

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6868645号
(P6868645)

(45) 発行日 令和3年5月12日(2021.5.12)

(24) 登録日 令和3年4月14日(2021.4.14)

(51) Int.Cl. F1
C08F 2/44 (2006.01) C08F 2/44 A

請求項の数 9 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2018-559183 (P2018-559183) (86) (22) 出願日 平成29年5月12日 (2017.5.12) (65) 公表番号 特表2019-515114 (P2019-515114A) (43) 公表日 令和1年6月6日 (2019.6.6) (86) 国際出願番号 PCT/US2017/032311 (87) 国際公開番号 W02017/205079 (87) 国際公開日 平成29年11月30日 (2017.11.30) 審査請求日 平成30年11月9日 (2018.11.9) (31) 優先権主張番号 62/342,280 (32) 優先日 平成28年5月27日 (2016.5.27) (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ ウェイ 2211 (73) 特許権者 591016862 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー Rohm and Haas Electronic Materials LLC アメリカ合衆国、マサチューセッツ O1 752、マールボロ、フォレスト・ストリート 455</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 量子ドットを封入するレオロジー改質剤

(57) 【特許請求の範囲】

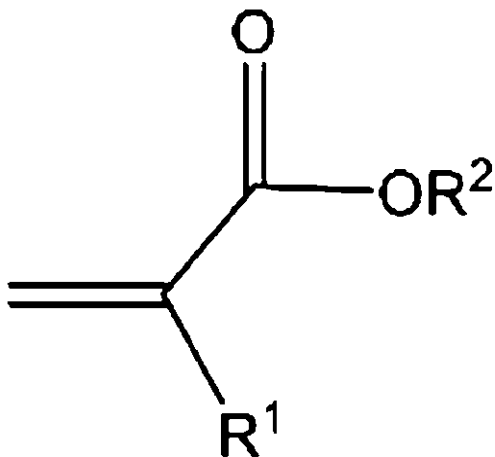
【請求項1】

ポリマー樹脂組成物であって、

(a) 量子ドットと、

(b) (i) 1つの(メタ)アクリレートエステル置換基を有する式(I)の化合物であって、

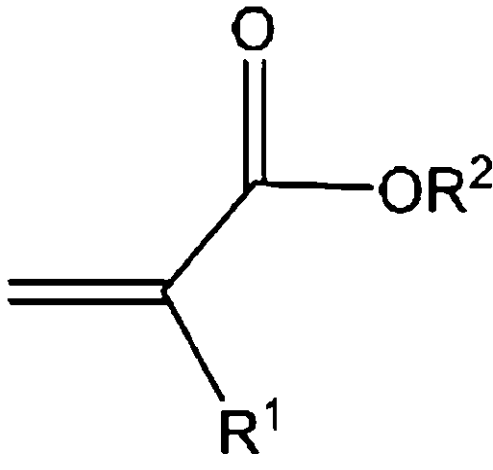
【化1】



(I)

式中、 R^1 は水素またはメチルであり、 R^2 は $C_6 - C_{20}$ 脂肪族多環式置換基である、化合物、及び (i i) 2つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物であって、

【化 2】



10

式中、 R^1 は水素またはメチルであり、 R^2 は 1つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する $C_6 - C_{20}$ 脂肪族多環式置換基である、化合物 [前記 1つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物 : 前記 2つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物の重量比が 100 : 1 ~ 1 : 20 である] と、

20

(c) 50,000 ~ 400,000 の M_n を有し、40 ~ 90 重量% のスチレン重合単位及び 10 ~ 60 重量% の非スチレンブロックを含む、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーであって、前記非スチレンブロックが 15.0 ~ 17.5 (J/cm^3)^{1/2} の Van Krevelen 溶解度パラメータを有する、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、を含む、ポリマー樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (i) 1つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物の R^2 が $C_7 - C_{17}$ 架橋多環式置換基であり、前記 (i i) 2つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物の R^2 が 1つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する $C_7 - C_{17}$ 架橋多環式置換基である、請求項 1 に記載のポリマー樹脂組成物。

30

【請求項 3】

前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが、少なくとも 40 重量% のスチレン重合単位及びアルケン、ジエン、またはそれらの組み合わせの重合単位を含む炭化水素ポリマーである、請求項 2 に記載のポリマー樹脂組成物。

【請求項 4】

70 ~ 95 重量% の前記式 (I) の化合物と、1 ~ 20 重量% の前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、0.01 ~ 5 重量% の量子ドットと、0.3 ~ 5 重量% の硬化剤と、を含む、請求項 3 に記載のポリマー樹脂組成物。

40

【請求項 5】

前記 (i) 1つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物の R^2 の前記 $C_7 - C_{17}$ 架橋多環式置換基がピシクロ [2, 2, 1] アルカンまたはトリシクロデカン環系を有し、前記 (i i) 2つの (メタ) アクリレートエステル置換基を有する式 (I) の化合物の R^2 の前記 $C_7 - C_{17}$ 架橋多環式置換基がピシクロ [2, 2, 1] アルカンまたはトリシクロデカン環系を有する、請求項 4 に記載のポリマー樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが、60,000 ~ 300,000 の M_n を有する、請求項 5 に記載のポリマー樹脂組成物。

50

【請求項 7】

前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが、少なくとも40%のスチレン重合単位ならびにC₂-C₈アルケン及びC₂-C₈ジエンからなる群から選択される60重量%以下のモノマー重合単位を有する、請求項6に記載のポリマー樹脂組成物。

【請求項 8】

前記C₂-C₈アルケン及びジエンが、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、及びブタジエンからなる群から選択される、請求項7に記載のポリマー樹脂組成物。

【請求項 9】

前記ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが、70,000~250,000のM_nを有する、請求項8に記載のポリマー樹脂組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、量子ドットを含む多層ポリマー複合体を調製するプロセスにおいて有用なレオロジー改質剤に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体量子ドット(QD)は、バルク材料のものとは顕著に異なる光吸収及び発光(光ルミネセンスPLまたはエレクトロルミネセンスEL)挙動を提供する。粒径が減少するにつれて、実効エネルギーバンドギャップ(Eg)または利用可能なエネルギーレベルが増加し、青方偏移したPLスペクトルが生成される。同じ材料内での粒径依存性の量子閉じ込め効果によるこのスペクトル波長可変性は、従来のバルク半導体に優る重要な利点である。それらの固有の光学特性のため、QDは、多くのディスプレイ及び照明用途において大きな関心となっている。大部分のQDは、コア領域内に電子及び正孔対を閉じ込め、いかなる表面荷電状態も阻止するためのより大きなバンドギャップ材料を用いた無機シェルを有する。次いで、外側シェルは有機リガンドによってキャップされて、減少した量子収率(QY)をもたらす得るシェルのトラップ状態を減少させる。有機リガンドは、QDが有機/水性溶媒中に分散するのを助ける。QDを取り囲む典型的な有機リガンドは、非極性溶媒またはモノマー中での高い溶解度を提供する比較的長いアルキル鎖を有する。残念なことに、QDは、光吸収/変換プロセス中に光酸化の影響を非常に受けやすい。また、リガンドが適合性でないとき、水分が同様の影響を与え得る。QDは、典型的には、それらを水及び酸素の悪影響から保護するために、ポリマーマトリックス中に封入される。例えば、US2010/0084629は、封入剤として様々なポリマーを開示している。しかしながら、この参考文献は、本明細書に記載されるポリマー組成物を開示していない。

20

30

【発明の概要】

【0003】

本発明は、

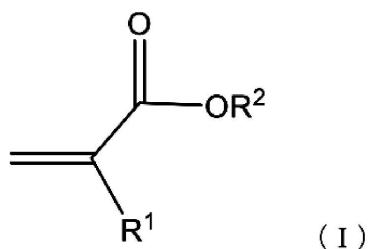
(a) 量子ドットと、

(b) 式(I)の化合物であって、

40

【0004】

【化1】



【0005】

50

式中、 R^1 は水素またはメチルであり、 R^2 は $C_6 - C_{20}$ 脂肪族多環式置換基である化合物と、

(c) $50,000 \sim 400,000$ の M_n を有し、 $10 \sim 100$ 重量% のスチレン重合単位及び $0 \sim 90$ 重量% の非スチレンブロックを含む、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーであって、非スチレンブロックが $15.0 \sim 17.5 (J/cm^3)^{1/2}$ の Van Krevelen 溶解度パラメータを有する、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、を含む、ポリマー樹脂を提供する。

【0006】

本発明は、

(a) 量子ドットと、

(b) 式(I)の化合物と、

(c) ポリマー臨界分子量 M_c より大きな M_n を有し、 $16.5 \sim 20.0 (J/cm^3)^{1/2}$ の Van Krevelen 溶解度パラメータを有する、ホモポリマーまたはランダムコポリマーと、を含む、ポリマー樹脂をさらに提供する。

【発明を実施するための形態】

【0007】

特に明記しない限り、百分率は、重量百分率(重量%)であり、温度は、 $^{\circ}C$ である。特に明記しない限り、操作は、室温($20 \sim 25^{\circ}C$)で実行された。沸点は、大気圧(約 $101 kPa$)で測定される。「(メタ)アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。量子ドットは、当該技術分野において周知であり、例えば、US 2012/0113672 を参照されたい。数平均分子量 M_n は、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定される。炭化水素ポリマーは、全ポリマーの乾燥重量に基づいた百分率で、水素及び炭素以外の元素を 5 重量%、好ましくは 3 重量%、好ましくは 1 重量%より多く有さないポリマーである。

【0008】

Van Krevelen 溶解度パラメータは、Bicerano (Prediction of Polymer Properties, 3rd edition, Marcel Dekker, New York, 2002, Chapter 5) に記載され、いくつかの商業的に関連するポリマーに関して同じ本の表 5.2 (「 δ_2 」) で表にされている。既知のモノマーの化学構造を有する任意のポリマーに関しては、Van Krevelen 型溶解度パラメータは、同じ参考文献内に概説されているアルゴリズムを使用して計算され得るか、または、Materials Studio ソフトウェア Synthia モジュール (<http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/polymers-and-classical-simulation-software.html>) を使用して計算され得る。ランダムコポリマーに関しては、コポリマーの溶解度パラメータが、そのモノマーの溶解度パラメータの重量平均として計算され得る。

【0009】

臨界分子量 M_c は、Bicerano (Prediction of Polymer Properties, 3rd edition, Marcel Dekker, New York, 2002, Chapters 11 and 13) に記載されたように計算される。例えば、ポリスチレン (PS) に関しては、 $M_c = 30 kg/mol$ 、ポリ(メチルメタクリレート) (PMMA) に関しては、 $M_c = 18 kg/mol$ などである。既知のモノマーの化学構造を有する任意のポリマーに関しては、臨界分子量は、同じ参考文献内に概説されているアルゴリズムを使用して計算され得るか、または、Materials Studio ソフトウェア Synthia モジュール (<http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/polymers-and-classical-simulation-software.html>) を使用して計

10

20

30

40

50

算され得る。

【0010】

本発明の1つの好ましい実施形態において、本発明の樹脂を使用して作成されたポリマー複合体は、ポリマー複合体の各側面に外層も含む多層アセンブリの一部である。好ましくは、外層は、水分の通過も阻害する酸素バリアである。好ましくは、外層は、ポリマーフィルム、好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアリールエーテルケトン、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリスチレン、またはそれらの組み合わせを含むものを含む。好ましくは、外層は、酸化物または窒化物、好ましくは酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、またはそれらの組み合わせをさらに含む。好ましくは、酸化物または窒化物は、QD層に面するポリマーフィルムの表面上にコーティングされる。好ましくは、各外層は、25～150ミクロン（好ましくは50～100ミクロン）の厚さを有するポリマーフィルム及び10～100nm（好ましくは30～70nm）の厚さを有する酸化物/窒化物層を含む。本発明のいくつかの好ましい実施形態において、外層は、少なくとも2つのポリマーフィルム層及び/または少なくとも2つの酸化物/窒化物層を含み、異なる層は、異なる組成のものであってもよい。好ましくは、外層は、非常に低い酸素透過率（OTR、 $< 10^{-1} \text{ cc/m}^2/\text{日}$ ）及び低い水蒸気透過率（WVTR、 $< 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{日}$ ）を有する。好ましくは、外層におけるポリマーフィルムは、60～200のTg、好ましくは少なくとも90、好ましくは少なくとも100のTgを有する。

10

【0011】

好ましくは、本発明のポリマー複合体の厚さは、10～500ミクロン、好ましくは少なくとも20ミクロン、好ましくは少なくとも30ミクロン、好ましくは少なくとも40ミクロン、好ましくは400ミクロン以下、好ましくは300ミクロン以下、好ましくは200ミクロン以下、好ましくは150ミクロン以下である。好ましくは、各外層の厚さは、20～100ミクロン、好ましくは25～75ミクロンである。

20

【0012】

好ましくは、本発明のポリマー複合体は、モノマー、QD、及び他の任意選択の添加剤を混合することによって調製された樹脂のフリーラジカル重合によって調製される。好ましくは、樹脂は、典型的な方法、例えば、スピンコーティング、スロットダイコーティング、グラビア、インクジェット、及びスプレーコーティングによって、硬化する前に第1の外層上にコーティングされる。好ましくは、硬化は、樹脂を紫外線または熱、好ましくは紫外線、好ましくはUVA範囲に曝すことによって開始される。

30

【0013】

好ましくは、 R^2 は $C_7 - C_{17}$ 脂肪族多環式置換基であり、好ましくは、 R^2 は $C_8 - C_{15}$ 脂肪族多環式置換基である。好ましくは、 R^2 は架橋多環式置換基、好ましくは二環式、三環式、または四環式置換基、好ましくは二環式または三環式置換基である。好ましくは、 R^2 は飽和脂肪族置換基である。 R^2 の好ましい構造は、例えば、アダマンタン、ビシクロ[2, 2, 1]アルカン、ビシクロ[2, 2, 2]アルカン、ビシクロ[2, 1, 1]アルカン、及びトリシクロデカン（例えば、トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2, 6}]デカン）を含み、それらの構造はアルキル、アルコキシ基、ヒドロキシ基、または（メタ）アクリレートエステル（例えば、式（I）の化合物は、少なくとも2つ、好ましくは2つ以下の（メタ）アクリレートエステル置換基を有し得る）で置換され得て、好ましくは、アルキル及びアルコキシ基は1～6、好ましくは1～4の炭素原子を有する。トリシクロデカン及びビシクロ[2, 2, 1]アルカン、とりわけトリシクロ[5, 2, 1, 0^{2, 6}]デカン、ジメタノールジメタクリレート、及びイソボルニルアクリレートは特に好ましい。1つを超える式（I）の化合物が樹脂中に存在し得る。好ましくは、樹脂は、好ましくはそれぞれ100：1～1：20、好ましくは10：1～1：15の重量比で、1つの（メタ）アクリレートエステル置換基を有する式（I）の化合物及び2つの（メタ）アクリレートエステル置換基を有する式（I）の化合物を含む。

40

【0014】

50

好ましくは、ポリマー樹脂は、70～95重量%、好ましくは少なくとも73重量%、好ましくは少なくとも76重量%、好ましくは少なくとも79重量%、好ましくは93重量%以下、好ましくは91重量%以下、好ましくは89重量%以下の式(I)の化合物(複数可)を含む。

【0015】

好ましくは、本発明のポリマー樹脂は、0.01～5重量%の量子ドット、好ましくは少なくとも0.03重量%、好ましくは少なくとも0.05重量%、好ましくは4重量%以下、好ましくは3重量%以下、好ましくは2重量%以下の量子ドットを含む。好ましくは、量子ドットは、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgS、HgSe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、InP、InAs、またはそれらの組み合わせを含む。

10

【0016】

好ましくは、量子ドットの無機部分を取り囲むリガンドは、非極性成分を有する。好ましいリガンドとしては、例えば、トリオクチルホスフィンオキシド、ドデカンチオール、及び脂肪酸塩(例えば、ステアリン酸塩、オレイン酸塩)が挙げられる。

【0017】

好ましくは、ブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーは、炭化水素ポリマーである。ブロックポリマーまたはグラフトポリマーは、レオロジー改質剤、すなわち、増粘剤としてポリマー樹脂に添加される。好ましくは、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーは、少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも25重量%、好ましくは90重量%以下、好ましくは80重量%以下、好ましくは70重量%以下、好ましくは60重量%以下、好ましくは50重量%以下、好ましくは45重量%以下のスチレンを含む。好ましくは、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーは、少なくとも10重量%、好ましくは少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも30重量%、好ましくは少なくとも40重量%、好ましくは少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも55重量%、好ましくは85重量%以下、好ましくは80重量%以下、好ましくは75重量%以下、好ましくは60重量%以下、好ましくは50重量%以下、好ましくは45重量%以下の非スチレンブロックを含む。好ましくは、コポリマー中の非スチレンモノマー(非スチレンブロック)は、アルケン、ジエン、(メタ)アクリレート、シロキサン、またはそれらの組み合わせであり、好ましくはアルケン及び/またはジエンである。好ましくは、コポリマー中の非スチレンは、 $C_2 - C_8$ アルケン及び/またはジエン、好ましくは $C_2 - C_5$ アルケン及び/またはジエンの重合単位を含む。好ましくは、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーは、ブロックコポリマーである。好ましくは、 $C_2 - C_8$ アルケン及び/またはジエンは、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン、及びブタジエンから選択される。好ましくは、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーの M_n は、少なくとも60,000、好ましくは少なくとも70,000、好ましくは少なくとも80,000、好ましくは350,000以下、好ましくは300,000以下、好ましくは250,000以下である。

20

30

【0018】

好ましくは、非スチレンブロックは、 $17.2(J/cm^3)^{1/2}$ 未満、好ましくは17未満、好ましくは16.5未満、好ましくは少なくとも15.5のVan Krevelen溶解度パラメータを有する。

40

【0019】

好ましくは、ポリマー臨界分子量 M_c より大きな M_n を有するホモポリマーまたはランダムコポリマーは、 $19.5(J/cm^3)^{1/2}$ 以下、好ましくは少なくとも17、好ましくは少なくとも17.5、好ましくは少なくとも18.0のVan Krevelen溶解度パラメータを有する。好ましくは、 M_n は少なくとも1.5倍の M_c 、好ましくは少なくとも2倍であり、好ましくは20倍以下の M_c 、好ましくは10倍以下である。 M_c よりも大きな M_n を有する好ましいポリマーは、例えば、スチレン、アルケン、ジエン、(メタ)アクリレート、シロキサン、またはそれらの組み合わせの重合単位を含む。

50

リマーを含む。ポリスチレンの M_c は、 $30,000 \text{ Da}$ である。

【0020】

本発明のポリマー複合体に組み込まれてもよい他の添加剤としては、UV安定剤、酸化防止剤、及び光抽出を改善するための散乱剤が挙げられる。

【0021】

好ましいポリマー複合体についての形態としては、例えば、フィルム、ビーズ、ストリップ、ロッド、立方体、及びプレートが挙げられる。ポリマー複合体は、例えば、ディスプレイ、照明、及び医療用途を含む多くの用途において有用である。好ましいディスプレイ用途としては、公共情報ディスプレイ、標識、テレビ、モニタ、携帯電話、タブレット、ラップトップ、自動車用ダッシュボード、及び時計が挙げられる。

10

【実施例】

【0022】

実施例のための試料調製

A) 液体試料調製

QD樹脂の全ての試料を、不活性環境下で調製した。スチレン系ポリマーを80で30分間磁気攪拌を使用して混合することによってイソボルニルアクリレート中に溶解した。量子ドット以外の全ての成分をクランプバイアルに充填した後、バイアルをガス抜きし、3~5分間2軸遊星式混合機(Thinky ARE-310)を使用して混合した。量子ドットをイソボルニルアクリレート中に事前に分散し、その後他の成分と混合し、その後1時間回転させた。

20

【0023】

B) フィルム試料調製

2つのi-Component PETバリアフィルムの上に樹脂配合物を積層することによって、全ての試料を調製した。約2mLの樹脂を下部フィルム上に分配し、上部に所望のフィルム厚に基づいてギャップ設定したギャップコーティングバーを適用した。~400mJ/cm²のUVAを用いたFusion UV F300S硬化システムで、試料を硬化した。その後、フィルムを量子収率測定用の約0.2インチ平方の片及び光酸化試験用の1x1インチ平方の片に切った。フリースタANDINGフィルムもまた、ガラス上に樹脂配合物をコーティングし、その後、FUSION UV SYSTEMS, INC(DRS-10/12 QNH)での~400mJ/cm²のUVAを用いた硬化によって調製した。その後、フリースタANDINGフィルムをガラスから離層し、23で3%のO₂及び97%のN₂を用いたMoccon ox-tranモデル2/21を使用するO₂透過性試験に使用した。

30

【0024】

C) 特性

粘度をBrookfield DV-II+粘度計によって測定した。樹脂の周波数掃引及び定常流動実験を、20でARG2レオメータを使用して行った。液体及びフィルムの両方の光ルミネセンス量子収率(PLQY)、ピーク発光波長(PWL)、及び発光ピークの半値全幅(FWHM)をHamamatsu C9920-02G積分球で測定した。フィルム厚は、マイクロメータで硬化させたフィルムを測定し、次いで、バリアフィルム厚を差し引くことによって判定した。エッジ侵入を、剥き出しのバックライトユニット上で劣化した1インチx1インチの試料の画像解析によって判定した。ポリマーの数平均分子量(M_n)及び多分散度(PDI)を、安定化されたテトラヒドロフランを35、1.0mL/分で用いるMixed APLgel 20umx300mmx7.5mm(X2+ガード)カラムを備えたサイズ排除クロマトグラフィー及び示差屈折率検出器(ポリスチレン標準物質に対する)を使用して判定した。

40

【0025】

【表 1】

D) 化学組成の説明：

ポリマーレ オロジー改 質剤	CAS 番 号	化学構造	スチレ ン量	25°Cでの 25 重量% 溶液中の η (Pa·s)*	230°C、 5kg、g/10 分でのメ ルトイン デックス*	Mn (kDa)	PDI	非スチレンブ ロックの Van Krevelen 溶解 度パラメータ (J/cm ³) ^{1/2}
ポリスチレ ン	9003- 53-6	スチレンホ モ	100%			139	2.85	
KRATON A1535	66070- 58-4	SEBS トリ ブロック	56~ 60%		<1	244	1.41	15.9
KRATON G1701	68648- 89-5	SEP ジブロ ック	35~ 39%	>50	1	149	1.18	16.4
KRATON G1652	66070- 58-4	SEBS トリ ブロック	28~ 30%	1.8	6	85	1.19	15.9
KRATON G1650M	66070- 58-4	SEBS トリ ブロック	28.8~ 31.6 重 量%	1100~ 1900 (20 重 量%)	<1	101		15.9
KRATON G1702	68648- 89-5	SEP ジブロ ック	26~ 29%	50	<1	208	1.21	16.4
KRATON G1642	66070- 58-4	SEBS トリ ブロック	19~ 23%	1.1~1.6	<1 (2.16kg)	138	1.16	15.9
KRATON G1645	66070- 58-4	SEBS トリ ブロック	12~ 14%		2~4.5 (2.16kg)	186	1.32	15.9
KRATON G1750	127883- 08-3	(EP)n 星型	0%	8.7	8 (200°C)	489	1.26	

*KRATONからのデータ

SEBS：スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン、SEP：スチレン-エチレン/プロピレン、EP：エチレン/プロピレン

【 0 0 2 6 】

【表 2】

化学薬品名	説明	CAS 番号
AEROSIL R104	(オクタメチルシクロテトラシロキサン) で処理 後の疎水性フェームドシリカ	68583- 49-3
AEROSIL R106	(オクタメチルシクロテトラシロキサン) で処理 後の疎水性フェームドシリカ	68583- 49-3
AEROSIL R974	ジメチルジクロロシランで処理後の疎水性フェー ムドシリカ	68611- 44-9
AEROSIL R812S	ヘキサメチルジシラザンで処理後の疎水性フェー ムドシリカ	68909- 20-6
CABOSIL TS720	ポリジメチルシロキサンで表面修飾されている中 比表面積のフェームドシリカ	67762- 90-7
CABOSIL TS530	ヘキサメチルジシラザンで処理されている処理済 み高純度シリカ	68909- 20-6

【 0 0 2 7 】

実施例 1 (1 0 0 1 配合物) : K R A T O N ブロックコポリマー (スチレン - エチレン / ブチレン - スチレントリブロックコポリマー (S E B S)) とのフュームドシリカの比較

K R A T O N ブロックコポリマーは、無機フュームドシリカより高いアクリルモノマーの粘度増大を示した。K R A T O N ブロックコポリマー及びいくつかの無機フュームドシリカの両方が、Q D との混和性を示した。

【 0 0 2 8 】

【表 3】

配合物	イソボルニルアクリレート+添加剤 (6重量%)	粘度 (25℃での c P)
A 1	無し	8
B 1	AEROSIL R104	37.3
C 1	AEROSIL R106	60.6
D 1	AEROSIL R974	96
E 1	AEROSIL R812S	69
F 1	CABOSIL TS720	64.8
G 1	CABOSIL TS530	31.5
H 1	KRATON G1652	145

10

20

【 0 0 2 9 】

【表 4】

配合物	イソボルニルアクリレート+添加剤 (2重量%) +Nanoco CFQD (商標) 量子ドット (0.175重量%)	量子収率 (%)
A 2	無し	68.1
B 2	AEROSIL R104	68.8
C 2	AEROSIL R106	65.7
D 2	AEROSIL R974	68.3
E 2	AEROSIL R812S	67.7
F 2	CABOSIL TS720	70.4
G 2	CABOSIL TS530	68.9
H 2	KRATON G1652	69.4

30

【 0 0 3 0 】

実施例 2 (1 0 3 1 配合物)

より低 MW のアクリレートオリゴマーとの K R A T O N の比較

K R A T O N G 1 6 5 2 は、試験されたより低 MW のアクリレートオリゴマーより高い Q D (より高い Q Y、より低いピーク波長、及び F W H M) との混和性を示した。

40

【 0 0 3 1 】

【表5】

成分\配合物	A	B	C	D	E	F
Nanoco CFQD (商標) 量子ドット	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
イソボルニルアクリレート	55.2	55.2	55.2	59.2	59.2	77.2
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	10	10	10	10	10	10
IRGACURE I-819	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
KRATON G1652 コポリマー	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	7.5
CN9010 ウレタンアクリレートオリゴマー	20	20	20	20	20	
BR-641D ウレタンアクリレートオリゴマー	5				1	
CN-9014 ウレタンアクリレートオリゴマー		5				
CN-309 アクリレートオリゴマー			5			
CD9055 アクリレート添加剤				1		
ZOCO 101 粉末	2	2	2	2	2	2
TINUVIN 123	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

10

【0032】

【表6】

	フィルム厚 (μm)	フィルムQY (%)	ピーク波長 (nm)	半値全幅 (nm)
配合物A	31.33	46.5	645.6	63.6
配合物B	33.67	47.9	644.1	63.9
配合物C	34.00	50.6	637.7	62.1
配合物D	27.00	43.6	637.4	59.3
配合物E	30.00	46.7	640.6	63.7
配合物F	26.67	50.9	636.4	55.7

20

【0033】

実施例3 (1104 配合物)

異なるMWを有する2つのKRATONブロックコポリマーの比較

同様のスチレン組成物を有するが、より高いMW (トルエン中の溶液粘度及びメルトインデックスによっても示される) を有するKRATON SEBSブロックコポリマーG1650は、アクリレート系QD樹脂のより高い粘度増大を示した。

30

【0034】

【表7】

増粘剤	スチレン量	Mn (kDa)	25°Cでのトルエン中の溶液粘度 (cP)	メルトインデックス、 230°C、5kg ($\text{gms}/10\text{分}$)
KRATON G1652M	29.0~30.8 重量%	85	400~525 (20重量%)	5
KRATON G1650M	28.8~31.6 重量%	101	1100~1900 (20重量%)	<1

40

【0035】

【表 8】

成分\配合物	A	B	C	D	E	F	G	H	I
イソボルニルアクリレート	62	63	65	67	69	62	63	66	69
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	24	24	24	24	24	24	24	24	24
I r g a c u r e 1-819	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
KRATON G1650 コポリマー	9	8	6	4	2				
KRATON G1652 コポリマー						9	8	5	2
Z o c o 101粉末	2	2	2	2	2	2	2	2	2
T i n u v i n 123	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

10

【0036】

【表 9】

	粘度 (25℃でのcP)
配合物A	4820
配合物B	1173
配合物C	236.7
配合物D	101
配合物E	38.5
配合物F	500
配合物G	350
配合物H	146
配合物I	39.4

20

【0037】

実施例4(0421配合物)

異なるKRATONポリマーと単一のモノマーを混合されたスチレンホモポリマーとの比較

30

KRATONブロックコポリマーは、PLQY、PLmax、及びFWHMによって示されるようなIBOA中のQDと概して混和性がある。

【0038】

【表 10】

	イソボルニルアクリレート (94.825重量%) +添加剤 (5重量%) +Nanoco CFQD (商標) 量子ドット (0.175重量%)	添加剤のスチレン量	PLQY (%)	ピーク波長 (nm)	半値全幅 (nm)
A1	無し	N/A	75.3	639.89	57.41
B1	ポリスチレン	100%	76.3	639.89	57.78
C1	KRATON A1535	56~60%	75.8	639.89	57.53
D1	KRATON G1701	35~39%	75	640.64	57.59
E1	KRATON G1652	28~30%	77.5	638.41	57.99
F1	KRATON G1702	26~29%	73.4	639.89	57.81
G1	KRATON G1642	19~23%	73.8	639.15	58.51
H1	KRATON G1645	12~14%	74.9	639.89	57.79
I1	KRATON G1750	0%	76.1	642.12	57.26

40

【0039】

50

異なるKRATONポリマーとモノマー及び架橋剤ならびに単一の架橋剤の混合物を混合されたスチレンホモポリマーとの比較

12%より高いスチレン組成物を有するKRATONブロックコポリマーは、IBOA:SR-833(1:1)混合物中で可溶性であり、26%より高いスチレン組成物を有するKRATONブロックコポリマーは、SR-833中で可溶性である。

【0040】

【表11】

	添加剤 (5重量%) +Nanoco CFQD (商標)量子ドット (0.175重量%)	化学構造	添加剤の スチレン 量	粘度 (20°Cでの cP)	
				イソボルニルアクリレート (47.41%)+トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (47.41%)	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (94.82%)
A2	無し	SN/A	N/A	23	146
B2	ポリスチレン	スチレンホモ	100%	441	2940
C2	KRATON A1535	SEBS トリブロック	56~60%	658	ゲル (高粘度)
D2	KRATON G1701	SEP ジブロック	35~39%	96	411
E2	KRATON G1652	SEBS トリブロック	28~30%	62	397
F2	KRATON G1702	SEP ジブロック	26~29%	76.5	415
G2	KRATON G1642	SEBS トリブロック	19~23%	63	不溶性物質
H2	KRATON G1645	SEBS トリブロック	12~14%	68	不溶性物質
I2	KRATON G1750	(EP) _n 星型	0%	不溶性物質	不溶性物質

【0041】

実施例5(0528配合物)

完全な樹脂/フィルム配合物における2つの異なるKRATONブロックコポリマーの比較

より高いMW及びより高いスチレン量を有するKRATON A1535とのKRATON G1652の交換は、60及び90RH%で劣化したQDフィルムの同等の樹脂粘度、同等のPLQY、及びより低いエッジ侵入を取得するためのレオロジー改質剤のより低い充填をもたらす。

【0042】

【表12】

レオロジー改質剤	スチレン量	Mn (kDa)	230°Cでのメルトインデックス、5kg、g/10分
KRATON A1535	56~60%	244	<1
KRATON G1652	28~30%	85	6

【0043】

【表 13】

	配合物A	配合物B
Nanoco CFQD (商標) 量子ドット	0.2	0.2
イソボルニルアクリレート	51.3	43.8
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	40	40
Irgacure I-819	1.5	1.5
KRATON A1535 コポリマー	3.5	0
KRATON G1652 コポリマー	0	11
Finex 30S-LP2 酸化亜鉛粉末	2	2
Tinuvin 123	1.5	1.5

10

【0044】

【表 14】

	25℃での粘度 (cP)	PLQY
配合物A	877	53.2
配合物B	918	53.6

【0045】

【表 15】

60℃、90%での湿度チャンバ加速試験後のエッジ侵入

20

	72時間	168時間	336時間	504時間
配合物A	0.62	1.27	1.98	2.84
配合物B	0.93	1.80	2.77	3.89

【0046】

実施例 6

フィルム（バリア特性）における2つの異なるKRATONブロックコポリマーの比較より高いMW及びより高いスチレン量を有するKRATON A1535とのKRATON G1652の交換は、加速試験でのQDフィルムのより低いエッジ侵入と一致するフィルムのより良いO₂バリアをもたらす。

30

【0047】

【表 16】

材料	配合物A	配合物B
イソボルニルアクリレート	53.0	57.0
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	30.0	32.3
KRATON A1535	3.2	0
KRATON G1652	0	9.5
Finex 30S LP2	6.0	6.0
I-819	1.5	1.5

40

【0048】

【表 17】

	50%RH、76cmHg、23°C (3% O ₂ 及び97%N ₂)、cc/m/day / atm) でのO ₂ 透過性
配合物A2	0.047
配合物B2	0.11

【0049】

実施例7

樹脂（レオロジー的特性）における2つの異なるKRATONブロックコポリマーの比較

10

【0050】

【表 18】

材料	配合物A	配合物B
イソボルニルアクリレート	51.4	47.6
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	45.6	42.4
KRATON A1535	3	0
KRATON G1652	0	10

20

【0051】

3%のKRATON A1535を有するイソボルニルアクリレートとトリシクロデカンジメタノールジアクリレートの混合物は、単純な高分子流体（The structure and rheology of complex fluids、Oxford、New York、1999、Chapter 1）を示す20でのレオロジー的単純性（すなわち、それは、周波数の関数としての複素粘度とせん断速度の関数としてのせん断粘度が重なる「コックスメルツ則」に従う）を呈するが、一方で、10%のKRATON G1652を有するイソボルニルアクリレートとトリシクロデカンジメタノールジアクリレートの混合物は呈さない。レオロジー的単純性を有する単純な高分子流体は、樹脂の粘度制御に好ましい。

30

【0052】

【表 19】

3% KRATON A1535

周波数掃引		ひずみ速度掃引-1		ひずみ速度掃引-2	
周波数 (rad/s)	複素粘度 (Pa·s)	速度 (1/s)	粘度 (Pa·s)	速度 (1/s)	粘度 (Pa·s)
63.09	0.2147	0.1892	0.2108	0.1893	0.2242
39.81	0.2102	0.2383	0.2164	0.2383	0.2219
25.12	0.2081	0.3	0.2165	0.3	0.2177
15.85	0.2069	0.3776	0.2145	0.3777	0.2116
10	0.2069	0.4754	0.2169	0.4754	0.2102
6.309	0.2069	0.5986	0.2161	0.5986	0.2069
3.981	0.2073	0.7535	0.2116	0.7536	0.206
2.512	0.2071	0.9487	0.2083	0.9486	0.2058
1.585	0.2069	1.194	0.2071	1.194	0.2062
1	0.2069	1.504	0.2067	1.504	0.2059
0.6309	0.2068	1.893	0.2061	1.893	0.2045
0.3981	0.2068	2.383	0.2056	2.383	0.2059
0.2512	0.2068	3	0.2065	3	0.205
0.1585	0.2065	3.777	0.2057	3.777	0.205
0.1	0.2069	4.755	0.2056	4.755	0.2051
0.06309	0.2068	5.986	0.2055	5.986	0.2048
0.03981	0.2068	7.536	0.2054	7.536	0.2048
0.02512	0.2065	9.487	0.2054	9.487	0.2048
		11.94	0.2054	11.94	0.2048
		15.04	0.2055	15.04	0.2049
		18.93	0.2055	18.93	0.2049
		23.83	0.2056	23.83	0.2049
		30	0.2055	30	0.2049
		37.77	0.2055	37.77	0.2049
		47.55	0.2055	47.55	0.205
		59.86	0.2055	59.86	0.2051
		75.36	0.2055	75.36	0.2051
		94.87	0.2055	94.87	0.2051
		119.4	0.2055	119.4	0.205
		150.4	0.2054	150.4	0.2049
		189.3	0.2053	189.3	0.2048
		238.3	0.2051	238.3	0.2046
		300	0.2048	300	0.2044
		377.7	0.2046	377.7	0.2042
		475.5	0.2043	475.5	0.2038
		598.6	0.2037	598.6	0.2033
		600	0.2034	600	0.203

10

20

30

40

【 0 0 5 3 】

【表 20】

10% KRATON G1652

周波数掃引		ひずみ速度掃引-1		ひずみ速度掃引-2	
周波数 (rad/s)	複素粘度 (Pa·s)	速度 (1/s)	粘度 (Pa·s)	速度 (1/s)	粘度 (Pa·s)
63.09	0.3421	0.1892	0.2713	0.1894	0.306
39.81	0.3443	0.2383	0.2661	0.2383	0.2925
25.12	0.3415	0.3	0.2583	0.3	0.2892
15.85	0.3373	0.3777	0.2534	0.3777	0.274
10	0.3395	0.4755	0.2546	0.4755	0.2574
6.309	0.3389	0.5985	0.2453	0.5986	0.2359
3.981	0.3389	0.7537	0.2317	0.7536	0.2278
2.512	0.3392	0.9488	0.2244	0.9487	0.217
1.585	0.3422	1.194	0.2169	1.194	0.2102
1	0.3421	1.504	0.2085	1.504	0.2057
0.6309	0.3397	1.893	0.2074	1.893	0.2101
0.3981	0.3396	2.383	0.2055	2.383	0.2077
0.2512	0.3388	3	0.2042	3	0.204
0.1585	0.3355	3.777	0.2045	3.777	0.2065
0.1	0.3415	4.755	0.2038	4.755	0.2032
0.06309	0.3478	5.986	0.2038	5.986	0.2039
0.03981	0.3364	7.536	0.2037	7.536	0.2041
0.02512	0.3436	9.487	0.2035	9.487	0.2035
		11.94	0.2035	11.94	0.2034
		15.04	0.2035	15.04	0.2035
		18.93	0.2034	18.93	0.2034
		23.83	0.2033	23.83	0.2034
		30	0.2031	30	0.2032
		37.77	0.2028	37.77	0.2029
		47.55	0.2025	47.55	0.2026
		59.86	0.2019	59.86	0.202
		75.36	0.2011	75.36	0.2012
		94.87	0.1999	94.87	0.2
		119.4	0.1982	119.4	0.1983
		150.4	0.1959	150.4	0.1961
		189.3	0.1931	189.3	0.1933
		238.3	0.1892	238.3	0.1893
		300	0.1844	300	0.1846
		377.7	0.1789	377.7	0.1791
		475.5	0.1729	475.5	0.173
		598.6	0.1663	598.6	0.1664
		600	0.1663	600	0.1664

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
- (72)発明者 ヴィフェン・パイ
アメリカ合衆国 テキサス州 77059 ヒューストン パイン・ヘザー・コート 4503
- (72)発明者 ジェイク・ジュ
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 ジェームズ・シー・テイラー
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01752 マールボロ フォレスト・ストリート 45
5 ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エルエルシー内
- (72)発明者 リアン・チェン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド ワシントン・ストリート ビルディン
グ 1712
- (72)発明者 ヴァレリー・ヴィ・ギンツブルグ
アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド ビルディング 1702
- (72)発明者 ジェシカ・イエ・ファン
アメリカ合衆国 ミシガン州 48667 ミッドランド ビルディング 1897
- (72)発明者 クリストファー・ジェイ・タッカー
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド ビルディング 1712

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2016-194048(JP,A)
特開2015-28139(JP,A)
米国特許出願公開第2016/0272885(US,A1)
米国特許出願公開第2016/0005932(US,A1)
特開2016-81055(JP,A)
国際公開第2015/125707(WO,A1)
特開平9-40875(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F