



**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO**  
**DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102008901686303
Data Deposito	12/12/2008
Data Pubblicazione	12/06/2010

Classifiche IPC

Titolo

MATERIALE COMPOSITO PER LA PROTEZIONE DI DISPOSITIVI SENSIBILI AD H<sub>2</sub>O  
COSTITUITO DA NANOZEOLITI DISPERSE IN UNA MATRICE POLIMERICA

**MATERIALE COMPOSITO PER LA PROTEZIONE DI DISPOSITIVI  
SENSIBILI AD H<sub>2</sub>O COSTITUITO DA NANOZEOLITI DISPERSE IN UNA  
MATRICE POLIMERICA**

5           La presente invenzione riguarda un materiale composito per la protezione di dispositivi sensibili alla presenza di H<sub>2</sub>O, costituito da nanozeoliti disperse in una matrice polimerica.

          E' noto che la presenza di H<sub>2</sub>O, anche a livello di tracce, risulta essere nociva per il corretto funzionamento di svariati dispositivi, tra i quali dispositivi  
10   microelettromeccanici noti nel settore con l'acronimo MEMS (dall'inglese MicroElectroMechanical Systems), schermi organici di tipo OLED (dall'inglese Organic Light Emitting Diode) e celle fotovoltaiche, quali le celle di tipo OSC (dall'inglese Organic Solar Cells) per citare alcuni dei dispositivi maggiormente interessanti. Nel seguito ci si riferirà a tali dispositivi, e più in generale a qualsiasi  
15   dispositivo sigillato in cui la presenza di H<sub>2</sub>O risulta essere nociva, anche a bassi livelli (inferiori a 5000 ppm), con il termine di dispositivo sensibile.

          Nei dispositivi sensibili, la presenza di H<sub>2</sub>O può causare il progressivo degrado delle loro prestazioni; a titolo di esempio maggiori informazioni in merito agli effetti di tale contaminante sono rinvenibili nell'articolo "Correlation between dark spot growth  
20   and pinhole size in organic light-emitting diodes", di Shuang Fang Lim, et al., pubblicato su Applied Physics Letters, volume 78 numero 15, il 9 aprile 2001 per quanto concerne gli schermi OLED, e nel quinto capitolo del libro "Organic Photovoltaics - Concepts and Realization" di Brabec et al., edito nel 2003 dalla Springer-Verlag, per quanto concerne le celle fotovoltaiche di tipo OSC.

25           L'uso di assorbitori per la rimozione di impurezze gassose dagli alloggiamenti di dispositivi sensibili alla loro presenza è noto nella tecnica. Ad esempio la domanda di brevetto internazionale pubblicata WO 2004/072604 a nome della richiedente mostra l'utilizzo di componenti attivi dispersi in opportune matrici porose; le pubblicazioni di  
30   domande di brevetto internazionali WO 2007/013118 e WO 2007/013119, entrambe a nome della richiedente, descrivono invece sistemi nanostrutturati in cui il componente attivo è confinato in un mezzo poroso a sua volta disperso in una matrice polimerica,

mentre l'uso di nuclei funzionalizzati dispersi in una matrice polimerica permeabile è descritto nella pubblicazione internazionale WO 2007/074494 anch'essa a nome del richiedente.

5 Tuttavia l'utilizzo delle soluzioni sopradescritte possono risultare non sufficienti a prolungare la vita del dispositivo sensibile sino ad una durata compatibile con il suo campo applicativo qualora la permeazione di H<sub>2</sub>O al suo interno avvenga con una velocità superiore a quella auspicabile e definita dalle specifiche proprietà assorbenti del getter composito. La velocità di permeazione dall'ambiente esterno, infatti, dipende dalla modalità con cui esso viene sigillato in fase di produzione, ovvero dalle  
10 caratteristiche chimico-fisiche del materiale utilizzato per tale chiusura.

Il materiale sigillante, durante tutta la vita del dispositivo, deve essere in grado di agire da barriera per proteggere il suo interno da possibili contaminazioni. Se la velocità di permeazione di tali contaminazioni è tale da portare alla saturazione del materiale getter presente all'interno del dispositivo in tempi non compatibili con l'applicazione  
15 cui il dispositivo è destinato oppure, in alternativa, qualora tale velocità sia maggiore di quella di assorbimento da parte dello stesso materiale getter, la protezione del dispositivo da possibili processi di degrado risulta non essere garantita.

L'utilizzo di diversi materiali polimerici all'interno dei processi produttivi di dispositivi sensibili che vadano a garantirne la chiusura e che, grazie alla loro bassa  
20 permeabilità alle diverse specie contaminanti, ne garantiscano la protezione dall'ambiente esterno è tecnica nota. A titolo d'esempio, la domanda di brevetto WO 2003/011939 a nome della 3M Innovative Properties Co. descrive il possibile utilizzo di resine epossidiche e composti organici contenenti gruppi idrossilici come base di composizioni chimiche che, in seguito ad un trattamento di consolidamento, consentono  
25 di ottenere adesione alle superfici e bassi coefficienti di trasmissione di umidità (WVT dall'inglese Water Vapor Transmission). In tali composizioni è previsto l'utilizzo, tra i possibili additivi, di materiali inorganici inerti che consentono di ridurre la permeazione da parte dell'H<sub>2</sub>O. Tuttavia l'utilizzo di materiali inerti limita comunque le proprietà  
30 tratta il problema tecnico del raggiungimento di una dispersione omogenea di tali materiali inorganici associato alla preparazione della composizione.

Altri limiti, nel caso di barriere costituite da una matrice polimerica contenente specie assorbenti con granulometria micrometrica, sono rappresentati dalle difficoltà di ottenere depositi durante la fase produttiva del dispositivo sufficientemente omogenei anche per spessori dell'ordine della decina di  $\mu\text{m}$  od inferiori, oltre che dalle  
5 concomitanti difficoltà nel garantire una sufficiente adesione alle superfici interessate in seguito al processo di consolidamento.

Una soluzione alternativa è descritta nella pubblicazione internazionale WO 2008/057045, a nome dell'Agency For Science Technology And Research, che prevede l'utilizzo di nanoparticelle reattive che siano in grado di assorbire molecole d'acqua ed  
10 ossigeno all'interno di una composizione a base epossidica. Tuttavia in tale documento si prevede l'utilizzo di questa composizione all'interno di una struttura multistrato in grado di ottenere bassi valori di permeazione dall'esterno del dispositivo sensibile, con conseguente richiesta di un processo produttivo più complesso di quello richiesto nel caso di barriere monostrato.

15 Nel caso, inoltre, che i materiali sigillanti contengano specie assorbenti di dimensione nanometrica ed in particolare nanozeoliti, i limiti della tecnica nota sono rappresentati, più comunemente, dalle difficoltà nel garantire una dispersione omogenea di tali specie assorbenti all'interno della matrice polimerica a causa della loro elevata area superficiale.

20 Scopo della presente invenzione è superare i limiti tuttora presenti nella tecnica nota per quanto concerne l'utilizzo di materiali sigillanti per dispositivi sensibili all' $\text{H}_2\text{O}$  garantendo una più omogenea dispersione delle specie assorbenti all'interno di una matrice polimerica.

In un suo primo aspetto l'invenzione consiste in una composizione chimica per la  
25 produzione di un materiale composito comprendente una matrice polimerica e zeoliti di dimensione nanometrica, queste ultime opportunamente funzionalizzate superficialmente con gruppi organici ed uniformemente disperse. Infatti, una possibile soluzione al sopra descritto problema del raggiungimento di una dispersione omogenea, qualora si decida di utilizzare nanozeoliti come specie reattive, potrebbe consistere nel  
30 funzionalizzare la loro superficie con gruppi organici in modo da ridurre la loro tendenza all'aggregazione e di ottenere un inaspettato miglioramento delle proprietà

barriera del materiale composito finale rispetto a quelle ottenibili attraverso un composito contenente nanozeoliti non funzionalizzate o non opportunamente funzionalizzate .

5 Tra i dispositivi sensibili che maggiormente beneficiano dell'applicazione del metodo dell'invenzione vi sono celle fotovoltaiche, schermi OLED, dispositivi microelettromeccanici e batterie al litio.

10 In generale il metodo dell'invenzione offre dei vantaggi quando è necessario che la concentrazione di H<sub>2</sub>O all'interno del dispositivo sensibile non superi un valore critico durante il normale funzionamento del dispositivo. Tale valore critico è legato alla tipologia del dispositivo sensibile e tra quelli che richiedono una concentrazione di acqua molto bassa vi sono gli OLED, che tipicamente necessitano di concentrazioni dell'ordine di 10 ppm od inferiori, mentre all'estremo opposto abbiamo le celle solari, che possono sopportare sino a 5000 ppm prima che si inneschino dei fenomeni di degrado irreversibili.

15 Gli inventori hanno scoperto che, fissata la composizione polimerica della resina sigillante, solo alcune tipologie di funzionalizzazione delle nanozeoliti sono in grado di garantire, successivamente al processo di consolidamento, fronti di penetrazione di H<sub>2</sub>O compatibili con il mantenimento, durante la vita del dispositivo sensibile, di concentrazioni interne della specie gassosa inferiori al valore critico. Sono state dunque  
20 individuate particolari formulazioni chimiche comprendenti precursori di matrici polimeriche oltre che di zeoliti nanometriche funzionalizzate superficialmente che possono essere considerate come particolarmente vantaggiose.

25 Per quanto riguarda la formulazione del materiale dispensabile nell'ambito di applicazione della presente invenzione, particolarmente idonei come precursori della matrice polimerica risultano essere resine epossidiche, con particolare riferimento alle formulazioni a singolo componente, polimeri acrilici (PMMA), stirenici (PS) e copolimeri a base isobutilica / isoprenica conosciuti come gomme butiliche. Tra le resine epossidiche, particolarmente vantaggiose risultano essere quelle a base di bisfenolo A ed epicloridrina conosciute con l'acronimo DGEBA (dall'inglese  
30 Diglycidyl Ether of BisphenolA), le resine Novolacche e resine cicloalifatiche.

Per quanto riguarda invece le zeoliti nanometriche sono risultate idonee ad essere

utilizzate come specie reattive da inserire all'interno della matrice polimerica, le zeoliti LTA (3A, 4A, 5A) e FAU 13X funzionalizzate con gruppi organici, con particolare riferimento a gruppi aromatici quali quelli Fenilici (POD) o Pentafluorofenilici (PFOD), Vinilici (VN), Allilici (ALL), Amminici quali quelli 3-AmminoPropilici (AMP), 3-N-AllilAmminoPropilici (NAMP), N-2-AmminoEtil-3-AmminoPropilico (AEMP), 3-3-Trimethoxy (AMM), Glycidoxy (GTO), od Alifatici (OD).

Una formulazione che è stata individuata come particolarmente vantaggiosa prevede la dispersione omogenea di zeoliti LTA 4A nanometriche funzionalizzate con gruppi aromatici POD termicamente pre-attivate all'interno di una resina epossidica a base di DGEBA ottenuta attraverso miscelazione meccanica.

Eventuali possibili additivi presenti all'interno della composizione dispensabile sono rappresentati da fotoiniziatori cationici, additivi plasticizzanti, flessibilizzanti, diluenti reattivi, agenti di consolidamento / reticolazione e promotori di adesione.

In un suo secondo aspetto l'invenzione consiste in un metodo per l'utilizzo delle composizioni individuate durante il processo di incapsulamento di dispositivi sensibili all'H<sub>2</sub>O, in modo da consentire la loro protezione dalla permeazione di tale contaminante mediante l'uso di assorbitori compositi, costituiti da nanozeoliti superficialmente funzionalizzate con gruppi organici entro una matrice polimerica.

Gli inventori hanno scoperto che tecniche di deposizione particolarmente adatte per le composizioni individuate dalla presente invenzione risultano essere lo stampaggio serigrafico (in inglese Screen printing) o la microdispensazione con siringa. Il processo di deposizione può essere tale da consistere in un deposito lungo il solo bordo del dispositivo sensibile oppure può costituire un deposito che ricopre un'intera superficie.

Dopo aver proceduto con il posizionamento opportuno delle due superfici che si desidera accoppiare, si procede con il processo di consolidamento. Tra i possibili processi, sono risultati essere idonei per la presente invenzione l'irraggiamento UV, il consolidamento termico oppure una loro combinazione.

L'invenzione verrà ulteriormente descritta nel merito con riferimento agli esempi che seguono:

### 30 **Esempio 1**

A 31.36 grammi di resina Epo-tek OG 142-17 (resina epossidica commerciale a

componente singolo a base di epicloroidrina e bisfenolo-A), viscosità 300 – 500 cPa s, Tg 54 °C, sono stati aggiunti 7.74 grammi di LTA 4A-POD preattivate attraverso processo termico a 240 °C in vuoto. La composizione è stata dunque pre-dispersa attraverso semplice agitazione meccanica e, successivamente, omogeneizzata  
5 utilizzando un raffinatore a cilindri (comunemente chiamato con il nome inglese “3 roll mill mixer”).

Tutte le operazioni precedentemente descritte sono state effettuate all’interno di una camera ad atmosfera secca di azoto (cui comunemente ci si riferisce con il nome inglese “glove box”).

10 La configurazione vetro su vetro è stata quindi ottenuta, sempre in atmosfera protetta dall’umidità, depositando 0.22 grammi di materiale dispensabile su una superficie (2.54 x 6.00) cm<sup>2</sup> in modo da raggiungere uno spessore di 300 µm. Il fronte di penetrazione cinetico dell’H<sub>2</sub>O in condizione di esposizione del campione ad 85 °C ed 85% di umidità relativa è riportato nel grafico di figura 1 come curva a linea  
15 continua 1.

### **Esempio 2 (comparativo)**

Si è proceduto in maniera analoga a quanto descritto nell’esempio 1, alla dispersione di 2.81 grammi di LTA-4A non funzionalizzate organicamente all’interno di 14.50 grammi di resina. Sempre in analogia con la procedura descritta nell’esempio  
20 precedente, è stato ottenuto un campione che ha presentato il fronte di penetrazione di H<sub>2</sub>O riportato anch’esso in figura 1 come curva a linea tratteggiata 2.

## RIVENDICAZIONI

1. Materiale composito con proprietà barriera per l'ingresso di H<sub>2</sub>O comprendente una dispersione omogenea di nanozeoliti disperse in una resina epossidica, caratterizzato dal fatto che dette nanozeoliti sono superficialmente funzionalizzate con un gruppo organico.  
5
2. Materiale composito secondo la rivendicazione 1, in cui dette nanozeoliti sono caratterizzate dal fatto di essere zeoliti LTA 4A.
3. Materiale composito secondo la rivendicazione 1, in cui detta funzionalizzazione è costituita da gruppi aromatici.  
10
4. Materiale composito la rivendicazione 3, in cui detti gruppi aromatici sono gruppi fenilici.
5. Materiale composito secondo la rivendicazione 1, in cui la resina epossidica è caratterizzata dal fatto di essere una resina a singolo componente.
- 15 6. Materiale composito secondo la rivendicazione 5, in cui tale resina a singolo componente è a base di bisfenolo ed epicloridrina.

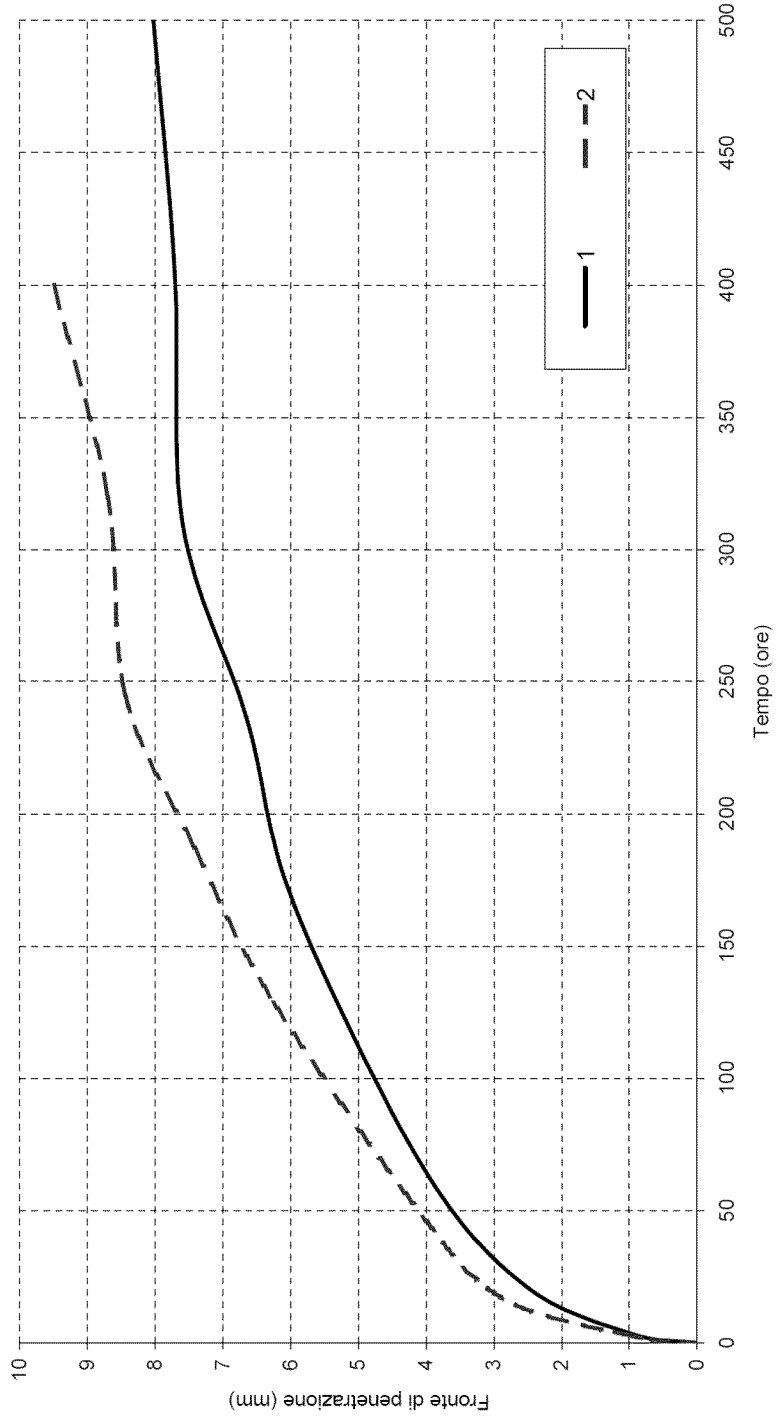


Fig.1