

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：95132655

※申請日期：95.9.1

※IPC 分類：C0905/2

一、發明名稱：(中文/英文)

具有近紅外光吸收性之塗料之組成物

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：國防部軍備局中山科學研究院

代表人：龔家政

住居所或營業所地址：(中文/英文)

桃園縣龍潭鄉佳安村 6 鄰中正路佳安段 481 號

國 籍：中華民國 ROC

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：1. 江孟丹

2. 游敏鋒

3. 周蓮清

4. 蔡士豪

5. 范仲甯

國 籍：1. 中華民國 ROC 2. 中華民國 ROC

3. 中華民國 ROC 4. 中華民國 ROC

5. 中華民國 ROC

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： 年 月 日。

☐ 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：

☐ 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】

本發明係有關於一種塗料之組成物，其尤指一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物。

【先前技術】

按，自然發生之肉眼可見光係由紫、靛、藍、綠、黃、橙、紅等七種顏色之光線所組成，其分別之波長涵蓋 400 至 800 毫微米，此等不同的光線混合組成，即為人體目視可見之白色光線。自然光中在可見光之外有紅外光(波長範圍 800~10⁶ 毫微米)和紫外光(波長範圍 400 毫微米以下)，紅外光又分為近紅外光(near infrared light, 簡稱 NIR, 波長範圍 800~2500 毫微米)、中紅外光 (medium infrared light, 波長範圍 2500~25000 毫微米)和遠紅外光 (far infrared light, 波長範圍 25000~10⁶ 毫微米)。

紅外光之存在，可供電子量測儀具作為偵測之依據，如紅外線照像，同理，亦會對某些電子量測儀具造成干擾，如電漿電視平面顯示幕之遙控等。其中，平面電漿電視顯示器由於會發射 800 毫微米至 1000 毫微米近紅外線輻射波，而干擾遙控器之訊號偵測，擾亂收訊，故在製程上必須設計採用特定方法，以儘量消減此等光波之影響。

對於近紅外光線干擾之抑制，近年來有諸多防護措施，以阻絕其造成之影響，方法之一是使用具低能隙(band gap, E_g)之材料, 如以經硫酸處理之聚苯乙烯，利用其具高度電子授與(donor)及接收(acceptor)相間(alternating)單體(monomer)之特性，以達吸收近紅外光之目的，此一特性決定共軛高分子材料之電子(electronic)及傳導(conducting)性能。另一途徑為有機染料之使用，此等有機染料能具 $\pi-\pi$ 電子躍遷吸收

及電子授予體與電子接收體間之電荷轉移吸收 (charge transfer absorption)，而能有效過濾(filtering)近紅外光波。

近紅外光吸收材料能有效使用於雷射視訊記錄(laser optical recording)，雷射印刷(laser printing)、雷射熱成像顯示(laser thermal writing display)，並且在紅外線攝影(Infrared photography)及光動能治療(photodynamic therapy)等各領域，成效良好。

傳統近紅外吸收光學濾片，具有如下問題：

使用含金屬離子磷酸鹽玻璃作為光學濾片，在近紅外光區域雖有強烈吸收，能吸收非常高比率之近紅外光輻射，但其在可見光區對紅色光亦有明顯地吸收，使得穿透光色系偏藍，而當運用於顯示幕時，由於需著重色調平衡，而並不適用；另一問題其採玻璃製程，加工難度較高。

多層干涉式 (multi-layer interference) 光學濾片，其光學性質可自由任意設計，生產之光學濾片性質幾乎等於設計之性質，然而，其係利用彼此不同折射率之多層膜製作於基板上所構成，有受限於製造成本過高之缺點，而且，在使用於製作大面積基板製作時，對膜層整體厚度精密度要求極高，其製造生產之困難度相對加大。

使用含銅離子壓克力樹脂之光學濾片，改善了含金屬離子磷酸鹽玻璃之加工性，雖二者之光學特性相似，但同樣較不具設計彈性，且會在可見光波段吸收部份紅光，使穿透光色系偏藍，而且，銅離子吸收能力較低，其含量在壓克力樹脂內不易提高之前提下，有必須增加樹脂厚度之困擾。

含染料分散於膠料之光學濾片，係以兩種以上染料為近紅外線吸收成分，能克服上述問題。可是，其對近紅外線的吸收雖能獲得相當效果，但在可見光波段仍有相當程度的吸收效應，再者，不同染料需不同溶劑溶解，

增加加工之複雜性。

其實具近紅外光吸收功能之不同有機染料，多能使用於含染料之光學濾片，例如：酞化菁（Phthalocyanine）、硫醇鎳錯合物（thionickel complex）、二亞鉅鹽（diimmonium salts）、偶氮化合物（diazocompounds）、多次甲基化合物（polymethines）、二苯基甲烷（diphenylmethane）、三苯基甲烷（triphenylmethane）、醌（quinone）等。然而，若只使用單一染料，往往近紅外光吸收吸收能力不足，或在可見光特定波長範圍內卻產生吸收效應，透明效果不佳，因此，需同時採用多種染料以互補，企達實用需求。不過，此等染料材質往往在高溫、高濕之長時間使用下，極易因成分分解或氧化而變質，以致無法長久維持光學特性，致使其光學性能衰減或被破壞。

近年電漿平面顯示器（plasma display panel, 簡稱 PDP）之研製朝超大尺寸方向發展，由於 PDP 前面板因電漿輻射產生波長 800 毫微米至 1000 毫微米之近紅外線，會干擾遙控器之受訊，而造成失誤，所以 PDP 前面板必需加裝近紅外線吸收光學濾片，以阻絕近紅外線輻射，然而，迄至目前，採用上述材料製成之近紅外線吸收光學濾片，仍無法達到完美的吸波效果。

美國專利 US 3693688 揭示將氯化鎢及氯化錫溶解在甲基丙烯酸甲酯（methylmethacrylate, 俗稱 MMA）中，經聚合反應，製成能吸收近紅外線的聚合物。

日本專利申請書（公告）第 60-21294 使用硫醇鎳錯合物（thionickel complex），日本專利申請書（公告）第 60-42269 使用鉻鈷錯合鹽（chromcobalt complex），而日本專利申請公開揭示（公開）第 61-115958 使用萘醌衍生物（naphtha-quinol derivatives）分別製成近紅外線吸收

劑，能達吸收近紅外線之目的。

美國專利 US 6140503 揭示系列含過渡金屬元素鈦 (ruthenium, Ru) 之錯離子有機化合物染料，其分子上之有機單元係直接接合或經由連接劑 (linker)，而與一個甲基碳陽離子-金屬錯離子 (metal complex) 形成一共軛系統，而具有吸收近紅外光之能力。

【發明內容】

本發明之目的，在於提供一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物，其能有效防制電子設備所產生之輻射線中之近紅外光射線對近紅外遙控接收系統所造成之干擾，使遙控系統所接收之制動訊號穩定而正確。

本發明之另一目的，在於提供一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物，其可有效吸收近紅外光線，能使以其作為塗裝材料之基材表面，不致反射近紅外線光波，而能免於被量測。

本發明之又一目的，在於提供一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物，其可製作成透明之塗裝材料，經施工塗裝於金屬或高分子聚合體表面，能充分有效吸收入射光源中之近紅外射線，而加以遮蔽，並能具高透明度，而使可見光能高度有效地穿透。

本發明之再一目的，在於提供一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物，於高分子聚合物製作成之塗裝材料，即能同時達到高效率之對近紅外光線吸收及使可見光穿透性之要求。

【實施方式】

茲為使 貴審查委員對本發明之結構特徵及所達成之功效有更進一步之瞭解與認識，謹佐以較佳之實施例及配合詳細之說明，說明如後：

本發明係以高分子膠料為膠合劑(binder adhesive)，於其中添加過渡金屬元素鈦(ruthenium, Ru)之錯離子有機化合物染料，製作完成之塗裝材料可使用噴塗(spray coating)、塗刷(brush coating)或浸塗(dipping)等方法，施工塗裝於基材之表面。

再者，如需應用於光學材料，作為膠合劑之高分子膠材，需兼具透明度佳、具良好之耐熱性、耐低溫及高濕環境之衝擊性、在高溫\高濕環境下具耐久性、對各種氣體\水蒸氣等有良好的屏蔽性、對其附著之基材(substrate)具良好之附著力、不黃化、具適當之玻璃轉移溫度(glass transition temperature, Tg)、富撓曲性。

又，本發明之膠合劑需為透明材質，可使用之膠材其係可選自環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、壓克力樹脂及聚酯樹脂之所組成之群組之其中之一者。其中，聚酯樹脂係由多元羧酸及多元醇所合成，構成該聚酯樹脂之多元醇成分可為脂肪族多元醇、脂環族多元醇類，該樹脂之玻璃轉移溫度適度地被提高，可有效減緩近紅外線吸收劑在高溫下或高濕下長期置放，所引起環化及氧化問題。

又，該膠合劑之 Tg 以高於使用環境溫度之 85°C 為宜，若低於 85°C，則易使染料之環境安定性降低，而若其 Tg 高於 130°C，則當高分子溶於溶劑並塗覆於基材時，必須使用高溫予以充分乾燥，如此，則易促使近紅外線吸收染料因氧化而分解，此時，若採用較低之溫度，則將因乾燥時間長而不具效益，所以膠合劑之玻璃轉移溫度宜以 85°C 至 130°C 為宜。針對此一需求，若使用聚酯樹脂，可選用脂肪族二醇(aliphatic diol)或脂環族二醇(alicyclic diol)與多元羧酸(carboxylic acid)加以調配，使達所需之 Tg 及對特定溶劑之溶解度。

又，使用於本發明可塗佈於透明之基材，其在基材上塗佈之厚度以 5 ~300 毫微米為適當，其中以 10~200 毫微米為宜。

又，使用於光學應用之染料需遵行以下原則：純度高、品質穩定、避免同時使用多種染料以免互相干擾、易於溶解及分散、除目標之吸收光波範圍以外，應不具干擾性、能耐環境衝擊，持久性良好、使用於本發明之染料為含過渡金屬元素鈦之錯離子有機化合物，其化學結構式如第一圖所示。

第一圖中之含鈦錯離子有機化合物之染料係由含鈦之芳香體 (aromatic moiety) 共軛體所構成甲基碳陽離子 (methyl carbocation) 之電子接受體 (electron-accepting group) 和一個帶電子之電子授與體 (electron-donating group) 所組成，電子接受體上之甲基碳陽離子之中心碳原子上之三價鍵上之苯環，可分別各自與一個含鈦之芳香體共軛體相連結，因此由甲基碳陽離子、芳香體與鈦之有機錯離子共同組成一共軛系統 (Conjugated system)。其並與一個對應負離子 (counter ion) 相結合。

本發明之含鈦錯離子之有機化合物染料，當錯離子結合至芳香體上時，可能會導致一個、兩個或三個錯離子結合於芳香體之產物 (第二圖)，如果在反應步驟中，改變錯離子與芳香體二反應物間之莫耳比 (mole ratio)，則可控制特定產物之形成。反應完成後，亦可以採用膠體層析法 (gel-column separation)，將反應後之混合生成物予以分離並純化。

若在各染料分子之甲基碳陽離子所構成電子授與體上，結合有不同數目之含鈦芳香體之共軛體之生成物，則各具不同之近紅外光吸收程度。原則上，同一電子接受體上結合之錯離子數越多，對入射光源之紅外光之吸收效果越好。最理想的是，在電子接受體上結合完整之三個含鈦有機錯離子芳香體之共軛體，其吸收效果最好，添加含此一染料之塗料，即可以極高效率地吸收入射光源中之近紅外線。如圖三所示。

圖三顯示本發明之含鈦錯離子有機化合物之光譜圖，其對可見光之波長 (400~800nm) 具優異之穿透性，而在近紅外光波 (800~1000nm) 則吸收率極為良好。

上述共軛基所構成電子接受體上，具完整結合有三個含鈣之芳香體共軛體為宜，其分子量為 2487 克/莫耳，其耐熱性良好，在 150°C 下不致分解，250°C 時僅 3% 分解。

使用於本發明之具有近紅外光吸收能力之含有機鈣錯離子有機化合物染料之用量，以膠合劑總重量之 0.05% 至 10% 為適當，其中又以 0.1% 至 6% 為宜。其中所述之成分均以重量百分比表示。

本發明所採用之含有機鈣錯離子有機化合物染料與膠合劑，須分別溶解於適當之溶劑中，再行充分混合，然後以適當方法塗布於基材表面。溶劑之使用量，以調整膠料溶液至最適濃度，能完好塗布於基材表面為原則。由於光學用染料皆具相當複雜之分子結構，其上多具有機芳香體及金屬錯離子，往往不能以單一溶液加以溶解，而須將不同極性和沸點之溶劑混合配比，始能同時溶解膠合劑和染料，達到理想的互溶效果。適用於本發明之單一溶劑包括：丁酮(methyl ethyl ketone, 簡稱 MEK)、醋酸乙酯(ethyl acetate)、甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone 簡稱 MIBK)、甲苯(toluene)、二甲苯(xylene)、四氫呋喃(tetrahydrofuran 簡稱 THF)、三氯甲烷(chloroform 簡稱氯仿)等。複數溶劑的總體用量為膠合劑的 200% 至 1500% 為適合，其中又以 300% 至 900% 為適宜。複數溶劑中各單一溶劑之用量則為膠合劑的 50% 至 500% 為適合，其中又以 100% 至 400% 為適宜。

用以作為基材之材料甚多，如若使用於顯示器，則應採用光學級玻璃或熱塑性高分子材料，其必須具良好之透光率，且材料表面需經處理，以增加其靜電之消除能力。

各實施例中所述及之成分，均為重量百分比，及各實施例中各單項原料之成分，均與膠合劑之用量為百分之一百(100%)為比例。

實施例一：

取光學級壓克力樹脂 2.500 克，使完全溶解於 10 克四氫呋喃溶劑中成透明溶液，樹脂與溶劑之比例為 1 : 4。然後將 0.0750 克具三個共軛體之

含釔錯離子之有機化合物染料先行溶解於 5 克四氫呋喃溶劑中，再行摻和於上述壓克力樹脂/四氫呋喃溶液中，使樹脂與溶液之比例為 1 : 6，而染料在溶液中之濃度則為 3 %重量百分比。立即用塗膜刀(doctor's knife)，以人工塗佈方法，將該含釔錯離子之有機化合物染料塗佈於光學級之聚乙烯對苯二甲酸酯之薄片上，成為試片，並儘速置於烘箱中以 80 °C 烘烤，以除去試片塗層中所含之四氫呋喃溶劑，待溶劑除去後，即成測試用試片。然後將試片從烘箱中取出，使在空氣下冷卻至室溫。

經乾燥並熟化之試片，以紫外-可見-近紅外光譜儀 (UV-VIS-NIR spectrometer) 測定試片之光學性質，顯示在可見光波段(至 400~800 毫微米)之穿透(transmission)程度十分良好，而在近紅外光波段(800~1000 毫微米)則吸收(absorbance)效果優異(約 95%吸收)，亦即僅有非常微小程度之穿透，結果如第三圖所示。

實施例二：

取 0.0750 克之具二個釔錯離子共軛體之含釔錯離子之有機化合物染料，溶於 5 克四氫呋喃，再使溶於 12.5 克之含 2.50 克光學級壓克力樹脂與四氫呋喃之 1 : 4 溶液中，使染料於膠合劑中之濃度為 3 % (重量百分比)，然後使用塗膜刀將含染料之溶液塗佈於光學級 PET 薄片上，並依實施例一所使用之方法，將其中之溶劑烘乾。試片在紫外-可見-近紅外光譜儀測定其光學性質，結果示如第一表，其中選定可見光之 550 毫微米及近紅外光之 900 毫微米為比較之依據。

第一表. 不同成份染料之光學性質

染料成份	可見光穿透率 (%) [★]	NIR 吸收率 (%) [☆]
含二個釔錯離子體	74	74

★ 550 nm ; ☆ 900nm

由第一表顯示，在電子接受體上具有二個含釔錯離子共軛體之有機化合物塗料之 NIR 吸收效率，若與例一中之具三個含釔錯離子共軛體之有機

化合物塗料相比較，則具三個釷錯離子共軛體之有機化合物塗料之近紅外光吸收性能，遠優於僅具二個釷錯離子體所生成之染料之吸收效果。

實施例三：

稱取具三個含釷錯離子共軛體之有機化合物之塗料各 0.025 克、0.05 克、0.075 克及 0.125 克，使各溶於 5 克四氫呋喃溶劑，再分別溶於 12.5 克之樹脂溶液中（壓克力樹脂與四氫呋喃以 1: 4 重量百分比製配完成），使染料在膠合劑中之含量分別為 1 %、2 %、3 %及 5 %重量百分比。

將上述各含不同成份染料之溶液，分別依實施例一之方法在 PET 薄片上塗布一層塗料製成試片，將溶劑烘乾，然後測定試片之光學性質，其結果如第二表所示。

第二表. 不同濃度染料在 1 : 6 PMMA/THF 溶液中塗料之光學性質

溶液成份 (PMMA/THF)	染料濃度 (%)	可見光穿透率 (%) [★]	NIR 吸收率 (%) [☆]
1: 6	1	96	15
1: 6	2	95	40
1: 6	3	94	52
1: 6	5	90	78

★550 nm； ☆900nm

由表二可證實，當含有三個含釷錯離子共軛體之有機化合物塗料，在 PMMA 與 THF 以 1: 6 重量百分比製配成之溶液中所製成之塗膜，當其濃度越大時，其對可見光之穿透性均非常良好，而對近紅外光之吸收率則隨染料濃度之增加而逐漸加大。

實施例四：

依實施例一所述之方法，使壓克力樹脂完全溶解於甲苯，成不同濃度

之溶液，其中並含相同濃度之染料於膠合劑。將上述含染料之溶液，依實施例一所述之加工方法，使塗佈於一組共四個光學級之 PET 薄片上，並依例一之方法將溶液烘乾。如此，各試片上之膠合劑具有不同濃度之染料。

依實施例一之方法使用紫外-可見-近紅外光譜儀測定此等具不同濃度染料塗層之試片，其結果之光學性質如第三表所示。

第三表. 具不同濃度染料塗層之光學性質

樹脂/溶劑比例 (%)	染料濃度 (%)	可見光穿透率 (%) [★]	NIR 吸收率 (%) [☆]
1 : 6	3	94	52
1 : 5	3	93	84
1 : 4	3	78	96
1 : 3	3	68	97

★550 nm ; ☆900nm

由第三表可知當塗膜之濃度增加，其對近紅外光之吸收能力亦隨之增加。

實施例五：

將 0.025、0.05 及 0.075 克之含三個含釷錯離子共軛體之有機化合物染料，分別容於 5 克之 THF 溶液中，再溶於 7.5 克之依 1 : 2 比例製配之 PMMA/THF 溶液中，使樹脂與溶劑之比例為 1 : 4，製配成染料與膠合劑之濃度為 1%、2% 及 3% 之塗料，並依實施例一之方法加工，使塗佈於光學級之 PET 薄片上，並將試片上之 THF 溶劑烘乾，完成後之試片，經以紫外-可見-近紅外光譜儀測定其光學性能，如第四表所示。

第四表. 1:4 之 PMMA/THF 溶液中含不同染料濃度之光學性質

染料濃度(%)	可見光穿透率(%) [★]	NIR 吸收率(%) [☆]
1	88	35
2	84	74
3	78	97

★550 nm

☆900nm

由表四可知在 1 : 4 濃度之 PMMA/THF 溶液中，含不同量染料之塗層，其可見光穿透性均十分良好，而對近紅外光之吸收率則隨染料濃度之增加而增加，而染料濃度為 3% 之塗膜對近紅外光之吸收即極良好。

綜上所述，本發明係實為一具有新穎性、進步性及可供產業利用者，應符合我國專利法所規定之專利申請要件無疑，爰依法提出發明專利申請，祈 鈞局早日賜准專利，至感為禱。

惟以上所述者，僅為本發明之一較佳實施例而已，並非用來限定本發明實施之範圍，舉凡依本發明申請專利範圍所述之形狀、構造、特徵及精神所為之均等變化與修飾，均應包括於本發明之申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：係含釐錯離子有機化合物染料之結構圖；

第 2 圖：係含一個及二個共軛體之錯離子有機化合物染料之結構圖；及

第 3 圖：係含三個共軛體錯離子有機化合物塗料之光譜圖。

【主要元件符號說明】

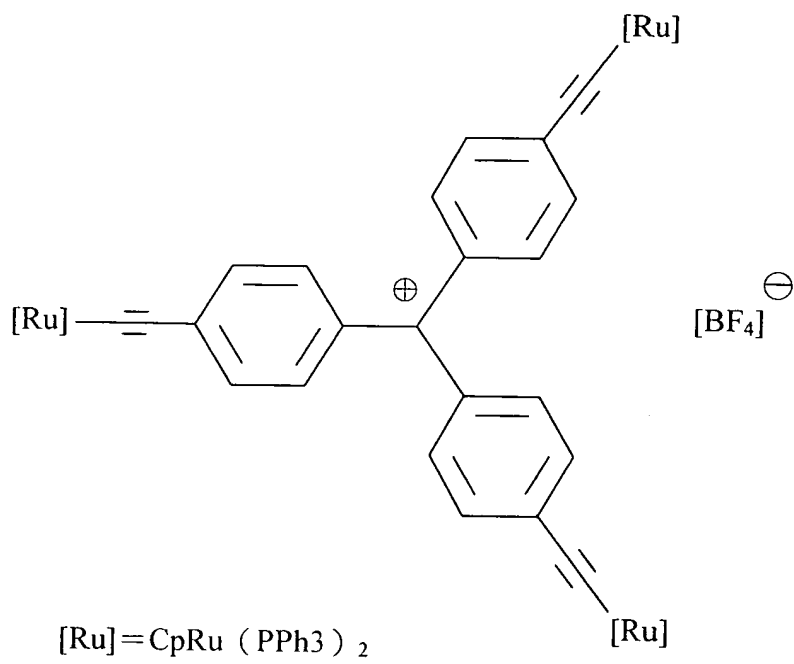
無

五、中文發明摘要：

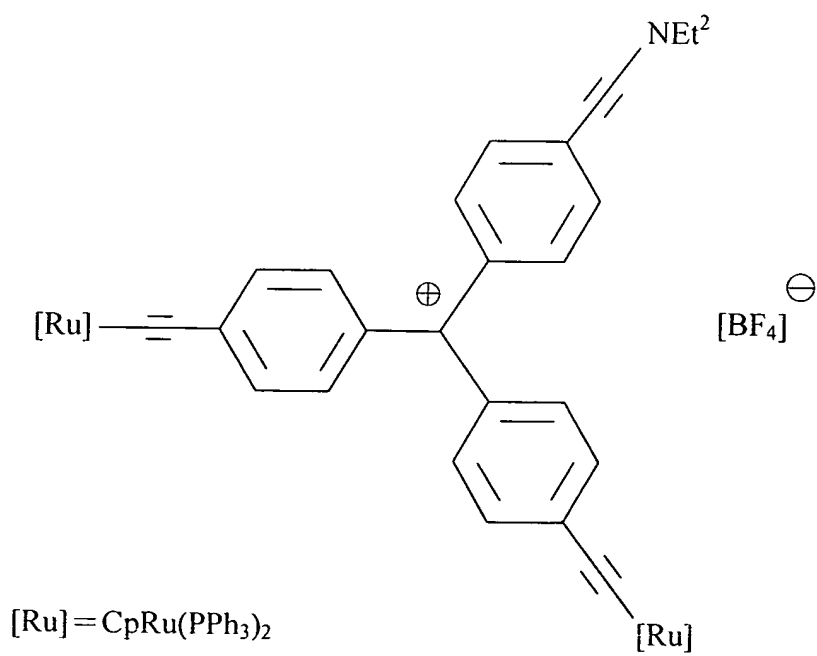
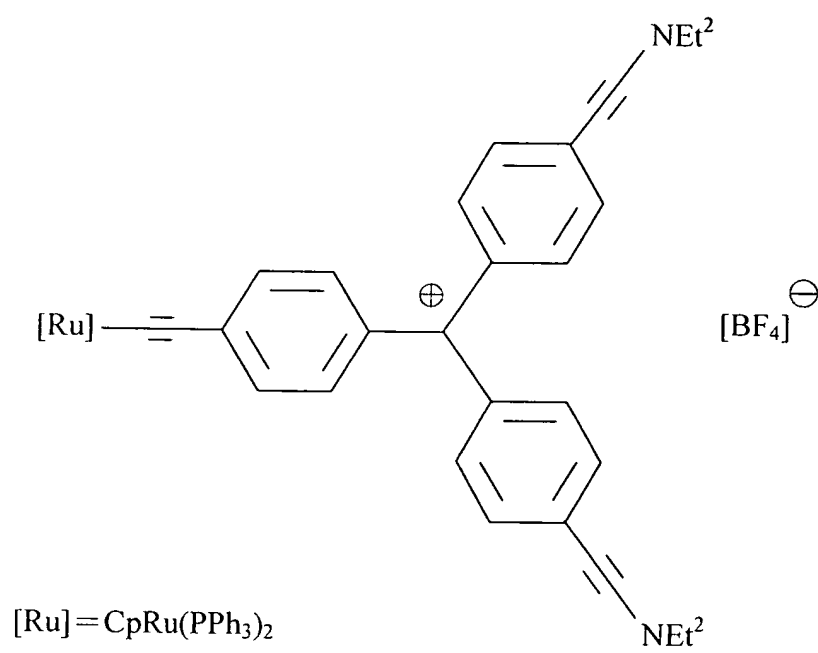
本發明係關於一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物，其能有效吸收近紅外光射線(波長範圍 800~1000 毫微米)，同時亦能使可見光(波長範圍 400~800 毫微米)充分穿透，而具有極良好之透明度，能適合塗敷於玻璃及高分子樹脂等基材之表面，作為平面電漿電視顯示器之近紅外光吸收材料，亦可使用於窗用玻璃之塗層處理，能阻絕日光輻射，並可作為各式裝備之隱形塗料，減低被紅外線偵測之可能。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：



第一圖



第二圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 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：

十、申請專利範圍：

1. 一種具有近紅外光吸收性之塗料之組成物，其係包含：

膠合劑，其係選自於環氧樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、壓克力樹脂及聚酯樹脂所組成群組之其中之一者；

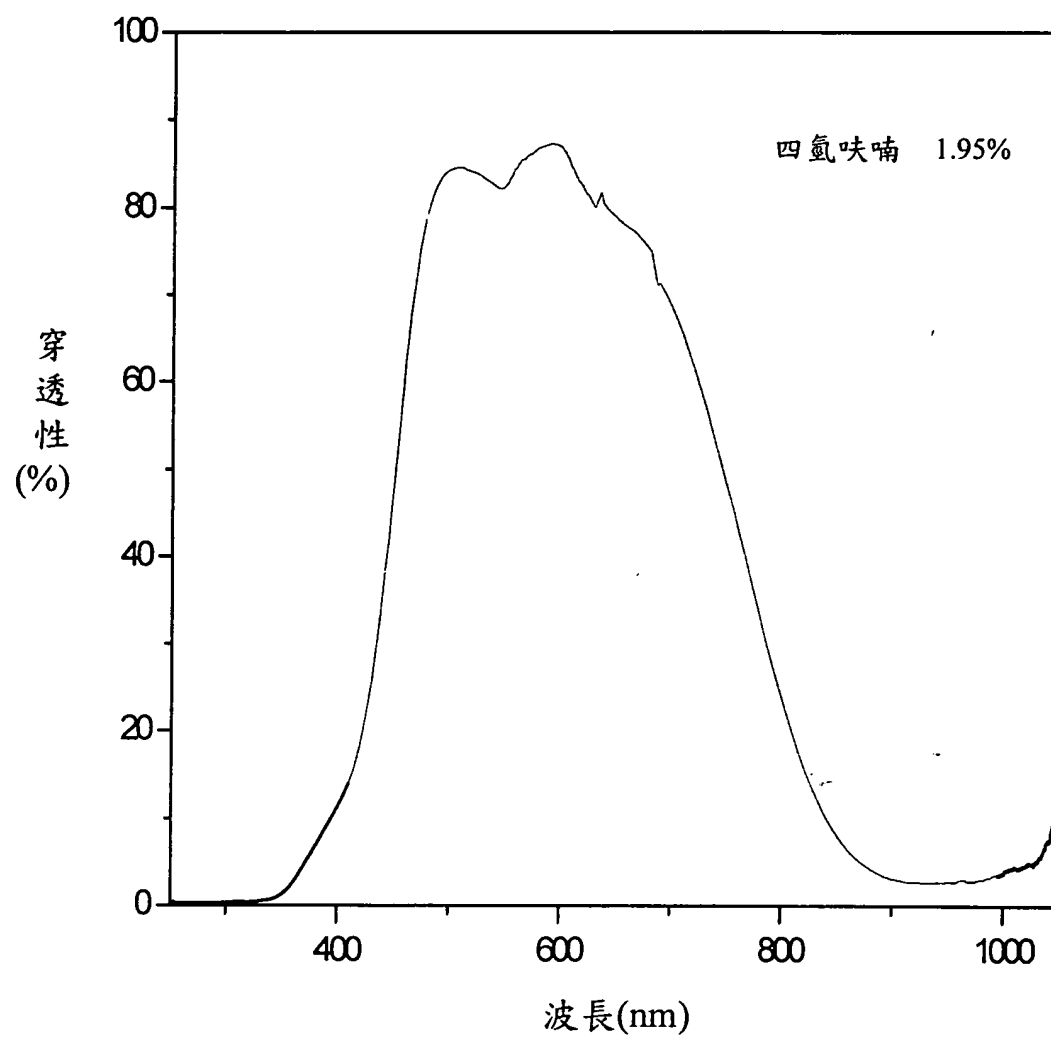
佔該膠合劑重量百分比 0.05 至 10 之過渡金屬鈦之錯離子之有機化合物染料，該過渡金屬鈦之錯離子之有機化合物染料之電子接受體上結合完整之三個含鈦有機錯離子芳香體之共軛體；以及

佔該膠合劑重量百分比 200 至 1500 之複數溶劑，該些溶劑係選自於丁酮、醋酸乙酯、甲基異丁基酮、甲苯、二甲苯、四氫呋喃及三氯甲烷所組成群組之其中之一者。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該膠合劑係為透明材質。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該過渡金屬鈦之錯離子之有機化合物染料係具有可見光之穿透特性。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該過渡金屬鈦之錯離子之有機化合物染料之最佳含量為該膠合劑之重量百分比 0.1 至 6。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該複數溶劑之最佳含量為該膠合劑之重量百分比之 300 至 900。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該複數溶劑之每一溶劑之用量為該膠合劑之重量百分比 50 至 500。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之組成物，其中該複數溶劑之每一溶劑之最佳用量為該膠合劑之重量百分比 100 至 400。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之組成物，其中該組成物塗佈於一基板之厚度為 5~300 毫微米。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該組成物塗佈於該基板之最佳厚度為 10~200 毫微米。

15年12月27日修正調光

聚甲基丙烯酸酯/四氫呋喃=1/9
鈎錯合物濃度・5%



第三圖