



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108602309 B

(45) 授权公告日 2022. 04. 12

(21) 申请号 201780009026.4

(22) 申请日 2017.02.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108602309 A

(43) 申请公布日 2018.09.28

(30) 优先权数据
62/289,420 2016.02.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/015937 2017.02.01

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/136382 EN 2017.08.10

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 马克·A·勒里希
约翰·P·贝茨尔德
埃文·L·布里德洛夫
雅各布·P·约翰逊 罗慧
约瑟夫·M·彼佩尔
吉利安·M·纳尔森
塞雷娜·L·施洛伊斯纳

黑恩·希科劳

汉娜·E·B·沃尔什

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112

代理人 高钊 李小山

(51) Int.Cl.
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 7/06 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2010/0096772 A1,2010.04.22
US 2010/0096772 A1,2010.04.22
US 2013/0115423 A1,2013.05.09
W0 2008/020543 A1,2008.02.21
W0 2015/013225 A1,2015.01.29
JP 特开2001-293833 A,2001.10.23
CN 102245379 A,2011.11.16
CN 102076803 A,2011.05.25

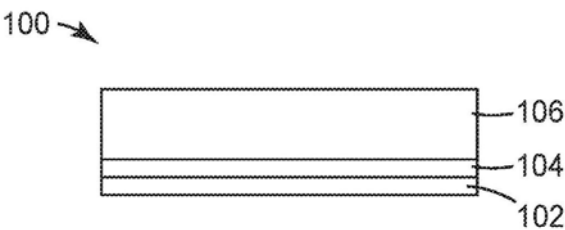
审查员 张巍

权利要求书4页 说明书31页 附图2页

(54) 发明名称
阻挡复合物

(57) 摘要

本发明公开了一种阻挡复合物,所述阻挡复合物包括(a)阻气膜,(b)设置在所述阻气膜上的聚合物转移层,和(c)设置在所述聚合物转移层上的与所述阻气膜相对的剥离衬片。



1. 一种阻挡复合物, 包括:

(a) 阻气膜;

(b) 设置在所述阻气膜上的聚合物转移层;

(c) 设置在所述聚合物转移层上且与所述阻气膜相对的剥离衬片; 以及

(d) 设置在所述阻气膜上且与所述聚合物转移层相对的粘合剂层, 其中所述阻气膜和所述转移层是非双折射的, 并且其中所述阻挡复合物在所述阻气膜和所述剥离衬片之间无支撑基底, 其中所述阻挡复合物的每个部件具有小于约1.65的折射率, 以及在400nm至700nm之间大于88%的光学透射率。

2. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述转移层包含由包含多官能(甲基)丙烯酸酯的可聚合材料形成的聚合物。

3. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述转移层包含分散在所述转移层中的亚微米粒子。

4. 根据权利要求3所述的阻挡复合物, 其中所述亚微米粒子为经表面改性的。

5. 根据权利要求4所述的阻挡复合物, 其中所述亚微米粒子为经表面改性的二氧化硅亚微米粒子。

6. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述转移层的邻近所述阻气膜的主表面具有纳米级粗糙度。

7. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述转移层具有0.1微米至8微米的厚度。

8. 根据权利要求7所述的阻挡复合物, 其中所述转移层具有0.5微米至6微米的厚度。

9. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述剥离衬片包括PET膜和非有机硅非氟化剥离材料。

10. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中剥离衬片包含通过照射剥离材料前体而形成的剥离材料,

其中当在20°C下且在1Hz的频率下测量时, 所述剥离材料前体具有 1×10^2 Pa至 3×10^6 Pa的剪切储能模量, 并且

其中在使用具有25.4mN/m的润湿张力并且体积比为90:10的甲醇和水的混合溶液测量时, 所述剥离材料具有15°以上的接触角。

11. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述阻气膜为在23°C和90%RH下具有小于 $0.005 \text{ cc/m}^2/\text{天}$ 的氧气透过率并且在23°C和90%RH下具有小于 $0.005 \text{ g/m}^2/\text{天}$ 的水蒸气透过率的超阻挡膜。

12. 根据权利要求11所述的阻挡复合物, 其中所述超阻挡膜为包括设置在聚合物层之间的无机可见光透射层的多层膜。

13. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述阻气膜具有0.3微米至10微米的厚度。

14. 根据权利要求13所述的阻挡复合物, 其中所述阻气膜具有1微米至8微米的厚度。

15. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述粘合剂层包含经UV固化的粘合剂。

16. 根据权利要求1或15所述的阻挡复合物, 其中所述粘合剂层包含阻挡粘合剂。

17. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 所述阻挡复合物由所述粘合剂层粘附在基底上。

18. 根据权利要求17所述的阻挡复合物, 其中所述基底为偏振片、扩散片或触摸传感

器。

19. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述阻挡复合物在1%的拉伸应变下不显示阻挡失效。

20. 根据权利要求1所述的阻挡复合物, 其中所述阻挡复合物在1%的拉伸应变下的100,000次循环后不显示阻挡失效。

21. 一种经封装的薄膜器件, 包括包封薄膜器件的根据权利要求1所述的阻挡复合物。

22. 根据权利要求21所述的经封装的薄膜器件, 其中所述经封装的薄膜器件具有小于200微米的厚度。

23. 根据权利要求21或22所述的经封装的薄膜器件, 其中所述器件为OLED。

24. 根据权利要求21或22所述的经封装的薄膜器件, 其中所述器件选自以下项组成的组: 太阳能电池、电泳显示器、电致变色显示器、薄膜电池、量子点器件、传感器以及它们的组合。

25. 根据权利要求21或22所述的经封装的薄膜器件, 还包括偏振片、扩散片、触摸传感器或它们的组合。

26. 一种双重阻挡复合物, 包括:

(a) 第一阻挡复合物, 所述第一阻挡复合物包括设置在第一聚合物转移层上的第一阻气膜;

(b) 第二阻挡复合物, 所述第二阻挡复合物包括设置在第二聚合物转移层上的第二阻气膜; 以及

(c) 包括交联聚合物层的层, 所述交联聚合物层设置在所述第一阻气膜与所述第二阻气膜之间,

其中所述第一阻挡复合物、所述第二阻挡复合物和所述包括交联聚合物层的层它们的组分都是非双折射的, 其中所述双重阻挡复合物还包括在所述第一聚合物转移层或所述第二聚合物转移层中的至少一个上的剥离衬片, 并且其中所述双重阻挡复合物无支撑基底以及其中所述双重阻挡复合物的每个部件具有小于约1.65的折射率, 以及在400nm至700nm之间大于88%的光学透射率。

27. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物, 其中所述第一聚合物转移层和所述第二聚合物转移层各自具有0.1微米至8微米的厚度。

28. 根据权利要求27所述的双重阻挡复合物, 其中所述第一聚合物转移层和所述第二聚合物转移层各自具有0.5微米至6微米的厚度。

29. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物, 其中所述第一阻气膜和所述第二阻气膜各自具有0.3微米至10微米的厚度。

30. 根据权利要求29所述的双重阻挡复合物, 其中所述第一阻气膜和所述第二阻气膜各自具有1微米至8微米的厚度。

31. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物, 其中所述交联聚合物层具有2微米至200微米的厚度。

32. 根据权利要求31所述的双重阻挡复合物, 其中所述交联聚合物层具有2微米至100微米的厚度。

33. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物, 其中量子点分散在所述交联聚合物层中。

34. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物,其中所述交联聚合物层包含硫醇-烯。
35. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物,其中所述交联聚合物层包含由聚氨酯丙烯酸酯低聚物和丙烯酸酯单体的共混物形成的聚合物。
36. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物,其中所述双重阻挡叠堆在1%的拉伸应变下不显示阻挡失效。
37. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物,其中所述双重阻挡叠堆在1%的拉伸应变下的100,000次循环后不显示阻挡失效。
38. 根据权利要求26所述的双重阻挡复合物,还包括设置在所述第一聚合物转移层和所述第二聚合物转移层中的一个上的粘合剂层。
39. 根据权利要求38所述的双重阻挡复合物,其中所述粘合剂层包含阻挡粘合剂。
40. 根据权利要求38或39所述的双重阻挡复合物,还包括设置在所述粘合剂层上且与所述聚合物转移层相对的剥离衬片。
41. 一种经封装的薄膜器件,包括包封薄膜器件的根据权利要求26所述的双重阻挡复合物。
42. 根据权利要求41所述的经封装的薄膜器件,其中所述经封装的薄膜器件具有小于200微米的厚度。
43. 根据权利要求41或42所述的经封装的薄膜器件,其中所述器件为OLED。
44. 根据权利要求41或42所述的经封装的薄膜器件,其中所述器件选自以下项组成的组:太阳能电池、电泳显示器、电致变色显示器、薄膜电池、量子点器件、传感器以及它们的组合。
45. 根据权利要求41或42所述的经封装的薄膜器件,还包括偏振片、扩散片、触摸传感器或它们的组合。
46. 一种包封薄膜器件的方法,包括:
- (a) 提供阻挡复合物,所述阻挡复合物包括阻气膜、设置在所述阻气膜上的聚合物转移层、设置在所述聚合物转移层上且与所述阻气膜相对的剥离衬片、以及设置在所述阻气膜上且与所述聚合物转移层相对的粘合剂层,其中所述阻气膜和所述转移层是非双折射的,并且其中所述阻挡复合物无支撑基底;
- (b) 提供薄膜器件;以及
- (c) 由所述粘合剂层将所述阻挡复合物粘附到所述薄膜器件,其中所述阻挡复合物的每个部件具有小于约1.65的折射率,以及在400nm至700nm之间大于88%的光学透射率。
47. 根据权利要求46所述的方法,还包括移除所述剥离衬片。
48. 一种包封薄膜器件的方法,包括:
- (a) 提供双重阻挡复合物,所述双重阻挡复合物包括
- (i) 第一阻挡复合物,所述第一阻挡复合物包括设置在第一聚合物转移层上的第一阻气膜和设置在所述第一聚合物转移层的相对侧上的第一剥离衬片;
- (ii) 第二阻挡复合物,所述第二阻挡复合物包括设置在第二聚合物转移层上的第二阻气膜和设置在所述第二聚合物转移层的相对侧上的第二剥离衬片;
- (iii) 包括交联聚合物层的层,所述交联聚合物层设置在所述第一阻气膜与所述第二阻气膜之间,其中所述第一阻气膜、所述第一聚合物转移层、所述第二阻气膜、所述第二聚

合物转移层和所述包括交联聚合物层的层都是非双折射的,并且其中所述双重阻挡复合物无支撑基底;

(b) 提供薄膜器件;

(c) 移除所述第一剥离衬片;以及

(d) 将所述双重阻挡复合物粘附到所述薄膜器件,其中所述双重阻挡复合物的每个部件具有小于约1.65的折射率,以及在400nm至700nm之间大于88%的光学透射率。

阻挡复合物

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于保护电子设备或电子设备的部件免受湿气和氧气影响的阻挡复合物。

背景技术

[0002] 许多薄膜有机器件和无机器件由于暴露于湿气和氧气而易受劣化的影响。此类器件,特别是手持器件,通常由玻璃包封以便保护它们不与湿气和氧气接触。然而,手持器件市场趋向于更薄、更轻、弯曲且甚至可折叠的形状因子,但玻璃严重不利于器件的柔性。因此,沉积到柔性聚合物膜诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜基底上的阻挡膜层由于这些非平面和柔性形状因子而正在获得更多关注。然而,这些越来越薄、非平面和柔性的形状因子对阻挡膜的性能和它们的机械耐久性提出了更高的要求。

[0003] PET膜是目前用于支撑阻挡膜层的优选基底,但是由于构造被制得越来越薄,可能受到机械和热稳定性的影响。此外,PET固有的高折射率(即 $n>1.6$)、在短波长下的光吸收和双折射特性会损害光电性能,而光电性能往往是手持器件成功的关键所在。

发明内容

[0004] 鉴于上述情况,我们认识到,在本领域中需要更薄而不损害机械耐久性 or 光学性能的阻挡构造。

[0005] 简而言之,在一个方面,本发明提供了一种阻挡复合物,其包括(a) 阻气膜,(b) 设置在阻气膜上的聚合物转移层,和(c) 设置在聚合物转移层上且与阻气膜相对的剥离衬片。

[0006] 在另一方面,本发明提供了一种双重阻挡复合物,其包括(a) 第一阻挡复合物,该第一阻挡复合物包括设置在第一聚合物转移层上的第一阻气膜,(b) 第二阻挡复合物,该第二阻挡复合物包括设置在第二聚合物转移层上的第二阻气膜,和(c) 包括设置在第一阻气膜与第二阻气膜之间的交联聚合物层的层。

[0007] 在又一方面,本发明提供了一种经封装的薄膜器件,其包括包封薄膜器件的双重阻挡复合物。

[0008] 在又一方面,本发明提供了一种阻挡复合物,其包括阻气膜和设置在聚合物转移层上的聚合物转移层,其中该阻挡复合物在1%的拉伸应变下不显示阻挡失效。

[0009] 在又一方面,本发明提供了一种阻挡复合物,其包括阻气膜和设置在聚合物转移层上的聚合物转移层,其中该阻挡复合物在1%的拉伸应变下的100,000次循环后不显示阻挡失效。

[0010] 本发明还提供了一种包封薄膜器件的方法,其包括(a) 提供阻挡复合物,该阻挡复合物包括阻气膜、设置在阻气膜上的聚合物转移层和设置在聚合物转移层上且与阻气膜相对的剥离衬片;(b) 提供薄膜器件;以及(c) 将阻挡复合物粘附到薄膜器件。

[0011] 本发明还提供了一种包封薄膜器件的方法,该方法包括(a) 提供双重阻挡复合物,该双重阻挡复合物包括(i) 第一阻挡复合物,该第一阻挡复合物包括设置在第一聚合物转

移层上的第一阻气膜,和设置在第一聚合物转移层的相对侧上的第一剥离衬片,(ii)第二阻挡复合物,该第二阻挡复合物包括设置在第二聚合物转移层上的第二阻气膜,和设置在第二聚合物转移层的相对侧上的第二剥离衬片,以及(iii)包括设置在第一阻气膜与第二阻气膜之间的交联聚合物层的层;(b)提供薄膜器件;(c)移除第一剥离衬片;以及(d)将该双重阻挡复合物粘附到薄膜器件。

[0012] 可以将本发明的阻挡复合物转移到光电器件上以提供“无基底”的阻挡溶液以保护免受湿气和氧气。阻挡复合物因此可用于生产更薄的光电器件而不损害性能。在一些实施方案中,本发明的阻挡复合物例如小于约50、约25或甚至约10微米厚。

[0013] 此外,本发明的阻挡复合物可以提供机械优点,因为它们可以导致挠曲刚度降低以及结合了无基底阻挡物的器件所经历的剪切应力降低。在一些实施方案中,本发明的阻挡复合物具有例如小于约10、约5、约3、约2或甚至约1.5GPa的杨氏模量。

附图说明

[0014] 图1为根据本发明的一个实施方案的阻挡复合物的示意图。

[0015] 图2为根据本发明的一个实施方案的双重阻挡复合物的示意图。

[0016] 图3为根据本发明的一个实施方案的双重阻挡复合物的示意图。

[0017] 图4示出了实施例的光学透射率数据。

[0018] 图5示出了实施例的光学延迟数据。

具体实施方式

[0019] 阻气膜

[0020] 本发明的阻挡复合物包括阻气膜。阻气膜具有对氧的低渗透性,并且可用于帮助防止物品诸如食品、电子产品和药品因与氧气接触而劣化。典型地,食品级阻气膜在20℃和65%相对湿度下具有小于约 $1\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{天}$ 的氧气透过率。优选地,该阻气膜还具有对湿气的阻挡性。在一些实施方案中,阻气膜具有约0.3微米至约10微米,或约1微米至约8微米的厚度。

[0021] 聚合物阻气膜的示例包括乙基乙烯醇共聚物(EVOH)膜,诸如聚乙烯EVOH膜和聚丙烯EVOH膜;聚酰胺膜,诸如共挤出的聚酰胺/聚乙烯膜、共挤出的聚丙烯/聚酰胺/聚丙烯膜;和聚乙烯膜,诸如低密度、中等密度或高密度聚乙烯膜和共挤出的聚乙烯/乙基乙酸乙烯酯膜。聚合物阻气膜也可以被金属化,例如在聚合物膜上涂布金属薄层诸如铝。

[0022] 无机阻气膜的示例包括包含氧化硅、氮化硅、氮氧化硅、氧化铝、氧化硅铝的膜、类金刚石膜、类金刚石玻璃和箔诸如铝箔。

[0023] 优选地,阻气膜是柔性的。对于一些应用,还优选阻气膜是可见光透射性的。如本文所用,术语“可见光透射性的”是指在光谱的可见光部分(例如,在400nm和700nm之间)内具有至少约80%、优选至少约88%或90%的平均透射率。

[0024] 对于一些应用,需要保护免受湿气和氧气。对于特别敏感的应用,“超阻挡膜”可能是必要的。超阻挡膜通常在23℃和90%RH下具有小于约 $0.005\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ 的氧气透过率并且在23℃和90%RH下具有小于约 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 的水蒸气透过率。一些超阻挡膜是包括设置在聚合物层之间的无机可见光透射层的多层膜。合适的超阻挡膜的一个示例包括设置在聚合物之间的可见光透射无机阻挡层,该聚合物具有的玻璃化转变温度(T_g)大于或等于热稳定

化聚对苯二甲酸乙二醇酯 (HSPET) 的 T_g 。在一些实施方案中,无机层具有约2nm至约40nm,或约3nm至约30nm的厚度。在一些实施方案中,聚合物层具有约100nm至约1500nm,或约300nm至约1100nm的厚度。

[0025] 可以采用具有的 T_g 大于或等于 HSPET 的 T_g 的各种聚合物。尤其优选形成适当高的 T_g 聚合物的易挥发性单体。优选第一聚合物层,其具有的 T_g 大于 PMMA 的 T_g ,更优选 T_g 为至少约110℃,还更优选至少约150℃,并且最优选至少约200℃。可用于形成第一层的特别优选的单体包括聚氨酯丙烯酸酯(例如,CN-968, T_g = 约84℃,以及CN-983, T_g = 约90℃,两者均可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得)、丙烯酸异冰片酯(例如,SR-506,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约88℃)、五丙烯酸二季戊四醇酯(例如,SR-399,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约90℃)、与苯乙烯共混的环氧丙烯酸酯(例如,CN-120S80,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约95℃)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如,SR-355,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约98℃)、二乙二醇二丙烯酸酯(例如,SR-230,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约100℃)、1,3-丁二醇二丙烯酸酯(例如,SR-212,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约101℃)、五丙烯酸酯(例如,SR-9041,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约102℃)、四丙烯酸季戊四醇酯(例如,SR-295,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约103℃)、三丙烯酸季戊四醇酯(例如,SR-444,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约103℃)、乙氧基化(3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,SR-454,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约103℃)、乙氧基化(3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如,SR-454HP,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约103℃)、烷氧基化三官能丙烯酸酯(例如,SR-9008,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约103℃)、二乙二醇二丙烯酸酯(例如,SR-508,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约104℃)、新戊二醇二丙烯酸酯(例如,SR-247,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约107℃)、乙氧基化(4) 双酚a二甲基丙烯酸酯(例如,CD-450,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约108℃)、环己烷二甲醇二丙烯酸酯(例如,CD-406,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约110℃)、甲基丙烯酸异冰片酯(例如,SR-423,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约110℃)、环状二丙烯酸酯(例如,SR-833,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约186℃)和三(2-羟基乙基) 异氰尿酸酯三丙烯酸酯(例如,SR-368,可从沙多玛公司 (Sartomer Co.) 商购获得, T_g = 约272℃),前述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯以及前述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。

[0026] 第一聚合物层可这样形成:通过将一层单体或低聚物施涂至基底并使该层交联以原位形成聚合物,例如,通过可辐射交联的单体的闪蒸和气相沉积,之后通过使用例如电子束装置、UV光源、放电装置或其它合适的器件来交联。可通过冷却载体来改善涂布效率。也可以使用常规的涂布方法诸如辊涂(例如,凹版辊涂布)或喷涂(例如,静电喷雾涂布)将单体或低聚物施涂至基底,然后如上文所述进行交联。第一聚合物层也可通过施涂包含溶剂中的低聚物或聚合物的层以及干燥如此施涂的层以移除溶剂来形成。如果提供在高温下具有玻璃态的聚合物层,其玻璃化转变温度大于或等于 HSPET 的玻璃化转变温度,也可以采用等离子体聚合。最优选地,通过闪蒸和气相沉积随后通过原位交联来形成第一聚合物层,例如如以下文献中所述:美国专利4,696,719 (Bischoff)、4,722,515 (Ham)、4,842,893

(Yializis等人)、4,954,371 (Yializis)、5,018,048 (Shaw等人)、5,032,461 (Shaw等人)、5,097,800 (Shaw等人)、5,125,138 (Shaw等人)、5,440,446 (Shaw等人)、5,547,908 (Furuzawa等人)、6,045,864 (Lyons等人)、6,231,939 (Shaw等人)和6,214,422 (Yializis);在公布的PCT专利申请No.WO 00/26973 (Delta V技术公司);D.G.Shaw和M.G.Langlois,“A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs (一种用于涂布纸和聚合物幅材的新气相沉积方法)”,第六次国际真空涂布会议 (6th International Vacuum Coating Conference) (1992)中;D.G.Shaw和M.G.Langlois,“一种用于气相沉积丙烯酸酯薄膜的新高速工艺:更新”,真空涂布机协会第36届技术年会论文集 (1993年) (“A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films:An Update”,Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993));D.G.Shaw和M.G.Langlois,“气相沉积丙烯酸酯涂层用于改善金属化膜的阻挡性质的用途 (Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film)”,真空涂布机协会第37届技术年会论文集 (Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings) (1994)中;D.G.Shaw、M.Roehrig、M.G.Langlois和C.Sheehan,“蒸发丙烯酸酯涂层用于使聚酯和聚丙烯膜基底的表面平滑的用途”,RadTech (1996年) (“Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates”,RadTech (1996));J.Affinito、P.Martin、M.Gross、C.Coronado和E.Greenwell,“用于光学应用的真空沉积聚合物/金属多层膜”,《固体薄膜》,第270卷第43至48页 (1995年) (“Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application”,Thin Solid Films 270,43-48 (1995));以及J.D.Affinito、M.E.Gross、C.A.Coronado、G.L.Graff、E.N.Greenwell和P.M.Martin,“聚合物-氧化物透明阻挡层”,真空涂布机协会第39届技术年会论文集 (1996年) (“Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers”,Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996))。

[0027] 优选通过适当的预处理来提高每个聚合物层的光滑度和连续性以及其对下面层的粘附力。优选的预处理方案采用在存在合适的反应性或非反应性气氛 (例如,等离子体、辉光放电、电晕放电、介质阻挡放电或大气压放电) 的情况下放电;化学预处理或火焰预处理。这些预处理有助于使下面层的表面更加易于接受随后施涂的聚合物层的形成。等离子体预处理是特别优选的。也可在下面层顶上使用可具有与高T_g聚合物层不同组成的单独的粘附促进层以改善层间粘附力。粘附促进层可为例如单独的聚合物层或含金属层,诸如金属层、金属氧化物层、金属氮化物层、或金属氮氧化物层。粘附促进层可具有数纳米 (例如1nm或2nm) 至约50nm的厚度,并且如果需要可以更厚。

[0028] 第一聚合物层所需的化学组成和厚度将部分取决于下面层的性质和表面形貌。优选地为足以提供光滑、无缺陷的表面,随后可施涂第一无机阻挡层至该表面的厚度。例如,第一聚合物层可以具有数纳米 (例如2nm或3nm) 至约5微米的厚度,并且如果需要可以更厚。

[0029] 由具有的T_g大于或等于HSPET的T_g的聚合物层分开的一个或多个可见光透射无机阻挡层位于第一聚合物层的顶上。这些层可以分别称为“第一无机阻挡层”、“第二无机阻挡层”和“第二聚合物层”。如果需要,附加的无机阻挡层和聚合物层也可以存在,包括不具有大于或等于HSPET的T_g的T_g的聚合物层。然而,每相邻对无机阻挡层优选只被具有的T_g大于

或等于HSPET的T_g的一个或多个聚合物层分开,并且更优选只被具有的T_g大于PMMA的T_g的一个或多个聚合物层分开。

[0030] 这些无机阻挡层无需相同。可以采用多种无机阻挡材料。优选的无机阻挡材料包括金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氮氧化物、金属硼氧化物以及它们的组合,例如,氧化硅诸如二氧化硅、氧化铝诸如矾土、氧化钛诸如二氧化钛、氧化硅铝、氧化铟、氧化锡、铟锡氧化物(“ITO”)、氧化钽、氧化锆、氧化铌、碳化硼,碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮氧化铝、氧化硅、氮氧化硼、硼氧化锆、硼氧化钛以及它们的组合。氧化铟锡、氧化硅、氧化铝、氧化硅铝以及它们的组合是特别优选的无机阻挡材料。ITO为正确选择各元素组分的相对比例可变得导电的特定类别陶瓷材料的示例。无机阻挡层优选地使用膜金属化领域中所采用的技术形成,该技术诸如溅射(例如阴极或平面磁控溅射)、蒸镀(例如电阻式或电子束蒸镀)、化学气相沉积、原子层沉积、电镀等。最优选使用溅射,例如,反应性溅射来形成无机阻挡层。当无机层通过相比于较低能量技术诸如常规化学气相沉积工艺而言的高能量沉积技术诸如溅射而形成时,已经观察到增强的阻挡特性。可以通过预处理(例如,等离子体预处理)诸如以上参照第一聚合物层所描述的那些来提高各无机阻挡层的光滑度和连续性以及其对下面层的粘附力。

[0031] 这些无机阻挡层无需具有相同的厚度。各无机阻挡层的所需化学组成和厚度将部分地取决于下面层的性质和表面形貌以及阻挡组件的所需光学性质。无机阻挡层优选地足够厚以便为连续的,并且足够薄以确保阻挡组件和包含组件的制品将具有所需程度的可见光透射性和柔性。优选地各无机阻挡层的物理厚度(相对于光学厚度)为约3nm至约150nm,更优选地为约4nm至约75nm。

[0032] 将第一、第二以及任何附加无机阻挡层分开的第二聚合物层无需相同,也无需具有相同的厚度。可以采用多种第二聚合物层材料。优选的第二聚合物层材料包括上面关于第一聚合物层提到的那些。优选地一个或多个第二聚合物层通过上述关于第一聚合物层的闪蒸和气相沉积随后通过原位交联来施涂。诸如上述那些的预处理(例如,等离子体预处理)也优选地在第二聚合物层形成之前采用。一个或多个第二聚合物层的所需化学组成和厚度部分地取决于一个或多个下面层的性质和表面形貌。第二聚合物层的厚度优选地足以提供光滑、无缺陷的表面并且随后无机阻挡层可施涂至该表面。通常一个或多个第二聚合物层可具有比第一聚合物层小的厚度。例如,每个第二聚合物层可具有约5nm至约10μm的厚度,如果需要可以更厚。

[0033] 柔性可见光透射的超阻挡膜及其制造在例如美国专利第7,940,004号(Padiyath等人)中有所描述,该专利以引用方式并入本文。

[0034] 可商购获得的超阻挡膜包括例如得自3M公司的FTB 3-50和FTB 3-125。

[0035] 聚合物转移层

[0036] 本发明的阻挡复合物包括设置在阻气膜上的聚合物转移层。合适的聚合物转移层对阻气膜具有良好的粘附性。聚合物转移层还应该充分地粘附到剥离衬片,使得衬片在阻挡复合物的处理和运输期间保持在适当的位置,但是当衬片被有意地移除时从剥离衬片干净地转移(即释放)。优选地,聚合物转移层是机械上坚固的,使得其能够自身支撑,但保持足够的柔性以抵抗破裂。在一些实施方案中,聚合物转移层可以为阻挡复合物提供耐久性。通常将聚合物转移层提供为涂层(例如经溶液涂布的)并且不是独立式层或膜。在一些实施

方案中,转移层具有约0.1微米至约8微米,或约0.5微米至约6微米的厚度。

[0037] 在一些实施方案中,聚合物转移层可以如WO 2013/116103 (Kolb等人)和WO 2013/116302 (Kolb等人)中所述制备,这两个专利以引用方式并入本文。例如,用于形成聚合物转移层的方法通常可包括:(1)提供涂料溶液,该涂料溶液包含可自由基固化的预聚物和溶剂(任选);(2)向涂布装置供给该溶液;(3)通过许多涂布技术中之一向剥离衬片施涂涂料溶液;(4)从涂层中基本上移除溶剂(任选);(5)在受控量的抑制剂气体(例如,氧气)的存在下使材料聚合,从而提供结构化表面;以及(6)任选地例如通过另外的热、可见光、紫外光(UV)或电子束固化,对经干燥的聚合涂层进行后加工。

[0038] 本文所述的可聚合材料包括可自由基固化的预聚物。示例性的可自由基固化的预聚物包括通过自由基聚合而聚合(固化)的单体、低聚物、聚合物和树脂。合适的可自由基固化的预聚物包括(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯和氟化甲基(丙烯酸酯)。

[0039] 示例性的可自由基固化的基团包括(甲基)丙烯酸酯基团、烯属碳-碳双键、烯丙氧基基团、 α -甲基苯乙烯基团、苯乙烯基团、(甲基)丙烯酰胺基团、乙烯基醚基团、乙烯基基团、烯丙基基团以及它们的组合。通常,可聚合材料包含可自由基聚合的基团。在一些实施方案中,可聚合材料包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体,并且具体是,多官能(甲基)丙烯酸酯、二官能(甲基)丙烯酸酯、单官能(甲基)丙烯酸酯以及它们的组合。

[0040] 在一些示例性实施方案中,可聚合组合物包含至少一种单体或低聚的多官能(甲基)丙烯酸酯。通常,多官能(甲基)丙烯酸酯为三(甲基)丙烯酸酯和/或四(甲基)丙烯酸酯。在一些实施方案中,可采用更高官能度的单体和/或低聚的(甲基)丙烯酸酯。也可使用多官能(甲基)丙烯酸酯的混合物。

[0041] 示例性的多官能(甲基)丙烯酸酯单体包括多元醇多(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由含有3-10个碳原子的脂族三醇和/或四醇制备。合适的多官能(甲基)丙烯酸酯的示例为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、四丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、所述多元醇的烷氧基化(通常为乙氧基化)衍生物的相应甲基丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯。多官能单体的示例包括可以商品名“SR-295”、“SR-444”、“SR-399”、“SR-355”、“SR494”、“SR-368”、“SR-351”、“SR492”、“SR350”、“SR415”、“SR454”、“SR499”、“501”、“SR502”和“SR9020”得自宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co., Exton, PA)以及可以商品名“PETA-K”、“PETIA”和“TMPTA-N”得自佐治亚州士麦那的表面技术公司(Surface Specialties, Smyrna, GA)的那些。多官能(甲基)丙烯酸酯单体可赋予结构化表面以耐久性和硬度。

[0042] 在一些示例性实施方案中,可聚合组合物包含至少一种单体的或低聚的二官能(甲基)丙烯酸酯。示例性的二官能(甲基)丙烯酸酯单体包括二元醇二官能(甲基)丙烯酸酯。此类化合物通常由含有2-10个碳原子的脂族二醇制备。合适的二官能(甲基)丙烯酸酯的示例为乙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯和二丙二醇二丙烯酸酯。

[0043] 得自二官能聚醚的二官能(甲基)丙烯酸酯也是可用的。示例包括聚乙二醇二(甲

基)丙烯酸酯和聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0044] 在一些示例性实施方案中,可聚合组合物包含至少一种单体的或低聚的单官能(甲基)丙烯酸酯。示例性的单官能(甲基)丙烯酸酯和其他可自由基固化的单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基酯、乙烯基醚、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸酰胺、N-取代的(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、壬基酚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、单(甲基)丙烯酸丁二醇酯、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯腈、马来酸酐、衣康酸、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸、N-乙烯基己内酰胺、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、羟基官能化聚己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟基异丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟基异丁酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯以及它们的组合。单官能(甲基)丙烯酸酯可用于例如调节预聚物组合物的粘度和官能度。

[0045] 低聚物材料也可用于制备包含本文所述亚微米粒子的材料。所述低聚材料有助于固化组合物的本体光学特性和耐用性。代表性二官能低聚物包括乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(6)双酚A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯。

[0046] 典型的可用二官能低聚物和低聚共混物包括可以商品名“CN-120”、“CN-104”、“CN-116”、“CN-117”得自沙多玛公司(Sartomer Co.)和以商品名“EBECRYL 1608”、“EBECRYL 3201”、“EBECRYL 3700”、“EBECRYL 3701”、“EBECRYL 608”得自佐治亚州士麦那的氰特表面技术公司(Cytec Surface Specialties, Smyrna, GA)的那些。其他可用的低聚物和低聚共混物包括可以商品名“CN-2304”、“CN-115”、“CN-118”、“CN-119”、“CN-970A60”、“CN-972”、“CN-973A80”和“CN-975”得自沙多玛公司和以商品名“EBECRYL 3200”、“EBECRYL 3701”、“EBECRYL 3302”、“EBECRYL 3605”、“EBECRYL 608”得自氰特表面技术公司的那些。

[0047] 聚合物转移层可由官能化的聚合物材料制成,诸如耐候型聚合物材料、疏水性聚合物材料、亲水性聚合物材料、抗静电聚合物材料、防污性聚合物材料、用于电磁屏蔽的导电聚合物材料、抗菌性聚合物材料、形状记忆聚合物材料或防磨损聚合物材料。亲水性或抗静电官能聚合物基体包含亲水性丙烯酸酯诸如甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、具有不同聚乙二醇(PEG)分子量的聚(乙二醇)丙烯酸酯及其他亲水性丙烯酸酯(例如,丙烯酸3-羟基丙酯、甲基丙烯酸3-羟基丙酯、丙烯酸2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙酯和丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯)。

[0048] 在一些实施方案中,可以通过例如在不超过可辐射固化预聚物的分解温度的温度下进行干燥来从组合物中移除溶剂。

[0049] 示例性溶剂包括直链、支链和环状烃、醇、酮和醚,包括丙二醇醚(例如,1-甲氧基-2-丙醇)、异丙醇、乙醇、甲苯、乙酸乙酯、2-丁酮、乙酸丁酯、甲基异丁基酮、甲基乙基酮、环己酮、丙酮、芳烃、异佛尔酮、丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、酯(例如,乳酸酯、乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯(PM乙酸酯)、二乙二醇乙醚乙酸酯(DE乙酸酯)、乙二醇丁醚乙酸酯(EB

乙酸酯)、双丙二醇一甲基乙酸酯(DPM乙酸酯)、异烷基酯、乙酸异己酯、乙酸异庚酯、乙酸异辛酯、乙酸异壬酯、乙酸异癸酯、乙酸异十二烷基酯、乙酸异十三烷基酯和其他异烷基酯)、水以及它们的组合。

[0050] 第一溶液还可包含链转移剂。链转移剂优选在聚合之前可溶于单体混合物中。合适的链转移剂的示例包括三乙基硅烷和硫醇。

[0051] 在一些实施方案中,可聚合组合物包含上述预聚物的混合物。可自由基固化的组合物的所需特性通常包括粘度、官能度、表面张力、收缩指数和折射率。经固化组合物的所需特性包括机械特性(如,模量、强度和硬度)、热特性(如,玻璃化转变温度和熔点)和光学特性(如,透射率、折射率和雾度)。

[0052] 已观察到所获得的表面结构受可固化的预聚物组合物的影响。例如,当在相同的条件下固化时,不同的单体得到不同的表面纳米结构。不同的表面结构可得到例如,不同的反射百分比、雾度和透射率。

[0053] 已观察到所获得的表面纳米结构由可自由基固化的预聚物组合物促进。例如,某些单甲基(丙烯酸酯)、双甲基(丙烯酸酯)和多甲基(丙烯酸酯)的结合可得到当在相同的条件下处理时表现出更优选的涂布特性(例如,反射百分比、雾度、透射率、耐钢丝棉刮擦性等)的表面纳米结构。相反地,不同的比率和/或不同的预聚物还可导致在类似处理条件下不能形成表面纳米结构。

[0054] 可自由基固化的预聚物中的组分比例可以是变化的。组合物可取决于,例如所需的涂层表面特性、本体特性以及涂布和固化条件。

[0055] 在一些实施方案中,可自由基固化的预聚物为硬质涂层材料。

[0056] 在一些实施方案中,聚合物转移层包括亚微米粒子。亚微米粒子可以为聚合物转移层提供耐久性和/或表面结构。

[0057] 分散于聚合物转移层中的亚微米粒子具有小于1微米的最大尺寸。亚微米粒子包括亚微米粒子(例如,纳米球和纳米管)。亚微米粒子可以是缔合的或未缔合的或这两者。亚微米粒子可具有球形或各种其他形状。例如,亚微米粒子可为细长的并具有一定范围的纵横比。在一些实施方案中,亚微米粒子可为无机亚微米粒子、有机(例如,聚合的)亚微米粒子或者有机和无机亚微米粒子的组合。在一个示例性实施方案中,亚微米粒子可为多孔粒子、中空粒子、实心粒子或它们的组合。

[0058] 在一些实施方案中,亚微米粒子在5nm至1000nm(在一些实施方案中,20nm至750nm、50nm至500nm、75nm至300nm或甚至100nm至200nm)的范围内。亚微米粒子具有在约10nm至约1000nm范围内的平均直径。亚微米(包括纳米尺寸的)粒子可包含例如碳、金属、金属氧化物(例如, SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、硅酸镁、氧化铟锡和氧化铟锡)、碳化物(例如, SiC 和 WC)、氮化物、硼化物、卤化物、碳氟化合物固体(例如,聚(四氟乙烯))、碳酸盐(例如,碳酸钙)以及它们的混合物。在一些实施方案中,亚微米粒子包括 SiO_2 粒子、 ZrO_2 粒子、 TiO_2 粒子、 ZnO 粒子、 Al_2O_3 粒子、碳酸钙粒子、硅酸镁粒子、氧化铟锡粒子、氧化铟锡粒子、聚(四氟乙烯)粒子或碳粒子中的至少一者。金属氧化物粒子可为完全凝聚的。金属氧化物粒子可为结晶的。

[0059] 在一些实施方案中,亚微米粒子具有多峰分布。在一些实施方案中,亚微米粒子具有双峰分布。

[0060] 示例性二氧化硅例如可以商品名“NALCO COLLOIDAL SILICA”(诸如产品2326、2727、2329、2329K和2329PLUS)得自伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化学公司(Nalco Chemical Co., Naperville, IL)。示例性热解二氧化硅包括例如可以商品名“AEROSIL series 0X-50”以及产品号-130、-150和-200得自新泽西州帕西波尼的赢创高施米特公司(Evonik Degussa Co., Parsippany, NJ);以及以商品名“CAB-O-SPERSE 2095”、“CAB-O-SPERSE A105”和“CAB-O-SIL M5”得自伊利诺斯州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp., Tuscola, IL)的那些。其他示例性胶态二氧化硅例如可以商品名“MP1040”、“MP2040”、“MP3040”和“MP4540”得自日产化学公司(Nissan Chemicals)。

[0061] 在一些实施方案中,亚微米粒子是经过表面改性的。优选地,表面处理使亚微米粒子稳定化,使得所述亚微米粒子良好地分散于可聚合树脂中,并且产生基本上均匀的组合物。在一些实施方案中,亚微米粒子可在其表面的至少一部分上用表面处理剂改性,从而使稳定化亚微米粒子可在固化期间与可聚合树脂共聚合或反应。

[0062] 在一些实施方案中,用表面处理剂来处理所述亚微米粒子。通常,表面处理剂具有将附接到粒子表面(共价地、离子键地或通过强的物理吸附进行附接)的第一端,以及在固化期间赋予粒子与树脂的相容性和/或与树脂反应的第二端。表面处理剂的示例包括醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。优选类型的处理剂部分地由金属氧化物表面的化学性质决定。硅烷对于二氧化硅和其他含硅粒子来说是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物诸如氧化锆来说是优选的。

[0063] 表面改性可在与单体混合之后进行或在混合完成后进行。就硅烷而言,优选的是在结合到树脂中之前使硅烷与亚微米粒子或亚微米粒子表面反应。所需的表面改性剂的量取决于若干因素,诸如粒度、粒子类型、改性剂的分子量和改性剂类型。

[0064] 不具有可自由基共聚的基团的表面处理剂的示例性实施方案包括化合物,诸如异辛基三-甲氧基-硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基-乙氧基乙基氨基甲酸酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-(2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基)乙酸(MEEAA)、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及它们的混合物。一个示例性的硅烷表面改性剂例如可以商品名“SILQUEST A1230”得自康涅狄格州威尔顿的迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials, Wilton, CT)。

[0065] 与可固化树脂可自由基共聚的表面处理剂的示例性实施方案包括下列化合物:3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基-丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸β-羧乙酯以及它们的混合物。

[0066] 多种方法可用于对亚微米粒子的表面进行改性,包括在亚微米粒子中添加表面改

性剂(例如,以粉末或胶态分散体的形式)并使表面改性剂与亚微米粒子进行反应。其他可用的表面改性方法在例如美国专利No.2,801,185(Iler)和No.4,522,958(Das等人)中有所描述。

[0067] 对胶态分散体中的亚微米粒子的表面改性可以多种方式完成。通常该过程涉及无机分散体与表面改性剂的混合物。任选地,在此时可以加入助溶剂(例如,1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺和1-甲基-2-吡咯烷酮)。助溶剂能够增强表面改性剂的溶解度以及经表面改性的亚微米粒子的分散性。包含无机分散体和表面改性剂的混合物随后在室温或高温下通过混合来反应或者无需混合而反应。在一种示例性方法中,可使混合物在约85-100℃下反应约16小时,从而得到经表面改性的分散体。在对金属氧化物进行表面改性的另一种示例性方法中,金属氧化物的表面处理可包括将酸性分子吸附到粒子表面。重金属氧化物的表面改性优选地在室温下发生。

[0068] 用硅烷对 ZrO_2 进行的表面改性可在酸性条件或碱性条件下实现。在一个示例中,将硅烷在酸性条件下加热适合的时间段。此时,将分散体与氨水(或其它碱)混合。此方法允许从 ZrO_2 表面移除与酸抗衡的离子,以及允许与硅烷反应。在另一种示例性方法中,使亚微米粒子从分散体中沉淀出来并与液相分离。

[0069] 然后可用多种方法将经表面改性的亚微米粒子结合到可自由基固化的预聚物中。在一些实施方案中,采用溶剂交换程序将树脂添加到经表面改性的分散体,然后通过蒸发以移除水和助溶剂(如果使用的话),由此使得经表面改性的亚微米粒子分散于可自由基固化的预聚物中。蒸发步骤可例如通过蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥而实现。

[0070] 在一些实施方案中,如果需要,可将经表面改性的亚微米粒子萃取到不能与水混溶的溶剂中,然后再进行溶剂交换。

[0071] 用于将经表面改性的亚微米粒子结合到可自由基固化的预聚物中的另一种示例性方法包括将经表面改性的亚微米粒子干燥成粉末,然后添加亚微米粒子分散于其中的可自由基固化的预聚物材料。本方法中的干燥步骤可通过适用于该体系的常规方法来完成(如,烘箱干燥、间隙干燥、喷雾干燥和旋转蒸发)。

[0072] 在一些实施方案中,通过将可自由基固化的预聚物和经表面改性的亚微米粒子与溶剂或溶剂混合物混合来产生涂料溶液。该涂料溶液有助于可自由基固化的组合物的涂布。

[0073] 涂料溶液可例如通过将所需的涂布溶剂添加至如上所述制备的可自由基固化的预聚物和亚微米粒子组合物中来获得。

[0074] 在一个示例性实施方案中,涂料溶液可通过将经表面改性的亚微米粒子溶剂交换到涂布溶剂中,然后添加可自由基固化的预聚物来制备。

[0075] 在另一个示例性实施方案中,涂料溶液可通过将经表面改性的亚微米粒子干燥成粉末来制备。然后将粉末分散于所需的涂布溶剂中。本方法中的干燥步骤可通过适用于该体系的常规方法来完成(如,烘箱干燥、间隙干燥、喷雾干燥和旋转蒸发)。该分散可例如通过混合超声、碾磨和微流体化来促进。

[0076] 已观察到表面改性剂会影响获得的表面结构。另外,已观察到亚微米粒子表面改性剂会影响涂层的本体特性和表面结构。表面改性剂可用于调整亚微米粒子与可自由基固化的预聚物和溶剂体系的相容性。已观察到这会影响例如可辐射固化组合物的清晰度和粘

度。另外,已观察到经改性的亚微米粒子固化成聚合物涂层的能力会影响固化过程期间第一区域的流变性。粘度和胶凝点会影响获得的表面结构。

[0077] 在一些实施方案中,表面改性剂的组合可能是有用的。在一些实施方案中,表面改性剂的组合可能是有用的,例如,其中至少一种试剂具有可与可自由基固化的预聚物共聚合的官能团。可自由基聚合的以及不可自由基聚合的可用比率包括100:0至0:100。可自由基聚合的表面改性剂以及不可自由基聚合的表面改性剂的示例性组合为3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(MPS)和可以商品名“SILQUEST A1230”得自例如迈图高新材料公司(Momentive Performance Materials)的硅烷表面改性剂。示例性表面改性剂组合包括摩尔比为100:0、75:25、50:50和25:75的MPS:A1230。

[0078] 已观察到亚微米粒子与可自由基固化的预聚物的重量比会影响表面结构。表面结构可以低于临界粘结剂浓度的比率形成。即,不需要粘结剂贫乏组合物即可获得表面结构。这容许配制时有更大的选择范围,并且还赋予聚合物粘结剂受限的体系更大的耐用性。还观察到允许容易地获得一系列涂层厚度。

[0079] 已观察到所获得的表面纳米结构受组合物中亚微米粒子与可自由基固化的预聚物的重量比的影响。例如,调整重量比(如,10:90、30:70、50:50、70:30等)可得到当在相同的条件下处理时表现出更优选的涂布特性(例如,反射百分比、雾度、透射率、耐钢丝棉刮擦性、表面粗糙度等)的表面纳米结构。

[0080] 经表面改性的亚微米二氧化硅粒子与可自由基固化的预聚物的重量比为粒子载荷的量度。通常,经表面改性的亚微米粒子以约10:90至80:20(在一些实施方案中,例如20:80至70:30)范围内的量存在于聚合物转移层中。

[0081] 可固化的预聚物组合物可使用常规的技术来聚合,诸如热固化、光固化(通过光化辐射来固化)或电子束固化。在一个示例性实施方案中,通过将树脂暴露于紫外光(UV)或可见光而使树脂光聚合。可在可聚合组合物中使用常规的固化剂或催化剂,并基于组合物中的官能团进行选择。如果使用多种固化官能团,则可能需要多种固化剂或催化剂。将一个或多个固化技术(诸如热固化、光固化和电子束固化)进行组合在本公开的范围之内。

[0082] 引发剂(诸如光引发剂)可按能有效地促进存在于第二溶液中的预聚物发生聚合的量使用。光引发剂的量可根据例如引发剂的类型、引发剂的分子量、所得微结构化材料的预期应用以及聚合方法(包括方法的温度和所用光化辐射的波长)而变化。可用的光引发剂包括例如分别可以商品名“IRGACURE”和“DAROCURE”(包括“IRGACURE 184”和“IRGACURE 819”)得自汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals)的那些。

[0083] 在一些实施方案中,引发剂混合物和引发剂类型可用于例如控制该方法不同区段中的聚合。在一个实施方案中,任选的后加工聚合可为需要产热的自由基引发剂的热引发聚合。在其他实施方案中,任选的后加工聚合可为需要光引发剂的光化辐射引发聚合。后加工光引发剂可与用于对溶液中的聚合物进行聚合的光引发剂相同或不同。

[0084] 已观察到光引发剂浓度对涂层的表面结构具有影响。已观察到光引发剂会影响聚合速率。达到胶凝点所需的时间和该第一区域的粘度的相应增加受到影响。在一些实施方案中,光引发剂浓度的范围为总固体的0.25-10重量%(在一些实施方案中,0.5-5重量%,或甚至1-4重量%)。

[0085] 已观察到表面纳米结构由添加到可自由基固化的预聚物组合物的光引发剂的量

促进。例如,不同量的光引发剂的结合可得到当在相同的条件下处理时表现出更优选的涂布特性(如,反射百分比、雾度、透射率、耐钢丝棉刮擦性等)的表面纳米结构。

[0086] 已观察到用于形成表面纳米结构的方法由添加到可自由基固化的预聚物组合物的光引发剂的量促进。例如,不同量的光引发剂的结合可得到表现出更优选的加工条件(例如,幅材速度、抑制气体浓度、光化辐射等)的表面纳米结构。

[0087] 可将表面均化剂添加到材料(溶液)中。均化剂优选地用于使聚合物转移层平滑。示例包括有机硅均化剂、丙烯酸类均化剂和含氟均化剂。在一个示例性实施方案中,有机硅均化剂包括聚二甲基硅氧烷主链,在该主链上加入了聚氧化亚烷基。

[0088] 已观察到所获得的表面纳米结构由加入可自由基固化的预聚物组合物的添加剂促进。例如,某些低表面能材料的结合可得到表现出更优选的涂布特性(例如,反射百分比、雾度、透射率、耐钢丝棉刮擦性等)的表面纳米结构。

[0089] 在一些实施方案中,可以添加低表面能添加剂(例如,可以商品名“TEGORAD 2250”得自维吉尼亚州霍普韦尔的赢创高施米特公司(Evonik Goldschmidt Corporation, Hopewell, VA),以及含有在美国专利公布2010/0310875A1(Hao等人)中作为共聚物B制备的共聚物(HFPO)的全氟聚醚),其量在0.01重量%至5重量%(在一些实施方案中,在0.05重量%至1重量%,或者甚至0.01重量%至1重量%)的范围内。

[0090] 期望聚合物转移层产生无缺陷的涂层。在一些实施方案中,可在涂布工艺期间出现的缺陷可包括光学质量、起雾、粗糙、起皱、微凹、反润湿等。这些缺陷可通过采用表面均化剂而最小化。示例性均化剂包括以商品名“TEGORAD”得自赢创高施米特公司(Evonik Goldschmidt Corporation)的那些。表面活性剂诸如含氟表面活性剂可以被包含在可聚合的组合物中,例如以减少表面张力、改善润湿、允许涂层更光滑并使涂层缺陷更少。

[0091] 剥离衬片

[0092] 聚合物转移层可以被涂布到剥离衬片上。在一些实施方案中,剥离衬片包含PET膜上的剥离材料。适当的剥离涂层将取决于所用的聚合物转移层。如上所述,聚合物转移层应该充分地粘附到剥离衬片,使得衬片在阻挡复合物的处理和运输期间保持在适当的位置,但是当衬片被有意地移除时干净地从剥离衬片转移(即释放)。

[0093] 有用的剥离衬片在例如美国专利申请公布2009/0000727(Kumar等人)中有所描述,该专利公布以引用方式并入本文。这种剥离衬片包括剥离材料,该剥离材料可通过照射(例如,通过使用紫外线或电子束)在20℃和1Hz的频率下的剪切储能模量为约 1×10^2 Pa至约 3×10^6 Pa的剥离材料前体而形成。使用具有25.4mN/m的润湿张力的甲醇和水(体积比为90:10)的混合溶液测量,剥离材料(照射后)具有15°以上的接触角。合适的剥离材料前体的示例包括具有在上述范围内的剪切储能模量的聚合物,例如聚(甲基)丙烯酸酯、聚烯烃或聚乙烯醚。

[0094] 可用的剥离材料前体的示例为具有两种丙烯酰基单体组分的共聚物,例如包含具有约12至约30个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯(下文称为“第一(甲基)丙烯酸烷基酯”)和包含具有1至约12个碳原子的烷基的(甲基)丙烯酸酯(下文称为“第二(甲基)丙烯酸烷基酯”)。

[0095] 第一(甲基)丙烯酸烷基酯包含有助于降低剥离材料的表面能的具有约12至约30个碳原子的相对较长烷基侧链。因此,第一(甲基)丙烯酸烷基酯起着赋予剥离材料低剥离

强度的作用。第一(甲基)丙烯酸烷基酯通常在侧链上不含极性基团(例如羧基、羟基或者含氮或磷的极性基团)。因此,第一(甲基)丙烯酸烷基酯不仅在低温下,而且甚至在暴露于相对较高的温度后也可赋予剥离材料相对较低的剥离强度。

[0096] 具有长链烷基的第一(甲基)丙烯酸烷基酯的优选示例包括(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸(异)十八烷基酯和(甲基)丙烯酸二十二烷基酯。基于第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯的总量计,第一(甲基)丙烯酸烷基酯通常以约10至约90重量%的量存在。

[0097] 第二(甲基)丙烯酸烷基酯包含具有1至约12个碳原子的相对较短的烷基侧链。该相对较短的烷基侧链使剥离材料的玻璃化转变温度降至约30℃或更低。因此,剥离材料前体的结晶度以及剪切储能模量均有所降低。

[0098] 在一个实施方案中,包含具有12个碳原子的烷基的第二(甲基)丙烯酸烷基酯与具有12个碳原子的第一(甲基)丙烯酸烷基酯相同。在这种情况下,除非存在其他组分,否则可由包含均聚物的剥离材料前体形成剥离材料。

[0099] 此外,第二(甲基)丙烯酸烷基酯通常在侧链上不含极性基团。因此,类似于第一(甲基)丙烯酸烷基酯,第二(甲基)丙烯酸烷基酯不仅在低温下而且在相对较高的温度下都能赋予相对较低的剥离强度。

[0100] 具有短链烷基的第二(甲基)丙烯酸酯的优选示例包括(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯和(甲基)丙烯酸月桂酯。以第一(甲基)丙烯酸烷基酯和第二(甲基)丙烯酸烷基酯的总量计,第二(甲基)丙烯酸烷基酯通常以约10至约90重量%的量存在。

[0101] 第一和/或第二(甲基)丙烯酸烷基酯可为具有诸如丙烯酸2-庚基十一烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯或(甲基)丙烯酸异壬酯的支化侧链的(甲基)丙烯酸酯。具有支化侧链的(甲基)丙烯酸酯降低了结晶度并因此减小了剪切储能模量和表面能。由包含具有约8至约30个碳原子的支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体组分组成的均聚物可用作剥离材料前体。例如,从所获得的剥离材料的表面能和剪切储能模量可以减小的观点来看,丙烯酸2-庚基十一烷基酯的均聚物为优选的剥离材料前体。包含含有直链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体组分和含有具有约8至约30个碳原子的支链烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体组分的共聚物也可用作剥离材料前体。例如,从所获得的剥离材料的表面能和剪切储能模量可以减小的观点来看,丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸异十八烷基酯的共聚物也是优选的剥离材料前体。

[0102] 可通过在存在聚合引发剂的情况下使(甲基)丙烯酸烷基酯聚合来获得优选的剥离材料前体。聚合引发剂并无特别限制,只要其可引发聚合反应即可。可用的聚合引发剂的示例包括:偶氮二化合物,诸如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)和2,2'-偶氮二(2-甲基戊腈);以及过氧化物,诸如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰。一些聚合引发剂为可商购获得的,诸如2,2'-偶氮二异丁腈和2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),它们可以商品名V-60和V-59得自日本大阪的和光纯药工业株式会社(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan))。聚合引发剂的量可以变化,但基于单体的重量计,聚合引发剂通常以约0.005至约0.5重量%的量使用。

[0103] 可通过任何已知的方法进行上述(甲基)丙烯酸烷基酯的聚合。例如,可使用溶液

聚合法,其涉及在溶剂中溶解(甲基)丙烯酸烷基酯,然后在溶液中进行聚合。可在聚合反应完成后直接取出并使用聚合物溶液。在这种情况下,待使用的溶剂不受具体限制。合适溶剂的一些示例包括乙酸乙酯、甲基乙基酮和庚烷。还可向溶剂中掺入链转移剂以便控制分子量。可聚合组合物的溶液聚合通常可在惰性气体(诸如氮气)氛围中在约50℃至约100℃的反应温度下进行约3至约24小时。

[0104] 当剥离材料前体为聚(甲基)丙烯酸酯时,剥离材料聚合物的重均分子量通常为约100,000至约2,000,000。如果重均分子量小于约100,000,那么剥离强度会增大,而当重均分子量超过约2,000,000时,合成期间聚合物溶液的粘度又会增大,使得聚合物溶液的处理相对较困难。

[0105] 只要可获得上述物理特性,即可通过聚烯烃构成剥离材料。可由具有约2至约12个碳原子的烯烃单体形成聚烯烃。可用的烯烃单体的示例包括:直链烯烃,诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯;以及支链烯烃,诸如4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-己烯、4-甲基-1-己烯、7-甲基-1-辛烯和8-甲基-1-壬烯。然而,由于它们的结晶度,乙烯或丙烯的均聚物(即聚乙烯和聚丙烯)通常不能满足剪切储能模量的物理特性。因此,当使用乙烯、丙烯等时,通常通过例如与1-丁烯、1-辛烯等共聚来降低剪切储能模量。

[0106] 相对于共聚物结构,从降低结晶度的观点来看,无规共聚物是优选的。然而,即使共聚物具有结晶度,只要剪切储能模量是可接受的,也可使用嵌段共聚物。重均分子量通常为约100,000至约2,000,000。具有高分子量的聚烯烃可通过常规已知的聚合方法制得,例如离子聚合,优选地为配位阴离子聚合。

[0107] 可用的可商购获得的聚烯烃的示例包括以EP01P和EP912P得自JSR Corporation (Tokyo, Japan)的乙烯/丙烯共聚物和以Engage™8407得自Dow Chemical的乙烯/辛烯共聚物。

[0108] 剥离材料前体还可以为具有上述性质的聚乙烯醚。用于聚乙烯醚的起始单体的示例包括直链或支链乙烯基醚,诸如正丁基乙烯基醚、2-己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚和十八烷基乙烯基醚。然而,例如聚十八烷基乙烯基醚不能满足剪切储能模量的上述物理特性。因此,当使用十八烷基乙烯基醚时,通常通过共聚例如2-乙基己基乙烯基醚来降低剪切储能模量。

[0109] 相对于共聚物结构,从降低结晶度的观点来看,无规共聚物是优选的。然而,即使共聚物具有结晶度,只要剪切储能模量是可接受的,也可使用嵌段共聚物。重均分子量通常为约100,000至约2,000,000。聚乙烯醚可通过离子聚合,例如通过阳离子聚合来制备。

[0110] 可在衬片基底(优选地为包含聚酯、聚烯烃或纸材的衬片基底)上提供剥离材料前体。然后,例如通过使用电子束或紫外线使剥离材料前体接受辐射处理。剥离材料前体通常不具有极性官能团,诸如羧基、羟基或酰胺基。因此,预计剥离材料前体对衬片基底将表现出较差的锚固性。然而,尽管剥离材料前体中不存在极性官能团,但可通过用辐射处理来增强衬片基底与剥离材料之间的锚固性。

[0111] 可按如下方式制造剥离衬片。可用例如包含乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和二氯甲烷中的至少一种的稀释剂稀释剥离材料前体溶液,然后涂布至预定的厚度,从而在衬片基底上形成剥离材料前体层。稀释剂可与溶液

聚合中所用的溶剂相同或不同。

[0112] 可使用的衬片基底的示例包括：塑料，诸如聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯膜）和聚烯烃；以及纸材。剥离材料前体的厚度取决于衬片基底的类型，但通常为约0.01至约1 μm （优选为约0.05至约0.5 μm ）。

[0113] 可通过例如电子束或紫外线来照射剥离材料前体。就使用电子束而言，通常在惰性气体诸如氮气下进行照射。其吸收剂量取决于剥离材料前体层的厚度和组成，通常为约1至约100kGy。如果使用紫外线，那么剥离材料前体层的照射能通常为约10至约300mJ/cm²（优选地为约20至约150mJ/cm²）。

[0114] 另一种可用的剥离材料前体的示例为丙烯酸类剥离剂前体，其包含具有能被紫外线辐射活化的基团（也称为“紫外活性基团”）的聚（甲基）丙烯酸酯，并具有在20℃和1Hz的频率下约 1×10^2 至约 3×10^6 Pa的剪切储能模量。在用紫外线辐射照射后，丙烯酸类剥离剂前体对于具有25.4mN/m的润湿张力的甲醇和水（体积比为90:10）的混合溶液具有约15°以上的接触角。

[0115] 丙烯酸类剥离剂前体可以为包含具有紫外活性基团的聚合物，诸如聚（甲基）丙烯酸酯的聚合物组合物。聚（甲基）丙烯酸酯例如由上述第一（甲基）丙烯酸烷基酯、上述第二（甲基）丙烯酸烷基酯和具有紫外活性基团的（甲基）丙烯酸酯形成的共聚物。

[0116] 就丙烯酸类剥离剂前体而言，优选的包含长烷基侧链的第一（甲基）丙烯酸烷基酯包括（甲基）丙烯酸十二烷基酯、（甲基）丙烯酸十六烷基酯、（甲基）丙烯酸十八烷基酯和（甲基）丙烯酸二十二烷基酯。

[0117] 基于第一（甲基）丙烯酸烷基酯和第二（甲基）丙烯酸烷基酯的总重量计，共聚物通常包含约10至约90重量%的量的第一（甲基）丙烯酸烷基酯或第二（甲基）丙烯酸烷基酯。

[0118] 聚（甲基）丙烯酸酯还可衍生自包含以下物质的单体组分：具有支链烷基（含约8至约30个碳原子）的（甲基）丙烯酸烷基酯和具有紫外活性基团的（甲基）丙烯酸酯。具有支链烷基的合适的（甲基）丙烯酸烷基酯的示例包括（甲基）丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸2-己基十二烷基酯、丙烯酸2-庚基十一烷基酯、丙烯酸2-辛基癸酯和（甲基）丙烯酸异壬酯。

[0119] 这样的具有支化侧链的（甲基）丙烯酸酯可通过降低结晶度来减小剪切储能模量和表面能。因此，就丙烯酸类剥离剂前体而言，如果其具有包含约8至约30个碳原子的支链烷基，则没有必要包含诸如上述第一（甲基）丙烯酸烷基酯和第二（甲基）丙烯酸烷基酯两种组分。例如，丙烯酸2-己基癸酯或丙烯酸2-辛基癸酯的聚合物可降低剥离剂的表面能。

[0120] 通常，单体组分在侧链上不具有极性基团。然而，只要丙烯酸类剥离剂前体具有如上所述的剪切储能模量，那么单体组分就可以例如在侧链上具有极性官能团。

[0121] 所述聚（甲基）丙烯酸酯具有紫外活性基团。通过用紫外线辐射照射，此紫外活性基团可在丙烯酸类剥离剂前体中产生自由基。所产生的自由基促使丙烯酸类剥离剂前体交联并粘附到衬片基底，从而改善衬片基底与剥离剂之间的粘附力。优选地，按每单位的聚（甲基）丙烯酸酯的重量计，具有紫外活性基团的（甲基）丙烯酸酯的量在约0.01至约1%的范围内。

[0122] 紫外活性基团不受具体限制，但其优选地衍生自二苯甲酮或苯乙酮。可通过以下方法将紫外活性基团引入聚（甲基）丙烯酸酯中：将具有紫外活性基团的（甲基）丙烯酸酯作为单体组分掺入，然后使包含（甲基）丙烯酸酯的单体组分聚合。

[0123] 丙烯酸类剥离剂前体的聚合物优选地具有在约100,000至约2,000,000范围内的重均分子量。

[0124] 可在存在聚合引发剂的情况下聚合上述单体组分以形成丙烯酸类剥离剂前体。优选地,聚合为溶液聚合。溶液聚合通常在以下状态下进行:其中在惰性气体诸如氮气氛围中于约50℃至约100℃下将单体组分与聚合引发剂一起溶于溶剂中。可使用诸如乙酸乙酯、甲基乙基酮或庚烷等溶剂。任选地,可通过向溶剂中加入链转移剂来控制聚合物的分子量。

[0125] 聚合引发剂不受具体限制。例如,偶氮二化合物,诸如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)或2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮二(2-甲基丙酸酯);以及过氧化物,诸如过氧化苯甲酰或过氧化月桂酰均可用作聚合引发剂。优选地,基于单体组分的总重量计,聚合引发剂以0.005至0.5重量%的范围内的量使用。

[0126] 在将如上所述的丙烯酸类剥离剂前体涂布于衬片基底上之后,通过用紫外线辐射照射将该前体转化为丙烯酸类剥离剂。通常,丙烯酸类剥离剂以0.01至1μm范围内的厚度形成在衬片基底上。通常通过在用丙烯酸类剥离剂前体涂布后用紫外线辐射照射来获得丙烯酸类剥离剂。如W001/64805和/或KOKAI(未经审查的日本专利公布)No.2001-240775中所公开,即使丙烯酸类剥离剂通常不具有极性官能团,丙烯酸类剥离剂也能通过用紫外线辐射照射而粘附到衬片基底。衬片基底可以为例如由塑料诸如聚酯或聚烯烃(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯)制成的膜或纸材。衬片基底的优选厚度在约10至约300μm的范围内。

[0127] 通常,丙烯酸类剥离剂前体通过上述溶液聚合制成,并以聚合物溶液的状态存在。因此,可使用诸如刮棒涂布机的涂布装置用聚合物溶液涂布衬片基底,厚度通常在约0.01至约1μm(优选0.05至0.5μm)的范围内。必要时,可在用稀释剂稀释直到达到预定的粘度后施涂聚合物溶液。稀释剂的示例包括乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、己烷、庚烷、甲苯、二甲苯和二氯甲烷。

[0128] 将如上所述施涂的丙烯酸类剥离剂前体通过用紫外线辐射照射转化为丙烯酸类剥离剂。用紫外线辐射照射的剂量根据聚(甲基)丙烯酸酯的种类和结构而变化,但通常可为在10至150mJ/cm²范围内的低剂量。

[0129] 阻挡复合物

[0130] 本发明的阻挡复合物可以用作无基底阻挡物来保护薄膜有机器件和无机器件免受湿气和氧气的影响。例如,如图1所示,包括阻气膜102、聚合物转移层104和剥离衬片106的阻挡复合物100可以被转移并粘附到例如另一膜、玻璃或光电器件诸如OLED。

[0131] 还可以使用双重阻挡复合物诸如图2所示的双重阻挡复合物。双重阻挡复合物500包括(a)第一阻挡复合物100,其包括设置在第一聚合物转移层104上的第一阻气膜102,(b)第二阻挡复合物200,其包括设置在第二聚合物转移层204上的第二阻气膜202,和(c)包括设置在第一阻气膜102与第二阻气膜202之间的交联聚合物层508的层。双重阻挡复合物可任选地在任一或两个聚合物转移层上具有诸如上述那些的剥离衬片(106,206)。

[0132] 交联聚合物层可以是例如包含硫醇-烯、(甲基)丙烯酸酯、环氧树脂或其它光学透明可聚合体系的UV、热或其他可交联的聚合物材料。在一些实施方案中,交联聚合物层具有约10℃或更高的T_g。在一些实施方案中,交联聚合物层具有约100kPa或更高的剪切模量。在一些实施方案中,交联聚合物层具有约2微米至约200微米,或约2微米至约100微米的厚度。

[0133] 用于该交联聚合物层的有用材料例如在共同未决的的申请62/232071 (Eckert等人)、62/256764 (Chakraborty等人)、62/148212 (Qiu等人)、62/195434 (Qiu等人)、62/080488 (Qiu等人) 和62/148212 (Qiu等人) 中有所描述,这些申请以引用方式并入本文。

[0134] 用于该交联聚合物层的有用材料可由聚氨酯丙烯酸酯低聚物和丙烯酸酯单体与光引发剂的共混物形成。在一些实施方案中,该共混物为大约65:35的聚氨酯丙烯酸酯低聚物:丙烯酸酯单体。

[0135] 在一些实施方案中,诸如图3所示的实施方案,交联聚合物层510包含水分和氧气敏感材料,诸如量子点512。目前,量子点膜结构包括在涂布有阻挡层的两个PET膜之间的量子点基体层。本发明的无基底阻挡复合物提供基本上(例如,50%)更薄的量子点制品。另外,本发明的量子点制品比具有相同量子点基体厚度的常规量子点膜构造更有效地用于光输出。

[0136] 在一些实施方案中,交联聚合物层包含以下中的一种或多种物质:导电粒子诸如银纳米线或碳纳米管、干燥剂纳米粒子、吸气剂纳米粒子、不同尺寸和组成的纳米粒子(如上所述)、UV阻挡分子、UV稳定分子诸如受阻胺光稳定剂(HALS)或非HALS、光漫射纳米粒子、改变光学效应诸如颜色或光吸收的化学染料等。

[0137] 可以使用粘合剂将本发明的阻挡复合物转移到另一个膜、基底或光电器件。例如,可以将阻挡复合物转移到包括触摸传感器、银纳米线、透明导电氧化物、偏振片、热稳定基底、覆盖窗膜、薄膜器件等的基底上。可以利用具有用于最终用途的合适光学性质(例如光学透明)的任何有用的粘合剂。例如,可以利用热熔粘合剂、UV固化粘合剂、压敏粘合剂(PSA)、热固性粘合剂、热塑性塑料或阻挡粘合剂。

[0138] 有用的阻挡粘合剂包括含有聚异丁烯树脂的粘合剂组合物,诸如美国专利8,232,350 (Fujita等人) 和共同未决的申请62/206044 (Johnson等人) 中描述的那些。

[0139] 有用的粘合剂的示例包括由丙烯酸酯制成的PSA,诸如均得自3M公司(明尼苏达州圣保罗市)(3M Company (St. Paul, MN))的3M Ultra-Clean Laminating Adhesive 501FL和光学透明粘合剂8141;橡胶,诸如得自Kraton公司(得克萨斯州休斯顿)(Kraton Corporation (Houston, TX))的KRATON苯乙烯嵌段共聚物;有机硅,诸如得自Rhodia Silicones (法国里昂)的RHODOTAK 343;以及聚烯烃,诸如美国专利5,112,882 (Babu等人) 中描述的聚(1-己烯)、聚(1-辛烯)和聚(4-乙基-1-辛烯);热熔粘合剂,诸如美国专利5,672,400 (Hansen等人) 中描述的增粘聚酰胺-聚醚共聚物的未加载型式和美国专利5,061,549中描述的热塑性聚合物粘合剂膜;可固化粘合剂、热固性和交联体系,诸如在美国专利5,362,421中描述的环氧树脂/热塑性共混物的未加载型式;在美国专利5,744,557 (McCormick等人) 中描述的氰酸酯/烯属不饱和半IPN;和WO 97/43352中描述的环氧树脂/丙烯酸酯组合物。压敏粘合剂、热熔粘合剂和可固化粘合剂的各种组合可用于本发明的实践中。

[0140] 本发明的阻挡复合物特别适用于保护OLED,因为它们不包含PET,PET具有固有的高折射率(即 $n > 1.6$)、短波长下的光吸收和双折射性能,这会损害OLED的性能。本发明的阻挡复合物是薄且柔性的。在一些实施方案中,本发明的阻挡复合物在1%的拉伸应变、2%的拉伸应变或甚至3%的拉伸应变下不显示阻挡失效。在一些实施方案中,本发明的阻挡复合物在1%的拉伸应变或甚至2%的拉伸应变下的100,000次循环后不显示阻挡失效。本发明

的阻挡复合物的每个部件具有小于约1.65的折射率,在400nm至700nm之间大于约88%的光学透射率,并且是非双折射的。如本文所用,“非双折射的”意指当用于保护薄膜器件时,在阻挡叠堆中未观察到双折射。

[0141] 经封装的薄膜器件

[0142] 本发明的阻挡复合物可用于保护薄膜器件不受氧气和湿气的影响。示例性薄膜器件包括OLED显示器和固态照明、太阳能电池、电泳和电致变色显示器、薄膜电池、量子点器件、传感器和其他有机电子器件。该阻挡复合物特别适用于需要保护免受氧气和湿气的影响以及柔性和高光学透射率的应用。

[0143] 可以将本发明的阻挡复合物转移到光电器件上以提供“无基底”的阻挡物来保护免受湿气氧气的影响。阻挡复合物因此可用于生产更薄的光电器件而不会有损性能。在一些实施方案中,本发明的阻挡复合物的厚度小于约50微米、小于约25微米或甚至小于约10微米。阻挡复合物可用于制造厚度小于约200微米、小于约100微米或甚至小于约50微米的经封装的薄膜光电器件。在一些实施方案中,经封装的薄膜器件为约10微米至约200微米厚、或者约20微米至约120微米厚、或者甚至约60微米至约90微米厚。

[0144] 如上所述,本发明的阻挡复合物特别适用于保护OLED。本发明可以应用于柔性OLED以替代通常直接沉积到柔性OLED器件上的一些或全部薄膜封装层。目前用于包封柔性OLED的制造方法遵循下面描述的方法。

[0145] 将由硅或铝的氧化物、氮化物或氮氧化物构成的第一薄膜阻挡层通过溅射沉积或通过等离子体增强化学气相沉积(CVD)工艺在真空中沉积到OLED的顶部上。然后将中间体单个阻挡层封装的柔性OLED从真空输送出来并进入空间中某个与大气分离的区域中,在该区域,通过吹扫连续的干燥氮气流将水蒸气和氧气控制到非常低的水平。然后将中间体薄膜封装的OLED定位在一排喷墨打印头下方,并将一层紫外辐射固化的丙烯酸酯单体和光引发剂施涂到第一薄膜阻挡物的顶部。然后将中间体封装的柔性OLED输送到第二环境受控区域并放置在一排紫外线灯下方,并使其保持静止达预定的时间量,以允许液体喷墨丙烯酸酯材料流平以提供在固化之前高度平滑的表面。接下来,通过打开紫外光使该丙烯酸酯单体层在适当的位置固化。然后将中间体封装的柔性OLED输送到第二真空室,在那里,通过溅射或等离子体增强化学气相沉积来沉积硅或铝的第二氧化物、氮化物或氮氧化物以完成封装过程。然后将薄膜封装的OLED循环至大气压下,并输送至后续的圆形偏振和触摸传感器层合工艺以完成柔性OLED显示器。

[0146] 将本发明的阻挡层转移到其他表面和基底的效用已经通过本文的实施例得到了证明,并且通过用单个层合步骤来代替两个步骤的喷墨和薄膜沉积工艺提供了一种简化并且成本更低的包封柔性OLED的方法。用本发明实现的转移阻挡层代替先前的薄膜封装层在多个方面都有益于柔性OLED制造商。例如,通过减少购买额外的昂贵喷墨和等离子体增强化学气相沉积工具的需求,可以显著降低封装工艺的成本。转移阻挡层合工艺还提供了通过将转移阻挡物层合到其他功能件诸如光提取、偏振膜和涂层、触摸传感器膜和柔性覆盖窗膜作为OLED的部分或完全一体式的顶侧来进一步降低成本的途径。此外,可以通过印刷、溶液涂布或气相沉积来直接加工转移阻挡复合物以获得其他功能。其他功能与可转移阻挡层的集成成为OLED制造商提供了众多替代方案,以便使其面板制造过程流水线化。

[0147] 实施例

[0148] 下面的实施例对本发明的目的和有益效果作出更进一步的解释,但这些实施例中列举的具体材料和用量以及其它条件和细节不应解释为是对本发明不当的限制。

[0149] 所用材料

[0150]	材料	说明	来源
	材料	说明	来源
	SR833M	液体三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	Irgacure 184	1-羟基环己基苯基酮	美国纽约州塔里顿的巴斯夫公司(BASF Corporation, Tarrytown, NY, USA)
	Dynasylan 1189	N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	德国埃森赢创公司(Evonik, Essen, DE)
	SiAl 旋转靶	90% Si/10% Al 靶材	美国缅因州比迪福德的索莱拉先进涂层美国公司(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME, USA)
	NSNF 剥离衬片	非有机硅非氟化剥离衬片	在 US2009/0000727 中描述
	SR492	丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	SR238	1,6-己二醇二丙烯酸酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	1-甲氧基-2-丙醇		
[0151]	Tegorad 2250	有机硅聚醚丙烯酸酯	美国弗吉尼亚州霍普维尔的赢创高施米特公司(Evonik Goldschmidt Corp., Hopewell, VA, USA)
	100nm 二氧化硅粒子		以下描述
	量子点	用胺官能化的有机硅稳定的红色和绿色 CdSe 量子点	加利福尼亚州米尔皮塔斯的 Nanosys 公司(Nanosys, Inc., Milpitas, California)
	TEMPIC	三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰尿酸酯 [CAS#36196-44-8]	德国马尔沙特的 Bruno Bock Chemische Fabrik 有限责任两合公司(Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG, Marschacht, Germany)
	TAIC	异氰尿酸三烯丙酯 [CAS#36196-44-8]	俄勒冈州波特兰的 TCI 美国公司(TCI America, Portland, Oregon)
	TPO-L	2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯	新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation, Florham Park, New Jersey)
	阻挡膜	FTB3-M-50	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)
	SR9003B	丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的

[0152]	材料	说明	来源
			沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	CN991	专有的脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物, 据信是 H12MDI 和 SR495 的反应产物	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	CN929	专有的三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物。	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	SR506a	丙烯酸异冰片酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer USA, LLC, Exton, PA, USA)
	MEK	甲基乙基酮	
	IPA	异丙醇	

[0153] 测试方法

[0154] 湿气阻挡性能

[0155] 如下所述,使用钙腐蚀测试来测量湿气阻挡性能。首先,在惰性环境中,将金属钙的厚的不透明反射层(约100nm厚)热蒸镀到载玻片上,以防止过早腐蚀。同时,将一片阻挡粘合剂层合到阻挡膜叠堆上以提供测试样品。然后,将具有粘合剂的测试样品层合到涂布有钙的载玻片。然后将载玻片暴露于温度为60℃并且相对湿度(RH)为90%的受控环境中。在环境暴露期间使用高分辨率光学扫描仪在不同时间点检查了载玻片。随着湿气渗透保护层,其侵蚀金属钙,使不透明的金属钙转变为透明的氧化钙。光学扫描仪将该反应解释为载玻片光密度的损失,并且该性质与水蒸气透过率(WVTR)相关。还使用MOCON PERMATRAN-W[®]700WVTR测试系统(可从明尼苏达州明尼阿波利斯的MOCON公司(MOCON Inc., Minneapolis, MN)商购获得)测量了一些样品的WVTR。从经涂布的膜片材中切割出直径四英寸的样品,并加载到该仪器中,对仪器进行设定,使该膜的一侧在50℃下经受100%的RH,直到获得稳定状态下的WVTR测量值。此仪器的最低检测限值为约0.005g/m²/天。

[0156] 湿气阻挡物失效测试中的拉伸应变

[0157] 湿气阻挡物失效时的拉伸应变是挠曲耐久性的一个预测因子,应变越大表明耐久性越好。通过将阻挡制品粘结到2密耳的PET基底,并将该复合物切成1英寸宽和8.5英寸长的条带来评估湿气阻挡物失效时的拉伸应变。将条带在夹具间距为4英寸的万能试验机中夹紧。以50mm/min的速率拉开夹具,直到达到预选应变,其中应变(以百分数表示)定义为 $\epsilon = (\text{以英寸/4英寸为单位的延伸}) \times 100$ 。当达到预选应变时,将试样从夹具取下并且如上所述评估湿气阻挡物。发生阻挡失效的应变定义为暴露于受控环境75小时发生至少约50%的光密度损失时的拉伸应变。

[0158] 在另一个测试中,试样在预选应变和0%应变之间重复循环。在100,000个循环后,将试样从夹具取下,并如前所述评估湿气阻挡物。失效定义为暴露于受控环境75小时发生至少约50%的光密度损失时的应变。

[0159] 动态折叠测试

[0160] 使用1密耳厚的光学透明粘合剂(3M[™]Optically Clear Adhesive 8146-1)将阻挡

复合物的第3层(如下所述)层合到1密耳厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜片上。然后从阻挡复合物的转移层上移除剥离衬片,并使用另一块1密耳厚的光学透明粘合剂将2密耳的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜片层合到暴露的转移层。将该阻挡层合物切成4"长×4"宽,以提供适于测试的样品。将样品安装在具有一个固定台和一个折叠台的动态折叠装置中,使1密耳PET侧朝下。折叠台从180度(即样品未弯曲)旋转到0度(即样品折叠),弯曲半径为1.6mm,由折叠台的两个相邻刚性板之间折叠状态(0度)中的间隙来确定。测试速率为约30个循环/分钟,并且测试持续时间为1,000个循环。动态折叠测试在室温下进行。观察并记录本测试中的失效(诸如分层、屈曲等),并且使用MOCON PERMATRAN-W[®] 700系统测量折叠后样品的湿气阻挡性能。阻挡层合物样品在动态折叠测试中的性能强烈依赖于粘附体的类型和厚度。

[0161] 光学延迟测试:

[0162] 使用M2000椭偏仪(J.A.Woollam)测量样品。用阻挡粘合剂将样品层合到载玻片上。使用双面Scotch[®]带(3M公司)将样品以水平位置施加到孔。使用WVase32和RetMeas软件计算了透射光的延迟。在一系列样品倾斜下测量了三次延迟,倾斜变化从-50°[®]+50°,步长为10°。测量波长范围为400至1000nm的延迟,并且还分析了波长441.7nm、533.6nm和631.8nm处的值。

[0163] 制备表面改性的纳米粒子的方法

[0164] 除非另外指明,否则这些实施例中的所有份数、百分比、比率等均按重量计。

[0165] 经表面改性的75nm二氧化硅粒子的制备。

[0166] 将1-甲氧基-2-丙醇(225.76g)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(3.18g)和自由基抑制剂溶液(0.11g的5%DI水溶液)与球形二氧化硅纳米粒子分散体(200.05g)混合,其中以商品名为Nalco 2329(伊利诺斯州贝德福德帕克的纳尔科公司(Nalco Company, Bedford Park, IL))在搅拌时获得了40.49%的二氧化硅含量。在玻璃广口瓶中将该溶液加热至80℃并在此温度下保持16小时。进一步加工此经表面改性的胶态分散体,以移除水并提高二氧化硅浓度。

[0167] 经表面改性的100nm二氧化硅粒子的制备。

[0168] 将1-甲氧基-2-丙醇(500.21g)、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(6.33g)和自由基抑制剂溶液(0.22g的5%DI水溶液)与双重离子交换球形二氧化硅纳米粒子分散体(450.03g)混合,其中在搅拌时二氧化硅含量为37.65%(以商品名Nissan MP1040得自得克萨斯州休斯顿的日产化学美国公司(Nissan Chemical America Corporation, Houston, TX))。(采用双重离子交换的预处理如下所述。)在油浴中将溶液加热至90℃并在三颈圆底烧瓶中在此温度下保持16小时。进一步加工此表面胶态分散体,以移除水并提高二氧化硅浓度。

[0169] 经表面改性的75nm纳米粒子的溶剂交换。

[0170] 以下面的方式进一步加工上述经表面改性的75nm二氧化硅纳米粒子:向一升的圆底烧瓶中加入表面改性的分散体(425.30g)。经由旋转蒸发移除水和1-甲氧基-2-丙醇以得到272.63g的最终重量。向烧瓶中装入额外量的1-甲氧基-2-丙醇(182.54g)并经由旋转蒸发再次移除水和1-甲氧基-2-丙醇,得到173.99g的最终重量。用1微米过滤器过滤该溶液。

所得固体含量为47.22重量%。

[0171] 经表面改性的100nm纳米粒子的溶剂交换。

[0172] 以下面的方式进一步加工上述经表面改性的100nm二氧化硅纳米粒子：向一升的圆底烧瓶中加入一部分的表面改性的分散体(454.92g)。经由旋转蒸发移除水和1-甲氧基-2-丙醇以得到272g的最终重量。向烧瓶中装入额外量的1-甲氧基-2-丙醇(228g)并经由旋转蒸发再次移除水和1-甲氧基-2-丙醇，得到186.18g的最终重量。将溶液用1微米过滤器过滤并收集在塑料Nalgene瓶中。向一升圆底烧瓶中装入剩余的表面改性分散体(496g)。经由旋转蒸发移除水和1-甲氧基-2-丙醇以得到223g的最终重量。向烧瓶中装入额外量的1-甲氧基-2-丙醇(228g)并经由旋转蒸发再次移除水和1-甲氧基-2-丙醇，得到183.41g的最终重量。将1-甲氧基-2-丙醇(5.7g)加入到旋转蒸发溶液中。将该溶液用1微米过滤器过滤并与第一批混合。所得固体含量为46.68重量%。

[0173] 用于通过双重离子交换预处理纳米粒子的方法。

[0174] 在进行表面改性之前对100nm非官能化纳米粒子进行如下预处理：将Dowex Monosphere 550A离子交换树脂(50.08g)与未官能化二氧化硅纳米粒子的原样溶胶(1000.8g, pH=9.09)混合，并搅拌15分钟。该溶胶达到pH=10.95。将离子交换树脂从处理过的纳米粒子溶胶中分离，以准备第二离子交换步骤。将Amberlite IR120(H)离子交换树脂混合到阴离子交换二氧化硅纳米粒子溶胶中，并允许搅拌20分钟。该溶胶达到pH=2.65。将Amberlite离子交换树脂从处理过的二氧化硅纳米粒子溶胶中分离。将氢氧化铵(3g)和水(17g)在烧杯中混合在一起。将双重离子交换二氧化硅纳米粒子溶胶与约75%的基础溶液混合以稳定它，得到最终的pH=9.24。双重离子交换溶胶的所得固体含量为37.65%。如上所述，将这种溶胶的450g等分试样用于100nm粒子的表面改性。

[0175] 实施例1：阻挡复合物的构造

[0176] 通过将1,6-己二醇二丙烯酸酯和丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(分别为“SR238”和“SR492”)以65:35的重量比混合来制备预聚物共混物。将经表面改性的75nm二氧化硅粒子溶液(622.9克, 45.3重量%固体)、预聚物共混物(230.89克)、1-甲氧基-2-丙醇(2583.02克)Irgacure184(15.44克)和Tegorad 2250(1.04克)混合在一起以形成具有55:45的离子：预聚物重量比的转移层涂料溶液(约15重量%总固体和基于总固体计3重量%PI)。

[0177] 然后以类似于W0 2013/116103(Kolb等人)和W0 2013/116302(Kolb等人)中描述的方法来涂布和处理转移层涂料溶液。。以20克/分钟的速率将涂料溶液递送至10英寸(25.4cm)宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在2密耳非有机硅非氟化(NSNF)剥离衬片上后，然后其通过三区气浮烘箱，每个区长约6.5英尺(2m)，并设定在130°F(54°C)下。衬片以30英尺/分钟(15.24cm/sec)的速度移动，以实现约5至6微米的湿涂层厚度。最后，经干燥的涂层进入气体净化UV光固化室，氧气浓度为5500ppm，配备有使用H灯泡的UV光源(得自马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外线系统有限公司(Fusion UV Systems Inc., Gaithersburg MD)的型号VSP/I600)。该经干燥的固化涂层在以下过程中用作转移层。

[0178] 通过在类似于U.S.5,440,446(Shaw等人)和U.S.7,018,713(Padiyath等人)中所述的涂布机的真空涂布机中用包括基础聚合物层(层1)、无机硅铝氧化物(SiAlO_x)阻挡层(层2)和保护性聚合物层(层3)的叠堆涂布上述转移层的粒子侧，制备了阻挡复合物。如下

形成各层：

[0179] 层1(基础聚合物层)：将上述转移层涂布的NSNF剥离衬片装载到卷对卷真空处理室中。对该室进行抽气，使压力下降到 2.9×10^{-5} 托。在用0.02kW等离子体功率的氮等离子体处理膜前侧表面(转移层)时，保持背面(NSNF剥离衬片的未涂布侧)与涂布转鼓接触，同时保持16英尺/分钟(8.13厘米/秒)的幅材速度。然后用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体(以商品名“SR833s”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer USA, Exton, Pa))涂布膜前侧表面。在涂布前于真空下将该单体脱气至20毫托的压力，以95:5的SR833s:Irgacure 184比率与Irgacure 184混合，加载到注射泵中，并以1.33mL/min的流率泵送通过60kHz的频率下运行的超声雾化器并进入保持在500°F(260°C)下的经加热汽化室中。所得的单体蒸气流冷凝到膜表面上，并通过暴露于来自汞合金UV灯泡(型号MNIQ 150/54XL, 新泽西州纽瓦克的贺利氏(Heraeus, Newark NJ))的紫外辐射而交联，以形成约750nm厚的基础聚合物层。

[0180] 层2(无机层)：在基础聚合物层沉积和交联之后，并且在膜背侧仍与鼓接触时，立即在基础聚合物层顶上溅射沉积SiAlO_x层。使用交流(AC)60kW电源(购自科罗拉多州柯林斯堡的先进能源工业公司(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, CO))来控制容纳两个90%Si/10%Al溅射靶的一对可旋转阴极(购自缅因州比迪福德的索莱拉先进涂层美国(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME))。在溅射沉积期间，来自气体质量流量控制器的氧气流率信号被用作比例-积分-微分控制回路的输入，以维持到阴极的预定功率。溅射条件为：AC电源16kW, 600V，其中在4.0毫托的溅射压力下，气体混合物含有350标准立方厘米/分(sccm)的氩气以及190sccm的氧气。这得到了沉积在基础聚合物层(层1)顶上18至28nm厚的SiAlO_x层。

[0181] 层3(保护性聚合物层)：在SiAlO_x层沉积之后并且膜仍然与鼓接触的情况下，立即使用与层1相同的一般条件涂布第二丙烯酸酯并使其交联，但不同的是：保护性聚合物层含有3重量%的N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(以DYNASYLAN 1189购自德国埃森市的赢创(Evonik Essen, DE))和3重量%的Irgacure 184，其余为Sartomer SR833s。根据上述程序测量了光学延迟，并且在图5中示出了数据。

[0182] 实施例2. 还包含基体的阻挡复合物

[0183] 通过混合32.3克TEMPIC、15.8克TAIC和0.4克TP0-L制备了硫醇-烯(TE)基体溶液。将该溶液在实施例1中提供的阻挡复合物的层3上用约100μm的涂层厚度进行刮涂，然后层合到2密耳的PET膜。使该构造暴露于持续时间约1秒的1J/cm²的光化辐射(贺利氏特种光源辐深紫外线公司的D-Bulb(Heraeus Noblelight Fusion UV D-Bulb))。然后移除阻挡复合物顶部上的NSNF剥离衬片。根据例如在US 8,922,733(Wheatley等人)中描述的程序测量了实施例2的光学透射率、雾度、清晰度和水蒸气透过率。结果在表2中示出。根据上述程序测量了光学延迟，并且在图5中示出了数据。

[0184] 实施例3.

[0185] 通过将1,6-己二醇二丙烯酸酯和丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(分别为“SR238”和“SR492”)以65:35的重量比混合来制备预聚物共混物。将经改性的粒子溶液(1100.03克, 46.61重量%固体)、上述预聚物共混物(314.79克)、1-甲氧基-2-丙醇(1406.62克)Irgacure 184(8.55克)和Tegorad 2250(1.7克)混合在一起以形成具有55:45

的离子:预聚物重量比的转移层涂料溶液(约15重量%总固体和基于总固体计3重量%PI)。

[0186] 以42克/分钟的速率将上述转移层涂料溶液递送至10英寸(25.4cm)宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在2密耳NSNF剥离衬片上后,然后其通过三区气浮烘箱,每个区长约6.5英尺(2m),并设定在130°F(54°C)。基底以30英尺/分钟(15.24cm/sec)的速度移动,以实现约11至12微米的湿涂层厚度。最后,经干燥的涂层进入气体净化UV室,氧气浓度为1960ppm,配备有使用H灯泡的UV光源(得自辐深紫外线系统有限公司(Fusion UV Systems Inc.)的型号VSP/I600)。该经干燥的固化涂层在以下过程中用作转移层。

[0187] 通过在真空涂布机中用基础聚合物层(层1)、无机硅铝氧化物(SiAlO_x)阻挡层(层2)和保护性聚合物层(层3)的叠堆涂布上述转移层的粒子侧,制备了阻挡复合物。如下形成各层:

[0188] 层1(基础聚合物层):将上述膜装载到卷对卷真空处理室中。对该室抽气,使压力下降到 2×10^{-5} 托。在用0.02kW等离子体功率的氮等离子体处理膜前侧表面(转移层)时,保持膜的背面(NSNF剥离衬片的未涂布侧)与涂布转鼓接触,同时保持16英尺/分钟(8.13厘米/秒)的幅材速度。然后用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体(以商品名“SR833s”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer USA, Exton, Pa))涂布膜前侧表面。在涂布前于真空下将该单体脱气至20毫托的压力,加载到注射泵中,并以1.33mL/min的流率泵送通过在60kHz的频率下运行的超声雾化器并进入保持在500F(260C)下的经加热汽化室中。所得的单体蒸气流冷凝到膜表面上,并使用在7.0kV和4mA下运行的多纤丝电子束固化枪进行电子束交联,以便形成大约750nm厚的基础聚合物层。

[0189] 层2(无机层):在基础聚合物层沉积和交联之后,并且在膜背侧仍与鼓接触时,立即在基础聚合物层顶上溅射沉积 SiAlO_x 层。使用交流(AC)60kW电源(购自科罗拉多州柯林斯堡的先进能源工业公司(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, CO))来控制容纳两个90%Si/10%Al溅射靶的一对可旋转阴极(购自缅因州比迪福德的索莱拉先进涂层美国(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME))。在溅射沉积期间,来自气体质量流量控制器的氧气流率信号被用作比例-积分-微分控制回路的输入,以维持到阴极的预定功率。溅射条件为:AC电源16kW,600V,其中在4.4毫托的溅射压力下,气体混合物含有350标准立方厘米/分(sccm)的氩气以及195sccm的氧气。这得到了沉积在基础聚合物层顶上18至28nm厚的 SiAlO_x 层。

[0190] 层3(保护性聚合物层):在 SiAlO_x 层沉积之后,并且膜仍然接触鼓时,立即使用与层1相同一般条件,涂布第二丙烯酸酯并使其交联;但不同的是(1)使用在7.0kV和10mA下运行的多纤丝电子束固化枪进行电子束交联。(2)保护性聚合物层含有3重量%的N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(作为DYNASYLAN 1189从德国埃森市的赢创公司(Evonik of Essen, DE)购得),其余是Sartomer SR833s。

[0191] 将刚才描述的阻挡复合物样品切割并层合到US 8,232,350(Fujita等人)中描述的一层柔性透明阻挡粘合剂上。同样如US 8,232,350中所述,该层合构造用于封装预先沉积到载玻片上的钙金属垫,钙封装的所有步骤都在氮惰性手套箱中进行。一旦层合构造被固定在钙上,NSNF剥离衬片PET膜就被剥离,仅留下包封钙垫的无基底阻挡材料/阻挡粘合剂层合物。还用该阻挡复合物包封了第二钙垫,其中NSNF剥离衬片留在原位。

[0192] 使用高分辨率平板扫描仪来生成经封装的钙垫的初始图像。然后将样品置于60

℃/90%RH的环境室中老化215小时,然后再次扫描。将经封装的垫的初始图像和215小时图像与由3M产品FTB3-50 (柔性透明阻挡物,具有 10^{-3}g/m^2 天的WVTR性能,50微米厚)阻挡膜和相同的粘合剂包封的钙垫组成的对照样品进行比较。老化215小时后,与对照物相比,图像显示几乎没有差异。这表明本发明的阻挡物性能至少与目前产品的阻挡物性能一样好,其被估计为在室温下 10^{-5} 至 10^{-3}g/m^2 天的范围内。

[0193] 在表1中报告了对照物 (FTB3-50) 的初始图像和215小时图像的光密度损失数据,以及来自该实施例的样品在衬片保持在原位和没有衬片情况下的光密度损失数据。较低的光密度损失意味着更好的抗水蒸气透过性。

[0194] 表1:光密度损失数据

[0195]	60C/90%RH 下的时间 (小时)	FTB3-50 (对照物)	实施例 3 (衬片保持在原位)	实施例 3 (移除衬片)
	0	0%	0%	0%
	215	26.37%	34.84%	32.82%

[0196] 实施例4:无基底量子点增强膜(QDEF)的制备

[0197] 通过混合32.3克TEMPIC、15.8克TAIC和0.4克TP0-L制备了硫醇-烯(TE)基体。在干燥的纯氮环境中,将0.41克红色量子点浓缩物和1.59克绿色量子点浓缩物加入到该基体中,并用Cowles桨片混合5分钟。将该溶液刮涂在如上述实施例3中制备的两个阻挡复合物之一的层3侧上,涂层厚度为约100 μm 。然后将两个阻挡复合物层合,使层3侧彼此面对。使该构造暴露于持续时间30秒的200 mJ/cm^2 的光化辐射(使用得自明尼苏达州霍普金斯的Clearstone技术公司(Clearstone Technologies,Hopkins MN)的CF200UV-LED,其在385nm、100至240V、6.0至3.5A和50至60Hz下运行)。然后从该构造的每侧移除NSNF剥离衬片,得到110 μm 厚的无基底量子点增强膜(QDEF)。

[0198] 比较例:

[0199] 210 μm 厚的QDEF膜的制备。

[0200] 使用实施例4的TE基体,将基体刮涂在两个FTB3-M-50阻挡膜中的一个上,涂层厚度为约100 μm 。然后将两个阻挡膜层合,使TE基体溶液在它们之间。使该构造暴露于持续时间30秒的200 mJ/cm^2 的光化辐射(使用得自明尼苏达州霍普金斯的Clearstone技术公司(Clearstone Technologies,Hopkins MN)的CF200UV-LED,其在385nm、100至240V、6.0至3.5A和50至60Hz下运行)。

[0201] 实施例4和比较例的光学性质

[0202] 然后测试了实施例4和比较例的构造的样品。测量包括亮度、颜色(白点CIE1931坐标)、绿色和红色量子点(PWL-G和PWL-R)两者的峰值波长,以及轴向效率。将轴向效率确定为样品所发射的红色和绿色相对于在垂直于样品的轴上测得的吸收蓝光量的相对输出。使用测得40尼特和交叉BEF的蓝色(450nm)漫射光源(得自3M公司)测量了颜色和亮度。使用PR-650分光光度计(得自加利福尼亚州查特斯沃思的光研究公司(Photo Research, Chatsworth CA))收集了辐射光谱。将两片BEF4-GT-90(得自3M公司)放置在位于漫射光源顶部的样品的顶部上。该测量程序在美国临时专利申请62/232071(Eckert等人),即2016年9月23日提交的现PCT申请US2016/053339中进一步描述。

[0203] 首先测试了制备的样品,然后在加速老化之后对其进行测试。一组样品在85℃下

老化并在100和500小时后测试。另一组在65℃和95%相对湿度下老化并在100和500小时后测试。测量结果报告于表3中。

[0204] 实施例5.

[0205] 制备了两个阻挡膜叠堆。首先,通过将1,6-己二醇二丙烯酸酯和丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(分别为“SR238”和“SR492”)以65:35的重量比混合来制备预聚物共混物。将表面改性的75nm粒子溶液(1320.02克,45.3重量%固体)、上述预聚物共混物(489.27克)、1-甲氧基-2-丙醇(1814.76克)、Irgacure 184(32.73克)和Tegorad 2250(2.19克)混合在一起以形成转移层涂料溶液(约30重量%总固体和基于总固体计3重量%PI,并且具有55:45的粒子:预聚物重量比)。

[0206] 以42克/分钟的速率将上述转移层涂料溶液递送至10英寸(25.4cm)宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在2密耳厚的NSNF剥离衬片上后,然后其通过三区气浮烘箱,每个区长约6.5英尺(2m),并设定在130°F(54℃)。基底以30英尺/分钟(15.24cm/sec)的速度移动,以实现约11至12微米的湿涂层厚度。最后,经干燥的涂层进入气体净化UV室,氧气浓度为5500ppm,配备有使用H灯泡的UV光源(得自辐深紫外线系统有限公司(Fusion UV Systems Inc.)的型号VSP/I600)。该经干燥的固化涂层在以下过程中用作转移层。

[0207] 然后由三层组装阻挡膜叠堆。为了形成层1,将上述膜装载到卷对卷真空处理室中。对该室抽气,使压力下降到 2×10^{-5} 托。在用0.02kW等离子体功率的氮等离子体处理膜前侧表面(转移层侧)时,保持膜的背面(NSNF剥离衬片的未涂布侧)与涂布转鼓接触,同时保持16英尺/分钟(8.13厘米/秒)的幅材速度。然后用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体(以商品名“SR833s”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer USA, Exton, Pa))涂布膜前侧表面。在涂布前于真空下将该单体脱气至20毫托的压力,以95:5的SR833s:Irgacure 184比率与Irgacure 184混合,加载到注射泵中,并以1.33mL/min的流率泵送通过60kHz的频率下运行的超声雾化器并进入保持在500F(260C)下的经加热汽化室中。所得的单体蒸气流冷凝到膜表面上,并通过暴露于来自汞合金UV灯泡(型号MNIQ150/54XL,得自贺利氏(Heraeus))的紫外辐射而交联,以形成约750nm厚的基础聚合物层。

[0208] 在基础聚合物层沉积和交联之后,并且在膜背侧仍与鼓接触时,立即将层2形成在基础聚合物层顶上的溅射沉积SiAl₁₀x层。使用交流(AC)60kW电源(购自科罗拉多州柯林斯堡的先进能源工业公司(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, CO))来控制容纳两个90%Si/10%Al溅射靶的一对可旋转阴极(购自缅因州比迪福德的索莱拉先进涂层美国(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME))。在溅射沉积期间,来自气体质量流量控制器的氧气流率信号被用作比例-积分-微分控制回路的输入,以维持到阴极的预定功率。溅射条件为:AC电源16kW,600V,其中在3.8毫托的溅射压力下,气体混合物含有350标准立方厘米/分(sccm)的氩气以及212sccm的氧气。这在层1顶上沉积得到了18至28nm厚的SiAl₁₀x层。

[0209] 在SiAl₁₀x层沉积之后并且膜仍然与鼓接触的情况下,立即使用与层1相同的一般条件涂布第二丙烯酸酯并使其交联,形成了层3,但不同的是:保护性聚合物层含有3重量%的N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(以DYNASYLAN 1189购自德国埃森市的赢创(Evonik Essen, DE))和3重量%的Irgacure 184,其余为Sartomer SR833s。

[0210] 然后形成第二种单独的阻挡复合物。通过将1,6-己二醇二丙烯酸酯和丙氧基化

(3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(分别为“SR238”和“SR492”)以65:35的重量比混合来制备预聚物共混物。将经表面改性的75nm粒子溶液(1320.02克,45.3重量%固体)、上述预聚物共混物(489.27克)、1-甲氧基-2-丙醇(1814.76克)、Irgacure 184(32.73克)和Tegorad 2250(2.19克)混合在一起以形成涂料溶液(约30重量%总固体和基于总固体计3重量%PI,并且具有55:45的粒子:预聚物重量比)。

[0211] 以42克/分钟的速率将上述涂料溶液递送至10英寸(25.4cm)宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在2密耳厚的NSNF剥离衬片上后,将其通过三区气浮烘箱,每个区长约6.5英尺(2m),并设定在130°F(54°C)。基底以30英尺/分钟(15.24cm/sec)的速度移动,以实现约11至12微米的湿涂层厚度。最后,经干燥的涂层进入气体净化UV室,氧气浓度为5500ppm,配备有使用H灯泡的UV光源(得自辐深紫外线系统有限公司(Fusion UV Systems Inc.)的型号VSP/I600)。该经干燥的固化涂层在以下过程中用作转移层。

[0212] 然后如前所述形成阻挡复合物。为了形成层1,将上述膜装载到卷对卷真空处理室中。对该室进行抽气,使压力下降到 2.9×10^{-5} 托。在用0.02kW等离子体功率的氮等离子体处理膜前侧表面(转移层)时,保持膜的背面(NSNF剥离衬片的未涂布侧)与涂布转鼓接触,同时保持16英尺/分钟(8.13厘米/秒)的幅材速度。然后用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体(以商品名“SR833s”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer USA, Exton, Pa))涂布膜前侧表面。在涂布前于真空下将该单体脱气至20毫托的压力,以95:5的SR833s:Irgacure 184比率与Irgacure 184混合,加载到注射泵中,并以1.33mL/min的流率泵送通过60kHz的频率下运行的超声雾化器并进入保持在500F(260C)下的经加热汽化室中。所得的单体蒸气流冷凝到膜表面上,并通过暴露于来自汞合金UV灯泡(型号MNIQ 150/54XL,得自贺利氏(Heraeus))的紫外辐射而交联,以形成约750nm厚的基础聚合物层。

[0213] 在基础聚合物层沉积和交联之后,并且在膜背侧仍与鼓接触时,立即将层2形成为在基础聚合物层顶上溅射沉积的SiAl₁₀x层。使用交流(AC)60kW电源(购自科罗拉多州柯林斯堡的先进能源工业公司(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, CO))来控制容纳两个90%Si/10%Al溅射靶的一对可旋转阴极(购自缅因州比迪福德的索莱拉先进涂层美国(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME))。在溅射沉积期间,来自气体质量流量控制器的氧气流率信号被用作比例-积分-微分控制回路的输入,以维持到阴极的预定功率。溅射条件为:AC电源16kW,600V,其中在4.0毫托的溅射压力下,气体混合物含有350标准立方厘米/分(sccm)的氩气以及190sccm的氧气。这在层1顶上沉积得到了18至28nm厚的SiAl₁₀x层。

[0214] 在SiAl₁₀x层沉积之后并且膜仍然与鼓接触的情况下,立即使用与层1相同的一般条件涂布第二丙烯酸酯并使其交联,形成了层3,但不同的是:保护性聚合物层含有3重量%的N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(以DYNASYLAN 1189购自德国埃森市的赢创(Evonik Essen, DE))和3重量%的Irgacure 184,其余为Sartomer SR833s。

[0215] 如实施例2中那样制备了硫醇-烯基体溶液,并在刚刚描述的两个阻挡复合物之一的层3侧上刮涂50微米的厚度。然后将两个阻挡复合物层合,使NSNF剥离衬片在外表面上并且硫醇-烯基体在它们之间。使该构造暴露于持续时间约1秒的1J/cm²的光化辐射(贺利氏特种光源辐深紫外线公司的D-Bulb(Heraeus Noblelight Fusion UV D-Bulb))。将剥离衬片从两侧移除。

[0216] 然后评估了该构造的光学性能和湿气阻挡性能。如实施例2中那样使用BYK HazeGard(可得自马里兰州哥伦比亚的BYK-Gardner (BYK-Gardner, Columbia MD))测量了透射率、雾度和清晰度。还测定了390nm至700nm的平均透射率。如先前所述使用Permatran 700测量了湿气性能。结果示于表2中。为了便于比较,对实施例2的构造以及普通PET进行了相似的测试。PET以及实施例2和实施例5的构造在350至800nm波长的光学透射率在图4中示出。

[0217] 表2

	厚度	平均 T%	透射率	雾度	清晰度	WVTR (g/m ² -天, 50C)
	μm	390 至 700nm	BYK Haze Guard			Permatran 700
PET	50	90.21	93.5	8.96	91.1	25
实施例 2	3	89.86	92.6	2.81	95.7	0.01
实施例 5	60	91.95	94.7	8.91	91.1	<0.005

[0219] 表3

初始数据						
样品	亮度	X	y	PWL-G (nm)	PWL-R (nm)	轴向效率(%)
比较例	318	0.2179	0.1869	532	626	61.7
实施例 4	358	0.2382	0.2178	533	626	66.4
t=100 小时, 85C						
比较例	319	0.2190	0.1881	532	626	61.8
实施例 4	362	0.2403	0.2201	533	626	67.1
t=500 小时, 85C						
比较例	316	0.2202	0.1865	532	626	61.0
实施例 4	344	0.2394	0.2131	533	626	63.6
t=100 小时, 65/95						
比较例	326	0.2195	0.1904	532	626	63.3
实施例 4	365	0.2404	0.2220	533	626	67.4
t=500 小时, 65/95						
比较例	324	0.2207	0.1912	532	626	62.1
实施例 4	362	0.2409	0.2205	533	626	66.5

[0221] 实施例6

[0222] 如实施例5中那样构造了双重阻挡复合物,但其中一个NSNF剥离衬片留在原位。将带有剥离衬片的阻挡粘合剂(如实施例3中所述)层合到暴露的叠堆(通过移除NSNF剥离衬片中的一个而暴露的一侧-与该叠堆的NSNF剥离衬片仍在原位的一侧相对)。这种构造可以用来封装湿气敏感器件诸如OLED。

[0223] 实施例7:单层阻挡复合物的制造

[0224] 通过将丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯和由Sartomer提供的专有脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物(商品名分别为SR9003B和CN991)以80:20的重量比混合,制备了预聚物共混物。将上述经表面改性的75nm二氧化硅粒子分散体(610.00克,47.2重量%固体)、预聚物共混物(672.29克)、1-甲氧基-2-丙醇(575.22克)、异丙醇(1342.02克)、Irgacure 184(光引发剂,19.40克)和Tegorad 2250(0.98克)混合在一起以形成涂料溶液(约30重量%总固体

和基于总固体计2重量%光引发剂)。该涂料溶液含有重量比为30:70的经表面改性的75nm 二氧化硅粒子和预聚物共混物。然后以类似于W0 2013/116103 (Kolb等人)和W0 2013/116302 (Kolb等人)中描述的方法来涂布和处理该涂料溶液。以36克/分钟的速率将涂料溶液递送至10英寸(25.4cm)宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在2密耳非有机硅非氟化(NSNF)剥离衬片上后,使涂布的剥离衬片通过三区气浮烘箱,其中每个区长约6.5英尺(2m),并分别设定在150°F (65.5°C)、190°F (87.8°C)和220°F (104.4°C)。剥离衬片以30英尺/分钟(15.24cm/sec)的速度移动,以实现约9至10微米的湿涂层厚度。最后,经干燥的涂层进入氮气净化UV光固化室,该室氧气浓度小于100ppm,并且配备有使用H灯泡的UV光源(得自马里兰州盖瑟斯堡的辐深紫外线系统有限公司(Fusion UV Systems Inc., Gaithersburg MD)的型号VSP/I600)。该经干燥的固化涂层在以下过程中用作转移层。通过在类似于美国专利5,440,446 (Shaw等人)和美国专利7,018,713 (Padiyath等人)中所述的涂布机的真空涂布机中用基础聚合物层(层1)、无机硅铝氧化物(SiAl₁₀x)阻挡层(层2)和保护性聚合物层(层3)顺序涂布上述构造的转移层,制备了柔性阻挡复合物。各层如下形成:

层1(基础聚合物层):将上述经转移层涂布的NSNF剥离衬片装载到卷对卷真空处理室中。对该室进行抽气,使压力下降到 2.2×10^{-5} 托。在用0.02kW等离子体功率的氮等离子体处理前侧表面(转移层)时,保持背面(NSNF剥离衬片的未涂布侧)与涂布转鼓接触,同时保持16英尺/分钟(8.13厘米/秒)的幅材速度。然后用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯单体(以商品名“SR833s”购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer USA, Exton, Pa))涂布前侧表面。在涂布之前,将SR833s单体在真空下脱气至20毫托压力,并与Irgacure 184以SR833:Irgacure 184重量比99:1混合。然后将该单体混合物装载到注射泵中,并在0.83mL/min的流率下泵送通过60kHz的频率下运行的超声雾化器并进入保持在500°F (260°C)的经加热汽化室中。所得的单体蒸气流冷凝到转移层表面上,并通过暴露于来自汞合金UV灯泡(型号MNIQ 150/54XL,新泽西州纽瓦克的贺利氏(Heraeus, Newark NJ))的紫外辐射而交联,形成大约470nm厚的基础聚合物层。层2(无机层):在基础聚合物层沉积和交联之后,并且在剥离衬片背侧仍与鼓接触时,立即在基础聚合物层顶上溅射沉积SiAl₁₀x层。使用交流(AC)60kW电源(购自科罗拉多州柯林斯堡的先进能源工业公司(Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, CO))来控制容纳两个90%Si/10%Al溅射靶的一对可旋转阴极(购自缅因州比迪福德的索莱拉先进涂层美国(Soleras Advanced Coatings US, Biddeford, ME))。在溅射沉积期间,来自气体质量流量控制器的氧气流率信号被用作比例-积分-微分控制回路的输入,以维持到阴极的预定功率。溅射条件为:AC电源16kW,600V,其中在2.4毫托的溅射压力下,气体混合物含有350标准立方厘米/分(sccm)的氩气以及212sccm的氧气。这得到了沉积在基础聚合物层(层1)顶上18至28nm厚的SiAl₁₀x层。层3(保护性聚合物层):在SiAl₁₀x层沉积之后并且剥离衬片仍然与鼓接触的情况下,立即使用与层1相同的一般条件涂布第二丙烯酸酯并使其交联,但不同的是:保护性聚合物层含有3重量%的N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(以DYNASYLAN 1189购自德国埃森市的赢创(Evonik Essen, DE))和1重量%的Irgacure 184,其余为Sartomer SR833s。以1.77mL/min的流率输送单体混合物,导致大约1000nm厚的顶部聚合物层。

[0225] 使用这种阻挡复合物进行如上所述的动态折叠测试。使用Mocon **Permatran-W[®]** 700系统评估了用该阻挡复合物制成并经受动态折叠测试的阻挡层合物以及对照阻挡层合

物样品 (未经受折叠测试) 的湿气阻挡性能,如上所述。数据在表4中提供,并且显示阻挡层合物经历了折叠测试,WVTR没有可检测到的增大。

[0226] 表4:经受动态折叠测试的阻挡层合物和对照 (未测试) 层合物的WVTR测试结果。

[0227]	样品	水蒸气透过率
	折叠阻挡层合物	低于Mocon Permatran-W 700检测限,<0.005g/m ² /天
	对照阻挡层合物	低于Mocon Permatran-W 700检测限,<0.005g/m ² /天

[0228] 实施例8:双层阻挡复合物的制造

[0229] 将由Sartomer供应的专有三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯低聚物与丙烯酸异冰片酯 (分别为商品名CN929和SR506a) 的预聚物共混物以65.5:35.5重量比混合。将预聚物共混物 (1980克)、甲基乙基酮 (2000克) 和20克光引发剂2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯混合在一起形成基体层涂料溶液 (约50重量%总固体和基于总固体计1重量%光引发剂)。以35克/分钟的速率将上述基体层涂料溶液递送至10英寸 (25.4cm) 宽的槽式涂布模具。在将溶液涂布在实施例7的阻挡复合物的层3上后,使其通过三区气浮烘箱,其中每个区长约6.5英尺 (2m),并分别设定在150°F (65.5°C)、160°F (71.1°C) 和170°F (76.7°C)。剥离衬片以30英尺/分钟 (15.24cm/sec) 的速度移动,以实现约10至12微米的湿涂层厚度。一旦基体层涂层干燥后,将实施例7的第二阻挡复合物的层3层合到干燥的基体层涂层上以形成未固化的层合物。最后,未固化的涂层进入氮气净化UV光固化室,氧气浓度小于100ppm,配备有使用D灯泡的UV光源 (得自辐深紫外线系统有限公司 (Fusion UV Systems Inc.,Gaithersburg MD) 的型号VSP/I600),产生固化的双层阻挡复合物。

[0230] 实施例9:还包含阻挡粘合剂的阻挡层合物

[0231] Escorez 5300氢化石油烃树脂购自埃克森美孚化工公司 (得克萨斯州休斯顿) (ExxonMobil Chemical Company (Houston,TX))。配方重量为:(i) 400,000g/mol (Oppanol B50SF); (ii) 800,000g/mol (Oppanol B80) 的聚异丁烯得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司 (BASF,Florham Park,NJ)。甲苯购自VWR国际公司 (宾夕法尼亚州拉得纳) (VWR International (Radnor,PA))。SKC-02N剥离衬片卷购自SKC Haas (韩国首尔) (SKC Haas (Seoul,Korea))。Aldrich 634182氧化钙纳米粉末购自西格玛奥德里奇公司 (密苏里州圣路易斯) (Sigma-Aldrich (Saint Louis,MO))。疏水改性的20nm二氧化硅是使用2016年6月16日提交的美国临时专利申请62/351,086的方法获得的。

[0232] 将如实施例7中所述的阻挡层合物层合到2016年6月16日提交的美国临时专利申请62/351,086中所述类型的阻挡粘合剂。使用10加仑Ross三轴VersaMix配混机制成阻挡粘合剂溶液。为了制备阻挡粘合剂溶液,将0.1磅Aldrich氧化钙纳米粉末粒子 (目录号634182) 和0.5磅疏水改性的20nm二氧化硅粒子 (在美国临时专利申请62/351,086中描述) 以及40磅甲苯一起添加到该配混机中。使用转子-定子混合器、高剪切混合器和锚刀将粒子分散1小时。当粒子分散时,将4.7磅Oppanol B80聚异丁烯、2.35磅Oppanol B50聚异丁烯和2.35磅Escorez 5300增粘剂添加到配混机中。将Oppanol B80和Oppanol B50切成1"立方体,然后添加到配混机中。使用转子-定子混合器、高剪切混合器和锚刀将溶液混合,直到树脂 (聚异丁烯和增粘剂) 均匀,这花费了20小时。

[0233] 然后使用5.0cc/转的Zenith泵将阻挡粘合剂溶液泵送通过50μm过滤器,并用B&M模具涂布头将其涂布到SKC-02N剥离衬片的剥离侧上。然后使经涂布的剥离衬片通过150°F

的间隙干燥器、176°F的第一烘箱区、248°F的第二烘箱区和248°F的第三烘箱区。在烘箱中移除甲苯,在剥离衬片上留下具有表5所示组成的阻挡粘合剂组合物。

[0234] 表5:阻挡粘合剂组合物。

[0235]	材料	组合物
	Oppanol B80	47重量%
	Oppanol B50	23.5重量%
	Escorez 5300	23.5重量%
	疏水改性的20nm二氧化硅	5重量%
	Aldrich 634182氧化钙纳米粉末	1重量%

[0236] 通过烘箱后的阻挡粘合剂的所得干燥厚度为12微米。干燥后,将实施例7的单层阻挡复合物的保护层(层3)表面通过辊隙层合到阻挡粘合剂,得到包含还层合到阻挡粘合剂的阻挡层合物的产品。

[0237] 实施例8和实施例9的光学性质和WVTR测量

[0238] 如实施例5所述,使用BYK Haze Guard来测量实施例8和实施例9的阻挡复合物的光学性质。将实施例9层合到玻璃,并移除剩余的NSNF剥离衬片,之后进行分析。使用如上在湿气阻挡性能中所述的PERMATRANW 700测量了WVTR数据,并报告在表6中。

[0239] 表6:与PET相比,实施例8和实施例9的光学性质和WVTR数据。

[0240]

	厚度	透射率(%)	雾度(%)	清晰度(%)	WVTR(g/m ² ·天, 50℃)
	(微米)	BYK Haze Guard			Permatran W 700
PET	50	93.5	8.96	91.1	25
实施例 8	13	94	2.31	98.1	<.005
实施例 9	16	92.5	3.15	98.3	<.005

[0241] 实施例10:还包含阻挡粘合剂的双层阻挡复合物

[0242] 从实施例8的双层阻挡复合物在线移除一层NSNF剥离衬片,从而暴露出其中一个转移层。将暴露的转移层通过辊隙层合到暴露的经干燥的阻挡粘合剂(实施例9中所述),得到包含还层合到阻挡粘合剂的双层阻挡层合物的产品。

[0243] 本文所引述的专利公开的全部公开内容以引用方式全文并入本文,如同每种专利公开单独并入本文。在不脱离本发明范围和实质的前提下,对本发明的各种变型和更改对本领域的技术人员而言将显而易见。应当理解,本发明并非意图不当地限制于本文所示出的示例性实施方案和实施例,并且上述实施例和实施方案仅以举例的方式提出,而且本发明的范围旨在仅受下面本文所示出的权利要求书的限制。

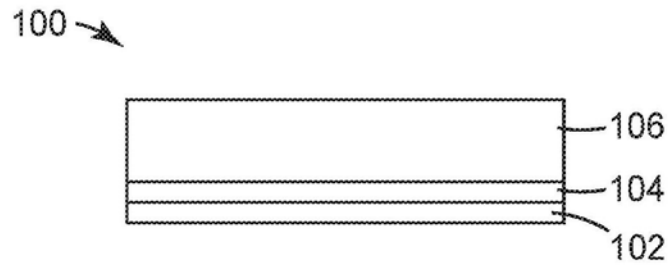


图1

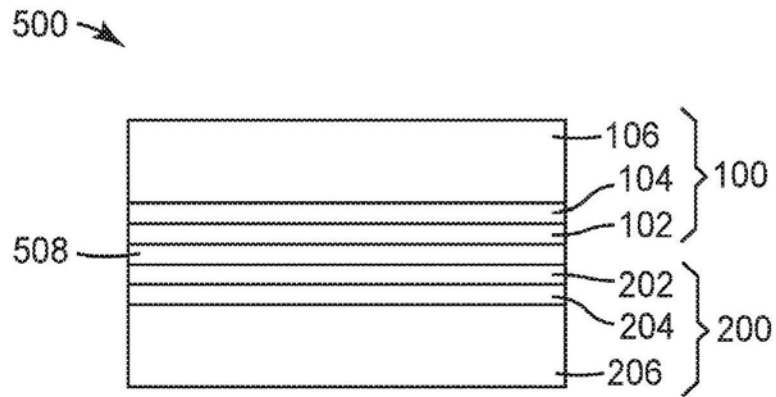


图2

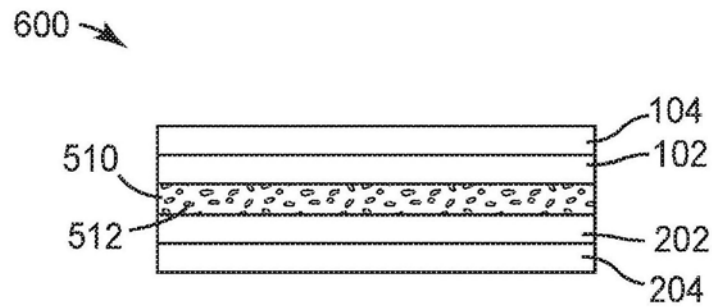


图3

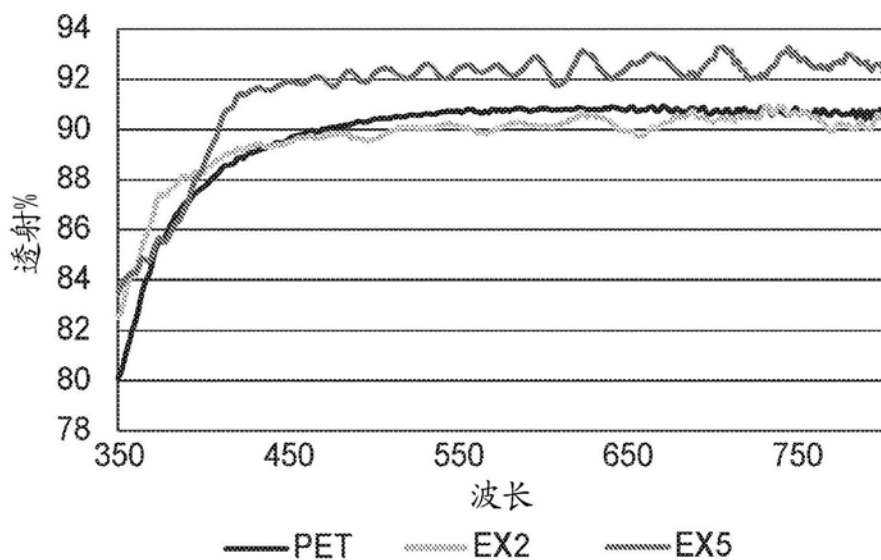


图4

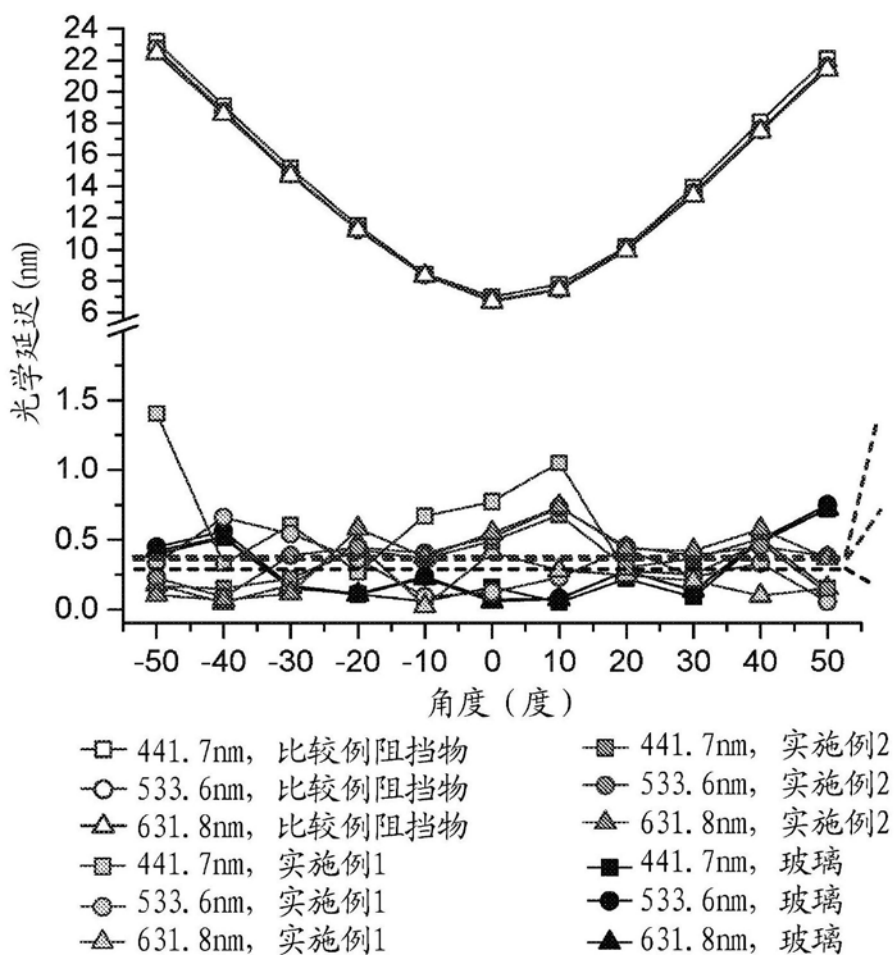


图5