聚酯、膜、净的聚酯膜、白色聚苯乙烯膜、净的聚丙烯膜和白色聚氯乙烯 (PVC) 膜。例如，本发明的红外膜包括如下结构：塑料或聚合物层被涂覆或层叠于纸或金属上或另一塑料膜上。

[0031] 本发明的一方面涉及包含基质和至少一个层的红外膜，其中该至少一个层包含结晶态的铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，所述铵基阳离子化合物为铵基阳离子的盐，其中所述盐的阴离子选自六氟锑酸根和六氟磷酸根。在一个实施方案中，铵基阳离子化合物为四(苯基)-1,4-苯二胺基阳离子的盐。在一个实施方案中，所述铵基阳离子化合物为三(苯基)-铵基阳离子的盐。

[0032] 结晶态的铵基阳离子化合物对处于储存条件下和暴露于热、光和湿气的红外膜的光学性质提供额外的稳定性。结晶态的铵基阳离子化合物意味着铵基阳离子化合物在层中已形成晶体。在高倍显微镜下可以观察到这些晶体，或者在完全透明的红外膜中，由于形成晶体的原因而使云雾状混浊的百分比增加，也能观察到这些晶体。结晶态的铵基阳离子化合物例如 IR-165，可通过在高温例如 130 °C 对该层的延长的加热形成，或通过将对铵基阳离子化合物具有有限的溶解度的高沸点溶剂例如 2,4-戊二酮包括在涂布配方中来形成。该高沸点溶剂使得铵基阳离子化合物在最后的干燥阶段中沉淀出或结晶，由此在红外膜的层中形成结晶态的铵基阳离子化合物。

[0033] 在本发明的红外膜的一个实施方案中，该红外膜的至少一个层在 800 至 900nm 范围内有吸收峰。这是通过红外扫描器或照相机检测到的典型红外线波长范围。在一个实施方案中，该红外膜的至少一个层在 420 至 680nm 范围内的吸收低于在 800 至 900nm 范围内的吸收峰处的吸收的 20%，并且优选地低于在 800 至 900nm 范围内的吸收峰处的吸收的 10%。结晶态的 IR-165 尤其适合用于满足并保持这些需要的吸收特性。

[0034] 本发明的红外膜的另一方面涉及包含结晶态铵基阳离子化合物和二乙烯醚聚合物的至少一个层，该二乙烯醚聚合物选自乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,4-丁二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二乙烯醚。不希望局限于特定的理论，认为铵基阳离子化合物（具有其阳离子基团）催化二乙烯醚化合物单体的阳离子聚合，以形成二乙烯醚化合物的聚合物。提供所述二乙烯醚聚合物的一个途径是将二乙烯醚化合物单体加入到铵基阳离子化合物和有机溶剂例如 2-丁酮和环己酮的涂布配方中，以制作所述的层并在干燥和加热该层后保持一部分二乙烯醚化合物的聚合物状态，虽然一些单体在干燥和加热过程中会被挥发和除去。在一个实施方案中，该至少一个层包含铵基阳离子化合物和二乙烯醚聚合物，还包含脂肪族聚氨酯例如 CA-128，CA-128 为可从 Huntsman Corporation 获得的脂肪族聚氨酯的商品名。脂肪族聚氨酯增强所述层的粘合及胶粘强度。在一个实施方案中，该至少一个层还包含氟聚合物例如 Kynar 9037，Kynar 9037 是可从 Dupont Corporation, Wilmington, DE. 获得的聚偏氟乙烯聚合物的商品名。氟聚合物提高防水性且抗潮湿，以增强层的稳定性。氟聚合物还增强所述层的涂料的流动性和均匀度。在一个实施方案中，该至少一个层还包含氟聚合物和脂肪族聚氨酯。在一个实施方案中，该至少一个层还包含硅氧烷聚合物例如二甲基聚硅氧烷聚合物。该硅氧烷聚合物提高防水性且抗潮湿，以增强层的稳定性。硅

氧烷聚合物还增强所述层的涂料的流动性和均匀度。在一个实施方案中，该至少一个层还包含硅氧烷聚合物和脂肪族聚氨酯。

[0035] 本发明的红外膜的另一方面涉及包含反射性不透明基质的基质，优选地包含白色聚酯膜例如 MELINEX339, MELINEX339 为可从 Dupont Teijin Corporation, Hopewell, VA 获得的聚酯膜的商品名，其包含反射红外线和可见光辐射的硫酸钡色素颗粒。该反射性不透明基质在提供具有高的红外线反射度的基底方面是有用的，贴着该基底的红外膜通过其在红外线首次通过含铵基阳离子化合物的层期间及在该红外线反射离开所述基质而返回通过该层期间阻塞红外线，而能够易于由红外扫描器或照相机检测到，即便该层中铵化合物的量很低，例如是  $0.05\text{g}/\text{m}^2$  及以下。

[0036] 本发明的红外膜的还另一个方面涉及包含防水层的红外膜，该防水层覆盖包含铵基阳离子化合物的至少一个层。该防水性在提高抵抗因水引起的降解的稳定性方面，以及从红外膜的表面除掉任何不需要的含水流体以避免在红外区内的检测受到任何干扰或防止任何在可见光区不需要的检测方面是有用的。对于防水层上的水滴，防水性的水平是至少  $60^\circ$  的接触角，并且优选至少  $90^\circ$  的接触角。在一个实施方案中，该防水层包含氟聚合物例如聚偏氟乙烯聚合物。在一个实施方案中，该防水层包含硅氧烷聚合物，优选地包含可交联的硅氧烷聚合物，例如具有在防水层中形成交联硅氧烷聚合物的 Si-H 基团的聚硅氧烷。

[0037] 本发明的一方面涉及用于流体分析的测试条，所述测试条包含红外膜，该红外膜包含基质和至少一个层，其中所述至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，该基质为白色聚酯膜，该至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物、脂肪族聚氨酯和二乙烯醚聚合物，并且第二层覆盖该至少一个层，其中所述第二层包含硅氧烷聚合物。

[0038] 本发明的另一方面涉及安全标记，所述安全标记包含红外膜，该红外膜包含基质和至少一个层，其中所述至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。

[0039] 本发明的还另一方面涉及光学制品，所述光学制品包含红外膜，该红外膜包含基质和至少一个层，其中所述至少一个层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物。光学制品包括但不限于用于流体分析的测试条、安全标记和安全标记系统、及其他应用，其中所述制品在红外区可被检测或被利用在光学方面。在一个实施方案中，该红外膜包含在至少一个层中的至少一个上的激光成像图案，该至少一个层包含铵基阳离子化合物，其中所述铵基阳离子化合物的红外吸收通过暴露于激光而被改变，且激光成像图案在红外区中可读取。通常地，激光器为红外激光器例如是以  $830\text{nm}$  发射的半导体二极管激光器或以  $1065\text{nm}$  发射的 YAG 激光器。在一个实施方案中，所述激光成像图案在  $1400\text{nm}$  以上的眼安全区域内是可以读取的。这种从  $700\text{nm}$  至  $1600\text{nm}$  的、且较高地依赖于所选择的铵基阳离子化合物的宽的红外检测范围在提供用于在眼安全的波长读取红外膜的选择项方面是有用的，从而，例如能够在商店收款台或在拥挤的室内通过红外线激光器装置读取该红外膜，而不用担心会伤及在场的任何人。

[0040] 本发明的另一方面涉及制作红外膜的方法，其中该方法包含如下步骤：提供 (a) 基质，(b) 覆盖该基质的第一层，其中所述第一层包含结晶态铵基阳离子化合物和选自以下

的有机聚合物：二乙烯醚聚合物、氟聚合物和硅氧烷聚合物，和(c)覆盖该第一层的第二防水层。在一个实施方案中，该第二层包含氟聚合物。在一个实施方案中，该第二层包含硅氧烷聚合物。在一个实施方案中，该基质为反射性不透明基质，优选地是白色聚酯膜。