



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101874066 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 200880114034. 6

C08K 3/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 10. 28

C08K 3/34 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 7/24 (2006. 01)

MI2007A002087 2007. 10. 30 IT

C08K 3/16 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 04. 29

W0 2006106096 A1, 2006. 10. 12, 说明书第 3 页第 9-16 行.

(86) PCT申请的申请数据

W0 2007013119 A1, 2007. 02. 01, 说明书第 1

PCT/EP2008/064590 2008. 10. 28

页第 14-16 行, 第 4 页第 20 行, 第 6 页第 16 行, 第 7 页第 4-26 行, 第 9 页第 11-18 行.

(87) PCT申请的公布数据

CN 1622855 A, 2005. 06. 01,

W02009/056536 EN 2009. 05. 07

(73) 专利权人 工程吸气公司

审查员 张润

地址 意大利米兰

(72) 发明人 S · 罗德纳 L · 卡塔尼奥

J · 米奥伯托洛 T · 克里纳

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 陈季壮

(51) Int. Cl.

C08K 3/14 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

C08K 3/26 (2006. 01)

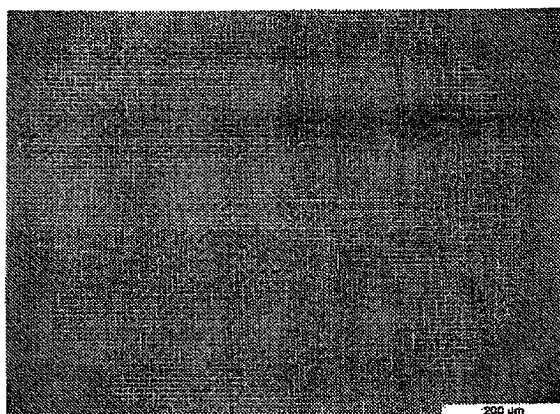
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

由在聚合物基体内溶解的吸湿无机盐组成的
除水用复合吸收剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及制备吸水复合吸收剂的方法, 所述吸水复合吸收剂由吸湿无机盐在其内溶解的聚合物基体组成, 涉及由在聚合物基体内溶解的吸湿无机盐组成的复合吸收剂及其在从对水的存在敏感的器件外壳中除去水的用途。



1. 通过使用含聚合物基体和选自碱金属和碱土金属高卤酸盐、碱金属和碱土金属卤化物的吸湿无机盐的复合吸收剂从对水的存在敏感的器件中除去水的方法,其特征在于所述吸湿无机盐溶解在所述聚合物基体内。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述敏感器件是 OLED 显示器。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述敏感器件是微机械器件。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述敏感器件是太阳能电池。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述敏感器件是锂电池。

6. 权利要求 1 的方法,其中以厚度为 10-200 微米的薄膜形式使用所述复合吸收剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中在所述吸收剂的最终固结步骤之前,所述复合吸收剂分配在所述敏感器件内。

8. 权利要求 7 的方法,其中通过绢印,发生所述分配。

9. 权利要求 7 的方法,其中最终的固结步骤是热或 UV 促进的聚合。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述吸收剂具有纳米纤维形式。

11. 权利要求 10 的方法,其中通过静电纺丝技术制备所述纳米纤维。

12. 权利要求 1 的方法,其中通过熔融所述吸收剂,在所述敏感器件内引入所述吸收剂。

由在聚合物基体内溶解的吸湿无机盐组成的除水用复合吸收剂的制备方法

[0001] 存在水,甚至痕量的水会导致有害于各种器件正确地行使功能,尤其可提及的一些最令人感兴趣的器件是锂电池,在本领域中以缩写 MEMS (MicroElectro Mechanical Systems) 已知的微机械器件、OLED 型有机显示器 (有机发光二极管) 和光电电池,即 OSC- 型电池 (有机太阳能电池)。这些器件,和更一般地其中水,甚至痕量水 (低于 5000ppm) 的存在导致有害的任何密封器件以下用术语敏感器件称谓。

[0002] 在敏感器件中,存在水可引起性能渐进性劣化;作为一个实例,可在 Shuang Fang Lim 等人在 Applied Physics Letters, vol. 78 no. 15, 2001 年 4 月 9 日的文章“Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes”(它涉及 OLED 显示器) 中和在 2003 年出版的 Springer-Verlag 的书本第五章“Organic Photovoltaics-Concepts and Realization”(它涉及 OSC- 型光电电池) 中找到关于这一污染物效果的进一步的信息。

[0003] 使用吸收剂从对水的存在敏感的器件外壳中除去气体杂质是本领域已知的。例如,以申请人名义申请的国际专利申请 W02004/072604 公开了使用在合适的多孔基体内分散的活性组分;专利申请 W02007/013118 和 W02007/013119 (二者均以申请人名义申请) 公开了纳米结构的体系,其中活性组分局限在多孔介质内,而多孔介质本身分散在聚合物基体内,而在以申请人名义申请的国际专利申请 W02007/074494 中公开了使用在可渗透的聚合物基体内分散的官能化核。

[0004] 所有前述技术的解决方法尽管对于除水问题有效,但依赖于复杂的技术和方法来实施。

[0005] 其他比较简单的技术解决方法依赖于活性元素在聚合物内的分散,其中利用颗粒的尺寸,获得按照这一方式生产的吸收剂的辅助性能,例如透明度。

[0006] 这类解决方法公开于专利 US6740145 中,它要求分散的活性元素的颗粒尺寸为 1-100nm,和在专利申请 US2006/0097633 中,要求在聚合物膜内的平均粒度小于 100nm 和特定的尺寸分布。

[0007] 以申请人名义申请但在本申请的提交日尚未公布的专利申请 MI2007/A000690 表明以分散颗粒形式使用在内部具有活性组分的纳米结构的纤维。

[0008] 在这些文献中所示的解决方法具有两个主要的缺点,一个是生产固有的缺点,和另一个是产品特征固有的缺点。关于生产固有的缺点,它与使用具有确定粒度的活性介质颗粒有关,所述确定的粒度还要求特别注意其处理,在此情况下,所述颗粒具有非常小的直径,即小于或等于 100nm。

[0009] 从产品的辅助特征的效率,即与其吸水能力不直接相关的特征,例如透明度的角度考虑,使用在聚合物基体内分散的颗粒形式的活性元素可在一段时间内引起劣化,这主要是由于颗粒在分散介质内部聚集问题所致。活性介质的粒度越大,则这一问题愈加相关;在以上提及的专利 US6740145 的说明书中多次指出吸湿材料的粒度的重要性和关键性。本发明的目的因此是克服在现有技术中仍存在的涉及制备含吸湿无机盐的吸水剂的这些不

便,其中特别优选需要使用纳米尺寸的无机盐,其粒度对于所生产的吸收剂的特征与性能来说是根本最重要的。在本发明的第一方面中,本发明在于制备包括聚合物基体和吸湿无机盐的除水用吸收剂的方法,其特征在于所述吸湿材料溶解在所述聚合物基体内部。下面,术语复合材料指吸收剂材料,以便强调在聚合物有机混合物内溶解无机化合物而获得,即使它实际上是特征不在于相分离的均匀材料。

[0010] 以下通过参考附图,阐述本发明,其中:

[0011] 图 1 示出了根据本发明制备的复合吸收剂用光学显微镜拍摄的照片;

[0012] 图 2 示出了采用适合于实施本发明的无机盐之一,但不是用此处所述的方法制备的复合吸收剂用光学显微镜拍摄的照片;

[0013] 图 3 示出了用不合适的材料制备的复合吸收剂用光学显微镜拍摄的照片;

[0014] 图 4 示出了不同复合聚合物膜的透明度的比较;和

[0015] 图 4A 示出了根据本发明方法制备的膜在时间 0 和相同膜在暴露于空气下 23 小时之后的透明度之间的比较。

[0016] 与现有技术的解决方法不同,对于本发明的制备方法来说,还可使用粒度大于 5 微米的粉末,和甚至如下所述,还可采用大于 2mm 的粒度;除了提供制备工艺的的优点以外,这还将简化其储存和处理,正如前面进一步描述的。

[0017] 发明人已发现,制备由聚合物基体和溶解的吸湿无机盐组成的复合吸水剂的各种方法;尤其聚合物和无机盐均溶解在溶剂内,溶剂蒸发导致聚合物基体固结,从而包含溶解的无机盐。在优选的实施方案中,聚合物和无机盐溶解在相同的普通溶剂内,但也可使用用于聚合物和用于吸湿无机材料的两种不同的溶剂,在此情况下,需要两种溶剂彼此混溶。

[0018] 在替代方案中,可在聚合物前体内直接溶解吸湿无机盐,理想地当该前体仍然为单体状态时。随后,例如通过热处理或 UV 辐照的聚合工艺导致形成吸湿无机盐在其内溶解的聚合物基体。

[0019] 聚合物和无机盐在溶剂内的溶解度,不同溶剂的混溶性,无机盐在聚合物前体(其单体,在此情况下它充当无机盐用溶剂)内的溶解度的信息对于本领域的专家来说是广泛已知和传播并可获得的,且可在例如 CRC 出版的 Handbook of Chemistry and Physics, 87th 版, 2006-2007 或者 Pergamon Press 出版的 Alkaline Earth Metal Perchlorates, IUPAC Solubility data Series, Vol. 41 之类的出版物中找到。此外,溶解度数据可在其他出版物,例如 Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, 2nd 版, 1991, 或 Hansen Solubility Parameters-Charles M. Hansen 的用户手册, 2nd 版, 2007 (二者均由 CRC 出版) 中找到。

[0020] 当盐在溶剂、单体、聚合物或它们中的至少两种的混合物内的溶解度在文献数据中无法直接获得时,本领域的专家可容易地以实验值形式获得它。事实上,简单的溶解度试验可在于随后添加小量溶质(盐)到固定量的液体混合物内,开始形成沉淀相当于盐在所选混合物内的溶解度极限。

[0021] 适合于实施本发明的吸湿无机盐是碱金属和碱土金属高卤酸盐,碱金属和碱土金属卤化物,优选使用高氯酸盐。

[0022] 在使用溶剂的复合吸收剂情况下,适合于实施本发明的聚合物和溶剂的一些实例是在乙酸甲酯内的乙酸纤维素,或者在四氢呋喃纤维素内的相同的乙酸纤维素。

[0023] 在其中溶液仅仅由聚合物前体和吸湿无机盐组成（前体充当无机盐的溶剂）的情况下，合适的聚合物的一些实例是通过聚合甲基丙烯酸甲酯（MMA）获得的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），或者通过聚合甲基丙烯酸乙酯（EMA）获得的聚甲基丙烯酸乙酯（PEMA）。

[0024] 还可使用聚合物或聚合物前体的结合物以供获得本发明目的的复合吸收剂中的聚合物基体。这些聚合物或聚合物前体之一在溶液内充当交联剂的情况是尤其有利的。作为一个实例，使用乙二醇二甲基丙烯酸酯作为交联剂用以获得具有 PMMA 作为聚合物基体和高氯酸镁作为在其内溶解的吸湿无机盐的复合吸收剂是尤其有利的。此外，尤其有利的是聚合物前体和低分子量聚合物的结合物。作为一个实例，当排气和收缩量必须最小时，即若必须在密闭的环境内或者在密闭的器件内发生聚合，则使用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）与甲基丙烯酸甲酯（MMA）的混合物是有利的。

[0025] 此外，可添加官能化聚合物前体，以便改进并优化材料的物理化学性能。事实上，在所选基底上的粘合对于复合吸收剂的最终应用来说是非常重要的，和使用甲基丙烯酸三甲基甲硅烷氧基乙酯非常有利于改进在玻璃类或金属氧化的基底上的粘合。

[0026] 在最终组合物内通常包括其他添加剂，以便充当聚合促进剂。可使用不同种类的聚合催化剂，例如阳离子、阴离子或自由基引发剂，并基于在获得最终基体所使用的聚合工艺中的功能来选择。其浓度通常小于或等于 1% w/w。

[0027] 在制备复合吸收剂的工艺过程中添加的无机盐量取决于特定的吸湿无机盐和聚合物前体的性质（在此情况下，它充当无机盐的溶剂）或者溶剂-聚合物-无机盐的结合物且难以事先测定；因此需要逐渐添加无机盐的用量，直到在溶液内溶解，其中在其溶解进行过程中，例如通过搅拌和观察到无机盐的添加对应于在溶液底部形成沉淀的时刻，所述溶解将允许获得聚合物复合吸收剂。当达到这一状况，并添加进一步的无机盐量绝不会增加溶解的无机盐的浓度，于是可例如通过过滤，除去沉淀的无机盐，进行聚合物基体的固结。

[0028] 使用粒度大于 5 微米的吸湿无机盐粉末使得更加显而易见地确定所达到的极限条件并简化随后除去过量沉淀的操作。

[0029] 显然，同样可能的情况是，未达到溶液的饱和条件，在此情况下，不需要沉淀无机盐的除去操作。

[0030] 在本发明的第二方面中，本发明在于通过使用由在聚合物基体内溶解的吸湿无机盐组成的复合吸收剂，从对水的存在敏感的器件中除去水的方法。

[0031] 最受益于应用本发明方法的敏感器件是光电电池、OLED 显示器、微机械器件和锂电池。

[0032] 一般地，当在器件正常行使功能的过程中，需要在敏感器件内部的水浓度必须不超过一个临界值时，本发明的方法提供优点。这一临界值涉及敏感器件的种类，尤其要求非常低水浓度的那些是 OLED，典型地需要数量级为小于或等于 10ppm 的浓度，而在极端相反的情况是太阳能电池，在引发不可逆的劣化现象之前，它可承载最多 5000ppm。

[0033] 可以以已经固结的膜形式使用含溶解的吸湿无机盐的聚合物，在此情况下，厚度典型地为 10 微米-200 微米，或者当尚未完全硬化时，可使用它，同时一旦分配，则进行最终的固结或聚合阶段；在此情况下，使用单体作为吸湿无机盐在其内溶解的介质对于按照这一方式使用来说，是尤其有利的，因为不存在溶剂的蒸发，而蒸发可产生器件的污染。可通过本领域广泛已知的各种方法，例如通过刷涂操作或者喷涂，在最终载体上进行分配，优选

使用在印刷领域中众所周知的连续照相方法,该方法允许较好地控制沉积厚度(通过控制模版厚度,其中混合物被强制通过所述模版到达载体),或者也可使用膜板(filmograph)(与底座或载体保持固定距离的板,该距离相当于膜的厚度)。

[0034] 使用根据本发明制备的吸收剂的另一方式是,使含溶解的吸湿无机盐的聚合物熔融,在此情况下,有用的是由热塑性聚合物,即熔融温度典型地低于 300°C 的聚合物材料获得吸水剂。

[0035] 另一实施方案是使用纳米纤维形式的根据本发明制备的吸水剂,它可通过本领域已知的称为“静电纺丝”技术生产。

[0036] 在一些器件中,有用的是可用复合吸收剂填充敏感器件的内部体积,在这一情况下优选的解决方法是以已经固结的形式引入复合吸收剂。随后热处理可引起其熔融,和因此以几乎均匀的方式填充器件的内部体积。受益于大多数这一特定结构的敏感器件尤其是光电电池和 OLED 显示器。

[0037] 在本发明的第三方面中,本发明提供由含溶解的无机盐的聚合物基体组成的复合吸收剂,所述无机盐选自一种或更多种下述无机化合物:碱金属和碱土金属高卤酸盐,碱金属和碱土金属卤化物,尤其优选使用高氯酸盐。

[0038] 参考下述实施例,进一步描述本发明。

[0039] 实施例 1

[0040] 通过在单体内溶解吸湿无机盐,生产本发明的聚合物复合吸收剂膜。使用用量为 0.4g 的高氯酸镁,该粉末的粒度没有得到控制,且还可包括直径为 2mm 的薄片。将无机盐溶解在 5g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 0.05g 苯偶姻甲醚内,后者的功能是聚合引发剂。

[0041] 在由 Honle 生产的腔室型号 UVACUBE 100 内部进行聚合,并通过用 100W 汞灯产生的紫外光辐照而获得。在下述实施例中,采用等于 4.35J/cm² 的辐射剂量,对该溶液进行 14 分钟的“预 UV 固化”处理。

[0042] 通过 filmograph,在钢板上铺洒预聚合的溶液至 50 微米的厚度,和最后通过“后 UV 固化”处理 30 分钟固结(相应的辐射剂量为 9.32J/cm²)。所有前述操作在手套箱内在惰性气体流通下进行,以便没有牺牲吸湿无机盐的吸收能力。

[0043] 图 1 中示出了通过光学显微镜拍摄的照片。

[0044] 实施例 2(对比)

[0045] 没有通过在本发明针对聚合物(PMMA)和无机盐(Mg(ClO₄)₂)的条件下操作,即:使用普通的溶剂,二氯甲烷(CH₂Cl₂),生产聚合物复合吸收剂的膜,其中该溶剂不能溶解无机盐。

[0046] 聚合物与无机盐的用量与实施例 1 相同,无机盐的粒度也相同,但关于溶剂的用量,使用等于 15g 的用量。

[0047] 图 2 中示出了通过光学显微镜拍摄的照片。

[0048] 实施例 3(对比)

[0049] 通过与实施例 1 一样操作,即使用由与吸湿材料粉末混合的单体(MMA)得到的溶液,但使用添加量为 0.4g 的本发明预见不到的吸湿材料,即在甲基丙烯酸甲酯内不溶解的粉末形式的氧化钙,生产聚合物复合吸收剂的膜。

[0050] 图 3 中示出了通过光学显微镜拍摄的照片。

[0051] 实施例 4

[0052] 这一实施例比较了由聚合物复合吸收剂得到的辅助特征,透明度,所述聚合物复合吸收剂可采用实施例 1-3 中所述制备的一些特殊的聚合物(尤其 PMMA)获得。

[0053] 关于这一特征,使用氙和卤素灯,1000nm/min 的扫描速度,1nm 的通频带和 0.3nm 的精度,使用具有单一单色器,Hamamatsu 检测仪的双光束分光光度计 Jasco V 570。每一聚合物膜的特征化面积相当于在 $1 \times 10 \text{mm}^2$ 的矩形样品上的入射光束的面积。

[0054] 图 4 和 4A 中示出了涉及光谱间隔 400-700nm 的结果:

[0055] • 曲线 1 示出了不具有任何吸湿无机盐的 PMMA 的透射曲线;

[0056] • 曲线 2 和 2' 示出了分别在时间 0 和在暴露于空气下 23 小时之后,根据实施例 1 所述的方法制备的膜的透射曲线。为了区分这两条曲线,所述曲线的结果几乎完美地叠加,使用圆形表明时间 0 的试验点,而使用十字用于在 23 小时之后的试验;和

[0057] • 曲线 3 表明根据实施例 2 所述的方法制备的膜的透射曲线,即包括没有完美地溶解的高氯酸镁盐的 PMMA 膜。

[0058] 在图 4A 中示出了使用非常放大的坐标轴,在时间 0 处的透明度曲线(曲线 2a)和在暴露于空气下 23 小时之后的透明度曲线(曲线 2a')之间的比较,以便理解这些曲线之间的差别。

[0059] 不可能添加涉及由实施例 3 制备的样品的透明度曲线,因为它乍一看起来就是不透明的。

[0060] 图 1-3 强调仅仅在图 1 的情况下,在该聚合物复合吸收剂膜内如何不存在颗粒或其聚集体,这与图 2 的情况相反,图 2 中在膜内不存在完美溶解的高氯酸镁,这得到具有不规则特征的膜,而图 3 表明氧化钙颗粒封闭在聚合物膜内。

[0061] 图 4 允许观察聚合物复合吸收剂膜内形貌的差别如何可转换成现象的差别,尤其是指吸湿膜的辅助特征,即其透明度。这一辅助特征在敏感器件,例如 OLED 显示器或者太阳能电池中放置的敏感器件中是非常有用的。

[0062] 事实上,可观察到根据本发明生产的吸湿膜如何显示出透明度(线 2, 2'),所述透明度与不具有无机盐的聚合物完全相当(线 1)。此外,吸湿膜的透明度特征没有因在其内包含的活性组分吸水,即吸湿无机盐而牺牲,且在所考虑的光谱间隔内总是大于 95%。

[0063] 图 4A 示出了在时间 0(曲线 2a)和在暴露于空气下 23 小时之后(曲线 2a'),在根据本发明获得的复合吸收剂的透射率曲线中如何不存在显著差别。

[0064] 相反,相对于本发明的膜,包含没有完美溶解在聚合物基体内的吸湿无机盐的膜除了一般地显示出必定差的透射率特征(曲线 3),根据膜中所考虑的样品区域,还具有高度可变的透明度特征。

[0065] 若选择添加活性组分到不是本申请所述的那些当中的聚合物基体内,情况仍然比较关键,因为在氧化钙的情况下,得到不透明的吸湿膜和因此甚至不可能进行表征。

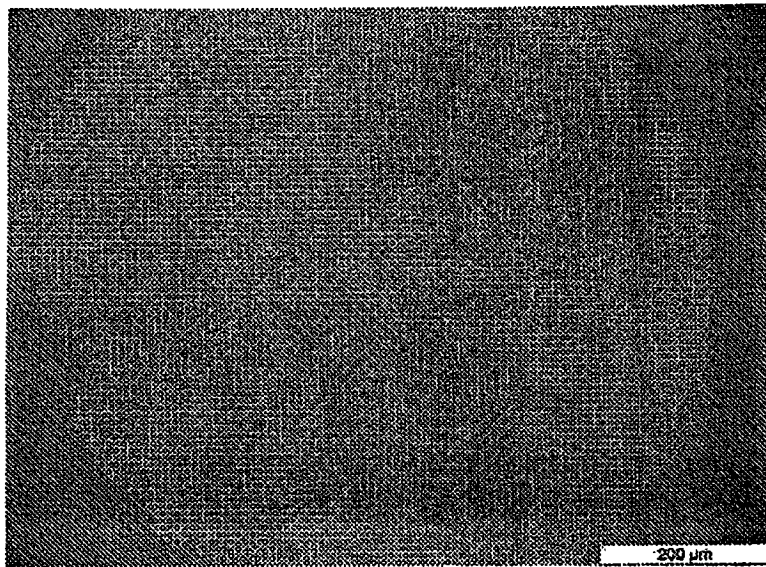


图 1

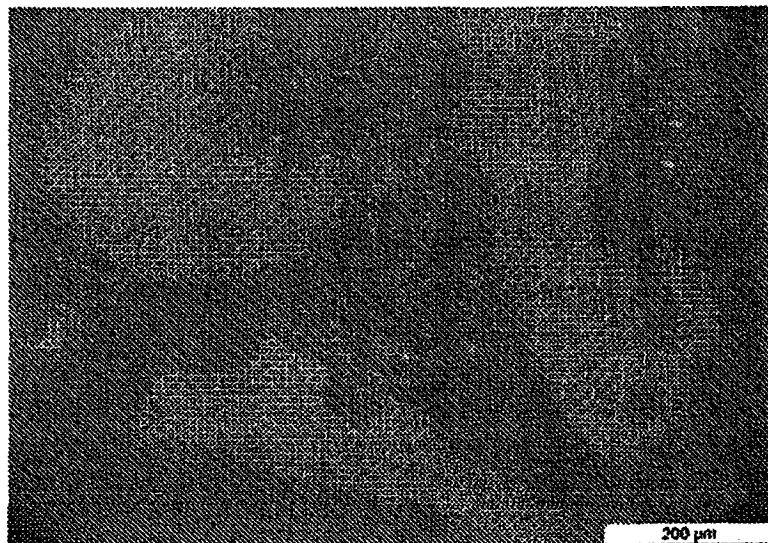


图 2

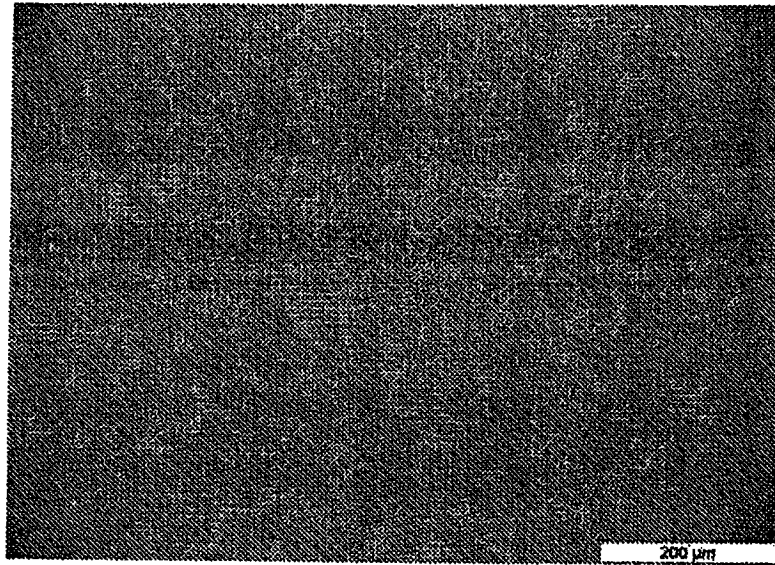


图 3

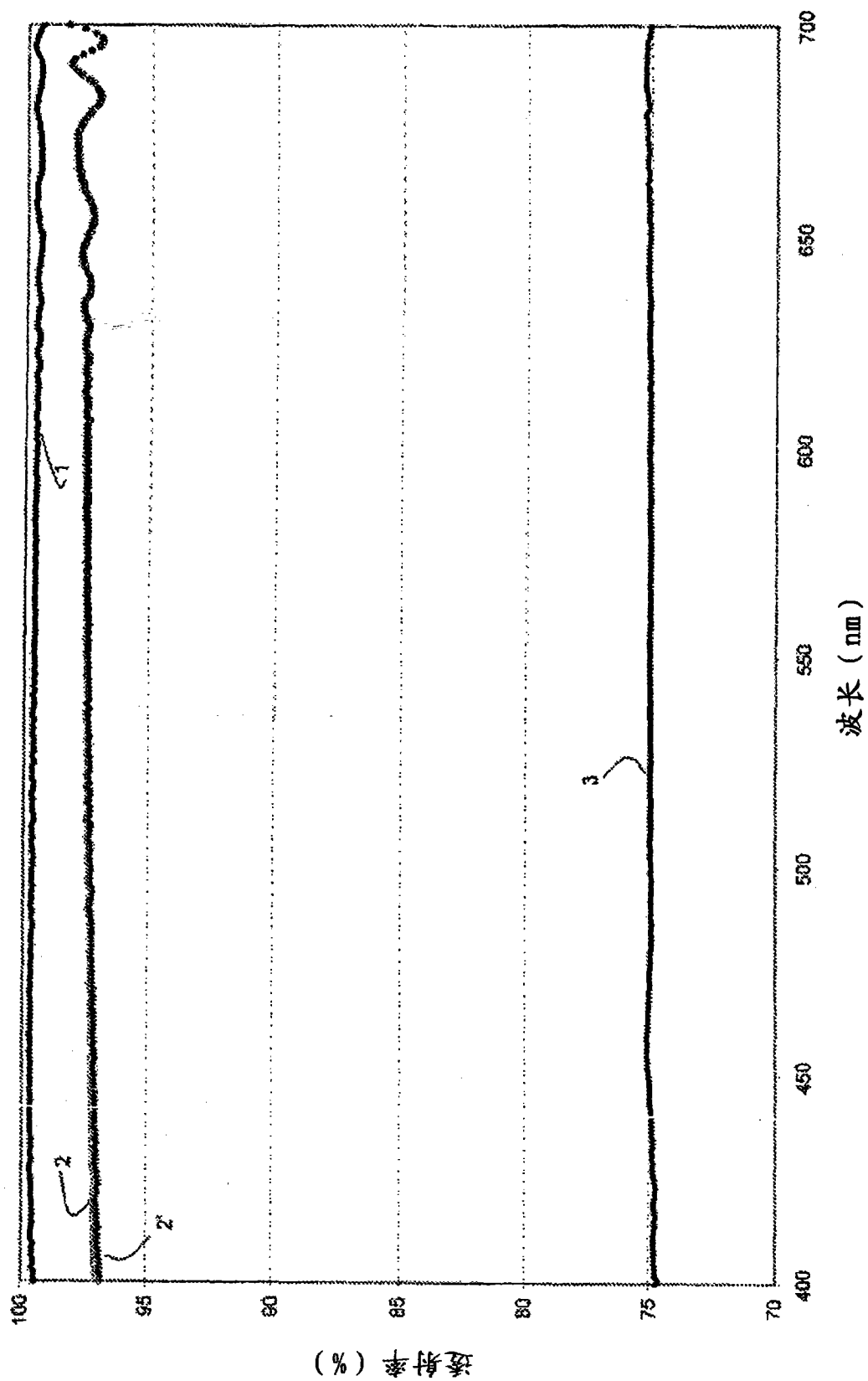


图 4

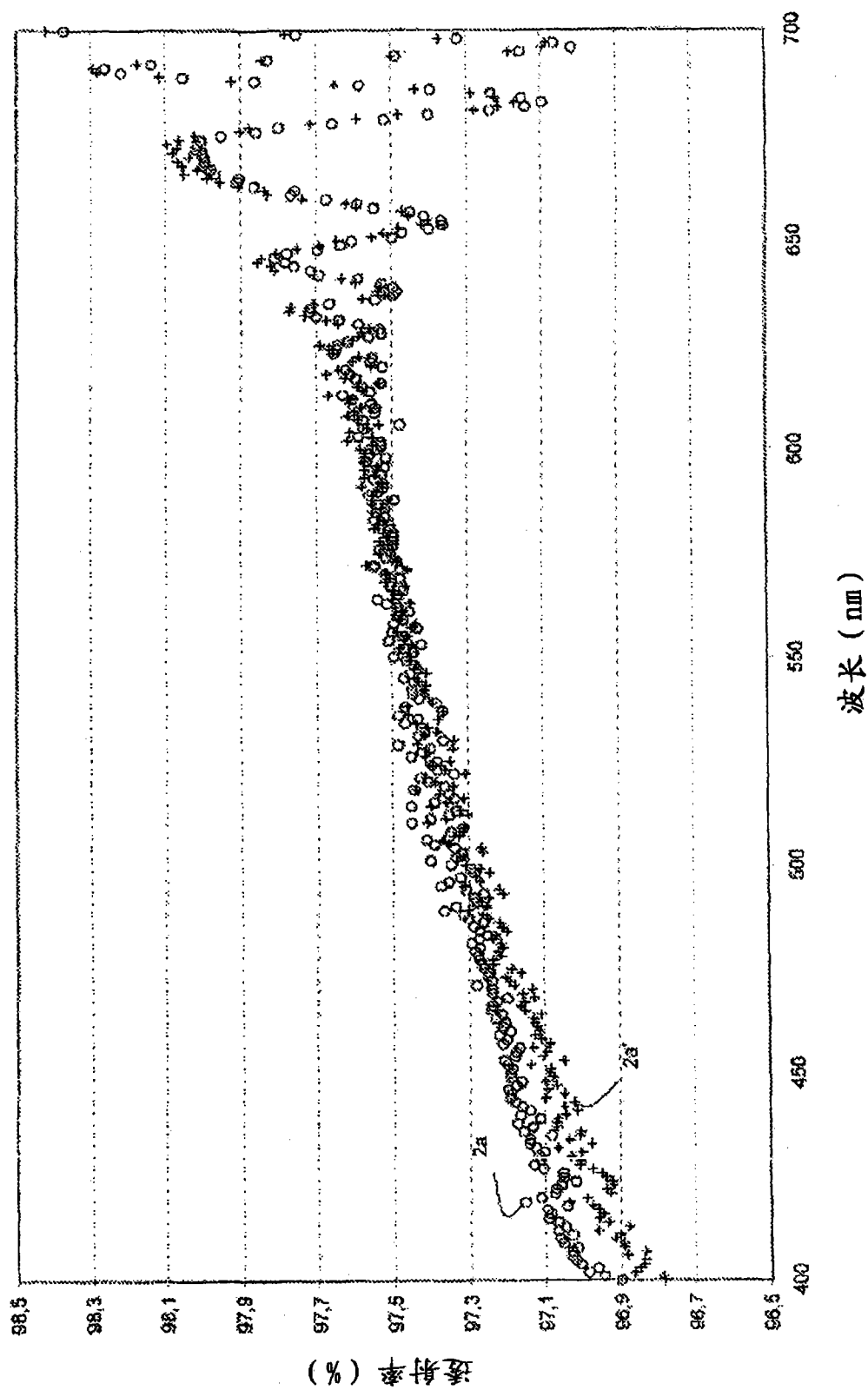


图 4A