(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5581332号
(P5581332)
(45)発行日　平成26年8月27日(2014.8.27)　(24)登録日　平成26年7月18日(2014.7.18)

(51)Int.Cl.　F I
C08L 101/00 (2006.01)　C08L 101/00
C08K 3/34 (2006.01)　C08K 3/34

請求項の数 8　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2011-540032 (P2011-540032)
(86)(22)出願日　平成21年12月4日 (2009.12.4)
(65)公表番号　特表2012-511601 (P2012-511601A)
(43)公表日　平成24年5月24日 (2012.5.24)
(86)国際出願番号　PCT/EP2009/066445
(87)国際公開番号　WO2010/066647
(87)国際公開日　平成22年6月17日 (2010.6.17)
審査請求日　平成24年10月10日 (2012.10.10)
(31)優先権主張番号　MI2008A002206
(32)優先日　平成20年12月12日 (2008.12.12)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(73)特許権者　511020829
サエス・ゲッターズ・エッセ・ピ・ア
イタリア・１－２００２０・ライナーテ・ヴィアレ・イタリア・７７
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉
(72)発明者　アントニオ・ボヌッチ
イタリア・ミラノ・２０１５１・ミラノ・ヴィア・キアレッリ・８／エンメ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマーのマトリクス中に分散された、表面を官能基化したナノゼオライトに基づく、Ｈ２Ｏに敏感な装置の保護のための複合材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
重合可能な化合物中の、表面を官能基化されたナノゼオライトの均一な分散体を含む、H_2Oの浸入に対するバリア複合材料であって、前記ナノゼオライトが、前記重合可能な化合物の少なくとも1つの官能基と同じである芳香族基を含む有機基を含み、前記表面を改質されたナノゼオライトの官能基化が芳香族基を含むことを特徴とする、バリア複合材料。
【請求項２】
前記芳香族基がフェニル基である、請求項１に記載のバリア複合材料。
【請求項３】
前記重合可能な化合物がエポキシ樹脂またはアクリル樹脂から選択される有機樹脂である、請求項１に記載のバリア複合材料。
【請求項４】
前記重合可能な化合物がノボラック樹脂である、請求項１に記載のバリア複合材料。
【請求項５】
前記表面改質されたナノゼオライトが、LTA、FAU、LTLまたはGISゼオライトであるという事実によって特徴付けられる、請求項１に記載のバリア複合材料。
【請求項６】
前記エポキシ樹脂が、単一成分の樹脂であるという事実によって特徴付けられる、請求項３に記載のバリア複合材料。

【請求項７】
前記単一成分の樹脂が、ビスフェノールおよびエピクロロヒドリン(DGEBA)ベースの樹脂である、請求項６に記載のバリア複合材料。
【請求項８】
請求項１に記載のバリア複合材料を含む、H_2Oの存在が装置の性能を進行的に劣化させる、H_2Oに対して敏感な装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、外部の環境からのH_2Oの透過に敏感な装置の保護のための複合材料に関し、複合材料はポリマーのマトリクス中に分散されたナノゼオライトから形成される。
【背景技術】
【０００２】
H_2Oの存在は、微量の形態であっても、いくつかの装置の正確な動作に有害であり、これらの中には、いくつかの最も興味深いものを挙げるだけでも、MEMS(微小電気機械システム)として当分野において知られている微小電気機械装置、OLEDタイプの有機ディスプレイ(有機発光ダイオード)およびOSC(有機太陽電池)またはDSSC(色素増感太陽電池)などの太陽電池が存在する。以下において、これらの装置、より一般的には、H_2Oの存在が少量(5000ppm未満)でも有害となる任意の封止された装置に対して、「敏感な装置」の文言で参照される。
【０００３】
敏感な装置におけるH_2Oの存在は、その性能の進行性劣化と引き起こし得る。この汚染物質の影響に関するさらなる情報は、OLEDディスプレイに関する、2001年4月9日に出版されたApplied Physics Letters、Vol. 78 No. 15のShuang Fang Limらによる学術論文「Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes」、およびOSCタイプの太陽電池に関する、Springer-Verlagによって2003年に出版されたBrabecらによる本「Organic Photovoltaics - Concepts and Realization」の第5章に見出すことができる。
【０００４】
その存在に対して敏感な装置のハウジングから気体の不純物を除去するための吸着剤の使用が、当分野において知られている。例えば、本出願人による国際公開WO 2004/072604号は、好適な多孔質のマトリクス中に分散した活性成分の使用を開示しており；一方、ともに本出願人による国際公開WO 2007/013118号およびWO 2007/013119号は、活性成分がポリマーのマトリクス中に分散された多孔質の手段で制限されたナノ構造化システムを開示しており、一方、透過性のポリマーのマトリクス中に分散された、官能基化された核の使用が、本出願人による国際公開WO 2007/074494号に開示されている。
【０００５】
しかしながら、上記の解決策の使用は、特にH_2Oの透過フラックスが複合体ゲッター(getter)の吸着特性により特定されるゲッタリングフラックスよりも速い速度である場合、その用途の分野に対応する時間の長さまで敏感な装置の寿命を延ばすために十分ではない可能性がある。実際、外部の環境からの透過速度は、製造工程の間にどれくらい装置が封止されるか、つまりそのような封止のために使用される材料の化学的-物理的特性に依存する。
【０００６】
装置の全体の寿命の間、封止する材料はバリアとして働くことができなければならず、外部の環境からくる可能な汚染物質から包装された装置を保護する。封止剤を通したこれらの汚染物質の透過が、短すぎる時間、または装置の意図した用途に対応しない時間で、装置中に挿入されたゲッター材料の飽和を導く場合、起こり得る劣化プロセスからの保護は確保されない：バリアは水の透過の点で好適な特性を有して、許容可能な寿命および敏感な装置中のゲッター材料の存在がバリアと相乗効果を有し、早期の飽和を防ぐことを保

証する。代わりに、装置内への有効な透過速度がゲッター材料の吸着速度より速い場合、保護が確保されない。ゲッター材料が飽和により不活性である場合、汚染物質が透過速度よりも遅い吸着速度で捕捉されると、敏感な装置の素子の損傷は避けられない。

【０００７】

敏感な装置の製造プロセスにおいて、様々な化学種の汚染物質に対する低い透過性による、外部の環境からの装置の封止および保護を確保するための、様々なポリマー材料の使用が当分野において知られている。例えば、3M Innovative Properties Co.による国際公開WO 2003/011939号は、エポキシ樹脂およびヒドロキシ基を含む有機化合物を、硬化処理後に表面の接着および水分透過速度(一般的にはWVTR-水蒸気透過速度として表される)の低い係数を得ることができる化学組成物のベースとして使用することができることを開示している。

【０００８】

これらの組成物における好適な添加剤の中で、装置の閉鎖環境中のH_2Oの透過を低減するために不活性の無機材料の使用が予測されている。しかしながら、不活性材料の使用は、バリア特性を、本質的に最終的なポリマーのマトリクスの特性に制限し、文献は複合体の調製に伴うこれらの無機材料の均一な分散体を達成するという技術的な問題に取り組んでいない。

【０００９】

マイクロメートルの粒子サイズを特徴とする吸着種を含むポリマーのマトリクスからなるバリアの場合における他の欠点は、特に厚みが約15μm以下である必要がある場合、装置の製造工程の間に十分に均一な付着物を得ることの困難さによって与えられる。これは、硬化後の装置の複雑な表面またはカプセル構造への十分な接着力を確保するさらなる困難さと関連する。さらに、封止材料がナノメートルの粒子サイズを特徴とする吸着種(特にナノゼオライト)を含む場合、その非常に大きな表面積によって引き起こされる凝集する傾向によって、制限はより一般的に、ポリマーのマトリクスの内部のこれらの吸着種の均一な分散体を確保する困難さによって表される。凝集現象を制御する困難さは、硬化される材料の再現可能な最終特性を得る困難さ、およびそれゆえ産業の製造プロセスにおいて適切に使用するための困難さを引き起こし得る。

【００１０】

これらの複合材料のためのあり得る解決策は、Agency For Science Technology And Researchによる国際公開WO 2008/057045号に開示されており、これには反応性ナノ粒子の使用がエポキシベースの組成物の内部で水分子および酸素分子を吸着することができることが記載されている。しかしながら、この文献は、多層構造中のこの組成物の使用により、敏感な装置の外部からの低い透過値を得ることができることを教示する。実際、いわゆる(厳密に言えば)「封止層」、つまり反応性種を含まない低い透過性材料に外部から関連する、1つまたは複数の吸着層(ポリマーのゲッター複合材料またはゲッター複合材料のみに基づく)を使用する場合、より優れたバリア特性が得られることが、敏感な装置のカプセル化の技術分野においてよく知られている。いずれにせよ、これらの多層構造は、通常、単層のバリアを使用するよりも複雑な製造プロセスを必要とする。

【００１１】

2002年のChenらによる論文「Characterization and preparation of epoxy resin/zeolite nanocomposite」、Diqiu Kexue編、Vol. 27、pp. 403-407は、ポリマーのマトリクス中のナノ粒子の均一な分散体を得るための困難さを克服するための、界面活性剤またはテンプレート剤(templating agent)の使用を教示する。同様に、他の科学論文、例えばWangらによる「Preparation and Characterization of epoxy composites filled with functionalized nano-sized MCM-41 particles」、Journal of Material Sciences編、vol. 43、pp. 3683-3688、2008年4月4日は、無機粒子とポリマーのマトリクスとの間の相互作用を改善するための、無機の官能基化またはテンプレート剤の影響について研究した。全てのこれらの文献は、有機相と無機の表面との相互作用の制御を改善するための、様々なアプローチについて記載している。

【００１２】
　国際公開WO 2008/000457号に記載された通り、上記で挙げたナノゼオライトはその表面をコートされ得、ここで化学的な表面修飾は、ゼオライトの表面への共有結合によって結合した疎水性の有機基によって特徴付けられる。この文献は、これらを含む最終複合材料のための、いくつかの可能な応用(有機材料中のナノゼオライトの不均一性に関連して)を記載している。特にこのような参照は、分布の不均一性の問題に取り組むが、ゼオライトの吸着特性への官能基化の影響、および封止材料のバリア特性への影響の定量的な評価は完全に記載がない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１３】
【特許文献１】国際公開WO 2004/072604号
【特許文献２】国際公開WO 2007/013118号
【特許文献３】国際公開WO 2007/013119号
【特許文献４】国際公開WO 2007/074494号
【特許文献５】国際公開WO 2003/011939号
【特許文献６】国際公開WO 2008/057045号
【特許文献７】国際公開WO 2008/000457号
【非特許文献】
【００１４】
【非特許文献１】Shuang Fang Limら、「Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes」、Applied Physics Letters、Vol. 78 No. 15、2001年4月9日
【非特許文献２】Brabecら、「Organic Photovoltaics - Concepts and Realization」の第5章、Springer-Verlag、2003年
【非特許文献３】Chenら、「Characterization and preparation of epoxy resin/zeolite nanocomposite」、Diqiu Kexue編、Vol. 27、pp.403-407、2002年
【非特許文献４】Wangら、「Preparation and Characterization of epoxy composites filled with functionalized nano-sized MCM-41 particles」、Journal of Material Sciences編、vol. 43、pp. 3683-3688、2008年4月4日
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１５】
　本発明の目的は、ポリマーのマトリクス内部の吸着種の均一な分散体を確保することによって、かつ同時に、敏感な装置の包装された素子に対する外部環境からのあり得る汚染物質をできるだけ防ぐためのバリア特性を最大化することによって、H_2Oに対して敏感な装置のための封止材料の使用に関する、当分野においてまだ存在する制限を克服することである。最先端の技術がどれくらいナノ複合体の機械的特性および/または光学特性が増加するかを示す場合でさえ、選択されたイオン性種、ブロックコポリマーまたは表面の官能化の導入によって与えられる有益な影響に関してバリア特性をどのように改善するか、同様に敏感な装置を保護するためのバリアの好ましい化学的組成については記載がない。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
　その第一の態様において、本発明は、重合可能な化合物中またはそれを含む溶媒中の、表面的に官能基化されたナノゼオライトの均一な分散体を含む、H_2Oの浸入に対するバリア複合材料であり、前記ナノゼオライトは、重合可能な化合物の少なくとも1つの官能基と同じ化学分類に属する、表面改質有機基を含むことを特徴とする。本発明の記載において、重合可能な化合物は、有機の組成物(全く重合されていないか、または部分的に重合されたのみである)として定義され、重合プロセスを用いて、好適な硬化処理によってより架橋された構造を与える。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】本発明は図１によってさらに記載され、これは本発明による複合材料と先行技術の複合材料との間のバリア特性の比較を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

実際、反応性種としてのナノゼオライトの使用が予測される場合、均一な分散体を達成するという上記の問題に対する好適な解決策は、その表面を有機基で官能基化してその凝集する傾向を低減し、官能基化されていないか、または好適には官能基化されていないナノゼオライトを含む複合材料に対して、最終複合材料のバリア特性の予想外の改善を得る。

【００１９】

ナノゼオライトの表面に共有結合されるか、または重合可能な物質の主鎖に(さらに共有結合によって)結合された有機の官能基は、その化学分類に基づいて分類され得る：例えば、本発明の以下の記載において、この分類は脂肪族基、例えばアルキル基、アルケニル基(例えばビニル基)、またはアルキニル基、フェニル基などの芳香族基、あるいはベンジル基と考えられる。さらに、官能基は、アミノ基、イミノ基、アクリル基、およびメタクリル基、エポキシ基、イソシアネート基などとして分類され得る。

【００２０】

本発明者らは、一度好ましい封止する樹脂の重合可能な組成物が選択されると、ナノゼオライトのいくつかの種類の官能基化のみが、硬化工程後の、敏感な装置の所望の寿命に相当する時間、臨界値より低い気体種の内部の濃度の維持に適合する、H_2Oの透過量を確保することができることを見出した。したがって、ポリマーのマトリクスの前駆体と、特に有利であると考えられる表面を官能基化されたナノメートルのゼオライトとを含む、特定の化学的処方を見出した。

【００２１】

本発明によるバリア複合材料として使用されるポリマーの化合物の特性に関して、好ましいものは、25℃および60%の相対湿度で、10g mm m^{-2}日$^{-1}$未満の透過性を示す。本発明の調剤される材料の処方について、エポキシ樹脂が、単一成分の処方、アクリル(例えばポリメチルメタクリレートPMMAを得る)、ウレタン(ポリウレタンPU)、オレフィン(ポリエチレンPEまたはHDPE、ポリプロピレンPP、エチレンプロピレンゴムEPR)およびスチレン(ポリスチレンPS)、同様にイソブチレン/イソプレンベースのコポリマー(ブチルゴムBRとして知られる)に特に関連して、ポリマーのマトリクスの前駆体として特に好適である。エポキシ樹脂の中で、頭字語DGEBA(ビスフェノールAのジグリシジルエーテル)として知られるビスフェノールAとエピクロロヒドリンに基づく樹脂、ノボラック樹脂、および脂環式樹脂が特に有利である。

【００２２】

ポリマーのマトリクスに挿入される反応性種として使用されるのに好適であることが示されたナノメートルのゼオライトについて、表面改質されたリンデタイプA(Linde Type A、LTA)、リンデタイプL(Linde Type L、LTL)、ファージャサイト(Faujasite、FAU)、モルデナイト(Mordenite、MOR)またはギスモンド沸石(Gismondine、GIS)ゼオライトが存在する。

【００２３】

特定の種類の官能基化に関して、本発明者らは、フェニル基(POD)またはペンタフルオロフェニル基(PFOD)などの芳香族基、あるいはビニル基(VN)、アリル基(ALL)、アミノ基(AMP)、グリシドキシ基(GTO)、メタクリル基(MCR)などの有機基、あるいは他の脂肪族基(例えばイソ-ブチル基OD)に関してより優れた結果が得られることを見出した。

【００２４】

調剤される組成物の内部に存在し得る好適な添加剤は、カチオン性光開始剤、可塑添加剤、柔軟性を与える添加剤、反応性希釈剤、硬化/架橋剤および接着促進剤である。

【００２５】
　本発明者らは、バリア特性が調剤される材料およびナノゼオライトを含む組成物に依存し、ナノゼオライトの様々な表面官能基化:
　a．有機的に官能基化されていない;
　b．重合可能な化合物に含まれるものと異なる化学分類に属する有機基によって官能基化される;
　c．重合可能な化合物に含まれるものと同じ化学分類に属するが、同一ではない有機基によって官能基化される; または
　d．重合可能な化合物に含まれるもののうちの少なくとも1つと同じ化学分類に属し、同一である有機基によって官能基化される;
による様々な場合で主に区別され得ることを見出した。
【００２６】
　さらに、d)の場合において、ナノゼオライトの表面と重合可能な化合物中に存在する同一の有機基は、重合可能な基であってもなくてもよい。
【００２７】
　上で報告したものの中の特定の場合とバリア特性との間の関係を、様々なパラメータ、例えば遅延時間または破過時間を考慮して評価することができる。これらの物理的特性は、2004年に出版されたJournal of Membrane Science、vol. 229、pp. 33-41のA. Siegelらによる論文「Reactive barrier membranes: some theoretical observations regarding the time lag and breakthrough curves」において記載され研究されている。これらの特性はポリマーのマトリクス中のナノゼオライトの有効吸着容量と関連し得、これはパウダーの形態であり、マトリクス中に組み込まれていない場合と比較して吸着性能の低下した量の影響による。
【００２８】
　本発明者らは、官能基化されたナノゼオライトの使用が、表面を官能基化されていないナノゼオライトとポリマー材料を含まないものとの両方に対して、より優れた結果を与え得ることを見出した。例として、図１は特に有利であることが見出された処方を示す。この組成物は、エポキシ樹脂に基づくDGEBA中の芳香族基PODで官能基化されたナノメートルのゼオライトLTA 4Aの均一な分散体を与え、これは機械的な攪拌によって得られる。ナノゼオライトは、前もって熱的に活性化される。得られた複合材料を、官能基化されていないLTA 4Aナノゼオライトを同じポリマー材料中に含めた場合と比較した。
【００２９】
　所定の材料のバリア特性を特徴付けるパラメータである、透過前線を、封止組成物を前もって付着させて2枚のガラスの間の空間を完全に満たした、2枚のガラス間の配置を使用して評価した。このパラメータを、特定の臨界H_2O濃度に対応する2枚のガラス間の配置中に付着したバリア材料の長さとして定義し、これは興味のある最終の装置とは異なり得る。それゆえ、ポリマー材料中のH_2Oの局所的な量を測定することができる、いずれかの分析技術でモニターすることができる。
【００３０】
　様々な複合材料のためのバリア材料としての性能を、同じ透過前線が観察された後の様々な時間を比較することによって評価することができ: 最も優れた性能を示す材料を表す相対時間を報告した。実際、このパラメータは選択されたH_2Oの量で評価されるが、水の透過速度が材料中で一定である(つまり、ポリマー中の水の濃度の関数において変わらない)という仮定による一般的な特性として考えられる。
【００３１】
　表1には、同じ透過前線を有するための相対時間について、異なる複合体バリアの挙動を比較することによって得られたいくつかの実験データを示す。ポリマーのマトリクス中のナノゼオライトの分散体(凝集した分散相のサイズのスペクトルと合う通常の分布における標準偏差として評価可能)は、特定の官能基化で大きく変わらない。これはバリア特性の場合とは異なり、官能基の特定の性質によって強く影響を受ける。それゆえ、バリア

性能における違いは、最終的なマトリクス中の無機粒子の分散体の均一性とは関連しない。

【００３２】

同じ質量パーセントの含有量の活性種を含むポリマーの材料として、例えばPMMAを使用して、官能基化されていない(ない場合)か、または好適に官能基化されていない(PODの場合)ナノゼオライトは、最終的な材料のバリア特性に対する同じ影響を与え、一方、最も優れた結果は、ポリマーの材料中およびゼオライトの表面上に架橋可能な同一の官能基(MCRの場合)で得られた。特に、報告された実施例において、PMMA-ODまたはPMMA-MCR組成物は、PMMA-PODまたはPMMA-なしに対して同じ透過前線を有するためのより長い時間により、より長い持続時間(約25から100%)、敏感な素子を保護するだけでなく、比較組成物に対して低下した容量で保護コーティングまたは封止付着物としても使用され得、製造および技術開発において明らかな利点を有する。

【００３３】

表2には、様々な濃度の活性種および様々な種類の接着樹脂、例えばアクリル樹脂(例えばEpotek Technologies Inc.により販売されているEpotek og-603)、DGBEAベースのエポキシ接着剤(Epotek Technologies Inc.によるEpotek OG-142-17)または2流体のDGBEAベースのエポキシ成分に基づく低温硬化樹脂(Struers Inc.によるEpofix)に関する、複合材料のバリア特性を特徴付ける他の実験データを報告した。

【００３４】

その第二の態様において、本発明は、H_2Oに敏感な装置のカプセル化プロセスの間の、本発明の装置の使用のための方法にあり、特にポリマーのマトリクスの内部の有機基で表面的に官能基化されたナノゼオライトで形成された複合体の吸着剤によって、汚染物質の透過から保護する。

【００３５】

本発明者らは、本発明の組成物に特に好適な付着技術は、セリグラフィー(スクリーン印刷)、マイクロ調剤(例えばシリンジを使用して)、スピンコーティング、スプレーコーティング、ドクターブレード技術、インクジェット、ワンドロッププロセス(one-drop process)であることを見出した。付着方法は、敏感な装置の端部のみに沿った付着、または少なくとも部分的、好ましくは完全に、装置において水分の存在に特に敏感な素子もしくは表面の覆いをもたらすために配置されてもよい。

【００３６】

硬化プロセスは、結合することが望まれる2つの表面が好適に位置した後に行われる。あり得るプロセスの中で、UV照射、熱硬化またはこれらの組合せが、本発明に好適であることが分かった。熱硬化として、前駆体有機化合物の二成分混合物の室温硬化、または前駆体が活性種と有機化合物とを含む溶液である場合は溶媒の蒸発を考えることができる。

【００３７】

第三の態様において、本発明は、本発明のバリア組成物が外部の汚染物質(主に水分および酸素)からの保護のために使用される、敏感な装置にある。

【００３８】

一般的に、本発明は、敏感な装置の内部のH_2Oの濃度が、装置の通常の動作の間に臨界値を超えない必要がある場合、有利である。この臨界値は、敏感な装置の種類に関連し、非常に少ない水の濃度を必要とする装置の中には、典型的には10ppm以下の濃度を必要とするOLEDSが存在し、一方、太陽電池は不可逆な劣化現象が起きる前に最大5000ppm耐え得る。太陽電池(CIS-CIGS電池、CdTe電池、a-Si電池、OSC、DSSC)、OLEDディスプレイ、微小電気機械装置(MEMSまたはMOEMS)、発光ダイオード(LED)およびエネルギー貯蔵装置(特にリチウムバッテリーおよびリチウム空気バッテリー)は、本発明の方法の適用から、ほとんどが便益を受ける敏感な装置である。

【００３９】

硬化処理後の本発明の組成物は、敏感な装置の視野測定の封止材料として、装置の外部の封止材料に沿って結合した視野測定のバリア付着物として、あるいは外部の環境の汚染

に敏感な装置の、構造的および/または機能的な素子の表面をコートするバリア層として作用することができる。限定的な場合として、バリア層を、敏感な装置中のカプセル化された体積を完全に満たすフィラー材料として使用することができる。

【００４０】

本発明は、以下の実施例を参照してさらに記載される。

【実施例】

【００４１】

(実施例1)

7.74グラムの、真空下で240℃における熱処理を通して前もって活性化されたLTA 4A-PODを、31.36グラムのEpo-tek OG 142-17樹脂(エピクロロヒドリンとビスフェノールAに基づく、単一成分の商業的なエポキシ樹脂、粘度 300～500cPa s、Tg 54℃)に加えた。その後、組成物(DGBEAエポキシ-POD)を、単純な機械的な撹拌によって前もって分散し、続けていわゆる3本ロールミルミキサーを使用して均一にした。前に記載した全ての操作を、乾燥窒素雰囲気下で、チャンバーの内部で行った(一般的に「グローブボックス」として表される)。

【００４２】

第二の組成物(DGBEAエポキシ-なし)を、3.66グラムの有機的に官能基化されていないLTA-4Aおよび14.50グラムの樹脂を使用して、上記の手順と同様に調製した。

【００４３】

2枚のガラス間の配置(それぞれの組成物に対して1つ)を、水分を保護した雰囲気下で、0.22グラムの調剤された材料を(2.54 x 6.00)cm^2の表面上に付着して、300μmの厚みを達成し、続けてUV硬化(300秒、100mW/cm^2、λ=250～400nm)することによって調製した。

【００４４】

85℃および85%の相対湿度でのそれぞれのサンプルの曝露条件下におけるH_2Oの動的な透過量を、表面改質されたゼオライトを含む組成物に対して実線1で、官能基化されていない場合に対して破線2で、図1のグラフに記載した。表2において、比較したサンプルにおける同じ透過前線を有するための相対時間を報告した。

【００４５】

(実施例2)

230.8グラムのPMMA(Aldrich、MW 120000)を、800mlの無水トルエン99%(Aldrich)中に前もって溶解した。透明な粘性のPMMA/トルエン懸濁液を、80℃における30分間の還流加熱および機械的な撹拌下で得た。

【００４６】

1.90グラムのLTA 4A(真空下で450℃において前もって活性化された)を30.05グラムのPMMA/トルエン溶液に加えて調製した組成物(PMMA-なし)を、その後単純な機械的な撹拌によって前もって分散し、続けていわゆる3本ロールミルミキサーを使用して均一にした。全ての操作を、グローブボックス中で行った。

【００４７】

2枚のガラス間の配置を、グローブボックス中で、複合体を2.54 x 6.00 x 0.015cmのガラス基板上に付着して行い、10分間50℃まで徐々に加熱してフィルムを硬化し、その後カバーガラスを適用し、系の一定の質量が達成されるまで、2枚のガラス間のサンプルを80℃で6時間、真空下で乾燥した。

【００４８】

同様に、表面改質されたナノゼオライトを含む組成物を、それぞれ以下を使用して調製した:

a) PMMA-POD組成物: 31.32グラムのPMMA/トルエン溶液中の、1.91グラムのLTA-4A POD(240℃における熱処理を通して前もって活性化された);

b) PMMA-OD組成物: 31.50グラムのPMMA/トルエン溶液中の、1.90グラムのLTA-4A OD(170℃における熱処理を通して前もって活性化された); または

c) PMMA-MCR組成物: 29.9グラムのPMMA/トルエン溶液中の、1.79グラムのLTA-4A MCR(1

80℃における熱処理を通して前もって活性化された)。
【００４９】
これらの組成物を使用する2枚のガラス間の配置を、PMMA-なしの組成物で記載した以下の同じ手順で得た。
【００５０】
表1において、比較したサンプルにおける同じ透過前線(85℃および85%の相対湿度の試験条件)を有するための相対時間を報告した。
【００５１】
(実施例3)
1.50グラムの、真空下で240℃における熱処理を通して前もって活性化されたLTA 4A-PODを、28.00グラムのEpo-tek OG-603樹脂(単一成分のアクリル樹脂、粘度 300～500cPa s、Tg 54℃)に加えた。その後、組成物(アクリル-POD)を、単純な機械的な攪拌によって前もって分散し、続けていわゆる3本ロールミルミキサーを使用して均一にした。前に記載した全ての操作を、グローブボックス中で行った。
【００５２】
第二の組成物(アクリル-MCR)を、1.05グラムのLTA-4A MCRおよび20.03グラムの樹脂を使用して、上記の手順と同様に調製した。
【００５３】
2枚のガラス間の配置(それぞれの組成物に対して1つ)を、水分を保護した雰囲気下で、0.49グラムの調剤された材料を(2.54 x 6.00)cm^2の表面上に付着し、続けてUV硬化(10秒、100mW/cm^2、λ=250～400nm)することによって調製した。
【００５４】
85℃および85%の相対湿度でのサンプルの曝露条件下におけるH_2Oの動的な透過量を評価し、表2において、比較したサンプルにおける同じ透過前線を有するための相対時間を報告した。
【００５５】
(実施例4)
0.42グラムの、真空下で450℃における熱処理を通して活性化されたLTA 4Aを、1.60グラムのEpofix塩基、0.07グラムのEpofix硬化剤(商業的に利用可能な二成分のDGEBAエポキシ樹脂)、および0.1グラムの(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン(ABCR)の混合物に加えた。その後、組成物(低温硬化エポキシ-なし)を、単純な機械的な攪拌によって前もって分散し、続けていわゆる3本ロールミルミキサーを使用して均一にした。全ての操作を、グローブボックス中で行った。
【００５６】
同様に、第二の組成物(低温硬化樹脂-GTO)を、0.42グラムのGTO(真空下で175℃において熱処理と通して前もって活性化された)を、1.60グラムのEpofix塩基、0.07グラムのEpofix硬化剤、および0.1グラムのABCRに加えることによって得た。
【００５７】
最後に、第三の組成物(低温硬化樹脂-POD)を、同じ手順で、0.42グラムのPOD(真空下で240℃において熱処理を通して前もって活性化された)を、1.60グラムのEpofix塩基、0.07グラムのEpofix硬化剤、および0.1グラムのABCRに加えることによって得た。
【００５８】
それぞれの組成物に対する2枚のガラス間の配置を、グローブ中で、接着剤をガラス基板上に2.54 x 6.00 x 0.015cmにわたって付着し、別のスライドガラスで覆った。この樹脂を80℃で1時間硬化した。
【００５９】
85℃および85%の相対湿度でのサンプルの曝露条件下におけるH_2Oの動的な透過量を評価し、表2において、比較したサンプルにおける同じ透過前線を有するための相対時間を報告した。
【００６０】

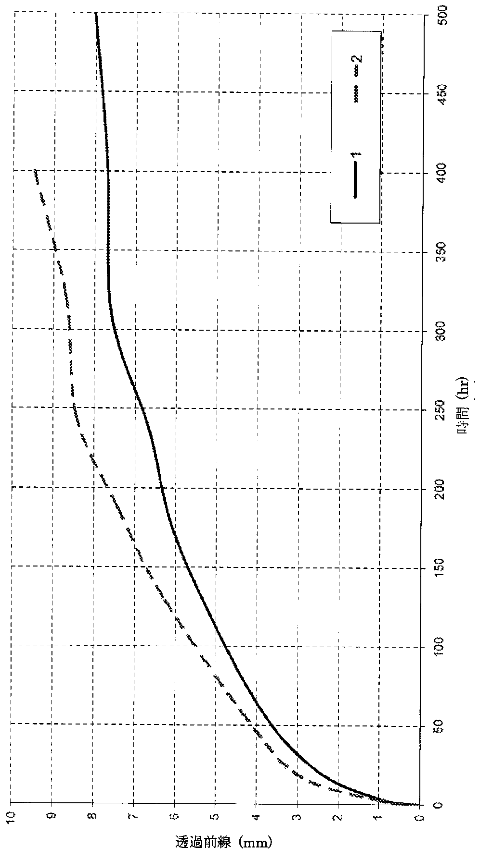
【表１】

ポリマー	ナノゼオライトの官能基化	w/w%	同じ透過前線を有するための相対時間	ナノゼオライトの分散体
PMMA	なし	20%	0.55	12%
PMMA	POD	20%	0.57	13%
PMMA	OD	20%	0.70	10%
PMMA	MCR	20%	1.00	10%

【００６１】
【表２】

樹脂	ナノゼオライトの官能基化	w/w%	同じ透過前線を有するための相対時間
アクリル	POD	5%	0.75
アクリル	MCR	5%	1.00
DGEBA-エポキシ	なし	20%	0.81
DGEBA-エポキシ	POD	20%	1.00
低温硬化エポキシ	なし	20%	0.68
低温硬化エポキシ	POD	20%	0.95
低温硬化エポキシ	GTO	20%	1.00

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者 ロベルト・マッキ
イタリア・ヴァレーゼ・２１０５８・ソルビアーテ・オローナ・ヴィア・ヴァレーゼ・２８
(72)発明者 ロベルト・ジャンナントーニオ
イタリア・ノヴァラ・２８０４７・オレッジョ・ヴィア・モンタニナ・９

審査官 河野 隆一朗

(56)参考文献 特開２００８－０６９２２３（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－０１３７４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－５２９２２６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０５７０４５（WO，Ａ１）
国際公開第２００７／０１３１１９（WO，Ａ１）
国際公開第２００８／０００４５７（WO，Ａ１）
特開平１０－２５１４８８（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３７０４８０６（ＵＳ，Ａ）
Na Wang, Yawei Shao, Zhaoxin Shi, Jing Zhang, and Hongwei Li, Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nano-sized MCM-41 particles, Journal of Materials Science, ２００８年 5月, Vol.43, No.10, P.3683-3688

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｋ ３／００ － １３／０８
Ｃ０８Ｌ １／００ － １０１／１４
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）