(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104327305 B
(45)授权公告日 2016.04.06

(21)申请号 201410564684.8
(22)申请日 2009.12.04
(30)优先权数据
MI2008A002206 2008.12.12 IT
(62)分案原申请数据
200980146836.X 2009.12.04
(73)专利权人 工程吸气公司
地址 意大利米兰
(72)发明人 A·伯纳希 R·马奇
R·詹南托尼奥
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李英
(51)Int.Cl.
C08K 9/04(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
C08L 33/00(2006.01)
C08L 61/06(2006.01)
H01L 51/52(2006.01)

审查员 曾玮

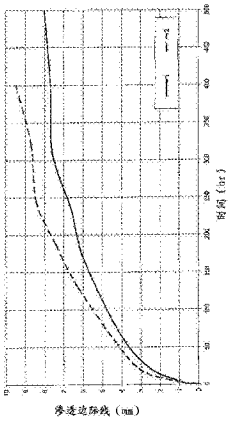
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

基于在聚合物基体内分散的表面官能化的纳米沸石的用于H_2O敏感性器件保护的复合材料

(57)摘要

本发明涉及保护敏感性器件的内部环境的湿气阻挡材料，它包括含有属于与聚合化合物的至少一个官能团相同化学类别的表面改性有机基团的表面官能化的均匀分散体，并涉及生产所述阻挡材料的方法，和包含所述阻挡材料的敏感性器件。



CN 104327305 B

1.抗H_2O进入的阻挡复合材料，它包括表面官能化的纳米沸石在可聚合化合物中的均匀分散体，其特征在于所述纳米沸石含有与所述可聚合化合物的至少一个官能团相同的包含芳基的有机基团，表面改性的纳米沸石的官能化包括用芳基官能化。

2.权利要求1的阻挡复合材料，其中所述芳基是苯基。

3.权利要求1的阻挡复合材料，其中所述可聚合化合物是选自环氧树脂或丙烯酸类树脂的有机树脂。

4.权利要求1的阻挡复合材料，其中所述可聚合化合物是酚醛清漆树脂。

5.权利要求1的阻挡复合材料，其中所述表面改性的纳米沸石的特征在于这一事实：其为LTA、FAU、LTL或GIS沸石。

6.权利要求3的阻挡复合材料，其中所述环氧树脂的特征在于这一事实：其为单组分树脂。

7.权利要求6的阻挡复合材料，其中所述单组分树脂是基于双酚和表氯醇的树脂。

8.一种H_2O的存在使器件性能渐进性劣化的对H_2O敏感性器件，它包括权利要求1的阻挡复合材料。

基于在聚合物基体内分散的表面官能化的纳米沸石的用于H_2O敏感性器件保护的复合材料

[0001] 本分案申请是基于申请号200980146836.x,申请日为2009年12月4日,发明名称为“基于在聚合物基体内分散的表面官能化的纳米沸石的用于H_2O敏感性器件保护的复合材料”的原始中国专利审的分案申请。

[0002] 本发明涉及保护敏感性器件避免H_2O从外部环境中渗透的复合材料,该复合材料由在聚合物基体内分散的纳米沸石形成。

[0003] 已知H_2O,甚至以痕量形式存在下对正确地操作数种器件来说都是有害的,作为在最令人感兴趣的例子中提及的一些,其中有尤其是本领域中称为MEMS(Micro-Electro-Mechanical System)的微电机械器件、OLED型有机显示器(有机发光二极管)和光伏电池,例如OSC(有机太阳能电池)或DSSC(染料敏感化的太阳能电池)。以下提到这些器件,和更一般地提及任何密封的器件,其中H_2O的存在,甚至存在小量(低于5000ppm)的水是有害的,则采用措辞“敏感性器件”。

[0004] 在敏感性器件内存在H_2O可引起其性能的渐进性劣化。关于这一污染物作用效果的更多信息可参见Shuang Fang Lim等人于Applied Physics Letters,Vol.78,No.15,2001年4月9日出版的关于OLED显示器的科技论文“Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes”,以及Brabec等人于2003年出版的关于OSC型光伏电池的书籍“Organic Photovoltaics-Concepts and Realization”,Springer-Verlag的第五章。

[0005] 使用从对气态杂质的存在敏感的器件的外壳中除去气态杂质用的吸附剂是本领域已知的。例如,申请人名字的国际专利公布WO2004/072604公开了在合适的多孔基体内分散的活性组分的用途,另一方面,均为申请人名字的国际专利公布WO2007/013118和WO2007/013119公开了纳米结构的体系,其中活性组分被限制在聚合物基体内分散的多孔器具(means)内,而在同样以申请人的名字的国际公布WO2007/074494中公开了在可渗透的聚合物基体内分散的官能 化核的应用。

[0006] 然而,使用以上所述的解决方法可能不足以延长该敏感性器件的寿命直到与其应用领域相容许的时间长度,特别是当H_2O的渗透通量处于比复合吸气剂的吸收性能所规定的吸气通量高的速度下时。事实上从外部环境中渗透的速度取决于在制造步骤过程中,如何密封器件,即取决于这种密封所使用的材料的化学物理特征。

[0007] 在器件的整个寿命期间,密封材料必须能充当阻挡层,以便保护包装的器件避免来自于外部环境的可能的污染物。若在太短的时间,或者无论如何,在与器件打算的应用不相容的时间之后,这些污染物通过密封剂的渗透使得导致在器件内插入的吸气剂材料饱和,则确保不了它受到保护避免可能的劣化过程;阻挡层应当拥有就水渗透来说合适的特征,以便保证可接受的寿命和在敏感性器件内存在吸气剂材料可与阻挡层具有协同效应,从而避免其过早饱和。或者,当有效地渗透到器件内的速度高于吸气剂材料的吸收速度时,不可能确保保护。甚至当吸气剂材料没有因饱和导致失活时,若污染物被捕获时的吸收速度低于渗透速度,则不可能避免敏感性器件的损坏。

[0008] 在敏感性器件的制造方法中，使用不同聚合物材料确保密封并保护器件避免外部环境（这是因为它们对不同污染物物种的渗透率低）是本领域已知的。例如，以3M Innovative Properties Co.名义的国际公布WO2003/011939公开了环氧树脂和含羟基的有机化合物可用作化学组合物的基本成分，在其固结(consolidation)处理之后，所述化学组合物允许获得表面粘合性和低的湿气透过速度系数(常常称为WVTR－水蒸气透过速度)。

[0009] 在这些组合物中的合适的添加剂当中，预见到惰性无机材料的使用，以便降低在器件的包封环境内H_2O的渗透。然而，使用惰性材料使阻挡性能基本上限制到最终聚合物基体的性能上，和该公布专利没有解决与制备组合物有关的实现这些无机材料均匀分散的技术问题。

[0010] 在由包含特征在于微米粒度的吸收物种的聚合物基体组成的阻挡层情况下，通过难以在器件的制造步骤过程中获得足够均匀的沉积物

[0011] 而造成其他缺点，特别是若厚度必须小于或等于约15微米。这与在固结工艺之后，确保对器件或封装剂结构牵涉的表面的足够粘合性的附加难度相伴。而且，当密封材料含有特征在于纳米粒度的吸收物种(尤其纳米沸石)时，该限制性更加一般地表现为难以确保这些吸收物种在聚合物基体以内均匀分散，这是因为它们倾向于因大表面积引起的聚集所致。难以控制聚集现象可引起难以获得固结材料可重现的最终性能和因此难以合适地在工业制造工艺中使用它。

[0012] 在以Agency For Science Technology And Research名义申请的国际公布WO2008/057045中公开了这些复合材料的可能解决方法，该专利公开了能在环氧基组合物内部吸收水和氧分子的反应性纳米颗粒的使用。然而，这一文献教导了在多层结构内使用这一组合物能获得从该敏感性器件外部的低渗透值。事实上，在敏感性器件的封装技术领域中众所周知的是，当使用与所谓(严格来说)的“密封层”，即基于低渗透材料但不含反应性物种的层外部结合的一层或更多层吸收层(基于聚合物吸气剂复合材料或仅仅基于吸气剂材料)时，获得较好的阻挡性能。无论如何，这些多层结构通常需要比使用单层阻挡层更加复杂的制造工艺。

[0013] Chen等人在Diqiu Kexue vol.27,pp.403－407,2002中编辑的文章“Characterization and preparation of epoxy resin/zeolite nanocomposite”中教导了表面活性剂或模板剂用于克服难以获得纳米颗粒在聚合物基体内的均匀分散体的应用。类似地，其他科技文献，例如Wang等人在Journal of Materials Sciences,vol.43,pp.3683－3688,2008年4月4日编辑的“Preparation and Characterization of epoxy composites filled with functionalized nano-sized MCM-41particles”研究了无机官能化或模板剂对改进无机颗粒和聚合物基体之间相互作用的作用效果。所有这些出版物描述了不同的方法来改进对无机表面与有机相的相互作用的控制。

[0014] 正如国际专利申请公布WO2008/000457中所描述的，可在其表面上涂布以上提及的纳米沸石，其中化学表面改性是以通过共价键，键 合到沸石表面上的疏水有机基团为特征。这一公布专利公开了含有它们的最终复合材料的一些可能的应用(涉及纳米沸石在有机材料内的均匀度)。特别地，这些参考文献解决了分布均匀度的问题，但完全没有提到官能化对沸石吸附性能的作用效果和其效果对密封材料阻挡性能的定量评价。

[0015] 本发明的目的是，通过确保吸附物种在聚合物基体以内的均匀分散，和与此同时

通过最大化其阻挡性能，尽可能避免来自敏感性器件的包装元件的外部环境的污染物，从而克服在涉及对H_2O敏感的器件来说，使用密封材料的领域中仍然存在的限制。即使现有技术的公开内容表明可如何增加纳米复合材料的机械和/或光学性能，但关于通过引入选择的离子物种、嵌段共聚物或表面官能化给出的有益效果，没有提及如何改进阻挡性能，以及对于保护敏感性器件的阻挡层的优选化学组成。

[0016] 在本发明的第一方面中，本发明涉及抗H_2O进入的阻挡复合材料，它包括在可聚合化合物内或含它们的溶剂内的表面官能化的纳米沸石的均匀分散体，其特征在于所述纳米沸石含有属于可聚合化合物的至少一个官能团相同的化学类别的表面改性有机基团。在本发明的说明书中，可聚合化合物定义为有机组合物(它是不聚合或仅仅部分聚合的)，其中使用聚合工艺，通过合适的固化处理，得到更加交联的结构。

[0017] 通过图1进一步描述本发明，图1示出了在根据本发明的复合材料和现有技术的复合材料之间阻挡性能的比较。

[0018] 事实上，当预见使用纳米沸石作为反应性物种时，实现均匀分散体的以上所述问题的合适的解决方法是，用有机基团官能化其表面，以便降低它们聚集的倾向，和相对于含非官能化或没有合适地官能化的纳米沸石的复合材料，获得最终复合材料的阻挡性能预料不到的改进。

[0019] 可共价键合到纳米沸石表面上或与可聚合材料的主链相连接(仍然通过共价键)的有机官能团可基于其化学类别来分类：例如，在本发明的下述说明中，这一分类考虑脂族基，例如烷基，烯基(例如乙烯基)或炔基；芳基，例如苯基或苄基。而且，官能团可分为氨基，亚氨基，丙烯酸基，和甲基丙烯基，环氧基，异氰酸酯基等基团。

[0020] 发明人已发现，一旦选择了优选的密封树脂的可聚合组合物，则在固结步骤之后，对于与敏感性器件的所需寿命相当的时间来说，仅仅一些类型的纳米沸石官能化可确保与维持气态物种的内部浓度低于临界值相容的H_2O渗透水平。因此，发现特殊的化学配方，它包括聚合物基体的前体以及视为尤其有利的表面官能化的纳米沸石。

[0021] 关于用作本发明阻挡复合材料的聚合物化合物的特征，优选的化合物在25℃和60％相对湿度下显示出低于10g mm m^{-2}天$^{-1}$的渗透率。关于本发明的必不可少的材料的配方，环氧树脂尤其适合于作为聚合物基体的前体，尤其优选单组分配方，丙烯酸类(以获得例如聚甲基丙烯酸甲酯PMMA)，聚氨酯(聚氨酯PU)，烯烃(聚乙烯PE或HDPE，聚丙烯PP，乙丙橡胶EPR)和苯乙烯(聚苯乙烯PS)等的聚合物，以及异丁烯/异戊二烯基共聚物(称为丁基橡胶BR)。在环氧树脂当中，以缩写DGBEA(双酚A的二缩水甘油醚)著称的双酚A和表氯醇基树脂，酚醛清漆树脂和脂环族树脂是尤其有利的。

[0022] 关于证明适合于用作插入到聚合物基体内的反应性物种的纳米沸石，存在表面改性的Linde Type A(LTA)，Linde Type L(LTL)，八面沸石(FAU)，丝光沸石(MOR)或水钙(Gismondine)(GIS)沸石。

[0023] 关于其官能化的具体类型，发明人已发现，可特别提及芳基，例如苯基(POD)或五氟苯基(PFOD)，或有机基团，例如乙烯基(VN)，烯丙基(ALL)，氨基(AMP)，环氧丙氧基(GTO)，甲基丙烯酸(methacrilic)基(MCR)或其他脂族基团(例如异丁基OD)，从而获得较好的结果。

[0024] 存在于可分散的组合物内的可能的合适的添加剂是阳离子光引发剂，增塑添加

剂，提供挠性的添加剂，反应性稀释剂，固结/交联剂和粘合促进剂。

[0025] 发明人已发现，阻挡性能取决于含有可分散材料和纳米沸石的组合物，且主要可根据纳米沸石的不同表面官能化，区分不同情况：

[0026] a.没有有机官能化；

[0027] b.通过相对于在可聚合化合物内包含的那些，属于不同化学类别 的有机基团来官能化；

[0028] c.通过属于相同的化学类别的有机基团，但不同于可聚合化合物内包含的那些来官能化；

[0029] d.通过属于相同的化学类别且与可聚合化合物内包含的那些中的至少一种相同的有机基团来官能化。

[0030] 而且在情况d)中，在纳米沸石表面上和在可聚合化合物内存在的相同的有机基团可以是可聚合基团或者不是。

[0031] 可考虑不同参数，例如滞后时间(lag time)或透过(breakthrough)时间，评价上述报道的情况中的特定情形与阻挡性能之间的关系。在A.Siegel于Journal of Membrane Science,vol.229,pp.33-41,2004年出版的文章“Reactive barrier membranes:some theoretical observations regarding the time lag and breakthrough curves”中描述并研究了这些物理性能。这些性能也可涉及在聚合物基体内纳米沸石的有效吸收能力作为与当它们为粉末形式且没有掺入到基体内时相比，其降低量的吸收性能的效果。

[0032] 发明人已发现，相对于非表面官能化的纳米沸石和未负载的聚合物材料二者，使用官能化纳米沸石可得到较好的结果。作为实例，图1示出了发现尤其有利的配方。这一组合物提供在DGEBA基环氧树脂内用芳基POD官能化的纳米沸石LTA 4A的均匀分散体，所述分散体可通过机械搅拌而获得。事先热活化纳米沸石。所得复合材料与其中未官能化的LTA 4A纳米沸石负载在相同的聚合物材料内的情况相当。

[0033] 使用玻璃-玻璃(glass-to-glass)结构，评价表征给定材料阻挡性能的参数，渗透边际线(permeation front)，其中事先沉积密封剂组合物，完全填充两个玻璃之间的空间。这一参数定义为在玻璃-玻璃结构内阻挡材料沉积物的长度，这相当于特定的临界H_2O浓度，所述临界H_2O浓度在感兴趣的最终器件内可以是不同的。因此，可采用能测量聚合物材料内H_2O的局部含量的任何分析技术监控它。

[0034] 可通过比较在观察相同的渗透边际线(penetration front)之后的不同时间，评价不同复合材料作为阻挡材料的性能：报道了称为最 好性能的材料的相对时间。事实上，针对选择的H_2O量，对这一参数进行评价，但若假设水的渗透速度在该材料内恒定，它可被视为通用的性能(即作为聚合物内水浓度的函数，没有变化)。

[0035] 表1示出了通过以相对时间，比较不同复合材料阻挡层的行为获得的一些实验数据，结果具有相同的渗透边际线。在聚合物基体内的纳米沸石分散体(可以拟合聚集分散相的尺寸光谱的正态分布内的标准偏差形式评价)没有随它们的特定的官能化而有意义地变化。这不是阻挡性能的情况，它受到官能化基团的特定性质的强烈影响。因此，阻挡性能的差异与最终基体内无机颗粒分散体的均匀度不相关。

[0036] 使用例如PMMA作为含相同重量百分含量的活性物种的聚合物材料，未官能化的纳米沸石(没有的情形)或不合适地官能化(POD情形)的纳米沸石对最终材料的阻挡性能产生

相同的效果，而在聚合物材料内和在沸石表面上(MCR情形)采用可交联的相同官能团，获得了最好的结果。特别地，在报道的实施例中，可观察到PMMA-OD或PMMA-MCR组合物由于需要较长的时间具有与PMMA-POD或非官能化的PMMA相同的渗透边际线，因此可不仅保护敏感性元件较长的持续时间(约25－100％)，而且可用作保护涂层或密封材料周边(perimetal)沉积物，且相对于对比组合物，尺寸减少，从而在制造和技术开发中具有明显的优点。

[0037] 在表2中，考虑活性物种的不同浓度和粘合剂树脂的不同种类，例如丙烯酸类树脂(例如，Epotek Technologies Inc.销售的Epotek og-603)，DGBEA基环氧胶(Epotek Technologies Inc.销售的Epotek OG-142-17)或基于两种流体DGBEA基环氧组分的冷固性树脂(Struers Inc.的Epofix)，报道了表征复合材料的阻挡性能的其他实验数据。

[0038] 在本发明的第二方面中，本发明涉及在H_2O敏感性器件的封装工艺过程中，使用本发明组合物的方法，以便通过由在聚合物基体内用有机基团表面官能化的纳米沸石形成的复合吸收剂，保护它们避免这一污染物渗透。

[0039] 发明人已发现，特别适合于本发明组合物的沉积技术是绢网印花（筛网印刷)、微分配(例如使用注射器)，旋涂，喷涂，刮刀式涂布技术，喷墨，一滴(one-drop)法。也可构造沉积工艺，导致沿着仅仅敏感性器件的边缘沉积，或者导致至少部分，但优选完全覆盖尤其对器件内湿气存在敏感的元件或表面。

[0040] 在合适地定位待期望连接的两个表面之后，进行固结工艺。在可能的工艺当中，证明UV辐射、热固结或其结合适合于本发明。作为热固结方法，它也可考虑前体有机化合物的双组分混合物的室温固化或溶剂蒸发，只要前体为含有活性物种和有机化合物的溶液。

[0041] 在本发明的第三方面中，本发明涉及敏感性器件，其中使用本发明的阻挡组合物用于保护使其避免外部污染物，所述外部污染物主要是湿气和氧气。

[0042] 一般地，当在该器件的正常操作过程中，需要在该敏感性器件内H_2O的浓度不超过临界值时，本发明是有利的。这一临界值涉及敏感性器件的类型，和在要求非常小的水浓度的器件当中，其中有OLED，它典型地要求小于或等于10ppm的浓度，而太阳能电池在发生不可逆的劣化现象之前，可耐受最多5000ppm的这一浓度。光伏电池(CIS-CIGS电池，CdTe电池，a-Si电池，OSC，DSSC)，OLED显示器，微电机械器件(MEMS或MOEMS)，光发射二极管(LED)和储能器件(特别是指锂电池和锂空气电池)是主要受益于采用本发明方法的敏感性器件。

[0043] 本发明的组合物在其固结处理之后，可充当敏感性器件的周边密封剂材料，充当沿着器件外部密封剂材料连接的周边阻挡沉积物，或者充当涂布对外部环境污染物敏感的器件的结构和/或功能元件的表面的阻挡层。作为极限情形，阻挡层可用作完全填充该敏感性器件内封装体积的填料材料。

[0044] 通过参考下述实施例，进一步描述本发明。

[0045] 实施例1

[0046] 将7.74g通过热方法在240℃和真空下事先活化的LTA 4A-POD加入到31.36g Epotek OG 142-17树脂(基于表氯醇和双酚A的单组分商业环氧树脂，粘度300－500cPa s，Tg54℃)中。于是通过简单机 械搅拌预分散该组合物(DGBEA环氧-POD)，随后使用所谓的三辊磨机混合器，而使该组合物变得均匀。在腔室内，在干燥的氮气氛围下(通常称为“手套箱”)进行前面所述的所有操作。

[0047] 类似于以上所述的工序，使用3.66g非有机官能化LTA-4A和14.50g树脂，制备第二

组合物(没有纳米沸石官能化的DGBEA环氧(DGBEA epoxy-none))。

[0048] 在湿气受护氛围内,通过沉积0.22g可分配的材料到(2.54×6.00)cm^2的表面上,制备玻璃-玻璃结构(对于每一组合物来说一块),以便实现300微米的厚度,接着UV固化(300秒,100mW/cm^2,λ=250-400nm)。

[0049] 在图1的曲线中以实线1形式列出了含表面改性的沸石的组合物和以虚线2形式列出了非官能化的情形在85℃和85%的相对湿度下,在每一样品的暴露条件下,水的动态渗透水平。在表2中报道了具有与对比样品相同的渗透边际线的相对时间。

[0050] 实施例2

[0051] 将230.8g PMMA(Aldrich,MW 120000)事先溶解在800ml无水甲苯99%(Aldrich)内。在80℃下回流加热30分钟,和在机械搅拌下,获得清澈粘稠的PMMA/甲苯悬浮液。

[0052] 于是通过简单机械搅拌,预分散通过添加1.90g LTA 4A(在真空下在450℃下事先活化)到30.05g PMMA/甲苯溶液中制备的没有纳米沸石官能化的PMMA组合物(PMMA-none),和随后使用所谓的三辊磨机混合器,使得均匀。在手套箱内进行所有操作。

[0053] 在手套箱内,在2.54×6.00×0.015cm的玻璃基底上沉积复合材料,实现玻璃-玻璃的结构,和经10分钟温和地加热到50℃,固结该膜,然后施加覆盖玻璃,并在真空下,在80℃下干燥玻璃-玻璃样品6小时,直到实现体系的恒重。

[0054] 类似地,分别使用下述,制备含表面改性的纳米沸石的组合物:

[0055] a)PMMA-POD组合物:在31.32g PMMA/甲苯溶液内1.91g LTA-4APOD(通过在240℃下的热工艺事先活化);

[0056] b)PMMA-OD组合物:在31.50gPMMA/甲苯溶液内1.90gLTA-4AOD(通过在170℃下的热工艺事先活化);或

[0057] c)PMMA-MCR组合物:在29.9gPMMA/甲苯溶液内1.79g LTA-4AMCR(通过在180℃下的热工艺事先活化);

[0058] 按照针对没有纳米沸石官能化的PMMA(PMMA-none)组合物所述的相同工序,获得使用这些组合物的玻璃-玻璃结构。

[0059] 在表1中,报道了与对比样品具有相同渗透边际线的相对时间(测试条件85℃和85%相对湿度)。

[0060] 实施例3

[0061] 将1.50g在240℃下在真空下通过热工艺事先活化的LTA 4A-POD加入到28.00g Epo-tek OG-603树脂(单组分丙烯酸类树脂,粘度300-500cPa s,Tg54℃)中。于是通过简单机械搅拌,预分散组合物丙烯酸-POD,随后使用所谓的三辊磨机混合器,使得均匀。在手套箱内进行前面所述的所有操作。

[0062] 类似于以上所述的工序,使用1.05g LTA-4A MCR和20.03g树脂,制备第二组合物(丙烯酸-MCR)。

[0063] 在湿气受护的氛围内,通过沉积0.49g可分配的材料到(2.54×6.00)cm^2的表面上,接着UV固化(10秒,100mW/cm^2,λ=250-400nm),制备玻璃-玻璃的结构(每一组合物一块)。

[0064] 在样品的暴露条件下,在85℃和85%的相对湿度下,评价H_2O的动态渗透水平,并在表2中报道了具有与对比样品相同的渗透边际线的相对时间。

[0065] 实施例4

[0066] 将0.42g在真空下在450℃下通过热工艺活化的LTA 4A加入到1.60g Epofix基础成分、0.07g Epofix硬化剂(可商购的双组分DGEBA环氧树脂)和0.1g(3-环氧丙氧丙基)三甲氧基硅烷(ABCR)的混合物中。于是通过简单机械搅拌,预分散该组合物(冷固性的没有纳粒沸石官能化环氧树脂(epoxy-none)),随后使用所谓的三辊磨机混合器,使得均匀。在手套箱内进行所有操作。

[0067] 类似地,通过将0.42g GTO(在真空下,在175℃下通过热工艺预活化)加入到1.60g Epofix基础成分、0.07g Epofix硬化剂和0.1gABCR的混合物中,获得第二组合物(冷固性树脂-GTO)。

[0068] 最后,采用相同的工序,添加0.42g通过热方法在240℃下在真空下预活化的POD到1.60g Epofix基础成分、0.07g Epofix硬化剂和0.1g ABCR的混合物中,获得第三组合物(冷固性树脂-POD)。

[0069] 为了针对每一组合物实现玻璃-玻璃的结构,在手套箱内,在玻璃基底2.54×6.00×0.015cm上沉积该胶水,并用另一玻璃载片覆盖,进行制备。在80℃下固化树脂1小时。

[0070] 评价在样品的暴露条件下,在85℃和85%相对湿度下H_2O的动态渗透水平,并在表2中报道了具有对比样品相同的渗透边际线的相对时间。

[0071] 表1

[0072]

聚合物	纳米沸石官能化	w/w%	具有相同渗透边际线的相对时间	纳米沸石分散体
PMMA	无	20%	0.55	12%
PMMA	POD	20%	0.57	13%
PMMA	OD	20%	0.70	10%
PMMA	MCR	20%	1.00	10%

[0073] 表2

[0074]

树脂	纳米沸石官能化	w/w%	具有相同渗透边际线的相对时间
丙烯酸类	POD	5%	0.75
丙烯酸类	MCR	5%	1.00
DGEBA-环氧	无	20%	0.81
DGEBA-环氧	POD	20%	1.00
冷固性环氧	无	20%	0.68
冷固性环氧	POD	20%	0.95
冷固性环氧	GTO	20%	1.00

[0075] 本发明的主题包括:

[0076] 方案1.抗H_2O进入的阻挡复合材料,它包括表面官能化的纳米沸石在可聚合化合

物内的均匀分散体，其特征在于所述纳米沸石含有属于与聚合化合物的至少一个官能团相同化学类别的表面改性有机基团。

[0077] 方案2.方案1的阻挡复合材料，其中纳米沸石中表面改性有机基团与可聚合化合物的至少一个官能团相同。

[0078] 方案3.方案1或2的阻挡复合材料，其中在表面改性的纳米沸石上的所述官能化包括芳基。

[0079] 方案4.方案3的阻挡复合材料，其中所述芳基是苯基。

[0080] 方案5.方案1或2的阻挡复合材料，其中表面改性有机基团中至少一个是脂族基团。

[0081] 方案6.方案2的阻挡复合材料，其中纳米沸石的表面改性基团是可聚合基团。

[0082] 方案7.方案6的阻挡复合材料，其中表面改性基团是环氧丙氧基、丙烯酸基或甲基丙烯酸基。

[0083] 方案8.方案1的阻挡复合材料，其中所述可聚合化合物是有机树脂，或环氧或丙烯酸类树脂。

[0084] 方案9.方案1的阻挡复合材料，其中所述聚合化合物是酚醛清漆树脂。

[0085] 方案10.方案1的阻挡复合材料，其中所述表面改性纳米沸石的特征在于这一事实：其为LTA、FAU、LTL或GIS沸石。

[0086] 方案11.方案8的阻挡复合材料，其中环氧树脂的特征在于这一事实：其为单组分树脂。

[0087] 方案12.方案11的阻挡复合材料，其中所述单组分树脂是双酚和表氯醇(DGEBA)基树脂。

[0088] 方案13.制备方案1的阻挡复合材料的方法，通过阻挡复合材料前体的沉积方法，接着固结的方法来制备。

[0089] 方案14.方案13的方法，其中通过绢网印花进行所述沉积。

[0090] 方案15.方案13的方法，其中通过微分散获得所述沉积。

[0091] 方案16.方案15的方法，其中采用注射器获得所述微分散体。

[0092] 方案17.方案13的方法，其中所述固结工艺选自UV辐射、热及它们的组合。

[0093] 方案18.一种敏感性器件，它包括方案1的阻挡复合材料。

[0094] 方案19.方案18的敏感性器件，其中所述阻挡复合材料存在于该敏感性器件的边缘上。

[0095] 方案20.方案18的敏感性器件，其中所述阻挡复合材料覆盖该敏感性器件的里面部分。

[0096] 方案21.方案18的敏感性器件，其中所述器件是光伏电池。

[0097] 方案22.方案18的敏感性器件，其中所述器件是OLED屏幕。

[0098] 方案23.方案18的敏感性器件，其中所述器件是微电机械器件。

[0099] 方案24.方案18的敏感性器件，其中所述器件是储能器件。

[0100] 方案25.方案24的敏感性器件，其中所述器件是锂电池。

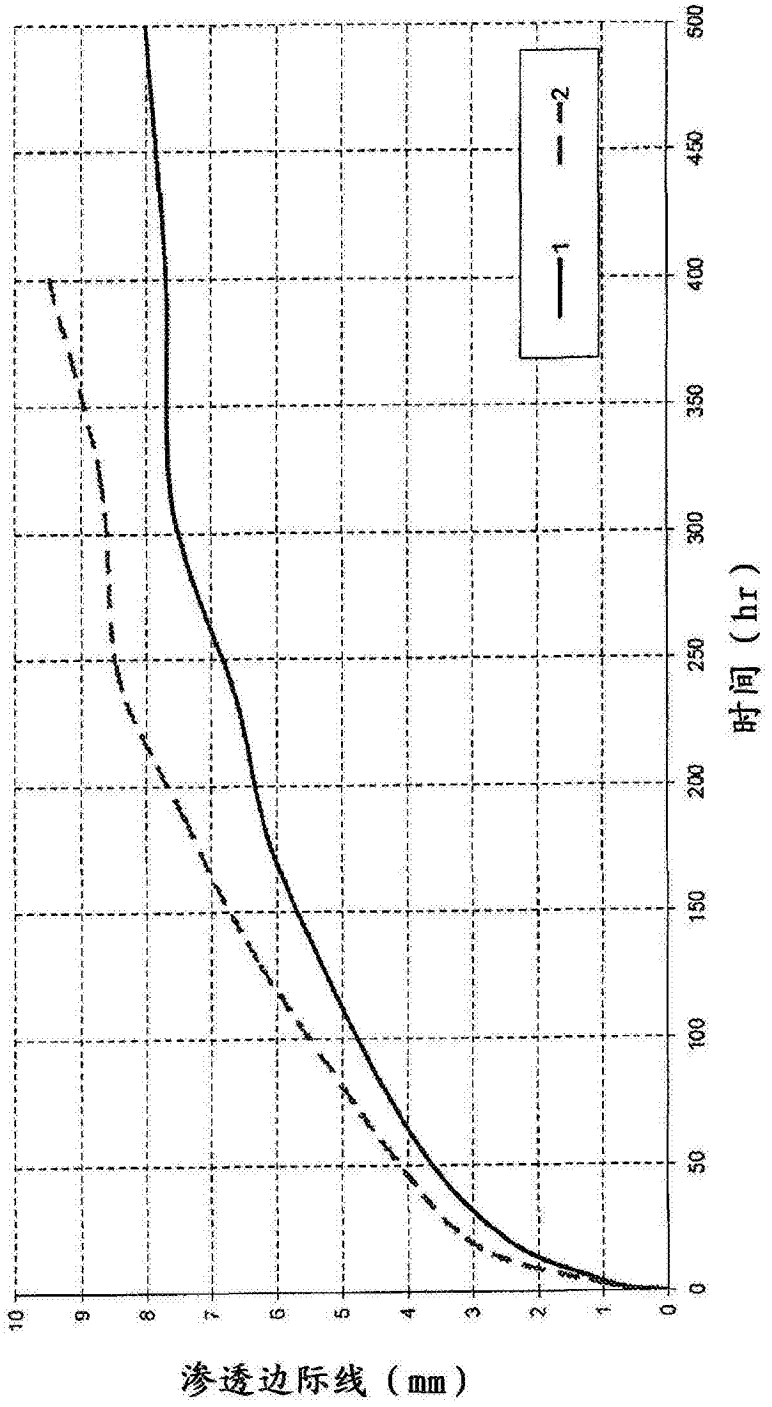

2
1
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
时间（hr）
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
渗透边际线（mm）

图1