



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104704035 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201380038541.7

(22)申请日 2013.07.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104704035 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(30)优先权数据

12177006.9 2012.07.19 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/065012 2013.07.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/012931 EN 2014.01.23

(73)专利权人 巴斯夫涂料有限公司

地址 德国明斯特

(72)发明人 E·加兰德 Z·贝尔巴克拉

R·弗兰茨 Z·谢考伊

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51)Int.Cl.

C08K 3/22(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

H01L 51/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 101423675 A, 2009.05.06, 权利要求1-8.

US 20050146544 A1, 2005.07.07, 实施例1, 0114-0118段.

CN 1771127 A, 2006.05.10, 实施例6, 表2-3, 制剂1-5, 第5页第2段, 第7页第2段, 第8页第2-3段, 第17页第15行-第18页第2段, 第11页第3段, 图4.

CN 101518151 A, 2009.08.26, 权利要求1, 8, 19, 47, 59.

审查员 黄军生

权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

用于水清除层的可辐射固化的组合物及其制备方法

(57)摘要

一种可辐射固化的树脂组合物,包含:(A)金属氧化物颗粒;(B)至少一种光引发剂,优选自由基光引发剂,或它们的任何混合物;(C)至少一种具有大于2、优选大于4、更优选大于5的ClogP的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或它们的任何混合物;(D)至少一种单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯稀释剂组分,优选在20℃下具有小于40mPa·s的粘度,或它们的任何组合物;(E)至少一种具有等于或大于3,优选3或4的官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或它们的任何混合物;其例如可以有利地用于制造有机光电或光电子器件(例如有机发光二极管(OLED))的多层阻隔叠层。

1. 一种可辐射固化的树脂组合物, 包含:

(A) 1-30wt%的金属氧化物颗粒, 其是选自CaO、BaO和/或MgO的碱土金属氧化物颗粒且具有10-1000nm的平均粒径;

(B) 0.1-10wt%的至少一种光引发剂;

(C) 30-80wt%的至少一种具有大于2的ClogP的式 $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 的二(甲基)丙烯酸1,n-二醇酯, 其中n大于3;

(D) 5-40wt%的至少一种在20℃下具有小于40mPa·s的粘度的单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯稀释剂组分, 或它们的任何混合物;

(E) 5-30wt%的至少一种具有等于或大于3的官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分, 或它们的任何混合物; 和

(F) 0.1-30wt%的聚丁二烯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 硅氧烷丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 或两摩尔乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯, 或它们的任何混合物, 其中该组分(F)具有两个(甲基)丙烯酸酯官能团;

其中, 云母被排除在(A)金属氧化物颗粒之外, 且所述组合物不包含聚氨酯丙烯酸酯结构单元、PEG(聚乙二醇)结构单元、烷氧基化的(甲基)丙烯酸酯、具有酸或醇官能团的(甲基)丙烯酸酯、或用(甲基)丙烯酸酯官能化的多醇,

上述各组分的含量基于所述组合物的总重量。

2. 根据权利要求1的树脂组合物, 其不包含任何聚氨酯(甲基)丙烯酸酯, 聚酯(甲基)丙烯酸酯, 或聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

3. 根据权利要求1-2任一项的树脂组合物, 其在20℃下显示出小于500mPa·s的粘度, 和/或其在60℃下显示出长于29天的贮存期。

4. 根据权利要求1-2任一项的树脂组合物, 其中组分(D)显示出大于2的ClogP, 组分(E)显示出大于1的ClogP, 和/或组分(F)显示出大于4的ClogP。

5. 根据权利要求1-2任一项的树脂组合物, 其在固化后是透明的, 作为20微米厚的膜的在600nm下具有>90%的透光率, 和/或在90%相对湿度中在40℃下存储80小时后显示出小于其初始重量2%的吸水量。

6. 根据权利要求1-2任一项的树脂组合物, 至少包含:

(A) 4-20wt%的CaO、BaO和/或MgO颗粒(组分A);

(B) 0.1-5wt%的光引发剂B;

(C) 40-70wt%的组分C, 其具有两个(甲基)丙烯酸酯官能团;

(D) 10-30wt%的单官能(甲基)丙烯酸酯稀释剂组分D;

(E) 7-20wt%的具有等于或大于3的官能度的(甲基)丙烯酸酯组分E; 和

(F) 0.3-25wt%的组分F;

基于所述组合物的总重量。

7. 制备权利要求1-6任一项的树脂组合物的方法, 包括以下步骤:

h) 将组分C、D、E和F混合并且一起搅拌以制备混合物h, 任选地将其干燥;

i) 将任选地脱水的氧化钙、氧化钡和/或氧化镁(组分A)引入到所制备的混合物h中, 以获得混合物i;

j) 在干燥氮气下, 研磨和/或碾磨制备的混合物i以缩小氧化钙、氧化钡和/或氧化镁颗

粒的平均直径,以制备混合物j;

k) 将光引发剂B加入到所制备的混合物j中,以获得混合物k;
其中不采用任何溶剂。

8. 根据权利要求7的制备树脂组合物的方法,其中在研磨步骤j) 期间,CaO、BaO和/或MgO颗粒的平均粒径被降低至10-1000nm的范围,和/或其中制备的树脂k显示出小于1000ppm重量的水含量。

9. 制造耐水和氧渗透及扩散的多层阻隔叠层(30)的方法,包括以下步骤:

m) 沉积第一无机层(32),其显示出50-300nm的厚度;

n) 将根据权利要求1-6任一项的树脂组合物或者根据权利要求7或8的方法制备的树脂组合物的第一有机层(34)沉积在所述第一无机层(32)上;

o) 将所述第一有机层(34)曝光于紫外(UV)辐射,以固化所述第一有机层(34)并且制备显示出水清除性能的透明层;

p) 将不包含金属氧化物颗粒的可光固化的树脂的第二有机层(36)施加到所述第一固化的有机层(34)上;

q) 将所述第二有机层(36)曝光于UV辐射以固化所述第二有机层(36)并且制备显示出平面化性能的透明层;

r) 将第二无机层(38)沉积在所述第二固化的有机层(36)上,其中第二无机层(38)显示出50-300nm的厚度。

10. 根据权利要求9的制造多层阻隔叠层(30)的方法,其中所述第一有机层(34)显示出10-100微米的厚度,和/或其中第二有机层(36)显示出10-100微米的厚度。

11. 一种制造光电器件的方法,包括以下步骤:

-提供光电元件和/或层(10),

-提供包含根据权利要求9或10的方法制备的多层阻隔叠层(30)的封装。

12. 通过权利要求9或10的方法获得的多层阻隔叠层(30)或通过权利要求11的方法获得的光电器件。

用于水清除层的可辐射固化的组合物及其制备方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及一种用于水清除层的可辐射固化或可光固化的组合物,所述水清除层例如有利地用在多层阻隔叠层中,所述多层阻隔叠层例如可以用于有机光电或光电子器件(例如有机发光二极管(OLED))的制造中。

[0003] 本发明进一步涉及制造所述可辐射固化的组合物或可光固化的组合物、所述水清除层、所述多层阻隔叠层和所述有机光电器件或OLED本身的方法。

[0004] 相关技术

[0005] 湿气敏感性器件例如有机LED(基于小分子和聚合物二者)、OPV、CI(G)S太阳能电池暴露于环境气氛导致器件性能的损失。在OLED的情况下,水或其它氧化性材料的进入可以导致活性有机层的降解,导致效率的损失,这主要是由于阴极的氧化,导致器件的局部失效。水的进入可以来自两侧,从阳极侧或从阴极侧。目前现有技术OLED通过使用玻璃作为基板和玻璃或金属盖以封装在阴极侧上防止水的进入。常规地,使用在边缘胶黏的覆盖盖进行封装。使用吸气剂(getter)消耗可能渗透通过胶的水。该封装方法是昂贵的并且对于大面积器件是无效的,尤其是柔性器件。也将允许制造柔性器件的更成本有效的替代品是使用薄膜阻隔,其可以施加到塑料箔上充当基板并且可以用作最后的封装。为了理解使用这种阻隔的问题,以下给出了关于水进入OLED机理的简要解释。

[0006] 在OLED器件中的阴极最通常由覆盖有相对厚Al层的Ba(聚合物LED)或LiF(小分子OLED)的薄层(1-50nm)构成。如果不是其含有针孔的事实(其中其大部分由颗粒造成),铝将会是耐水优异的阻隔。这些颗粒来源于多种原因并且它们的存在在实践中难以避免。来自周围气氛的水在阴极层中通过针孔渗透。在阴极-聚合物界面处金属的氧化在器件操作期间防止电子从阴极注入到聚合物中,从而引入局部点而不发射,即在明亮的电致发光背景中的黑点。黑点的演化由水从针孔的扩散速率决定。所得圆形点的面积随着时间线性增加。黑点形成和生长是货架效应,即不需要电流或电压来驱动过程。当将无机阻隔层施加到OLED的顶部时,大部分颗粒被覆盖,导致黑点数量的相应减少。仍然保留的黑点密度目前对于任何实际应用都太大。阻隔层的厚度的增加难以降低针孔密度。一旦在这种层中存在针孔,则其趋于增殖,同时沉积更多的相同材料。

[0007] Graff等在“Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films:Lag time versus equilibrium permeation”,J.of Applied Physics,Vol.96,Nr.4,pp.1840-1849中描述了通过具有有机层的阻隔叠层阻断针孔生长的目前通常的策略。以这种方式,在后续阻隔层中的针孔被去偶联,导致水由环境气氛传输到器件的阴极的曲折路径。不同化学组合物(例如不同的无机材料)的其它层也被用于这一目的。Graff等研究了使用具有0.1-3 μm 厚度的聚合物去偶联层,并且提出甚至更薄的聚合物去偶联层可以导致进一步的改善。

[0008] US2009289549A描述了提供有多层保护性阻隔叠层的OLED显示器,其中有机和无

机层以重复的方式交替叠加并且将至少一个吸湿层或水清除层插在多层保护性层中。特别地,US2009289549A描述了一个实施方案,其中多层保护性层按顺序包含第一无机层、吸湿层(水清除层)、有机层和第二无机层。吸湿层的存在进一步降低了水进入到光电元件。所述吸湿层由有机金属化合物溶液形成并且可以包含诸如金属或金属氧化物的添加剂。吸湿层可以具有3-50nm范围的厚度。在US2009289549A中标记了在吸湿层和第二无机层之间的有机层可以具有大于吸湿层厚度的厚度。所引用的US专利未更具体地公开厚度应当大多少,但是被引用的附图表明第二有机层为约2-3倍厚。

[0009] 用于光电器件的合适的吸湿层或水清除层的沉积和制造已经表明了从化学和所需的物理性能的角度特殊的技术难度。至今未发现合适的材料,其满足所有工业制造光电器件和OLED所需的物理、机械、光学和加工要求。

[0010] 例如氧化钙是高度吸湿性的并且可用作吸湿和脱水剂,特别是在其中湿气降低器件寿命的电子外壳中。从在光电应用中处理的角度,然而有必要以均匀稳定液体的形式提供氧化钙,其可以涂覆或印刷并且固化在不同的基板上并且以不同的厚度。从在某些光电应用中处理的角度,特别是用于个体布局和按需印刷方面,有必要能够通过喷墨印刷、阀喷射印刷和液体分配方法将吸湿性材料作为可固化的油墨沉积。为了通过凹版印刷图案化,油墨的粘度在20℃下必须低于200mPa·s,并且对于柔性版印刷油墨的粘度在20℃下必须低于500mPa·s。这些对于卷对卷印刷技术是有利的。获得显示出水清除性能的中和低粘度树脂也可能是必须的。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的目的在于提供用于制备水清除层的含有氧化物颗粒的可光固化的组合物,其是稳定的并且是可流动的,使得其可以例如容易地通过喷墨/阀喷射印刷或通过凹版印刷和柔性版印刷分配或印刷。

[0013] 本发明另一个目的是提供制备这种可光固化的组合物的方法,其是简单、快速和经济上可行的。

[0014] 本发明的另一个目的是提供制备水清除层的方法,其是简单、快速、经济上可行的并且适用于光电器件和应用。

[0015] 本发明的另一个目的是提供制造发光器件或光电器件(特别是有机发光二极管(OLED))的方法,其是简单、快速、经济上可行的,其中发光器件,特别是有机发光二极管(OLED)保持被湿气和水保护非常长的时间,并且对环境物质显示出改善的阻隔。

[0016] 根据本发明的第一方面,提供了一种可辐射固化的(优选可光固化的)树脂组合物,其包含:

[0017] (A) 金属氧化物颗粒;

[0018] (B) 至少一种光引发剂,优选自由基光引发剂,或它们的任何混合物;

[0019] (C) 至少一种具有大于2、优选大于4、更优选大于5的Cl_{log}P的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或它们的任何混合物;

[0020] (D) 至少一种单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯稀释剂组分,优选在20℃下具有小于40mPa·s的粘度,或它们的任何混合物;

[0021] (E) 至少一种具有等于或大于3,优选3或4官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或它们的任何混合物;其中

[0022] 云母被排除在(A)金属氧化物颗粒之外。

[0023] 这种可光固化的树脂组合物令人意外地稳定并且可流动,并且令人意外地适用于制备可以容易地通过喷墨/阀喷射印刷或通过凹版印刷和柔性版印刷分配或印刷的水清除涂层。在固化之后,它们产生了以优异的水清除性能和透明性以及以优异的长寿命为特征的水清除涂层。因此,它们令人意外地适用于制造用于光电器件或发光器件(特别是有机发光二极管(OLED))的水清除层。

[0024] 金属氧化物颗粒也可以是颗粒聚集体或团聚体。

[0025] 为了避免金属氧化物(例如CaO)水解和通过氢键聚集的可能性,可固化的基质优选显示出低水含量-小于1000ppm(以重量计)。出于这种原因,优选使用具有高疏水性的化合物以避免内水量的升高。疏水性的良好指示剂是ClogP,即辛醇/水分配系数的计算对数值。相对高的ClogP值表明材料相对高的疏水性。出于本发明的目的,具有至少2的ClogP值的有机材料是特别合适的。ClogP值是众所周知的参数并且可以通过该分子结构的知识对于任何给定分子进行计算。存在大量可商购的计算机程序进行该计算。在本发明的情况下,使用了Osiris Property Explorer(<http://www.organic-chemistry.org/prog/peo/>),其是Actelion内部物质登记系统的组成部分。作为增量系统实施该算法,基于原子类型、原子连接性和化学键,添加每一个原子的贡献。此外,可固化基质优选在加入金属氧化物或CaO颗粒之前在活化的4A分子筛上干燥。

[0026] ClogP的定义和计算方法可以在以下链接中找到:http://en.wikipedia.org/wiki/Partition_coefficient;Leo A,Hansch C,and Elkins D(1971)"Partition coefficients and their uses"Chem Rev71(6),525-616;Sangster,James(1997)Octanol-Water Partition Coefficients:Fundamentals and Physical Chemistry, Vol.2 of Wiley Series in Solution Chemistry Chichester,John Wiley&Sons Ltd.pp.178;Hansch,Corwin Leo A(1979)Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology New York,John Wiley&Sons Ltd.pp.178;Leo, Albert,Hoekman DH,Hansch C(1995)Exploring QSAR,Hydrophobic,Electronic,and Steric Constants Washington,DC,American Chemical Society.

[0027] 为了是可流动的,并且特别是为了制备可喷墨的油墨(其要求非常低粘度的树脂,在印刷温度下小于30mPa·s),使用单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯稀释剂组分(D)并且金属氧化物或氧化钙的浓度优选小于50wt%,并且更优选小于20wt%。

[0028] 根据本发明一个优选的实施方案,所述光引发剂是自由基光引发剂。

[0029] 根据本发明一个优选的实施方案,金属氧化物颗粒是碱土金属氧化物颗粒,优选CaO、BaO和/或MgO颗粒,并且显示出10-1000nm的平均粒径,优选15-500nm,更优选20-350nm,或甚至50-250nm。

[0030] 使用动态光散射技术计算平均粒径。所使用的装置是用于粒径测量的通过非侵入背散射模式操作的Malvern Zetasizer Nano ZS。动态光散射(也称为光子相关光谱法或准弹性光散射)测量布朗运动并且使用Stokes-Einstein方程将其与颗粒的尺寸相关联。其通过使用激光照射颗粒并且分析散射光中的强度波动操作。

[0031] 在本发明中测量平均颗粒直径所使用方法的细节可以在以下链接中找到:http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering和Berne,B.J.;Pecora,

R.Dynamic Light Scattering,Courier Dover Publications(2000) ISBN 0-486-41115-9。

[0032] 所述金属氧化物或CaO粒径优选在纳米范围,以最大降低沉降速度,特别是对于低粘度树脂。纳米范围是指氧化钙细小颗粒具有10-1000nm,优选15-500nm,更优选20-350nm,和仍然更优选50-250nm的平均颗粒直径(基于体积)。此外,对于例如喷墨印刷的方法小粒径是高度想要的以避免喷嘴堵塞并且对于制造具有高度光学透明的树脂小粒径也是高度想要的。问题是氧化钙颗粒被干燥或由高温方法(>500℃)制备,并且作为结果,其是强烈团聚的。必须进行研磨/碾磨工艺以将聚集体粉碎至纳米尺度。碾磨工业已知可以使用非常小的研磨球实现纳米尺度。在我们的方法中,使用了0.3-0.4mm直径的研磨球。更小的球例如50μm或100μm甚至将更适合,特别是用于制备透明的可固化树脂。

[0033] 根据本发明一个优选的实施方案,所述可光固化的树脂组合物不包含任何聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,聚酯(甲基)丙烯酸酯,或聚乙二醇(PEG)(甲基)丙烯酸酯。

[0034] 优选必须避免能够与金属氧化物或CaO络合以及氢键结合的组分,或者以非常小的负载量使用以避免CaO颗粒结块以及不再流动的固体状凝胶的逐渐形成(仅需要数小时)。随着粒径的降低该现象恶化,这是因为表面积的增加所致。因此优选避免聚氨酯丙烯酸酯结构单元、PEG(聚乙二醇)结构单元、烷氧基化的(甲基)丙烯酸酯、具有酸或醇官能团的(甲基)丙烯酸酯、用(甲基)丙烯酸酯官能化的多醇。

[0035] 根据本发明一个优选的实施方案,所述可光固化的树脂组合物在20℃下显示出500mPa·s以下的粘度,优选200mPa·s以下,更优选100mPa·s以下,和/或其在60℃下显示出长于29天的贮存期,优选长于43天。

[0036] 在特定温度下的贮存期被定义为在制备树脂的时间中测量的树脂粘度增加该树脂粘度起始值的20%的时间。

[0037] 使用Haake RS 80旋转粘度仪测量粘度。这种类型的粘度计通过在感兴趣流体中测量对于轴旋转的阻力直接测量绝对粘度。所述粘度仪由连接到旋转轴的锥体组成。该锥体被浸没在流体中并且以恒定的速度旋转。测量旋转该锥体所需的扭矩并且随后相关于流体粘度。

[0038] 用于我们粘度测量所使用的锥体类型是具有2°角的35mm直径,速率设定为100s⁻¹并且测量温度设置在20℃。

[0039] 测量粘度所使用方法的细节可以在以下链接和所使用粘度仪的操作手册中找到:
http://en.wikipedia.org/wiki/Viscometer#Rotational_viscometers。

[0040] 为了制备可分配和可印刷的油墨(例如通过凹版和柔性版印刷),在20℃下的粘度必须低于500mPa·s,并且优选低于250mPa·s以制备可分配的油墨。所述可固化树脂优选在20℃下具有小于60mPa·s的粘度以制备可喷墨的油墨。

[0041] 通过要求低粘度制剂的印刷技术,例如喷墨、阀喷射、凹版和柔性版印刷或分配技术,根本不能加工非可流动性体系。

[0042] 相比于液体树脂的沉积,吸气贴纸对于高速下的大规模生产是不实际的。

[0043] 使用高粘的糊状物制备具有高精确性的薄涂层是非常困难的。由于低的流平速度,使用粘的糊状物实现了限制的涂覆速度。

[0044] 由于本发明,因此在水清除材料的应用领域中实现了显著的优点,其根据现有技

术是无法想象的。

[0045] 根据本发明另一个优选的实施方案,所述可光固化的树脂组合物还包含:(F) 聚丁二烯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、硅氧烷丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,或两摩尔乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯,或它们的任何混合物,其中这种组分(F) 优选具有两个(甲基) 丙烯酸酯官能团。

[0046] 主要组分优选选自聚丁二烯(甲基) 丙烯酸酯,硅氧烷(甲基) 丙烯酸酯和其它(甲基) 丙烯酸酯结构单元,优选不含PEG、酸或醇官能团。

[0047] 根据本发明一个优选的实施方案

[0048] 组分(D) 显示出大于2的ClogP,

[0049] 组分(E) 显示出大于1的ClogP,

[0050] 和/或组分(F) 显示出大于4,优选大于6或7的ClogP。

[0051] 根据本发明一个优选的实施方案,其中组分C是式 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 的二醇的二(甲基) 丙烯酸1,n-二醇酯,其中n大于3,优选大于6,更优选大于10。

[0052] 根据本发明一个有利的实施方案,所述可光固化的树脂组合物在固化后是透明的,优选作为20微米厚的膜的固化的树脂在600nm下具有>90%的透光率,和/或在90%相对湿度中在40℃下存储80小时后显示出小于其初始重量2%的吸水量。

[0053] 根据本发明一个优选的实施方案,所述树脂组合物至少包含:

[0054] (A) 1-30wt%的CaO、BaO和/或MgO颗粒(组分A);

[0055] (B) 0.1-10wt%的光引发剂B;

[0056] (C) 30-80wt%的组分C,其优选具有两个(甲基) 丙烯酸酯官能团;

[0057] (D) 5-40wt%的单官能(甲基) 丙烯酸酯稀释剂组分D;

[0058] (E) 5-30wt%的具有等于或大于3的官能度的(甲基) 丙烯酸酯组分E;和任选地

[0059] (F) 0.1-30wt%的组分F;

[0060] 基于组合物的总重量。

[0061] 根据本发明最优选的实施方案,所述树脂组合物至少包含:

[0062] (A) 4-20wt%的CaO、BaO和/或MgO颗粒(组分A);

[0063] (B) 0.1-5wt%的光引发剂B;

[0064] (C) 40-70wt%的组分C,其优选显示出两个(甲基) 丙烯酸酯官能团;

[0065] (D) 10-30wt%的单官能(甲基) 丙烯酸酯稀释剂组分D;

[0066] (E) 7-20wt%的具有等于或大于3的官能度的(甲基) 丙烯酸酯组分E;和任选地

[0067] (F) 0.3-25wt%的组分F;

[0068] 基于组合物的总重量。

[0069] 根据本发明的第二个方面,提供了用于制备根据本发明的可光固化的树脂的方法,包括以下步骤:

[0070] h) 将组分C、D、E和任选的F混合并且一起搅拌,以制备混合物h,其任选地被干燥;

[0071] i) 将任选地脱水的氧化钙、氧化钡和/或氧化镁(组分A) 引入到所制备的混合物h中,以获得混合物i;

[0072] j) 在干燥氮气下,优选通过球磨,研磨和/或碾磨制备的混合物i,以降低氧化钙、氧化钡和/或氧化镁颗粒的平均直径,以制备混合物j;

[0073] k) 将光引发剂B加入到制备的混合物j中,以获得混合物k,其优选在干燥氮气气氛下搅拌。

[0074] 这种方法显示了优异的令人惊异的优点是,本发明的可光固化的树脂可以使用一步研磨方法和不使用任何溶剂制备,使得该树脂的制备简单、快速、廉价并且实用。

[0075] 溶剂的使用和/或用于蒸发溶剂或用于固化的加热步骤的使用与其中施加干燥剂的系统可能不相容。例如,当在热敏感性基板(例如OLED)上沉积干燥剂层时,加热步骤可能是重要的问题。溶剂残余物可能被捕获在基质中并且污染体系。

[0076] 在分配树脂之前在溶剂中分散CaO增加了制备方法的成本。此外,其不是环境友好的。

[0077] 刚好在使用之前引入CaO纳米颗粒要求用户装备有分散设备,其是昂贵的并且需要专业知识。简单的混合步骤对于将CaO颗粒分散至纳米尺度将不是充分的。

[0078] 大量的制备步骤增加了湿度污染CaO颗粒的风险,并且结果增加了丧失水清除性能的风险。

[0079] 令人意外地,根据本发明制备可光固化的组合物的方法解决了所有这些问题。

[0080] 根据本发明另一个优选的实施方案,在研磨步骤j)期间,CaO、BaO和/或MgO颗粒的平均粒径被降低至10-1000nm的范围,优选15-500nm,更优选20-350nm或甚至50-250nm,和制备的可光固化的树脂k显示出小于1000ppm重量的水含量。

[0081] 优选地,在惰性气氛下(使用水含量不超过10ppm(以摩尔计)的惰性气体)干燥、处理并且使用树脂研磨CaO粉末,以避免CaO水解和通过氢键聚集的可能性。在液体可固化基质中,氧化钙细小颗粒优选显示出小于5wt%的氢氧化钙含量和小于1wt%的碳酸钙含量。

[0082] 所有的组分必须相容以避免研磨工艺期间的相分离。

[0083] 根据本发明的第三个方面,提供了用于制造耐水和氧气渗透和扩散的多层阻隔叠层(30)的方法,包括以下步骤:

[0084] m) 沉积第一无机层(32),优选为氮化硅或氧化硅,其优选显示出50-300nm的厚度;

[0085] n) 优选通过喷墨打印,将本发明或根据本发明的方法制备的可光固化的树脂的第一有机层(34)沉积在所述第一无机层(32)上;

[0086] o) 将所述第一有机层(34)曝光于紫外(UV)辐射,以固化所述第一有机层(34)并且制备显示出水清除性能的透明层;

[0087] p) 优选通过喷墨印刷,将所述不包含金属氧化物颗粒的可光固化的树脂的第二有机层(36)施加到所述第一固化有机层(34)上;

[0088] q) 将所述第二有机层(36)曝光于UV辐射以固化所述第二有机层(36)并且制备显示出平面化性能的透明层;

[0089] r) 将第二无机层(38)沉积在所述第二固化有机层(36)上,其中第二无机层(38)优选氮化硅或氧化硅,其优选显示出50-300nm的厚度。

[0090] 第一有机层(34)有利地显示出10-100微米的厚度,优选20-80微米。

[0091] 第二有机层(36)有利地显示出10-100微米的厚度,优选20-80微米。

[0092] 根据本发明的第四个方面,提供了用于制造光电器件(特别是有机发光二极管(OLED))的方法,包括以下步骤:

[0093] -提供光电元件和/或层(10),

[0094] -提供包含根据本发明的方法制备的多层阻隔叠层(30)的封装。

[0095] 根据本发明的第五个方面,提供了多层阻隔叠层(30)或光电器件,特别是OLED,其通过本发明的方法或本发明的树脂获得。

[0096] 这种有机光电器件或OLED有利地包括:

[0097] -光电元件

[0098] -用于保护光电元件免于环境物质的保护性外壳,所述保护性外壳包括多层保护性层或多层阻隔叠层,其中第一无机层、包含金属氧化物的第一有机层、不含吸气材料的第二有机层和第二无机层以所述顺序堆叠。所述第一有机层是使用本发明的树脂或根据本发明的方法制备。

[0099] 金属氧化物优选为CaO、BaO或MgO颗粒并且作为纳米尺寸的颗粒有利地分布在第一有机层中,其密度在4-20wt%的范围。第二有机层有利地具有10-100微米的厚度。

[0100] 纳米尺寸的颗粒(以下称为纳米颗粒)应被理解为是具有小于100nm尺寸的颗粒。作为具有4-20wt%密度的纳米颗粒分布的吸气材料提供了OLED的第一有机层中湿气的有效结合。在典型的实施方案中,密度是5-10wt%,例如5wt%。

[0101] 尽管原始吸气颗粒是小尺寸,但这些颗粒趋于形成具有几微米尺寸的簇。已经令人惊讶地发现,吸气颗粒的研磨导致具有小平均簇尺寸的分布,使得包含颗粒的层显示出良好的透明性,并且可以例如用于OLED的制造中。透明性是用于有机光电器件或OLED中膜所需的物理性能。尽管这些小平均簇尺寸,但似乎大簇的存在不可能完全被排除。因此,当在第一有机层上施加第二有机层时,其具有0.1-3 μm 范围的常规厚度,这些簇可能伸出通过第二有机层且在簇表面的颗粒趋于引起无机层中的缺陷。因此,第二有机层有利地具有实质上大于常规施加的厚度的厚度。第一和第二无机层封装了第一和第二有机层,使得防止湿气的侧向进入。

[0102] 在一个优选的实施方案中,第二有机层的厚度为至少20 μm 。这显示了以下优点:即使制备工艺中的误差引起了第二有机层厚度的变化,那么剩余的厚度仍然大于所要求的最小值10 μm 。对于柔性产品,优选第二有机层的厚度小于100 μm 。在典型的实施方案中,第二有机层显示了约70 μm 的厚度。

[0103] 在一个实施方案中,第一有机层具有10-100 μm 范围的厚度。实质上更小的厚度,例如小于5 μm 将显示出不足的吸气能力,而实显著更大的厚度,例如大于200 μm ,对于柔性产品将是不希望的。

[0104] 在一个实施方案中,吸气颗粒是碱土金属氧化物。碱土金属氧化物,特别是CaO,提供了非常有效的水结合。

[0105] 在一个实施方案中,光电元件是OLED,其具有在阴极和阳极之间设置的光电层,并且阴极面对多层保护性层。OLED的阴极侧是对于湿气最脆弱的部分,针对此多层保护性层提供了有效并且仍然透明的保护。在OLED的相反侧,可以设置另一个保护层,例如金属箔。所述金属箔也可以充当阴极或阳极的导体。在另一个实施方案中,光电元件在两侧上具有如上所述的多层保护性层或叠层。

[0106] 如所解释的,第一有机层是通过固化本发明的可光固化的树脂制备。

[0107] 使用这种可光固化的树脂以制备所描述的有机光电器件或OLED的优点是,所述树脂是稳定的并且可流动以及可以容易地以具有受控厚度的薄膜形式施加。通过光固化的固

化时间几乎是瞬间的,并且可以制备具有优异的水清除性能和透明性的层。

[0108] 树脂的组分

[0109] 根据本发明的可光固化的树脂包含组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和任选地(F):

[0110] (A)金属氧化物颗粒

[0111] 具有吸气功能的金属氧化物颗粒有利地为CaO、BaO或MgO颗粒,优选是CaO纳米颗粒。

[0112] 也可以使用其它吸气材料。特别适合用于此目的其它碱土金属氧化物为氧化钡(BaO)、氧化镁(MgO)和氧化锶(SrO)。作为一个实例,可以获得来自Strem的MgO纳米粉末(产品目录Nr.12-1400),其具有以下规格:比表面积(BET): $\geq 230\text{m}^2/\text{g}$;真实密度: $3.2\text{g}/\text{cc}$;晶粒尺寸: $\leq 8\text{nm}$;平均聚集体尺寸: $3.3\mu\text{m}$;平均孔直径: **$50\text{\AA}$** ;烧失重: $\leq 8\%$;总孔体积: $\geq 0.2\text{cc}/\text{g}$;湿气含量: $\leq 1\%$;堆密度: $0.6\text{g}/\text{cc}$;Mg含量(基于金属): $\geq 95\%$ 。

[0113] (B)光引发剂

[0114] 此外,所述可光固化的组合物包含至少一种光引发剂,优选自由基光引发剂。

[0115] 自由基光引发剂可以选自通常用于引发自由基光聚合的那些。自由基光引发剂的实例包括**Irgacure®369**,安息香类,例如,安息香,安息香醚如安息香甲基醚,安息香乙基醚,安息香异丙基醚,安息香苯基醚,和安息香乙酸酯;苯乙酮类,例如苯乙酮,2,2-二甲氧基苯乙酮,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮和1,1-二氯苯乙酮;苄基缩酮,例如苄基二甲基缩酮和苄基二乙基缩酮;蒽醌类,例如2-甲基蒽醌,2-乙基蒽醌,2-叔丁基蒽醌,1-氯蒽醌和2-戊基蒽醌;三苯基膦;苯甲酰膦氧化物,例如2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基膦氧化物(Lucirin TP0);乙基-2,4,6-三甲基苯甲酰苯基次磷酸酯;二酰基氧化膦;二苯甲酮类,例如,二苯甲酮和4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮;噻吨酮和咕吨酮类;吡啶衍生物;吩噻嗪衍生物;喹啉衍生物;1-苯基-1,2-丙烷二酮2-O-苯甲酰肼;4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-丙基)酮(**Irgacure® 2959**);2-甲基-1-[4-(甲基硫化)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮;1-氨基苯基酮或1-羟基苯基酮,例如1-羟基环己基苯基酮,2-羟基异丙基苯基酮,苯基1-羟基异丙基酮和4-异丙基苯基1-羟基异丙基酮和它们的组合。

[0116] 聚合引发剂的含量相对于组合物的总重量优选为0.01-10wt%,更优选0.5-7wt%。

[0117] (C)具有 >2 的clogP的(甲基)丙烯酸酯

[0118] 此外,所述可光固化的组合物包含一种具有大于2、优选大于4、更优选大于5的ClogP的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或它们的任何混合物。

[0119] 这些(甲基)丙烯酸酯的实例是CD262(=1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯),由多醇和乙烯基不饱和酸组成的甲基丙烯酸酯包括各自由多醇和乙烯基不饱和羧酸组成的二酯单体,如1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯,1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,1,5-戊二醇二丙烯酸酯,1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯,1,6-己二醇二丙烯酸酯,1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯,1,7-庚二醇二丙烯酸酯,1,7-庚二醇二甲基丙烯酸酯,1,8-辛二醇二丙烯酸酯,1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯,1,9-壬二醇二丙烯酸酯,1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯,1,10-癸二醇二丙烯酸酯,1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯,1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯,1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯,1,14-十四烷二醇二丙烯酸酯,1,14-十四烷二醇二甲基丙烯酸酯等。

[0120] (D) 单官能(甲基)丙烯酸酯稀释剂

[0121] 此外,所述可光固化的组合物包含单官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯稀释剂组分,其优选具有低粘度,例如在20℃下小于40mPa·s,或它们的任何混合物。

[0122] 这种单官能(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括CHMA,CD421A,己基(甲基)丙烯酸酯,2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯,叔辛基(甲基)丙烯酸酯,异戊基(甲基)丙烯酸酯,癸基(甲基)丙烯酸酯,异癸基(甲基)丙烯酸酯,硬脂基(甲基)丙烯酸酯,异硬脂基(甲基)丙烯酸酯,环己基(甲基)丙烯酸酯,4-正-丁基环己基(甲基)丙烯酸酯,冰片基(甲基)丙烯酸酯,异冰片基(甲基)丙烯酸酯,苄基(甲基)丙烯酸酯,2-乙基己基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯,丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯,2-氯乙基(甲基)丙烯酸酯,4-溴丁基(甲基)丙烯酸酯,丁氧基甲基(甲基)丙烯酸酯,3-甲氧基丁基(甲基)丙烯酸酯,烷氧基甲基(甲基)丙烯酸酯,烷氧基乙基(甲基)丙烯酸酯,2-(2-甲氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯,2-(2-丁氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯,2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯,1H,1H,2H,2H-全氟癸基(甲基)丙烯酸酯,4-丁基苯基(甲基)丙烯酸酯,苯基(甲基)丙烯酸酯,2,3,4,5-四甲基苯基(甲基)丙烯酸酯,4-氯苯基(甲基)丙烯酸酯,苯氧基甲基(甲基)丙烯酸酯,苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯,缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯,缩水甘油基氧基丁基(甲基)丙烯酸酯,缩水甘油基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯,缩水甘油基氧基丙基(甲基)丙烯酸酯,四氢糠基(甲基)丙烯酸酯,羟基烷基(甲基)丙烯酸酯,2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯,3-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯,2-羟基丙基(甲基)丙烯酸酯,2-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯,4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯,二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯,二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯,二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯,二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯,三甲氧基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯,三甲基甲硅烷基丙基(甲基)丙烯酸酯,聚氧化乙烯单甲基醚(甲基)丙烯酸酯,寡氧化乙烯单甲基醚(甲基)丙烯酸酯,聚氧化乙烯(甲基)丙烯酸酯,寡氧化乙烯(甲基)丙烯酸酯,寡氧化乙烯单烷基醚(甲基)丙烯酸酯,聚氧乙烯单烷基醚(甲基)丙烯酸酯,二丙二醇(甲基)丙烯酸酯,聚氧丙烯单烷基醚(甲基)丙烯酸酯,寡氧化丙烯单烷基醚(甲基)丙烯酸酯,2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸,2-甲基丙烯酰氧基六氢邻苯二甲酸,2-甲基丙烯酰氧基乙基-2-羟基丙基邻苯二甲酸酯,丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯,三氟乙基(甲基)丙烯酸酯,全氟辛基乙基(甲基)丙烯酸酯,2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯,E0-变性苯酚(甲基)丙烯酸酯,E0-变性甲酚(甲基)丙烯酸酯,E0-变性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯,P0-变性壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯和E0-变性2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯。

[0123] (E) 具有 ≥ 3 官能度的(甲基)丙烯酸酯

[0124] 此外,所述可光固化的组合物包含具有等于或大于3,优选3或4官能度的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或它们的任何混合物。

[0125] 三官能(甲基)丙烯酸酯的具体实施例包括SR351、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯,氧化烯-变性的三羟甲基丙烷的三(甲基)丙烯酸酯,季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三((甲基)丙烯酰氧基丙基)醚,烯炔-变性异氰尿酸的三(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇丙酸酯三(甲基)丙烯酸酯,三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰尿酸酯,羟基三甲基乙酰基醛-变性的二羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯,丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,和乙氧基化的甘油三丙烯酸酯。

[0126] 四官能(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯,二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇丙酸酯四(甲基)丙烯酸酯和乙氧基化的季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0127] 五官能(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯,和二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0128] 六官能(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯,氧化烯-变性的磷腈的六(甲基)丙烯酸酯,和己内酯变性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0129] (F) 另外的(甲基)丙烯酸酯

[0130] 此外,所述可光固化的组合物可以任选地包含聚丁二烯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、硅氧烷丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,或两摩尔乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯,或它们的任何混合物,其中这种组分(F)优选显示出两个(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0131] 这种(甲基)丙烯酸酯的实例为聚二烯(甲基)丙烯酸酯如聚丁二烯(甲基)丙烯酸酯,聚二烯二(甲基)丙烯酸酯如聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯如Sartomer的SR307和CN301,聚异戊二烯二丙烯酸酯等,2摩尔烷氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯如2摩尔乙氧基化的双酚A二(甲基)丙烯酸酯如SR348L,硅氧烷(甲基)丙烯酸酯和硅氧烷二(甲基)丙烯酸酯如CN9800。

[0132] 优选地,本发明的组合物应当不包含聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,聚酯(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇(PEG)(甲基)丙烯酸酯。这类化合物可能破坏膜的水清除性能并且可能与CaO纳米颗粒反应。

[0133] 可以加入分散剂,以增加吸气颗粒分散至有机基质的分散性。所述分散剂可以是低分子量有机分散剂,高分子量有机分散剂,低分子量有机/无机复合分散剂,高分子量有机/无机复合分散剂,有机/无机酸等。分散剂的作用是例如通过避免聚集将吸气颗粒均匀地分散至有机层中,并且从而最小化吸气颗粒的尺寸,其保持在几nm以制造透明湿气吸收层。

[0134] 所述可光固化的组合物可以另外地包括其它组分,例如稳定剂、改性剂、增韧剂、消泡剂、流平剂、增稠剂、阻燃剂、抗氧化剂、颜料、染料、填料,以及它们的组合。

[0135] 附图简要说明

[0136] 本发明的一些方面被更详细地描述在附图中。

[0137] 图1详细显示了根据本发明的一个方面的光电器件的第一实施方案的横截面。

具体实施方式

[0138] 组分

[0139] 表I描述了用于制备根据本发明的可光固化的组合物的组分A、B、C、D、E和F。

[0140] 树脂的制备

[0141] 将各原料(除了光引发剂)混合在一起并且在25℃下以340rpm搅拌1h。将混合物在4A分子筛上干燥24小时(在真空150℃下干燥筛2小时),随后过滤,之后与干燥CaO粉末混合。

[0142] CaO颗粒由Strem Chemicals获得(产品目录#20-1400)并且具有以下产品规格:比

表面积(BET): $\geq 20\text{m}^2/\text{g}$;堆密度: $0.5\text{g}/\text{cc}$;晶粒尺寸: $\leq 40\text{nm}$;真实密度: $3.3\text{g}/\text{cc}$;平均孔径:**165Å**;平均聚集尺寸: $4\mu\text{m}$;总孔体积: $\geq 0.1\text{cc}/\text{g}$;Ca含量(基于金属): $>99.8\%$ 。使用动态光散射工具(DLS),Malvern Instruments的Zetasizer Nano测量粒径分布。分布是三峰分布,其在约60nm具有第一最大峰,在约550nm具有第二峰和在约5 μm 具有第三峰。

[0143] 将CaO在900℃空气中脱水1小时,随后缓慢冷却至200℃,并且快速转移至干燥氮气填充的封闭件,在其中将其最终冷却至室温,之后合并入可固化基质中。从SEM照片可以明显看出,在焙烧过程之后和甚至在焙烧过程之前,CaO颗粒强烈聚集,颗粒聚集至10微米的尺寸。这些SEM图片突出说明了进行研磨/碾磨步骤以降低颗粒尺寸至纳米尺度的必要性。

[0144] 为了确定氧化钙的纯度,通过热重分析(TGA测量和元素分析)确定氢氧化钙含量和碳酸钙含量。燃烧进行定量分析。所使用的测量方法可以在以下链接http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis或Mansfield,E.;Kar,A.;Quinn,T.P.;Hooker,S.A.(2010).“Quartz Crystal Microbalances for Microscale Thermogravimetric Analysis”.Analytical Chemistry 82(24)中找到。在高温下(750℃以上)将碳酸钙分解成氧化钙,并且在400℃以上将氢氧化钙分解成氧化钙。在干燥过程之后获得了超过98%的纯度。

[0145] 使用填充有85%(以体积计)的0.3-0.4mm的钨稳定的氧化锆磨珠的钢磨室用于研磨工艺(在具有0.1mm间隙密封的Dynomill KDL设备中)。将研磨设备连接至反应器以允许混合物再循环,并且将整个系统置于干燥氮气流下以保持其免于湿气。使用低温恒温器用于冷却反应器并且在研磨工艺期间保持研磨室温度在21℃($\pm 3^\circ\text{C}$)下。一旦达到了理想的粒径则停止再循环和研磨。

[0146] 在实施例18的情况下(表2中的F18),在2小时期间在干燥氮气下将CaO颗粒摇动入可固化基质中,使用Retch PM100球磨设备,其使用250ml氧化锆碗和10mm直径氧化锆研磨球。

[0147] 使用可固化基质(不含光引发剂)将通过球磨研磨的树脂稀释100倍以使用Malvern Instruments的Zeta Sizer Nano ZS测定粒径分布。仅在稳定树脂上取粒径分布测量,因为聚集现象干扰不同尺寸的颗粒的“布朗运动”获得的信号。

[0148] 为了完成配制剂制备,在研磨工艺之后将光引发剂加入到可固化基质中,并且将组合物在室温下以340rpm搅拌1h-所有的步骤在氮气气氛下进行。在研磨工艺之后加入光引发剂,因为其在通过动态光散射的粒径测量期间可能引发问题:可能在激光曝光下发生树脂固化。

实施例

[0149] 表IIa和b显示了可光固化的树脂的组合物(实施例F1-F20)。表明了组分的ClogP。

[0150] 表明了20℃下树脂的粘度(在制备之后立即测定)。

[0151] 表明了25℃和60℃下树脂的稳定性,和在60℃下4天之后的外观。如果,其在60℃下具有大于29天,优选大于43天的贮存期,则认为树脂是稳定的,意味着与其初始粘度相比,树脂的粘度增加小于20%。同时,未检测到类似固体凝胶的形成或颗粒的沉积。

[0152] 满足所述稳定性要求并且在固化后显示出良好透明性的树脂可以有利地用于制

造光电器件(特别是OLED)的水清除层。

[0153] 表IIa和b还表明了所制备的组合物的测量的平均颗粒直径(z)和多分散度(PDI)。

[0154] 由表II可以明显看出仅本发明的组合物F1、F3、F15、F16、F17、F19和F20满足了必要的稳定性要求,并且适于制造光电器件(特别是OLED)的水清除层。所述组合物在60℃下4天后显示了白色液体外观,并且在固化后变得透明。它们在25℃和60℃下是稳定的,并且是可流动的,初始粘度小于100mPa s。

[0155] 在所述组合物中,组分A是CaO纳米颗粒,组分B是Irgacure 369,组分C是CD262,组分D是CHMA或CD421A,组分E是SR351,组分F是SR348L、CN9800、CN301或SR307。

[0156] 表II显示了本发明的组合物不包含聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(PEG)(甲基)丙烯酸酯。这些化合物可能破坏膜的水清除性能并且可以与CaO纳米颗粒反应。实际上,这些化合物制造的负面作用通过表II中的非本发明的实施例得以例证。

[0157] 上述本发明的可光固化的组合物非常适合于制备用于保护湿气和氧敏感性器件(例如有机LED、OPV、CIGS太阳能电池、液晶显示器、电泳显示器、电致变色显示器、薄膜电池等)的多层薄膜阻隔叠层的水清除层。

[0158] 所述本发明的可光固化的组合物显示了以下优点:制备方法在一步中进行,在将它们添加到树脂之前无需预处理CaO颗粒。

[0159] 可以使用本发明的可光固化的组合物制备可固化和可印刷油墨,其在印刷电子应用例如制造有机发光二极管、锂离子电池等中是相当令人感兴趣的。无需干燥步骤或加热步骤,因为不存在溶剂蒸发,使得在应用本发明的树脂期间不损害敏感性电子器件。

[0160] 所述本发明的可光固化的组合物可以作为液体单组分系统供应,其保持稳定数日或数月。

[0161] 所述本发明的可光固化的组合物提供了具有提高脱水能力的可流动和可固化的油墨,因为它们几乎不包含任何氢氧化钙和碳酸钙,其在脱水中是惰性的。

[0162] 因为CaO颗粒被研磨至纳米尺度,可以制备具有非常高程度光透明性的可固化油墨。

[0163] 实施例20的树脂的测试结果

[0164] 实施例20的未固化的液体树脂显示了表III中表明的物理性能:

[0165] 表III

[0166]

性能	单位	值
外观		白色低粘度液体
表面张力	mN/m	在 22-25℃下 28.7-31.6 (2 次测试, 2 批次)
折射率	24.2℃	1.475 (2 次测试, 2 个批次)
密度 (ISO1183-3)	g/cm ³	0.998-0.999 (2 批次-每次 2 次测试)
粘度@20℃	mPa s	40-50
粘度@60℃	mPa s	9-13
典型颗粒直径-z 均	nm	150-350
粒径分布-PDI		≤0.3
在 1mbar 下脱气 5 小时	重量%	≤0.2 (2 次测试, 2 个批次)

[0167] 未固化的液体树脂显示出大于4个月的贮存期(粘度增加≤20%)。

[0168] 在低湿度(<30ppm)的条件下通过喷墨印刷将实施例20的树脂施加在氮化硅基板上,层厚度为10-40μm,并且随后使用1J/cm²的UV剂量在无氧气(<20ppm)和低湿度(<30ppm)的条件下在UV(紫外)波长范围250-400nm中固化(通过LED固化)。

[0169] 表IV显示了所获得的固化膜的测量的物理和机械性能(UV曝光,1J/cm²)。

[0170] 表IV

[0171]

测量	测试方法	值
在 20 ℃ 下 薄膜 (50-100μm) 上的 E 模量	通过 DMTA ¹ 的非-ISO	1.3-1.5GPa (2 次测试, 两个批次)
在 60 ℃ 下 薄膜 (50-100μm) 上的 E 模量	通过 DMTA ¹ 的非-ISO	590-690MPa (2 次测试, 两个批次)
在 100 ℃ 下 薄膜 (50-100μm) 上的 E 模量	通过 DMTA ¹ 的非-ISO	230-282MPa (2 次测试, 两个批次)
在 120 ℃ 下 薄膜 (50-100μm) 上的 E 模量	通过 DMTA ¹ 的非-ISO	158-186MPa (2 次测试, 两个批次)
折光率	23.9℃-100μm 膜	1.51 (2 次测试, 2 个批

[0172]			次)
	UV- 可见光透射率 (400, 600, 800nm)	UV-可见光光谱-20 μ m	81%, 97%, 99% (2 次测试, 2 个批次)
	硬度	铅笔硬度, 24℃/40%RH- 在玻璃上 20 μ m	1H-2H (2 次测试, 2 个批 次)
	平均表面粗糙度	轮廓测定-1.5mm 扫描 长度-2 μ m 曲率半径	Ra $\leq$ 10nm (1 次测试, 1 个批次)
	表面能	座滴法	总共: 42-45mN/m (2 次测试, 2 个批次)
			极性: 0.00-0.02mN/m
			分散: 42-45mN/m
	饱和下的吸水 (WU)	40℃/90%RH	2% $\geq$ WU $\geq$ 1.8%

[0173] ¹动态热分析测试 (DMTA) 是在 visco-analyser Metravib VA-3000 上进行。在热扫描期间记录拉伸模量, 所述热扫描由 -30℃ 至 150℃, 以 3℃/min (x2), 在静态负载, 1Hz 频率, 15 μ m 位移下进行。记录的值对应于第一扫描。

[0174] 饱和下吸水 (WU) 已经作为在 40℃ 和湿度 90% RH 下 80 小时后以 % 计的水分吸收的重量增加测量。在这种老化时间之后达到了重量增加的饱和。在所述老化时间之后样品的重量增加包含在样品初始重量的 1.8% 和 2% 之间。

[0175] 表 IV 证明了所获得的机械性能 (特别是弹性模量)、所获得的光学性能 (特别是光透射率) 和所获得的低吸水使得制备的膜非常适于作为光电器件的水清除层。

[0176] 光电器件的制造

[0177] 以下材料、方法和实施例仅是解释说明性的并且不旨在限制。

[0178] 应当理解, 当一个要素或层被称为“在另一个元件或层之上”、“连接至另一个元件或层”或“结合至另一个元件或层”, 其可以直接在另一个元件或层上, 连接到另一个元件或层上或结合到另一个元件或层上, 或可以存在中间元件或层。与之相反, 当一个元件被称为“直接在另一个元件或层上”、“直接连接至另一个元件或层上”或“直接结合至另一个元件或层上”, 则不存在中间元件或层。

[0179] 图 1 示例性地显示了本发明的光电器件的横截面, 所述器件包括本发明的多层保护性阻隔叠层。

[0180] 在图 1 中所示的有机光电器件包括光电元件 10, 其被保护性外壳封闭以保护光电元件避免环境物质, 特别是水蒸气。所述保护性外壳包含多层保护性层或阻隔叠层 30, 其中第一无机层 32, 包含金属氧化物的第一有机层 34, 不含吸气材料的第二有机层 36 和第二无基层 38 以所述顺序堆叠。在所示的实施方案中, 多层保护性层 30 具有另外的有机层 40。

[0181] 有机层的材料优选显示出低比水蒸气透过率和高疏水性。

[0182] 第一有机层 34 是通过固化本发明的可光固化的树脂或根据本发明的方法制备。特别地, 实验使用了组合物 F20。

[0183] 金属氧化物作为纳米尺寸的颗粒分布在第一有机层 34 中, 密度为 4-20wt% 的范

围。第二有机层36具有10-100微米范围的厚度。

[0184] 在所示的实施方案中,金属氧化物是碱土金属氧化物。特别地,所选择的碱土金属氧化物是氧化钙。

[0185] 如所解释的,实验性地用于第一有机层34的有机材料是固化的本发明的组合物,特别是树脂组合物F20。所述第二有机层36和另外的有机层40可以通过固化本发明的可光固化的树脂获得,然而其不包含任何金属氧化物、CaO、BaO或MgO颗粒。因此该树脂将显示出与本发明树脂相同的组分,但不含任何吸气颗粒。第二有机层36(平面化层)的功能不是保护避免水或氧,而是产生平的光滑表面,剥夺任何凹凸或金属氧化物颗粒,在其上可以产生绝对不含任何不连续性的氮化硅或氧化硅的连续抗性薄层。特别地,对应于F20但不添加任何CaO颗粒的树脂组合物已经实验性地用于制备第二有机层36。

[0186] 所述有机层可以通过所有种类的涂覆技术(例如旋涂、槽模涂布、吻涂、热熔涂布、喷涂等)和所有种类的印刷技术(例如喷墨印刷、凹版印刷、柔性版印刷、丝网印刷、旋转丝网印刷等)施加。

[0187] 所述第二有机层36例如也可以通过喷墨印刷沉积。对于该第二有机层36,使用与第一有机层所使用的有机树脂相同的有机树脂,然而剥夺任何金属氧化物颗粒。或者,可以使用不同的可光固化的树脂,其不含金属氧化物颗粒。

[0188] 固化或干燥可以示例性地通过使用UV-光、可见光、红外光或热、电子束、 γ -射线或前述的任意组合来辐射湿物质发生,所述湿物质是纯的或合适的配制有光-或热-敏感性自由基引发剂。

[0189] 第一和第二有机层均是通过使用Dymax Flood Lamp的辐射实验性的固化90s,功率密度为33mW/cm²。

[0190] 无机层32、38可以通过任何陶瓷形成,所述陶瓷包括但不限于金属氧化物、金属氮化物和金属碳化物。因此合适的材料例如是氮化硅、氧化硅(SiO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、氧化钛(TiO₂)、氧化铟(In₂O₃)、氧化锡(SnO₂)、氧化铟锡(ITO, In₂O₃+SnO₂)、SiC、氮氧化硅(SiON)和它们的组合。

[0191] 无机层32和38具有最多10⁻⁴g·m⁻²·天⁻¹的水蒸气透过率。无机层实际基本上比有机层更薄。无机层应当具有10-1000nm范围的厚度,优选100-300nm。厚度小于10nm的无机层实际上显示出不足的阻隔性能。至少100nm厚度的无机层的沉积是优选的,因为允许制造过程中相对大的偏差而不对产品的质量产生影响。对于柔性产品,无机层的厚度优选不超过300nm。大于1000nm的厚度不进一步改善无机层的阻隔性能,同时沉积过程的持续时间在经济上是没有吸引力的。

[0192] 在实验上制造的光电器件中,第一和第二无机层32、38是具有150nm厚度的氮化硅层。第一有机层34包含包埋在本发明树脂基质(F20)中的5wt%的CaO颗粒,并且具有约80 μ m的厚度。

[0193] 第二有机层36是根据本发明的树脂(F20)层,其不含金属氧化物颗粒并且具有约70 μ m的厚度。另外的有机层40(形成多层保护性层30的顶层)也是根据本发明的树脂(F20)层,其不含金属氧化物颗粒并且具有约50 μ m的厚度。

[0194] 如在图1中所示,实际上无机层32、38显示出缺陷32a、38A,例如针孔。有机层34和36起到了分离层32和38的针孔的作用以降低环境物质向光电元件10的流动。包含纳米尺寸

的金属氧化物颗粒的第一有机层34捕获流动通过第二无机层38的大部分的这些物质。具有至少10μm厚度的第二有机层36防止这些金属氧化物颗粒的簇破坏第二无机层38。

[0195] 在所示的实施方案中，第二有机层36横向延伸超过第一有机层34。

[0196] 在所示的实施方案中，多层保护性层30显示出另外有机材料的顶层40。

[0197] 无机层32、38延伸超过有机层34、36并且形成有机层34、36的封装，也使得防止环境物质向有机层34、36的侧向进入。

[0198] 第一有机层34完全覆盖由光电元件10定义的区域。此外，第二有机层36横向延伸超过第一有机层34的区域。特别地，第二有机层36横向延伸在其整个圆周上超过第一有机层34的区域。

[0199] 无机层32、38的横向尺寸延伸超过光电元件10和有机层34、36。特别地，无机层32、38封装有机层34、36。多层保护层30 (阻隔叠层) 形成了光电元件10的保护性封装部分。该封装可以包含另外的多层保护性层或另一类型具有足够阻隔性能的层，例如玻璃板，金属箔等。

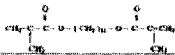
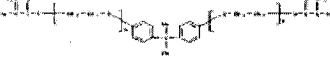
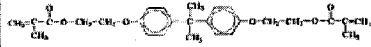
[0200] 在描述的实施方案中，光电元件10是OLED。所述OLED具有在阴极和阳极之间设置的发光层。在所述器件具有金属基板的情况下，后者可以用作电极。为了改善的功能性，OLED通常具有另外的功能层，例如空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层等。

[0201] 虽然本发明具体参考OLED进行解释，但本发明同样可用于具有另一种光电元件的光电器件，例如电致变色器件或者光伏器件。

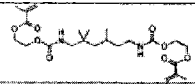
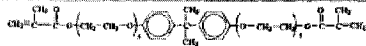
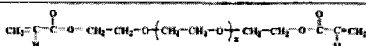
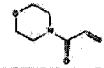
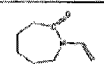
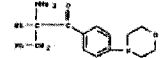
[0202] 如本文所使用的，术语“包含”、“包含”、“包括”、“包括”、“具有”、“具有”或其任何其它变体旨在覆盖非排他的包含。

[0203] 表1

[0204]

商品名	供应商	化学名	CAS号	结构
CD262	Sartomer	1, 12-十二烷基二醇二 甲基丙烯酸酯	专有	
SR351	Sartomer	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	15625-89-5	
CHMA	BASF	环己烷甲基丙烯酸酯	101-43-9	
SR348C	Sartomer	三摩尔乙氧基化双酚 A二甲基丙烯酸酯	不可获得	
SR348L	Sartomer	两摩尔乙氧基化双酚 A二甲基丙烯酸酯	不可获得	
SR307	Sartomer	聚(丁二烯)二丙烯酸酯	未分配	
CN301	Sartomer	聚(丁二烯)二甲基丙烯酸酯	未分配	
CN981	Sartomer	脂肪族聚酯/聚醚基的聚氨 酯二丙烯酸酯低聚物	专有	专有
Art resin 106S308	Huntsman	丙烯酸酯和聚乙二醇 丙烯酸酯的混合物	专有	专有
Genomer 4205	Rahn	脂肪族聚醚酯甲基丙烯酸酯	不可获得	专有

[0205]

FIT 852	Esstech	聚氨酯二甲基丙烯酸酯	72869-86-4 + 868-77-9	
SR480	Sartomer	10mol乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯	41637-38-1	
CN972	Sartomer	芳族聚醚基的聚氨酯三丙烯酸酯低聚物	专有	专有
CN9800	Sartomer	二官能脂肪族硅氧烷丙烯酸酯低聚物	专有	专有
SR610	Sartomer	聚乙二醇(600)二丙烯酸酯	26570-48-9	
Ebecryl 837	Cytec	多官能聚醚丙烯酸酯	专有	专有
ACMO	Rahn	丙烯酸吗啉	5117-12-4	
NVC	BASF	N-乙烯基己内酰胺	2235-00-9	
Ebecryl 210	Cytec	芳族二官能聚醚丙烯酸酯	专有	专有
Irgacure 369	BASF	2-苯基-2-二甲基胺-4-吗啉代丁酮苯类	119313-12-1	

[0206]

原料	ClogP	F1	F2	F3	F4	F5
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
干燥剂						
CaO		5	5	5	5	5
(甲基)丙烯酸酯						
CD262	6.38	48.45	48.45	48.45	48.45	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	9.12	9.12
CHMA	2.71	20	20	20	20	20
SR348L	>4	16.44				
SR348C	>4		16.44			
CN9800	>2			16.44		
CN981	CD				16.44	
Art 树脂 106S30B	CD					16.44
Genomer 4205	CD					

[0207]

FIT 852	>3					
SR480	4.58					
SR610	<1					
Ebecryl 210	CD					
光引发剂						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
总共		100	100	100	100	100
方法		球磨	球磨	球磨	球磨	球磨
在 20℃下 粘度 (mPa. s)		26-27	23-24	19-20	34	58
25℃下的 混溶性		OK	OK	OK	OK	OK
25℃下的 稳定性		>43 天 -<20%的粘 度增加	>43 天 -<20%的粘 度增加	>43 天 -<20%的粘 度增加	1-2 天-类 似固体凝 胶形成	1-2 天-类 似固体凝 胶形成
60℃下的 稳定性		>43 天 -<20%的粘 度增加	4 天-PS	>43 天 -<20%的粘 度增加	1 天-类似 固体凝胶 形成	1 天-类似 固体凝胶 形成
60℃下 4 天 后的外观		白色液体	PS+底层= 包含 CaO 的 类似固体 凝胶	白色液体	类似固体 凝胶形成	类似固体 凝胶形成
Z 均(r. nm)		290	208	435	NM	NM
PDI		0.13	0.11	0.16	NM	NM

[0208] NM: 不可测量

[0209] PS: 相分离

[0210] CD: 不能检测-分子结构供应商保密

[0211] 表II a

[0212]

原料	ClogP	F6	F7	F8	F9	F10
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
干燥剂						
CaO		5	5	5	5	5
(甲基)丙烯酸酯						
CD262	6.38	48.45	48.45	48.45	48.45	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	9.12	9.12
CHMA	2.71	20	20	20	20	20
SR348L	>4					
SR348C	>4					
CN9800	>2					
CN981	CD					
Art 树脂 106S30B	CD					
Genomer 4205	CD	16.44				
FIT 852	>3		16.44			
SR480	4.58			16.44		
SR610	<1				16.44	
Ebecryl 210	CD					16.44
光引发剂						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
总共		100	100	100	100	100

[0213]

方法		球磨	球磨	球磨	球磨	球磨
在20℃下 粘度 (mPa. s)		38-39	49-50	32-33	40-41	65-66
25℃下的 混溶性		OK	OK	OK	OK	OK
25℃下的 稳定性		1-2天-类 似固体凝 胶形成	1-2天-类 似固体凝 胶形成	1-2天-类 似固体凝 胶形成	1-2天-类 似固体凝 胶形成	1-2天-类 似固体凝 胶形成
60℃下的 稳定性		1天-类似 固体凝胶 形成	1天-类似 固体凝胶 形成	1天-类似 固体凝胶 形成	1天-类似 固体凝胶 形成	1天-类似 固体凝胶 形成
60℃下4 天后的外 观		类似固体 凝胶形成	类似固体 凝胶形成	类似固体 凝胶形成	类似固体 凝胶形成	类似固体 凝胶形成
Z 均 (r. nm)		NM	NM	NM	NM	NM
PDI		NM	NM	NM	NM	NM

[0214] NM: 不可测量

[0215] PS: 相分离

[0216] CD: 不能检测-分子结构供应商保密

[0217] 表II b

[0218]

原料	ClogP	F11	F12	F13	F14	F15
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
干燥剂						
CaO		5	5	5	5	5
(甲基)丙 烯酸酯						

[0219]

CD262	6.38	48.45	48.45	48.45	48.45	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	9.12	9.12
CHMA	2.71	20	20	20	20	20
CD421A						
CN972	CD	16.44				
ACMO	0.32		16.44			
NVC	1.64			16.44		
Ebecryl 837	CD				16.44	
CN301	>8					16.44
SR307	>7					
光引发剂						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
总共		100	100	100	100	100
方法		球磨	球磨	球磨	球磨	球磨
在 20℃ 下 粘度 (mPa. s)		13-14	70-71	23-24	30	83-84
25℃ 下的 混溶性		PS	OK	PS	PS	OK
25℃ 下的 稳定性		PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	1-2 天-类 似固体凝 胶形成	PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	>43 天 -<20%的 粘度增加
60℃ 下的 稳定性		PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	1 天-类似 固体凝胶 形成	PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	>43 天 -<20%的 粘度增加

[0220]

60℃下 4 天后的外观		PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	类似固体 凝胶形成	PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	PS+底层= 包含 CaO 的类似固 体凝胶	白色液体
Z 均 (r. nm)		NM	NM	NM	NM	168
PDI		NM	NM	NM	NM	0.075

[0221] 表II c

[0222]

原料	ClogP	F16	F17	F18	F19	F20
		(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
干燥剂						
CaO		5	5	5	10	5
(甲基)丙 烯酸酯						
CD262	6.38	64.45	48.45	64.89	45.9	48.45
SR351	1.58	9.12	9.12	9.12	8.7	9.12
CHMA	2.71	20	20	20		
CD421A					18.9	20
CN972	CD					
ACMO	0.32					
NVC	1.64					
Ebecryl 837	CD					
CN301	>8	0.44				
SR307	>7		16.44		15.6	16.44
光引发剂						
Irgacure 369		0.95	0.95	0.95	0.9	0.95

[0223]

总共		100	100	100	100	100
方法		球磨	球磨	球磨	球磨	球磨
在 20℃ 下 粘度 (mPa. s)		16-17	40-41	41-42	45-50	40-41
25℃ 下的 混溶性		OK	OK	OK	OK	OK
25℃ 下的 稳定性		>43 天 -<20%的 粘度增加	>43 天 -<20%的 粘度增加	3 天-CaO 沉积	>29 天 -<20%的 粘度增加	>43 天 -<20%的 粘度增加
60℃ 下的 稳定性		>43 天 -<20%的 粘度增加	>43 天 -<20%的 粘度增加	1 天-CaO 沉积	>29 天 -<20%的 粘度增加	>43 天 -<20%的 粘度增加
60℃ 下 4 天后的外 观		白色液体	白色液体	所有 CaO 沉积在底 部	白色液体	白色液体
Z 均 (r. nm)		417	233	NM	2.70	268
PDI		0.13	0.05	NM	0.1	0.05

[0224] 表II d。

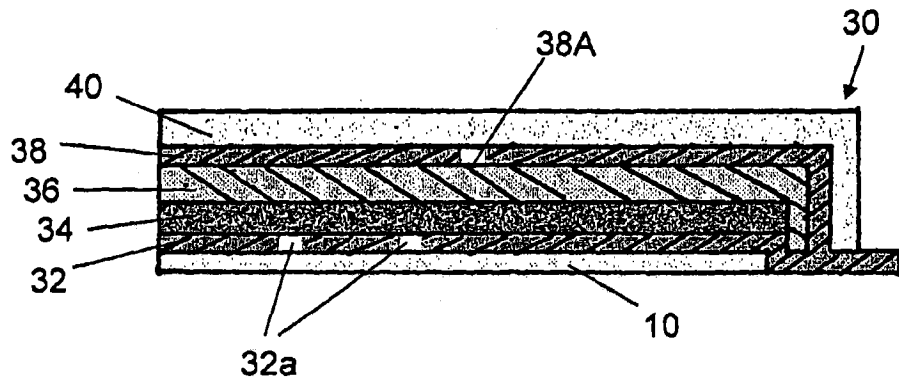


图1