



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113785014 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 16

(21) 申请号 202080018059.7  
 (22) 申请日 2020.02.03  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 113785014 A  
 (43) 申请公布日 2021.12.10  
 (30) 优先权数据  
 19155268.6 2019.02.04 EP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2021.09.01  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/IB2020/050837 2020.02.03  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02020/161595 EN 2020.08.13  
 (73) 专利权人 高新特殊工程塑料全球技术有限公司  
 地址 荷兰, 贝亨奥普佐姆

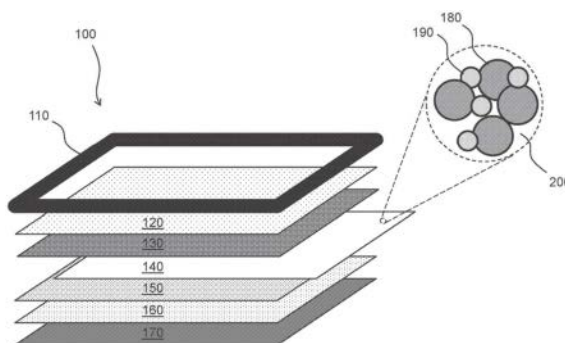
(72) 发明人 C·L·海因 周昊 周兵  
 M·切拉穆图 D·D·贡巴斯  
 (74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245  
 专利代理师 张全信  
 (51) Int.Cl.  
 C08L 33/12 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 US 2009124749 A1, 2009.05.14  
 CN 107075358 A, 2017.08.18  
 CN 108873472 A, 2018.11.23  
 CN 102575095 A, 2012.07.11  
 CN 104145001 A, 2014.11.12  
 WO 2016060643 A1, 2016.04.21  
 CN 104428343 A, 2015.03.18  
 审查员 杨森  
 权利要求书1页 说明书25页 附图14页

## (54) 发明名称

包括聚碳酸酯-硅氧烷共聚物共混物的量子点膜

## (57) 摘要

一种热塑性组合物包括:包括约30wt%至约90wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和约5wt%至约70wt%的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的热塑性聚合物;和包括量子点的多种光致发光材料。



1. 一种热塑性组合物,其包含:  
包含30 wt%至90 wt%聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 和5 wt%至70 wt%的硅氧烷含量为35 wt%至45 wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷) 共聚物的热塑性聚合物;和  
包含量子点的多种光致发光材料。
2. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料还包含磷光体、荧光材料或其组合。
3. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中将所述量子点并入丙烯酸分散体聚合物。
4. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述量子点为硅氧烷处理的或二氧化硅处理的。
5. 根据权利要求3所述的热塑性组合物,其中所述热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括所述多种光致发光材料的基本上相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少3°C。
6. 根据权利要求1所述的热塑性组合物,其中所述量子点为硅氧烷处理的或二氧化硅处理的量子点,所述量子点占所述热塑性组合物的0.001 wt%至1.0 wt%,并且所述热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括所述多种光致发光材料的基本上相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少3°C。
7. 根据权利要求2所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含铝的氧化物并且具有核-壳结构或为浓度梯度量子点。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物还包含一种或多种额外添加剂,其中所述一种或多种额外添加剂选自自由以下组成的组:填充剂;颜料;增白剂;光学增亮剂;表面活性剂;加工助剂;热稳定剂;光化学稳定剂;光散射剂;和其组合。
9. 根据权利要求8所述的热塑性组合物,其中所述光散射剂包含ZnS、BaSO<sub>4</sub>、硅氧烷类材料、丙烯酸类材料、金属氧化物或其组合。
10. 根据权利要求9所述的热塑性组合物,其中所述金属氧化物是TiO<sub>2</sub>或二氧化硅。
11. 根据权利要求1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物具有在所述PMMA中纳米分散的聚(碳酸酯-硅氧烷) 共聚物相和单一玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。
12. 根据权利要求3所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含CdS、CdSeS、CdSe、不含镉的量子点或其组合。
13. 根据权利要求12所述的热塑性组合物,其中所述不含镉的量子点是InP、ZnS、ZnO或CuInS。
14. 根据权利要求1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含绿色量子点和红色量子点,并且包含相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的所述绿色量子点的峰值波长变化( $\Delta$  PWL)在所述红色量子点的 $\Delta$  PWL的1.0纳米(nm)内。
15. 根据权利要求1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含绿色量子点和红色量子点,并且包含相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的所述绿色量子点的半高全宽变化( $\Delta$  FWHM)在所述红色量子点的 $\Delta$  FWHM的1.0 nm内。
16. 一种制品,其包含根据权利要求1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述制品为用于电子显示器应用的膜。

## 包括聚碳酸酯-硅氧烷共聚物共混物的量子点膜

### 技术领域

[0001] 本申请涉及热塑性组合物,并且具体地说涉及包括聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物和光致发光材料(例如量子点)的热塑性组合物。

### 背景技术

[0002] 聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和聚碳酸酯(PC)的共混物为许多研究的焦点。PMMA为具有优异光学特性、耐化学性和高拉伸强度的非晶形聚合物,但其也易碎,具有低断裂伸长率并且具有高吸水率。此外,PMMA/PC的共混物是不透明的,具有高雾度和/或为不可混溶的。将预期PMMA与PC的共混物具有改进的柔韧性,这可适用于电子显示器应用,但尚未研发出包括这些聚合物的合适的透明共混物。

[0003] 量子点丙烯酸复合材料可并入PMMA以生产光致发光薄膜制品,但这些膜在水热条件下不稳定。PMMA在暴露于热或湿气时迅速降解,导致翘曲和变脆。如示例性图1所示,包括量子点类光致发光膜制品(量子点增强膜,QDEF)作为在显示器应用中使用的液晶显示器(LCD)100的组件。LCD 100包括边框110、液晶模块(LCM)120、亮度增强膜(BEF)130、QDEF 140、光导150、反射片160和背板170。光导150包括发蓝光或紫外(UV)光的二极管(LED)。QDEF包括并入丙烯酸分散体聚合物200中的红色和绿色量子点(180、190)。

[0004] QDEF膜,如在LCD 100中描述的那些,在膜的上方和下方包括阻气层,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。阻气保护不稳定的量子点,但是包括这些阻隔层的膜的成本非常高。

[0005] 这些和其它缺点由本公开的方面解决。

### 发明内容

[0006] 本公开的方面涉及热塑性组合物,其包括:包括约30wt%至约90wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和约5wt%至约70wt%的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的热塑性聚合物;和多种光致发光材料。

[0007] 本公开的另外的方面涉及形成热塑性组合物的方法,其包括:(a)通过在使聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物共聚合之前形成硅氧烷-氯甲酸酯来形成聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物,其中聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%;(b)将约5wt%至约70wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物与约30wt%至约90wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)组合,以形成聚合物组合物;和(c)将多种光致发光材料与聚合物组合物组合以形成热塑性组合物。

### 附图说明

[0008] 在不一定按比例绘制的附图中,相似的标号在不同视图中可描述类似的组件。具有不同字母后缀的相同标号可表示相同组件的不同实例。图式借助于实例而非限制性地总体上说明本文件中所讨论的各种实施例。

[0009] 图1为传统LCD显示器的分解侧透视图。

[0010] 图2为根据本公开的方面的实例量子点组合物(实例4.1和实例4.2)的荧光强度对波长的绘图。

[0011] 图3为根据本公开的方面的实例量子点组合物(实例4.3和实例4.4)荧光强度对波长的绘图。

[0012] 图4为示出根据本公开的方面的实例量子点组合物(实例4.1和实例4.2)的归一化荧光强度的变化对老化时间的绘图。

[0013] 图5为根据本公开的方面的实例量子点组合物(实例6.3)的荧光强度对波长的绘图。

[0014] 图6为根据本公开的方面的实例量子点组合物(实例6.13)的荧光强度对波长的绘图。

[0015] 图7为根据本公开的方面的实例量子点组合物(实例8.1和实例8.2)的荧光强度对波长的绘图。

[0016] 图8A-8C为实例量子点组合物实例6.3的SEM图像。

[0017] 图9A示出在PMMA中的聚(碳酸酯-硅氧烷)(实例6.3)的Ru染色的明场TEM图像。

[0018] 图9B示出同一组合物(实例6.3)的未染色的明场TEM图像,说明QD微胶囊位于硅氧烷结构域上/中。

[0019] 图10A和10B提供根据本公开的方面的红色和绿色量子点的老化数据。

[0020] 图11提供在水老化之前和之后比较膜的照片。

[0021] 图12提供示出两种比较膜随水老化时间而变的相对亮度保持率的图。

## 具体实施方式

[0022] 通过参考以下本公开的具体实施方式及其中所包括的实例,可以更容易地理解本公开。在各种方面中,本公开涉及热塑性组合物,其包括:包括约30wt%至约90wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和约5wt%至约70wt%的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的热塑性聚合物;和多种光致发光材料。还描述制备热塑性组合物的方法。当蓝色发光二极管(LED)或紫外(UV)LED光施加到组合物时,热塑性组合物为光致发光的。因此,热塑性组合物可适用于显示器应用,特别是用作显示器的QDEF膜,如上文所描述的。

[0023] 在公开和描述本公开化合物、组合物、制品、系统、设备和/或方法之前,应理解,除非另外指定,否则它们不限于特定的合成方法,或除非另外指定,否则不限于特定的试剂,因此它们当然可以进行改变。还应理解,本文中所使用的术语仅出于描述特定方面的目的,并非旨在具有限制性。

[0024] 本公开涵盖本公开的要素的各种组合,例如来自附属于同一独立权利要求的附属权利要求的要素的组合。

[0025] 此外,应理解,除非另外明确陈述,否则本文中阐述的任何方法绝非旨在理解为要求以特定次序执行其步骤。因此,在方法权利要求项实际上并未列举其步骤所遵循的次序或并未在权利要求书或描述中另外具体陈述步骤应限于具体次序的情况下,在任何方面绝不旨在推断次序。这适用于任何可能的非明确解释基础,包括:关于步骤安排或操作流程的逻辑问题;由语法组织或标点符号得出的简单含义;以及说明书中所描述的实施例的数目

或类型。

[0026] 本文中所提及的所有公开案均以引用的方式并入本文中,从而公开和描述与所列公开案相关的方法和/或材料。

[0027] 定义

[0028] 还应理解,本文中所使用的术语仅出于描述特定方面的目的,并非旨在具有限制性。如说明书中和权利要求书中所使用,术语“包含”可以包括“由……组成”和“基本上由……组成”的实施例。除非另外定义,否则本文所使用的所有技术和科学术语都具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。在本说明书和随后的权利要求中,将参考应在本文中定义的许多术语。

[0029] 如本文所用的“Si含量”或“X%Si”是指组分(例如,PC-Si共聚物)或组合物的硅氧烷含量。

[0030] 除非上下文另外明确规定,否则如在本说明书和所附权利要求书所使用的单数形式“一(a/an)”和“所述(the)”包括多个指示物。因此,例如提及“聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物”包括两种或更多种聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的混合物。

[0031] 如本文所用,术语“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物和等。

[0032] 范围可以在本文中表达为从一个值(第一值)至另一值(第二值)。当表达这样的范围时,所述范围在一些方面包括第一值和第二值中的一个或两个。类似地,当通过使用先行词“约”来将值表达为近似值时,应理解,所述特定值形成了另一方面。应进一步理解,每个范围的端点在与另一端点相关以及独立于另一端点的情况下都是有效的。还应理解,本文公开了多个值,并且每个值在本文中还被公开为“约”为除了所述值本身之外的所述特定值。例如,如果公开值“10”,那么还公开“约10”。还应理解,还公开两个特定单元之间的每个单元。例如,如果公开了10和15,那么还公开了11、12、13和14。

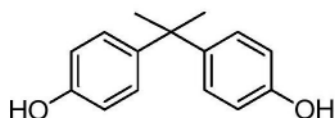
[0033] 在说明书和结尾的权利要求书中对组合物或制品中的特定要素或组分的重量份的提及,指示组合物或制品中要素或组分与任何其它要素或组分之间的重量关系,对此表达为重量份。因此,在含有2重量份的组分X和5重量份的组分Y的化合物中,X和Y以2:5的重量比存在,并且不管化合物中是否含有另外的组分都以此类比率存在。

[0034] 除非具体地相反地指出,否则组分的重量百分比是按包括所述组分的配制物或组合物的总重量计。

[0035] 如本文所使用,“聚碳酸酯”是指寡聚物或聚合物,其包含通过碳酸酯键连接的一种或多种二羟基化合物(例如二羟基芳香族化合物)的残基;其还涵盖均聚碳酸酯、共聚碳酸酯和(共)聚酯碳酸酯。

[0036] 如本文所用,可互换使用的术语“BisA”、“BPA”或“双酚A”是指具有由下式表示的结构化合物:

[0037]



[0038] BisA也可以由名称4,4'-(丙烷-2,2-二基)二酚;p,p'-异亚丙基双酚;或2,2-双(4-羟苯基)丙烷提及。BisA的CAS号为80-05-7。

[0039] 在整个说明书中,关于聚合物的成分所使用的术语“残基”和“结构单元”是同义



自独立地为0到1,并且 $X^a$ 为单键、-O-、-S(O)-、-S(O)<sub>2</sub>-、-C(O)-、或-C(R<sup>c</sup>)(R<sup>d</sup>)-的C<sub>1-11</sub>亚烷基,其中R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>各自独立地为氢或C<sub>1-10</sub>烷基,每个R<sup>h</sup>独立地为溴、C<sub>1-3</sub>烷基、被卤素取代的C<sub>1-3</sub>烷基,并且n为0至1。

[0053] 在又其它方面,在式(2)中,p和q各自为0,或p和q各自为1,并且R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>各自为C<sub>1-3</sub>烷基,优选地为甲基,其安置于每个亚芳基上的羟基的间位处; $X^a$ 为连接两个被羟基取代的芳香族基团的桥接基团,其中每个C<sub>6</sub>亚芳基的桥接基团和羟基取代基在C<sub>6</sub>亚芳基上彼此对位地安置,并且 $X^a$ 可为被取代或未被取代的C<sub>3-18</sub>亚环烷基;或-C(R<sup>c</sup>)(R<sup>d</sup>)-的C<sub>1-25</sub>亚烷基,其中R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>各自独立地为氢、C<sub>1-12</sub>烷基、C<sub>1-12</sub>环烷基、C<sub>7-12</sub>芳基亚烷基、C<sub>1-12</sub>杂烷基或环状C<sub>7-12</sub>杂芳基亚烷基;或式-C(=R<sup>e</sup>)-的基团,其中R<sup>e</sup>为二价C<sub>1-12</sub>烃基。

[0054] 二酚(2)的实例包括间苯二酚、被取代的间苯二酚化合物,如5-甲基间苯二酚、5-乙基间苯二酚、5-丙基间苯二酚、5-丁基间苯二酚、5-叔丁基间苯二酚、5-苯基间苯二酚、5-异丙苯基间苯二酚、2,4,5,6-四氟间苯二酚、2,4,5,6-四溴间苯二酚等;儿茶酚;对苯二酚;被取代的氢醌,如2-甲基对苯二酚、2-乙基对苯二酚、2-丙基对苯二酚、2-丁基对苯二酚、2-叔丁基对苯二酚、2-苯基对苯二酚、2-枯基对苯二酚、2,3,5,6-四甲基对苯二酚、2,3,5,6-四叔丁基对苯二酚、2,3,5,6-四氟对苯二酚、2,3,5,6-四溴对苯二酚等。可使用包含不同二酚化合物的组合。

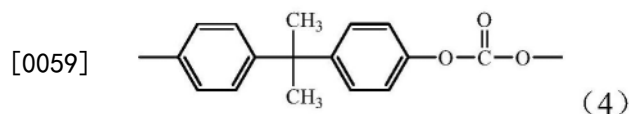
[0055] 双酚(3)的实例包括4,4'-二羟基联苯、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基苯基)二苯基甲烷、双(4-羟基苯基)-1-萘甲烷、1,2-双(4-羟基苯基)乙烷、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、2-(4-羟基苯基)-2-(3-羟基苯基)丙烷、双(4-羟基苯基)苯基甲烷、2,2-双(4-羟基-3-溴苯基)丙烷、1,1-双(羟基苯基)环戊烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)异丁烯、1,1-双(4-羟基苯基)环十二烷、反式-2,3-双(4-羟基苯基)-2-丁烯、2,2-双(4-羟基苯基)金刚烷、 $\alpha,\alpha'$ -双(4-羟基苯基)甲苯、双(4-羟基苯基)乙腈、2,2-双(3-甲基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-乙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-正丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-异丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-仲丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-环己基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-烯丙基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲氧基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、1,1-二氯-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯、1,1-二溴-2,2-双(4-羟基苯基)乙烯、4,4'-二羟基二苯甲酮、3,3-双(4-羟基苯基)-2-丁酮、1,6-双(4-羟基苯基)-1,6-己二酮、乙二醇双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)亚砷、双(4-羟基苯基)砷、9,9-双(4-羟基苯基)芴、2,7-二羟基茈、6,6'-二羟基-3,3,3',3'-四甲基螺(双)茛满(“螺二茛满双酚”)、2,6-二羟基二苯并-对-二恶英、2,6-二羟基噻萘、2,7-二羟基吩恶噻、2,7-二羟基-9,10-二甲基吩噻、3,6-二羟基二苯并呋喃、2,7-二羟基咔唑等。可使用包含不同双酚化合物的组合。

[0056] 具体二羟基化合物包括间苯二酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A或BPA)、3,3-双(4-羟基苯基)邻苯二甲酰亚胺、2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)邻苯二甲酰亚胺(也称为N-苯基酚酞双酚,“PPPBP”或3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-1-酮)、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷和1,1-双(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(TMC双酚)。

[0057] 在式(2)的一方面,R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>各自独立地为C<sub>1-6</sub>烷基或C<sub>1-3</sub>烷氧基,p和q各自独立地为0至1,并且 $X^a$ 为单键、-O-、-S(O)-、-S(O)<sub>2</sub>-、-C(O)-、或-C(R<sup>c</sup>)(R<sup>d</sup>)-的C<sub>1-11</sub>亚烷基,其中R<sup>c</sup>和R<sup>d</sup>

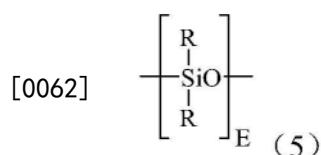
各自独立地为氢或 $C_{1-10}$ 烷基,每个 $R^h$ 独立地为溴、 $C_{1-3}$ 烷基、被卤素取代的 $C_{1-3}$ 烷基,并且n为0至1。

[0058] 在更优选的方面,双酚聚碳酸酯为双酚A聚碳酸酯均聚物,也称为双酚A均聚碳酸酯,其具有式(4)的重复结构碳酸酯单元。



[0060] 含有双酚A碳酸酯单元的这类直链均聚物(BPA-PC)包括以商标名LEXAN<sup>TM</sup>购自沙特基础(SABIC)的那些;或经由界面聚合产生的支化氰基酚端封端的双酚A均聚碳酸酯,其含有3mol%的以商标名LEXAN<sup>TM</sup>CFR可购自沙特基础的1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(THPE)支化剂。

[0061] 硅氧烷单元(也称为聚硅氧烷嵌段)任选地具有式(5)

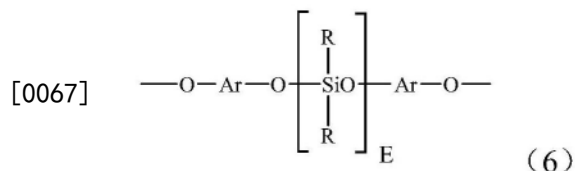


[0063] 其中每个R独立地为 $C_{1-13}$ 一价有机基团。举例来说,R可为 $C_{1-13}$ 烷基、 $C-C_{13}$ 烷氧基、 $C_{2-13}$ 烯基、 $C_{2-13}$ 烯氧基、 $C_{3-6}$ 环烷基、 $C_{3-6}$ 环烷氧基、 $C_{6-14}$ 芳基、 $C_{6-10}$ 芳氧基、 $C_{7-13}$ 芳基亚烷基、 $C_{7-13}$ 芳基亚烷氧基、 $C_{7-13}$ 烷基亚芳基或 $C_{7-13}$ 烷基亚芳氧基。前述基团可用氟、氯、溴或碘中的一种或多种完全或部分卤化。在需要透明聚(碳酸酯-硅氧烷)的一方面,R未被卤素取代。前述R基团的组合可用于同一聚(碳酸酯-硅氧烷)中。

[0064] 在一方面,每个R独立地为 $C_{1-3}$ 烷基、 $C_{1-3}$ 烷氧基、 $C_{3-6}$ 环烷基、 $C_{3-6}$ 环烷氧基、 $C_{6-14}$ 芳基、 $C_{6-10}$ 芳氧基、 $C_7$ 芳基亚烷基、 $C_7$ 芳基亚烷氧基、 $C_7$ 烷基亚芳基或 $C_7$ 烷基亚芳氧基。在再一方面,每个R独立地为甲基、三氟甲基或苯基。

[0065] 式(5)中的E值可根据热塑性组合物中每种组分的类型和相对量、组合物的期望特性和类似考虑因素而大幅变化。通常,E的平均值为2至1,000,或2至500,2至200,或2至125,5至80或10至70。在一方面,E的平均值为10至80或10至40,并且在再另一个方面,E的平均值为40至80或40至70。当E的值较低时,例如低于40,可期望使用相对较大的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物。相反地,当E的值较高时,例如大于40,可使用相对较低量的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物。可使用第一和第二(或更多)聚(碳酸酯-硅氧烷)的组合,其中第一共聚物的E的平均值低于第二共聚物的E的平均值。

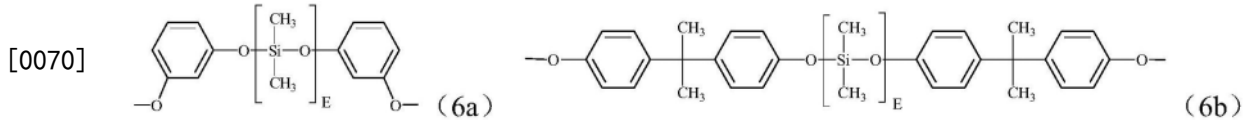
[0066] 合适的硅氧烷单元已描述于例如WO 2008/042500 A1、WO 2010/076680 A1和WO 2016/174592 A1中。在一方面,硅氧烷单元具有式(6)



[0068] 其中E如针对式(5)所定义;每个R可相同或不同,且如针对式(5)所定义;并且Ar可以相同或不同,且为被取代或未被取代的 $C_6-C_{30}$ 亚芳基,其中键与芳香族部分直接连接。式(6)中的Ar基团可衍生自 $C_6-C_{30}$ 二羟基亚芳基化合物,例如式(2)或式(3)的二羟基化合物。

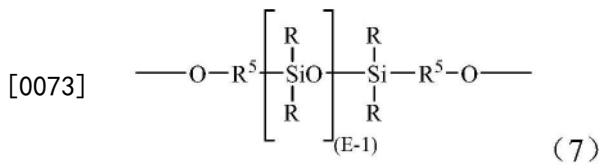
示例性二羟基化合物为1,1-双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2-双(4-羟基苯基)辛烷、1,1-双(4-羟基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)正丁烷、2,2-双(4-羟基-1-甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、双(4-羟基苯基硫醚)和1,1-双(4-羟基-叔丁基苯基)丙烷或其组合。

[0069] 式(6)的硅氧烷单元的具体实例包括具有式(6a)和(6b)的那些

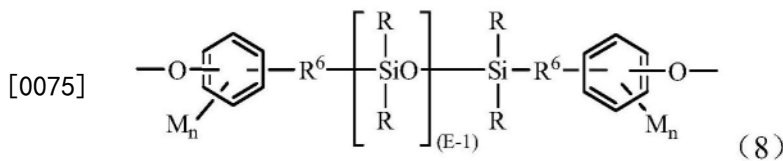


[0071] 其中E如在式(5)中所描述。在一个方面,E的平均值为10至80或10至40,并且在再另一个方面,E的平均值为40至80或40至70。

[0072] 在另一个方面,硅氧烷单元具有式(7)



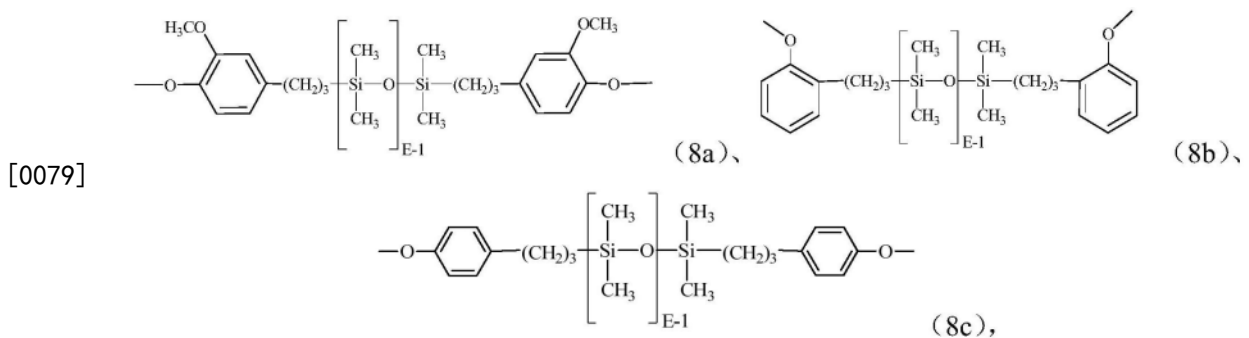
[0074] 其中R和E如针对式(5)所描述,并且每个R<sup>5</sup>独立地为二价C<sub>1-30</sub>亚烷基,并且其中聚合的聚硅氧烷单元为其对应二羟基化合物的反应残基。在具体方面,聚二有机硅氧烷嵌段具有式(8):



[0076] 其中R和E如针对式(5)所定义。式(8)中的R<sup>6</sup>为二价C<sub>2-8</sub>脂肪族基团。式(8)中的每个M可相同或不同,并且可为卤素、氰基、硝基、C<sub>1-8</sub>烷硫基、C<sub>1-8</sub>烷基、C<sub>1-8</sub>烷氧基、C<sub>2-8</sub>烯基、C<sub>2-8</sub>烯氧基、C<sub>3-8</sub>环烷基、C<sub>3-8</sub>环烷氧基、C<sub>6-10</sub>芳基、C<sub>6-10</sub>芳氧基、C<sub>7-12</sub>芳基亚烷基、C<sub>7-12</sub>芳基亚烷氧基、C<sub>7-12</sub>烷基亚芳基或C<sub>7-12</sub>烷基亚芳氧基,其中每个n独立地为0、1、2、3或4。

[0077] 在一个方面,在式(8)中,M为溴或氯、烷基,如甲基、乙基或丙基、烷氧基,如甲氧基、乙氧基或丙氧基,或芳基,如苯基、氯苯基或甲苯基;R<sup>6</sup>为二亚甲基、三亚甲基或四亚甲基;并且R为C<sub>1-8</sub>烷基、卤烷基,如三氟丙基、氰基烷基或芳基,如苯基、氯苯基或甲苯基。

[0078] 在另一个方面,在式(8)中,R为甲基,或甲基和三氟丙基的组合,或甲基和苯基的组合。在再另一个方面,在式(8)中,R为甲基,M为甲氧基,n为一,并且R<sup>6</sup>为二价C<sub>1-3</sub>脂肪族基团。优选的聚二有机硅氧烷嵌段具有下式



[0080] 或其组合,其中E的平均值为10至100,优选地20至60,更优选地30至50或40至50。

[0081] 在一方面,聚(碳酸酯-硅氧烷)包含衍生自双酚A的碳酸酯单元和重复硅氧烷单元(8a)、(8b)、(8c)或其组合(优选地具有式7a),其中E的平均值E的平均值为10至100,或20至60,或30至60,或40至60。在一个方面,聚(碳酸酯-硅氧烷)包含衍生自双酚A的碳酸酯单元和式(8a)、(8b)或(8c)的重复硅氧烷单元,其中E的平均值为10至100,或20至60,或30至50,或40至50。

[0082] 在一些方面,以聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的总重量计,聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约20wt%至60wt%。在另外的方面,以聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的总重量计,聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约35wt%至约45wt%,或约40wt%。如本文所用,聚(碳酸酯-硅氧烷)的“硅氧烷含量”是指以聚(硅氧烷-碳酸酯)的总重量计硅氧烷单元的含量。如在1毫克/毫升的样品浓度下使用交联苯乙烯-二乙烯基苯柱通过凝胶渗透色谱法测量,并且如用双酚A聚碳酸酯标准物校准,聚(碳酸酯-硅氧烷)的重均分子量可为26,000至45,000Da,或30,000至43,000Da,或35,000至40,000Da。在其它方面,聚(碳酸酯-硅氧烷)的重均分子量可为10,000至100,000Da,或50,000至100,000Da。

[0083] 在某些方面,热塑性组合物还包括一种或多种附加聚合物。合适的额外的聚合物包括但不限于低密度聚乙烯、聚(乙烯-丙烯)、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚丁二烯、聚(丙烯酸丁酯)、硅橡胶、聚酰胺、聚芳酰胺、聚碳酸酯、聚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯乙烯、聚氨酯、其共混物、其共聚物和其组合。

[0084] 在一些方面,热塑性组合物包括约5wt%至约70wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物。在另外的方面,热塑性组合物包括约10wt%至约50wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物。在又另外的方面,热塑性组合物包括约10wt%至约65wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物,或约10wt%至约60wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物,或约10wt%至约55wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物,或约10wt%至约45wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物,或约10wt%至约40wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物。

[0085] 在某些方面,当蓝色LED或UV LED光施加到多种光致发光材料上时,所述多种光致发光材料发光。多种光致发光材料可包括但不限于量子点、磷光体、荧光材料、半导体纳米晶体或其组合。在一些方面,热塑性组合物可包括约50百万分率(ppm)至约15wt%的多种光致发光材料。在另外的方面,热塑性组合物包括约0.001wt%至约0.7wt%的多种光致发光材料。如本文所用,“光致发光材料”为在紫外-可见光谱(UV-Vis-NIR)光谱区域中通过光吸收激发的材料,其中所述材料吸收在某一波长下的电磁能,并且然后在不同的波长下发射其一部分。

[0086] 在特定方面,多种光致发光材料包括量子点。量子点可并入分散体聚合物,如但不限于丙烯酸分散体聚合物。分散体聚合物可有助于防止量子点聚集并且允许量子点更均匀地分散在热塑性组合物中。

[0087] 在某些方面,多种光致发光材料为硅氧烷处理的或二氧化硅处理的,并且可包括量子点。如本文所用,硅氧烷处理的或二氧化硅处理的意指光致发光材料(例如量子点)用(聚)硅氧烷基团或网络官能化和/或封装,或被二氧化硅表面包封或环绕和/或吸附在二氧化硅表面上。示例性硅氧烷处理量子点购自例如QD Brick(韩国(Korea))。示例性二氧化硅处理的量子点购自例如中环量子(Zhonghuan Quantum),并且为量子点发光微球(QLuMiS)。

此复合材料包括在中孔粒子( $\text{SiO}_2$ )中的QD,所述粒子在外表面上还涂布有阻隔层。QD经由非化学方法(加热渗透和溶剂挥发)并入中孔粒子。

[0088] 在一些方面,热塑性组合物包括约0.001wt%至约1.0wt%的多种光致发光材料(例如量子点)。在其它方面,热塑性组合物包括约0.005wt%至约0.5wt%的多种光致发光材料、约0.01wt%至约0.5wt%的多种光致发光材料,或约0.02wt%至约0.3wt%的多种光致发光材料。

[0089] 量子点可为热、氧或潮湿稳定的,并且可通过任何传统工艺来稳定。在特定方面,量子点通过向量子点施加壳来稳定。在一个方面,壳为金属壳。在某些方面,金属壳包括铝的氧化物(例如氧化铝/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。对如本文所描述的那些量子点施用表面处理使量子点稳定,并且允许量子点在高温下完好地传递通过挤出机机筒,并且另外对水热老化稳定。可使用任何合适的稳定量子点,如(但不限于)购自Crystalplex公司的那些。

[0090] 在一些方面中,量子点是浓度梯度量子点。在某些方面,量子点包括钝化层。在另外的方面,量子点包括表面配体,其包括但不限于配体油酸。

[0091] 更具体地,在一些方面,量子点中的一个或多个为金属纳米材料或无机纳米材料。在某些方面,量子点的形式可包括纳米粒子、纳米纤维、纳米棒或纳米线。

[0092] 根据本公开的各方面的示例性量子点可包括但不限于选自由(但不限于)以下组成的组的半导体纳米晶体:II-VI族半导体化合物、II-V族半导体化合物、III-VI族半导体化合物、III-V族半导体化合物、IV-VI族半导体化合物、II-III-VI族化合物、II-IV-VI族化合物、II-IV-V族化合物、其合金和其组合。

[0093] 示例性II族元素包括Zn、Cd、Hg或其组合。

[0094] 示例性III族元素包括Al、Ga、In、Ti或其组合。

[0095] 示例性IV族元素包括Si、Ge、Sn、Pb或其组合。

[0096] 示例性V族元素包括P、As、Sb、Bi或其组合。

[0097] 示例性VI族元素包括O、S、Se、Te或其组合。

[0098] 示例性II-VI族半导体化合物包括二元化合物,例如CdSe、CdS、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe和HgTe;三元化合物,例如CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS和HgZnSe;以及四元化合物,例如CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe和HgZnSTe。

[0099] 示例性III-V族半导体化合物包括二元化合物,例如GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs和InSb;三元化合物,例如GaN<sub>2</sub>P、GaNAs、GaN<sub>2</sub>Sb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InP<sub>2</sub>Sb、GaAlNP、AlGaN、AlGaP、AlGaAs、AlGaSb、InGaN、InGaP、InGaAs、InGaSb、AlInN、AlInP、AlInAs和AlInSb;以及四元化合物,例如GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaIn<sub>2</sub>NAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs和InAlPSb。

[0100] 示例性IV-VI族半导体化合物包括二元化合物,例如SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe和PbTe;三元化合物,例如SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe和SnPbTe;以及四元化合物,例如SnPbSSe、SnPbSeTe和SnPbSTe。

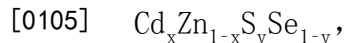
[0101] 示例性IV族半导体化合物包括一元化合物,例如Si和Ge;以及二元化合物,例如

SiC和SiGe。

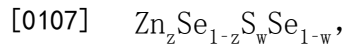
[0102] 在特定方面,量子点包括CdS、InP、ZnO、ZnS、CuInS、CdSeS或其组合。在一些方面,量子点不含镉,如但不限于专利合作条约(PCT)公开第W02017201465号中描述的量子点,所述专利的公开内容由此以其全文引用的方式并入本文中。在美国专利第9,853,190号和美国专利第9,478,700号中也描述了不含镉的量子点,所述专利的公开内容由此以其全文引用的方式并入本文中。

[0103] 当使用时,浓度梯度量子点包括至少两种半导体的合金。第一半导体的浓度(摩尔比)从量子点的核逐渐增加至量子点的外表面,并且第二半导体的浓度(摩尔比)从量子点的核逐渐减小至量子点的外表面。示例性浓度梯度量子点描述于例如,美国专利第7,981,667号,所述美国专利的公开内容以全文引用的方式并入本文中。

[0104] 在一个方面中,浓度梯度量子点包括两个半导体,第一半导体,其具有式



[0106] 并且在量子点的核处具有最大摩尔比,所述最大摩尔比逐渐减小到量子点的外表面处的最小摩尔比;以及第二半导体,其具有式



[0108] 并且在量子点的外表面处具有最大摩尔比,所述最大摩尔比逐渐减小到量子点的核处的最小摩尔比。

[0109] 在另一方面中,浓度梯度量子点包括两个半导体,第一半导体,其具有式



[0111] 并且在量子点的核处具有最大摩尔比,所述最大摩尔比逐渐减小到量子点的外表面处的最小摩尔比;以及第二半导体,其具有式



[0113] 并且在量子点的外表面处具有最大摩尔比,所述最大摩尔比逐渐减小到量子点的核处的最小摩尔比。

[0114] 在量子点在本文中被描述为具有壳或多壳结构(即,核和至少一个壳)的情况下,所述核和壳或多个壳可独立地由上文所描述的半导体材料形成。半导体壳的实例包括但不限于CdS、CdSe、CdTe、PbS、PbSe、PbTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdZnTeSe、CdZnSSe、GaAs、GaP、GaN、InP、InAs、GaAlAs、GaAlP、GaAlN、GaInN、GaAlAsP或GaAlInN。

[0115] 如果包括,则钝化层可包括但不限于金属氧化物(例如,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZnO等)。金属氧化物可以是以围绕量子点的壳材料的形式存在。在制造过程中或在操作过程中钝化层可以起到使量子点免受恶劣的外部环境条件的作用,并且可以帮助量子点保持其光学特性。

[0116] 在某些方面,量子点包括表面配体。表面配体可包括将与量子点相互作用(例如,附接)的任何配体类型。示例性表面配体包括但不限于:疏水性配体,如三辛基膦/三辛基膦氧化物(TOP/TOPO)、长链烷基,烷基胺以及烷基硫醇等;或亲水性配体,如硫醇醇、硫醇酸等)或其它类型的目标应用的系链官能团或生物官能团。表面配体保护量子点免遭破坏。

[0117] 在另外的方面,量子点包括反应性表面配体,如但不限于油酸。

[0118] 在一些方面,量子点的大小可为约1纳米(nm)至约100nm。在特定方面,量子点的大小为约1nm至约50nm,或约1nm至约30nm。

[0119] 在一些方面,热塑性组合物包括一种或多种附加添加剂。一种或多种附加添加剂

可包括但不限于填充剂、颜料、增白剂、光学增亮剂、表面活性剂、加工助剂、热稳定剂、光化学稳定剂、光散射剂和其组合。当包括在热塑性组合物中时，光散射剂可包括但不限于ZNS、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、二氧化硅、硅氧烷类材料（例如硅酮珠粒）、丙烯酸类材料、金属氧化物和其组合。

[0120] 在各方面，热塑性组合物可具有在PMMA中纳米分散的聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物相和单一玻璃化转变温度(Tg)。

[0121] 在某些方面中，热塑性基质可以是透明的。如本文所用，“透明”意指当根据ASTM D1003以1.2毫米(mm)的厚度或以2.2mm的厚度测量时，热塑性聚合物基质的透射率为至少约80%，或至少约85%，或至少约90%。在一些方面，透射率根据ASTM D1003-00，程序A，使用Gardner-Haze plus仪器和D65光源确定。

[0122] 在一些方面，热塑性组合物为柔性的。如本文所用，“柔性”意指组合物的断裂拉伸伸长率为20%或更高。

[0123] 在某些方面，热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括多种光致发光材料的基本上相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少约3°C或至少约5°C。

[0124] 在又另外的方面，热塑性组合物包括约0.001wt%至约1.0wt%量子点，并且热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括多种光致发光材料的基本上相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少约3°C，或至少约5°C。

[0125] 在特定方面，与包括PMMA但是不包括硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物的基本上相同的参考热塑性组合物相比，热塑性组合物具有改进的水热老化特性。可以在60°C和95%相对湿度(RH)下对实例膜进行水热老化至多1000小时。

[0126] 在其它方面，与包括PMMA但是不包括硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物的基本上相同的参考热塑性组合物相比，热塑性组合物具有改进的量子点分散特性。如实例中所解释的，据信在PMMA树脂基体中的聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物抑制基体中的量子点聚集，导致更高的量子产率并提高量子点的转化效率。

[0127] 如本文所用，“基本上相同的参考热塑性组合物”为具有与本发明组合物相同的组分和本发明组合物的相同相对量的参考组合物，不同之处在于它不包括列出的组分（例如多种光致发光材料或聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物）。

[0128] 制备热塑性组合物的方法

[0129] 本公开的方面还涉及形成热塑性组合物的方法，所述方法包括：(a) 通过在使聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物共聚合之前形成硅氧烷-氯甲酸酯来形成聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物；(b) 将约5wt%至约70wt%的聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物与约30wt%至约90wt%聚（甲基丙烯酸甲酯）(PMMA)组合，以形成聚合物组合物；和(c) 将多种光致发光材料与聚合物组合物组合，以形成热塑性组合物。聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物在共聚物中的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%。除非另外指明，否则所有wt%值以组合物的总重量计，并且热塑性组合物中所有组分wt%值的总和为100%。

[0130] 在另外的方面，聚（碳酸酯-硅氧烷）共聚物在共聚物中的硅氧烷含量为约35wt%至约45wt%，或在特定方面为约40wt%。

[0131] 在一些方面，步骤(c)为通过在低于约240°C的温度下熔融加工热塑性组合物和多种光致发光材料来进行。PMMA允许比常规用于制品，如用于显示器应用的膜的其它聚合物

更低的加工温度。由于较低的加工温度,减少光致发光材料(例如,量子点)的退化。然而,包括本文所描述的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物使热塑性组合物为柔性的。包括热塑性组合物制品然后也可作为柔性的,这允许其用于如柔性显示器应用的应用。

[0132] 本公开的其它方面涉及形成热塑性组合物的方法,所述方法包括:(a)将聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物与多种光致发光材料组合;和(b)将约5wt%至约70wt%的来自(a)的组合与约30wt%至约90wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)组合,以形成聚合物组合物。聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物在共聚物中的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%。在此方法中,在一些方面,多种光致发光材料可包括呈有机溶剂分散体形式的量子点。溶剂分散体(例如但不限于甲苯)可与聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物(其可呈粉末形式)组合并且混合,并且溶剂可通过任何合适的工艺(例如旋转-蒸发)去除。然后可将所得聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物/量子点分散体与PMMA混配,以形成热塑性组合物。

[0133] 根据本文描述的方法形成的热塑性组合物可包括上文所讨论的组分、组分的量和特性中的任一项。

[0134] 包括热塑性组合物的制品

[0135] 本文所描述的热塑性组合物可并入任何合适的制品。还提供包含热塑性组合物的成型、成形或模制品。热塑性组合物可通过各种手段,如注射模制、挤出(例如膜/片挤出)、旋转模制、吹塑模制、热成型、压延或熔体浇铸成形为有用的成型制品。

[0136] 在一些方面,制品为膜、片、模制品、焊接制品、长丝或粉末。在特定方面,热塑性组合物可并入膜,所述膜包括但不限于用于电子显示器应用的QDEF膜。在具体方面,热塑性组合物并入用于消费电子显示器应用的QDEF膜。在一些方面,与传统QDEF膜相比,包括本文所描述的热塑性组合物的制品(例如膜)不包括阻隔层。在另外的方面,包括本文所描述的热塑性组合物的制品包括一个或多个阻隔层。阻隔层可包括外部阻隔层,或膜顶部和/或底部的阻隔层。

[0137] 本公开涵盖本公开的要素的组合,例如来自附属于同一独立权利要求的附属权利要求的要素的组合。

[0138] 本公开的各方面

[0139] 在各个方面中,本公开涉及并包括至少以下方面。

[0140] 方面1.一种热塑性组合物,其包含:

[0141] 包含约30wt%至约90wt%聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)和约5wt%至约70wt%的硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物热塑性聚合物;和

[0142] 多种光致发光材料。

[0143] 方面2.根据方面1所述的热塑性组合物,其中所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约35wt%至约45wt%。

[0144] 方面3.根据方面1所述的热塑性组合物,其中所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约40wt%。

[0145] 方面4.根据方面1至3中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料包含量子点、磷光体、荧光材料、半导体纳米晶体或其组合。

[0146] 方面5.根据方面1至4中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料包含量子点。

[0147] 方面6.根据方面5所述的热塑性组合物,其中将所述量子点并入丙烯酸分散体聚合物。

[0148] 方面7.根据方面1至6中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料为硅氧烷处理的或二氧化硅处理的。

[0149] 方面8.根据方面1至7中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料包含量子点,并且所述量子点占所述热塑性组合物的约0.001wt%至约1.0wt%。

[0150] 方面9.根据方面1至8中任一项所述的热塑性组合物,其中所述热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括所述多种光致发光材料的基本上相同的参考热塑性组合物玻璃化转变温度高至少约3°C。

[0151] 方面10.根据方面1至3中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料包含硅氧烷处理的或二氧化硅处理的量子点,所述量子点占所述热塑性组合物的约0.001wt%至约1.0wt%,并且所述热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括所述多种光致发光材料基本上相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少约3°C。

[0152] 方面11.根据方面5至10所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含铝的氧化物,包括但不限于氧化铝。

[0153] 方面12.根据方面5至11中任一项所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含CdS、InP、ZnO、ZnS、CuInS、CdSeS、CdSe或其组合。

[0154] 方面12A.根据方面5至11中任一项所述的热塑性组合物,其中所述量子点不含镉。

[0155] 方面13.根据方面5至12A中任一项所述的热塑性组合物,其中所述量子点包含铝的氧化物,并且具有核-壳结构或为浓度梯度量子点。

[0156] 方面14.根据方面5至13中任一项所述热塑性组合物,其中所述量子点为热稳定的或潮湿稳定的。

[0157] 方面15.根据方面1至14中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物还包含一种或多种附加添加剂。

[0158] 方面16.根据方面15所述的热塑性组合物,其中所述一种或多种附加添加剂选自自由以下组成的组:填充剂;颜料;增白剂;光学增亮剂;表面活性剂;加工助剂;热稳定剂;光化学稳定剂;光散射剂;和其组合。

[0159] 方面17.根据方面16所述的热塑性组合物,其中所述光散射剂包含ZnS、TiO<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、二氧化硅、硅氧烷类材料、丙烯酸类材料、金属氧化物或其组合。

[0160] 方面18.根据方面1至17中任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物具有在所述PMMA中纳米分散的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物相和单一玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0161] 方面19.根据方面1至18中的任一项所述的热塑性组合物,其中所述组合物为柔性的。

[0162] 方面20.根据方面1至19中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料包含绿色量子点和红色量子点,并且包含相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的所述绿色量子点的峰值波长变化( $\Delta$ PWL)在所述红色量子点的 $\Delta$ PWL的约1.0纳米(nm)内。

[0163] 方面21.根据方面1至20中任一项所述的热塑性组合物,其中所述多种光致发光材料包含绿色量子点和红色量子点,并且包含相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物

的所述绿色量子点的半高全宽变化 ( $\Delta$  FWHM) 在所述红色量子点的  $\Delta$  FWHM 的约 1.0nm 内。

[0164] 方面 22. 一种形成热塑性组合物的方法, 其包含:

[0165] (a) 通过使在所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物共聚合之前形成硅氧烷-氯甲酸酯来形成聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物, 其中所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约 20wt% 至约 60wt%;

[0166] (b) 将约 5wt% 至约 70wt% 的所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物与约 30wt% 至约 90wt% 聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 组合, 以形成聚合物组合物; 和

[0167] (c) 将多种光致发光材料与所述聚合物组合物组合, 以形成所述热塑性组合物。

[0168] 方面 23. 根据方面 22 所述的方法, 其中所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约 40wt%。

[0169] 方面 24. 根据方面 22 或 23 所述的方法, 其中步骤 (c) 通过在低于约 240°C 的温度下熔融加工所述热塑性组合物和所述多种光致发光材料来进行。

[0170] 方面 25. 根据方面 22 至 24 中任一项所述的方法, 其中所述热塑性组合物具有在所述 PMMA 中纳米分散的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物相和单一玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。

[0171] 方面 26. 根据方面 22 至 25 中任一项所述的方法, 其中所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约 35wt% 至约 45wt%。

[0172] 方面 27. 根据方面 22 至 26 中任一项所述的方法, 其中所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的硅氧烷含量为约 40wt%。

[0173] 方面 28. 根据方面 22 至 27 中任一项所述的方法, 其中所述多种光致发光材料包含量子点、磷光体、荧光材料、半导体纳米晶体或其组合。

[0174] 方面 29. 根据方面 22 至 28 中任一项所述的方法, 其中所述多种光致发光材料包含量子点。

[0175] 方面 30. 根据方面 29 所述的方法, 其中将所述量子点并入丙烯酸分散体聚合物。

[0176] 方面 31. 根据方面 22 至 30 中任一项所述的方法, 其中所述多种光致发光材料为硅氧烷处理的或二氧化硅处理的。

[0177] 方面 32. 根据方面 22 至 31 中任一项所述的方法, 其中所述多种光致发光材料包含量子点, 并且所述量子点占所述热塑性组合物约 0.001wt% 至约 1.0wt%。

[0178] 方面 33. 根据方面 22 至 32 中任一项所述的方法, 其中所述热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括所述多种光致发光材料的基本上相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少约 3°C。

[0179] 方面 34. 根据方面 22 至 27 中任一项所述的热塑性组合物, 其中所述多种光致发光材料包含硅氧烷处理的或二氧化硅处理的量子点, 所述量子点占所述热塑性组合物的约 0.001wt% 至约 1.0wt%, 并且所述热塑性组合物的玻璃化转变温度比不包括所述多种光致发光材料基本相同的参考热塑性组合物的玻璃化转变温度高至少约 3°C。

[0180] 方面 35. 根据方面 29 至 34 所述的方法, 其中所述量子点包含铝的氧化物, 包括但不限于氧化铝。

[0181] 方面 36. 根据方面 29 至 35 中任一项所述方法, 其中所述量子点包含 CdS、InP、ZnO、ZnS、CuInS、CdSeS、CdSe 或其组合。

[0182] 方面 36A. 根据方面 29 至 35 中任一项所述的热塑性组合物, 其中所述量子点不含

镉。

[0183] 方面37.根据方面29至36A中任一项所述的方法,其中所述量子点包含铝的氧化物,并且具有核-壳结构或为浓度梯度量子点。

[0184] 方面38.根据方面29至37中任一项所述的方法,其中所述量子点为热稳定的或潮湿稳定的。

[0185] 方面39.根据方面29至38中任一项所述的方法,其中所述组合物还包含一种或多种附加添加剂。

[0186] 方面40.根据方面39所述的方法,其中所述一种或多种附加添加剂选自以下组成的组:填充剂;颜料;增白剂;光学增亮剂;表面活性剂;加工助剂;热稳定剂;光化学稳定剂;光散射剂;和其组合。

[0187] 方面41.根据方面40所述的热塑性组合物,其中所述光散射剂包含ZNS、TiO<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、二氧化硅、硅氧烷类材料、丙烯酸类材料、金属氧化物或其组合。

[0188] 方面42.根据方面22至41中任一项所述的方法,其中所述组合物具有在所述PMMA中纳米分散的聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物相和单一玻璃化转变温度(Tg)。

[0189] 方面43.根据方面22至42中任一项所述的方法,其中所述组合物为柔性的。

[0190] 方面44.根据方面22至43中任一项所述的方法,其中所述多种光致发光材料包含绿色量子点和红色量子点,并且包含相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的所述绿色量子点的峰值波长变化( $\Delta$ PWL)在所述红色量子点的 $\Delta$ PWL的约1.0纳米(nm)内。

[0191] 方面45.根据方面22至44中任一项所述的方法,其中所述多种光致发光材料包含绿色量子点和红色量子点,并且包含相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的所述绿色量子点的半高全宽变化( $\Delta$ FWHM)在所述红色量子点的 $\Delta$ FWHM的约1.0nm内。

[0192] 方面46.一种制品,其包含根据方面1至45中任一项所述的热塑性组合物。

[0193] 方面47.根据方面46所述的制品,其中所述制品为膜、片、模制品、焊接制品、长丝或粉末。

[0194] 方面48.根据方面46或47所述的制品,其中所述制品为膜,并且所述膜不包括阻隔层。

[0195] 方面49.根据方面46至48中任一项所述的制品,其中所述制品为用于电子显示器应用的膜。

[0196] 方面50.根据方面49所述的制品,其中所述电子显示器应用为柔性显示器。

[0197] 方面51.根据前述方面中任一项所述的热塑性组合物、方法或制品,其中与包括PMMA但是不包括硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的基本上相同的参考热塑性组合物相比,所述热塑性组合物具有改进的水热老化特性。

[0198] 方面52.根据前述方面中任一项所述的热塑性组合物、方法或制品,其中与包括PMMA但是不包括硅氧烷含量为约20wt%至约60wt%的所述聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物的基本上相同的参考热塑性组合物相比,所述热塑性组合物具有改进的量子点分散特性。

[0199] 实例

[0200] 提出以下实例以便向所属领域的技术人员提供如何制造和评估本文所要求的化合物、组合物、制品、设备和/或方法的完整公开和描述,并且旨在单纯作为示例而非意图限制本公开。已经做出努力来确保关于数字(例如,量、温度等)的准确性,但应考虑一些误差

和偏差。除非另外指明,否则份数是重量份,温度以℃为单位或在环境温度下,并且压力处于或接近大气压。除非另外指明,否则提及组合物的百分比是就wt%而言的。

[0201] 存在许多反应条件变化和组合,例如组分浓度、期望溶剂、溶剂混合物、温度、压力,以及可以用于优化从所述工艺获得的产物纯度和产出的其它反应范围和条件。将仅需要合理和常规的实验来优化此类工艺条件。

[0202] 在以下条件下制备本文所描述的组合物:

[0203] 挤出使用DSM Xplore 15立方厘米(cc)微型混炼机,1分钟循环,在220℃下熔化,速度为50转/分钟(RPM),力为1000牛顿(N),加速度为1200RPM/分钟。将粉末缓慢进料到挤出机中并且将所得线料单独造粒。

[0204] 由4克批次的热塑性组合物(外压膜)形成膜以制成14密耳(0.001英寸)厚的膜。将粒料放置在铝箔上并且保持外压40秒(s)。施加1000磅每平方英寸(PSI)的压力30秒,然后施加2000PSI的压力30秒,然后施加6000PSI的压力40秒。

[0205] 发光发射光谱在图2-7和10B中示出,并且在配备有450瓦特(W)CW氙弧光灯、双光栅激发和双光栅发射单色仪和Hamamatsu R928P光电倍增管检测器的HoribaFluorolog®-3荧光光谱仪上测量。对于激发和发射单色仪,光栅分别以330纳米(nm)(每毫米(mm)1200个凹槽)和500nm(1200个凹槽/mm)闪耀。所有样品都在450nm的波长下被激发,其中发射光谱在对应于嵌入QD特性的波长范围内收集。检测器信号与参考信号成比例以获得校正的发射扫描。

[0206] 水老化图像(之前和之后)和测量(分别在图11和12中示出)是用配备有蓝色LED背光的Topcon分光辐射度计进行的。

[0207] 使用在10-30千伏(kV)下操作的Zeiss EVO 18SEM进行扫描电子显微镜(SEM)研究。对于形貌,可在SEI(二次电子成像)模式中进行成像,并且对于组成对比可在BSD(背散射检测器)模式中进行成像。仪器还具有EDX功能(50mm<sup>2</sup> SDD),这允许对相当大的区域进行组成分析。对于当前的研究,1×1cm的膜样品表面涂覆有金(2-3纳米厚),并在背散射模式中进行研究。图像以1000X的低放大倍率记录。与聚合物膜的其余部分相比,含有QD的材料表现为更亮(更白)。使用图像分析免费软件ImageJ,将获得的图像用于研究QD在膜中的总体分散。

[0208] 对于TEM成像,使用在120kV下操作的Tecnai G2 TEM来区分共混物中的相。在聚合材料中,观察到质量厚度对比,其中图像亮度取决于局部质量厚度(厚度×密度)。制备样品用于研究(A)聚合物共混物形态(图9A)和(B)QD复合材料分散(图9B)。对于(A),在室温下切割样品以得到100-200nm薄切片。将它们安装在Cu网格上,用Ru蒸气染色2分钟,并且在120kV TEM中在明场模式进行研究。图像以9.7kX、13.5kx和46kX记录。对于(B),在室温下切割样品以得到100-200nm薄切片。将这些安装在Cu网格上,并且在120kV TEM中在明场模式中按原样进行研究。图像以9.7kX、13.5kx和46kX记录。

[0209] 本文所描述的组合物包括下表1中阐述的材料:

[0210] 表1-材料

	组分	来源
	PMMA - POQ66 或 8N	赢创
	PC-硅氧烷共聚物 (硅氧烷含量为 40%)	沙特基础
	PC-硅氧烷共聚物 (硅氧烷含量为 20%) -C9030P	沙特基础
	PC-硅氧烷共聚物 (硅氧烷含量为 6.5%) -C9030T	沙特基础
	PC-硅氧烷共聚物 (硅氧烷含量为 60%)	沙特基础
[0211]	光学质量 PC (OQPC)	沙特基础
	LEXAN™ 121 PC	沙特基础
	绿色 QD (丙烯酸), Gen5, 2 毫克 (mg) 每克丙烯酸母料, QD 的峰值波长 (PWL) 为 517 纳米 (nm)	Crystalplex 公司
	红色 QD (丙烯酸), Gen5, 2 mg/g 丙烯酸母料, QD 为 620 纳米 (nm) 峰值波长 (PWL)	Crystalplex 公司
	粉末中的绿色 QD(硅氧烷处理的)。粉末中的 QD 浓度为 3.5 wt%。	QD Brick 有限公司 (韩国)
	粉末中的红色 QD(硅氧烷处理的)。粉末中的 QD 浓度为 2.7 wt%。	QD Brick 有限公司 (韩国)

[0212] 如图2A、2B所示,在广泛的树脂比率范围内生产PMMA和PC-Si共聚物(Si含量为40%)的透明共混物:

[0213] 表2A-不同量的PMMA/PC-Si共聚物

配制物	比较实例 2	实例 2.1	实例 2.2	实例 2.3	实例 2.4	实例 2.5	实例 2.6
PMMA	100	95	90	80	80	70	60
PC-Si (Si 含量为 40%)		5	10	20	20	30	40
条件							
物理形式: 粒料/粉末	p	p/pwd	p/pwd	p/pwd	pwd/pwd	p/pwd	p/pwd
挤出机	微型	微型	微型	微型	大型	微型	微型
熔融温度℃	220	220	220	220	230	220	220
性能:							
清澈、雾度、高雾度、不透明、脆性、柔性、延展性、分层	C、B	C、B	C、B	C、H、F	C、H、F	C、H、F	C、H、F

[0215] 表2B-不同量的PMMA/PC-Si共聚物

配制物	实例 2.7	实例 2.8	实例 2.9	实例 2.10	实例 2.11	实例 2.12
PMMA	60	50	40	30	20	
PC-Si (Si 含量为 40%)	40	50	60	70	80	100
条件						
物理形式: 粒料/粉末	pwd/pwd	pwd/pwd	pwd/pwd	p/pwd	p/pwd	pwd
挤出机	大型	微型	微型	微型	微型	微型
熔融温度℃	230	220	220	220	220	220
性能						
清澈、雾度、高雾度、不透明、脆性、柔性、延展性、分层	C、H、F	C、H、F	C、H、F	HH、D、DL	HH、D、DL	H、B

[0217] 如所提到,具有20%-60%PC-Si的共混物(Si含量为40%)为柔性的;它们的弯曲模量也低于PMMA。这些共混物中存在一些雾度,并且雾度随PC-Si水平的增加而在视觉上增加。举例来说,30/70PMMA/PC-Si共混物在视觉上比60/40共混物具有更大的雾度。20/80PMMA/PC-Si共混物在挤出的线料中表现出分层的迹象。

[0218] 比较实例在表3A中示出,包括包括Si含量为6.5%、20%和60%的PC-Si共聚物的

实例：

[0219] 表3-包括不同硅氧烷类型的配制物

	实例 3.1	实例 3.2	比较 3.1	比较 3.2	比较 3.3	比较 3.4	比较 3.5	比较 3.6
PMMA	60	80	100		60	60	60	
PC-Si (Si 含量为 40%)	40	20						40
LEXAN™ 121 PC				100				
PC-Si (Si 含量为 6.5%) C9030T					40			
PC-Si (Si 含量为 20%) C9030P						40		
PC-Si (Si 含量为 60%)							40	
光学质量 PC (OQPC)								60
微挤出								
共聚物硅氧烷 wt%	40	40	N/A	N/A	6.5	20	60	40
总硅氧烷含量 wt%	16	8	N/A	N/A	2.6	8	24	16
%T 2.2 mm ASTM D1003 压缩模制板	82.7	89.1	94.0	86.0	16.2	31.0	46.4	12.2
%T 1.2 mm ASTM D1003 压缩模制板	87.1	91.7	94.0	89.2	32.5	48.5	56.8	25.2
外观： 透明 (T)、微雾度 (H)、不透明 (O)	T、H	T、H	T	T	O	O	O	O
大型挤出								
缺口埃左氏耐冲击 ASTM D256 lbf/ft 在 23°C 下	170	93	35	156	-	-	-	-
无缺口埃左氏耐冲击 ASTM D4812 lbf/ft 在 23°C 下	986	585	220	720	-	-	-	-
弯曲模量 ASTM D790, 以 MPa 为单位	1930	2520	3220	2340	-	-	-	-
断裂弯曲应力, ASTM D790, 以 Mpa 为单位	无断裂	无断裂	86	无断裂	-	-	-	-

[0221] PMMA共混物的透明度限于窄的组成范围。举例来说,当硅氧烷共聚物(C9030T)在共聚物(比较3.3)中仅包括6.5wt%的硅氧烷时产生不透明共混物。同样,当共聚物硅氧烷含量增加至20wt%(比较3.4)时产生不透明共混物。然而,当共聚物中的硅氧烷含量为大约40wt%(实例3.1、实例3.2)时产生透明共混物。然而,一旦共聚物硅氧烷含量增加到60wt%,共混物就再次为不透明的。

[0222] PMMA/硅氧烷共聚物透明度独特地衍生自硅氧烷共聚物,并且不可通过简单地来自所属领域已知的其它硅氧烷共聚物的目标水平的硅氧烷共混来实现。例如,实例3.2和比较实例比较3.4在共混后各自包括8wt%的平均硅氧烷水平,而仅80/20PMMA/PC-Si(Si含量为40%)(实例3.2)为透明的。

[0223] PMMA/PC-Si(Si含量为40%)共混物具有高冲击能量和低弯曲模量。60/40PMMA/PC-Si(Si含量为40%)(实例3.1)样品的埃左氏冲击能量大于100%LEXAN™121(比较3.2)并且基本上大于100%PMMA(比较3.1)。此外,与LEXAN™121和POQ66 PMMA相比,共混物的弯曲

模量更低(表3)。注意到实例3.1和实例3.2的埃左氏冲击断裂为脆性的。

[0224] 鉴于PMMA/PC-Si的模量较低(Si含量为40%)和加工温度低,预期这类共混物为光致变色染料的良好树脂基质。与聚碳酸酯相比,预期其它染料(如3-羟基黄酮荧光团)将受益于较低的加工温度。

[0225] 总体而言,以上所述的实例组合物为柔性的,而快速冲击(埃左氏)导致脆性断裂。

[0226] 基于这些发现,根据表4形成包括PMMA和PC-Si(40%Si含量)的量子点组合物:

[0227] 表4-包括丙烯酸QD和PC-Si(Si含量为40%)的QD组合物

[0228]

		实例4.1	实例4.2	实例4.3	实例4.4
PMMA	wt%	30	48.5	30	48.5
PC-Si(Si含量为40%)	wt%	40	40	40	40
红色QD(丙烯酸)	wt%	30	11.5		
绿色QD(丙烯酸)	wt%			30	11.5
总QD浓度	wt%	0.06	0.023	0.06	0.023

[0229] 实例组合物的荧光强度曲线分别在图2和3中示出。包括红色QD(实例4.1和实例4.2)的组合物的峰值波长(PWL)为约623nm,而包括绿色QD(实例4.3和实例4.4)的那些的PWL为约523nm。组合物还具有窄发射带(半高全宽,FWHM)。结果在表5中示出:

[0230] 表5-PWL和FWHM

[0231]

	实例4.1	实例4.2	实例4.3	实例4.4
量子点颜色	红色	红色	绿色	绿色
总QD浓度(wt%)	0.06	0.023	0.06	0.023
PWL, nm	622.6	623.0	523.5	522.5
FWHM, nm	30.4	30.4	33.2	33.4

[0232] 表5中的结果表明QD可以以多种浓度挤出到PMMA和PC-Si共聚物(Si含量为40%)的共混物中,并且保留峰值波长和窄发射带。

[0233] 还测试组合物以确定暴露于水热老化后的性能。在图4中示出包括红色QD(实例4.1和实例4.2)的组合物的老化数据。还提供对照组合物(3M™QDEF™, 618nm)。样品在60℃和95%相对湿度下暴露于水热老化1000小时。结果示出荧光强度在至多1000小时的老化下为完好的,如通过在至多1000小时的老化下荧光强度的增加大于1.0(起点)证实。

[0234] 还制备和测试包括硅氧烷处理的QD的热塑性组合物。本文所描述的来自QD Brick的包括红色/绿色QD的QD(硅氧烷处理的)组合物具有在表6A和6B中阐述的组合物。

[0235] 表6A-绿色QD膜

组分 (wt%)	60/40 PMMA/PC-Si					80/20 PMMA/PC-Si				
	实例 6.1	实例 6.2	实例 6.3	实例 6.4	实例 6.5	实例 6.6	实例 6.7	实例 6.8	实例 6.9	实例 6.10
PMMA	55.7	56.6	57.4	59.1	59.6	74.3	75.4	76.6	78.9	79.4
PC-Si (Si 含量为 40%)	37.2	37.7	38.3	39.5	39.7	18.6	18.9	19.1	19.7	19.9
绿色 QD 粉末 (硅氧 烷处理的)	7.1	5.7	4.3	1.4	0.7	7.1	5.7	4.3	1.4	0.7
<b>总计:</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
组合物中的目标 QD 浓度	0.25	0.20	0.15	0.05	0.025	0.25	0.20	0.15	0.05	0.025

[0237] 如上文所提到,绿色QD粉末包括3.5wt%QD。

[0238] 表6B-红色QD膜

组分 (wt%)	60/40 PMMA/PC-Si					80/20 PMMA/PC-Si				
	实例 6.11	实例 6.12	实例 6.13	实例 6.14	实例 6.15	实例 6.16	实例 6.17	实例 6.18	实例 6.19	实例 6.20
PMMA	54.4	55.6	56.7	58.9	59.5	72.6	74.1	75.5	78.5	79.3
PC-Si (Si 含量为 40%)	36.3	37.0	37.8	39.2	39.6	18.1	18.5	18.9	19.6	19.8
红色 QD 粉末 (硅 氧烷处理的)	9.3	7.4	5.5	1.9	0.9	9.3	7.4	5.6	1.9	0.9
<b>总计:</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
组合物中的目标 QD 浓度	0.25	0.20	0.15	0.05	0.025	0.25	0.20	0.15	0.05	0.025

[0240] 如上文所提到,红色QD粉末包括2.7wt%QD。

[0241] 测量实例组合物的荧光特性;结果在下表7A和7B中示出。还提供仅包括聚碳酸酯 (LEXAN™121) 而不是PMMA/PC-Si聚合物的比较组合物的荧光数据。由最低浓度(0.025wt%)作为基线计算每组实例的PWL和FWHM变化( $\Delta$ )。还制备实例组合物中的两个-实例6.3和实例6.13-的荧光曲线,并且在图5和6中示出。

[0242] 表7A-绿色QD膜

	QD 浓度 (wt%)	PWL (nm)	与实例 6.5 相比的 $\Delta$ PWL (nm)	FWHM (nm)	与实例 6.5 相比的 $\Delta$ FWHM (nm)
<b>60/40 PMMA/PC-Si 膜</b>					
实例 6.1	0.25	525.5	2.7	31.9	1.7
实例 6.2	0.20	524.9	2.1	31.7	1.5
实例 6.3	0.15	524.2	1.4	31.4	1.2
实例 6.4	0.05	523.2	0.4	31.2	1.0
实例 6.5	0.025	522.8	-	30.2	-
<b>80/20 PMMA/PC-Si 膜</b>			与实例 6.10 相比的 $\Delta$ PWL (nm)		与实例 6.10 相比的 $\Delta$ FWHM (nm)
实例 6.6	0.25	524.7	1.4	31.6	0.4
实例 6.7	0.20	524.9	1.6	31.8	0.5
实例 6.8	0.15	524.2	0.9	31.5	0.2
实例 6.9	0.05	523.4	0.2	31.4	0.1
实例 6.10	0.025	523.3	-	31.3	-
<b>100% PC 膜</b>			与比较 6.5 相比的 $\Delta$ PWL (nm)		与比较 6.5 相比的 $\Delta$ FWHM (nm)
比较 6.1	0.25	525.3	0.6	32.1	0.9
比较 6.2	0.20	525.5	0.7	32.2	1.0
比较 6.3	0.15	524.7	0.0	32.0	0.8
比较 6.4	0.05	525.0	0.3	31.3	0.1
比较 6.5	0.025	524.7	-	31.2	-

[0243]

[0244] 表7B-红色QD膜

	QD 浓度 (wt%)	PWL (nm)	与实例 6.15 相比的 $\Delta$ PWL (nm)	FWHM (nm)	与实例 6.15 相比的 $\Delta$ FWHM (nm)
<b>60/40 PMMA/PC-Si 膜</b>					
实例 6.11	0.25	628.6	2.7	32.7	1.7
实例 6.12	0.20	628.0	2.1	32.4	1.4
实例 6.13	0.15	627.1	1.2	32.0	1.0
实例 6.14	0.05	626.3	0.3	31.0	0.0
实例 6.15	0.025	625.9	-	31.0	-
<b>80/20 PMMA/PC-Si 膜</b>			与实例 6.20 相比的 $\Delta$ PWL (nm)		与实例 6.20 相比的 $\Delta$ FWHM (nm)
实例 6.16	0.25	627.9	1.4	32.8	1.7
实例 6.17	0.20	627.8	1.2	32.6	1.5
实例 6.18	0.15	627.4	0.9	32.4	1.3
实例 6.19	0.05	626.6	0.1	31.6	0.6
实例 6.20	0.025	626.5	-	31.0	-
<b>100% PC 膜</b>			与比较 6.10 相比的 $\Delta$ PWL (nm)		与比较 6.10 相比的 $\Delta$ FWHM (nm)
比较 6.6	0.25	627.9	3.7	32.5	2.6
比较 6.7	0.20	627.6	3.4	32.2	2.3
比较 6.8	0.15	627.1	2.9	31.8	1.9
比较 6.9	0.05	625.5	1.3	30.4	0.5
比较 6.10	0.025	624.2	-	29.9	-

[0245]

[0246] 从表7A和7B中的数据可观察到,QD可以多种浓度挤出到PMMA/PC-Si组合中,并且基本上保持峰值波长(PWL)和窄发射带(半高全宽,FWHM)。图5和6示出每个实例组合物的

FWHM发射带为约30nm。此外,观察到在大负载水平范围内峰值波长发射变化不大(即,PWL未示出显著的红移)。

[0247] 在表7C中提供具有绿色QD和红色QD的组合物之间的PWL和FWHM变化( $\Delta$ )的比较:

[0248] 表7C--绿色和红色QD之间的 $\Delta$  PWL和 $\Delta$  FWHM

[0249]

	QD 浓度 (wt%)	$\Delta$ PWL (绿色量子点) (nm)	$\Delta$ PWL (红色量子点) (nm)	绿色/红色 QD 的 $\Delta$ PWL 之 间的差 (nm)	$\Delta$ FWHM (绿色量子点) (nm)	$\Delta$ FWHM (红色量子点) (nm)	绿色/红色 QD 的 $\Delta$ FWHM 之 间的差 (nm)
<b>60/40 PMMA/PC-Si 膜</b>							
实例 6.1/实例 6.11	0.25	2.7	2.7	0.0	1.7	1.7	0.0
实例 6.2/实例 6.12	0.20	2.1	2.1	0.0	1.5	1.4	0.1
实例 6.3/实例 6.13	0.15	1.4	1.2	0.2	1.2	1.0	0.2
实例 6.4/实例 6.14	0.05	0.4	0.3	0.1	1.0	0.0	1.0
<b>80/20 PMMA/PC-Si 膜</b>							
实例 6.6/实例 6.16	0.25	1.4	1.4	0.0	0.4	1.7	1.3
实例 6.7/实例 6.17	0.20	1.6	1.2	0.4	0.5	1.5	1.0
实例 6.8/实例 6.18	0.15	0.9	0.9	0.0	0.2	1.3	1.1
实例 6.9/实例 6.19	0.05	0.2	0.1	0.1	0.1	0.6	0.5
<b>100% PC 膜</b>							
比较 6.1/比较 6.6	0.25	0.6	3.7	3.1	0.9	2.6	1.7
比较 6.2/比较 6.7	0.20	0.7	3.4	2.7	1.0	2.3	1.3
比较 6.3/比较 6.8	0.15	0.0	2.9	2.9	0.8	1.9	1.1
比较 6.4/比较 6.9	0.05	0.3	1.3	1.0	0.1	0.5	0.4

[0250] 表7C中的数据表明某些组合物-并且具体地说包括60/40PMMA/PC-Si共混物的那些-更适合于由红色和绿色QD的共混物形成白色。具体来说,在一些方面,期望红色和绿色QD对于 $\Delta$  PWL和 $\Delta$  FWHM在选择的聚合物中类似地表现。如果这些特性紧密平衡,那么更容易从红色和绿色QD的共混物制成白色。如数据所示,对于在60/40PMMA/PC-Si共混物中的绿色QD和红色QD,特定聚合物和QD组合物的 $\Delta$  PWL和 $\Delta$  FWHM大致相同。当比较80/20PMMA/PC-Si共混物的这些特性时,观察到更大的差异-虽然对于一些浓度,红色和绿色QD之间存在类似的变化,但是其它浓度仍然存在差异。相比之下,所有聚碳酸酯组合物表现出红色绿色QD之间的 $\Delta$  PWL和 $\Delta$  FWHM的相对大的,这使当将红色QD和绿色QD混合在聚碳酸酯组合物中时其更难以达到白色。

[0251] 因此,在一些方面,组合物包括绿色量子点和红色量子点作为光致发光材料,并且包括相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的绿色量子点的峰值波长变化( $\Delta$  PWL)在红色量子点的 $\Delta$  PWL的约1.0nm内。在另外的方面,组合物的绿色量子点的 $\Delta$  PWL在红色量子点的 $\Delta$  PWL的约0.5nm内。在具体方面,组合物的绿色量子点的 $\Delta$  PWL在红色量子点的 $\Delta$  PWL的约0.2nm内。

[0252] 在特定方面,组合物包括绿色量子点和红色量子点作为光致发光材料,并且包括相等含量的绿色量子点和红色量子点的组合物的绿色量子点的半高全宽变化( $\Delta$  FWHM)在红色量子点的 $\Delta$  FWHM的约1.0nm内。在另外的方面,组合物的绿色量子点的 $\Delta$  FWHM在红色量子点的 $\Delta$  FWHM的约0.5nm内。在具体方面,组合物的绿色量子点的 $\Delta$  FWHM变化在红色量子点

的  $\Delta$  FWHM的约0.2nm内。

[0253] 如表8所示形成包括绿色和红色硅氧烷处理的量子点的组合物：

[0254] 表8-绿色和红色QD膜

组分 (wt%)	实例 8.1	实例 8.2	实例 8.3
PMMA	57.7	57.8	58.0
PC-Si (Si 含量为 40%)	38.5	38.5	38.7
ZnS	0.5	0.5	0.1
绿色 QD 粉末 (硅氧烷处理的)	2.5	3.0	2.810
红色 QD 粉末 (硅氧烷处理的)	0.8	0.2	0.431
[0255] <b>总计:</b>	100	100	100
组合物中的绿色 QD 含量	0.09 (0.035 × 2.5)	0.10 (0.035 × 3.0)	0.1 (0.035 × 2.810)
在组合物中的红色 QD 含量	0.02 (0.027 × 0.8)	0.01 (0.027 × 0.2)	0.01 (0.027 × 0.4)
组合物中绿色/红色 QD 的比率	4.5:1	10:1	10:1

[0256] 实例8.1的绿色QD比红色QD多约4.5倍；实例8.2的绿色QD比红色QD多约10倍。在图7中示出这些实例组合物的荧光强度曲线，以及3M的比较膜的曲线。比较实例8.1和8.2的曲线-其落在比较膜的上方和下方-可观察到，本发明热塑性组合物的发射光谱可通过平衡膜中的绿色和红色QD的量和/或膜中绿色与红色QD的比率来调谐以有利地将所述发射光谱与比较膜的发射光谱进行比较。

[0257] 确定实例组合物实例6.1的组合物的玻璃化转变温度(Tg)以评估包括硅氧烷处理的QD的组合物的热特性。通过动态机械分析(DMA)，使用TA仪器Q800 DMA确定Tg。测试组件包括用于膜的张力夹，并且使用0.0020牛顿预负载力和15微米的振幅，以2°C/分钟的匀变速率，在-50°C至150°C的温度范围内进行。

[0258] 如所提到，实例6.1在热塑性组合物中的QD浓度为约0.25wt%。还测试包括60/40PMMA/PC-Si并且没有量子点的基本上相同的参考热塑性组合物。在表9中示出组合物和Tg数据：

[0259] 表9-包括硅氧烷处理的QD的组合物的Tg

	比较 6.1	实例 6.1	实例 6.2	实例 6.3	实例 6.4	实例 6.5	实例 4.3
PMMA	60	55.7	56.6	57.4	59.2	59.6	30
PC-Si (Si 含量为 40%)	40	37.2	37.7	38.3	39.4	39.7	40
绿色 QD 粉末 (硅氧烷处理的)	-	7.1	5.7	4.3	1.4	0.7	
[0260] 绿色 QD (丙烯酸)	-	-	-	-	-	-	30
<b>总计:</b>	100	100	100	100	100	100	100
组合物中的目标 QD 浓度	-	0.25	0.2	0.15	0.05	0.025	0.06
<b>通过 DMA 的 Tg(°C)</b>	123.5	129.2	127.6	127.0	127.6	127.5	125

[0261] 观察到，当硅氧烷处理的QD添加到PMMA/PC-Si组合物时，Tg增加了至少约3°C。作为比较，在丙烯酸分散体聚合物中包括量子点的实例4.3的组合物的Tg为约125°C，其虽然优于PMMA/PC-Si组合物的组合物，但是低于包括硅氧烷处理的QD的组合物的Tg。在各种显示器和照明应用中可能需要更高的Tg值，如但不限于LED源产生热量并将热量无意地传递

到附近组件的那些。

[0262] 在另外的测试中,来自包括一系列QD浓度的实例组合物实例6.1-实例6.3的组合物在DSM微型挤出机中挤出、造粒、干燥,然后使用Carver压机压制成90 $\mu\text{m}$ 的膜。为了进行统计分析,从每个配制物制备三个膜样品,产生9个数据点。观察到,随着QD浓度增加,荧光强度(针对厚度差异进行校正)也增加。

[0263] 为了进一步评估树脂基质形态和QD复合分散体,进行了SEM研究。使用相同的图像分析程序(如上所述)获得分散体的半定量信息和含有QD结构域的大小。与聚合物膜的其余部分相比,QD复合材料表现为更亮(更白)。在图8A-8C中示出示例性图像。具体来说,图8A为包括0.15wt%QD的实例组合物实例6.3的SEM图像。图8B为图8A的二值图,并且图8C示出由其估计大小的粒子。表10中提供粒度分析和分散的总结:

[0264] 表10

实例6.3 (60/40PC-Si (Si含量为40%))	平均大小 ( $\mu\text{m}$ )	粒子号
	5	73
	4.	68
平均:	4.5	70.5

[0266] 从这些结果可观察到,PMMA/PC-Si共混物中QD复合材料的平均粒径与接收到的QD粉末的平均粒径(2-5 $\mu\text{m}$ )相当。这通过提供由于QD复合材料和PC-Si共聚物之间的高相容性而产生的QD复合材料的良好分散和分布来提供出色的QD颜色目标控制。

[0267] 不受任何理论的束缚的情况下,认为聚(碳酸酯-硅氧烷)嵌段共聚物的硅氧烷结构域可对QD具有优选的粘附性,这有助于在成膜过程中使它们保持分离并在最终的QD膜中均匀的分散。如在图9A和9B中的TEM图像所示,QD复合材料位于硅氧烷结构域上,允许在部件或膜中保持高量子产率和发射颜色。这也意味着通过调谐QD复合材料的载体基质的硅氧烷化学(官能团),可使其与其它含硅氧烷的PC共聚物相容。具体来说,图9A说明PMMA中PC-Si结构域的Ru染色的明场TEM图像,图9B示出位于PC-Si共聚物结构域上的QD复合材料,如在未染色的膜中看到。与硅酮油或聚有机硅氧烷添加剂相比,聚(碳酸酯-硅氧烷)共聚物提供的分散益处更优。鉴于QD复合材料的分散益处和低温加工性,60/40PMMA/PC-Si共聚物(Si含量为40%)允许QD粒料组合物熔融加工,而不影响QD光学特性。

[0268] 为了评估用于无阻隔QD膜生产的硅氧烷处理的QD的水和氧稳定性,基于实例组合物实例8.3的发白光QD膜在60 $^{\circ}\text{C}$ 和95%相对湿度下暴露于水热老化1000小时(h)。发白光的光被分成两个通道(绿色和红色);绿色通道在528纳米(nm)处监测,并且红色通道在629nm处监测。样品是300微米的外压膜。在图10A和10B中示出绿色和红色发射波长的老化数据。结果示出在60 $^{\circ}\text{C}$ 和95%下老化1000小时之后绿色和红色QD初始荧光强度保持率分别为80%和90%。这表明60/40PMMA/PC-Si共聚物(Si含量为40%)树脂基质材料具有整体良好的水热稳定性。

[0269] 如表11所示,制成并且测试包括在PMMA基质中的丙烯酸QD而没有PC-Si共聚物的比较QD组合物(作为比较组合物比较8)。

[0270] 表11-比较PMMA/丙烯酸QD膜

组分 (wt%)		比较 8
[0271]	PMMA	67
	第 5 代 QD 混合物 (第 5 代聚合物复合材料, 绿色 (PWL = 517 nm) + 红色 (PWL = 620 nm) 7:1 比例混合物, QD 聚合物浓度为 0.6 mg/g (0.6 g QD))	33
	<b>总计:</b>	100
	在组合物中的红色 QD 含量	0.002475
	组合物中的绿色 QD 含量	0.017325
	组合物中绿色/红色 QD 的比率	7:1

[0272] 在图11中示出比较8膜与对照膜 (3M QDEF) 和纯PMMA膜相比的照片。在图12中示出了示出3M对照膜对组合物比较8在60°C和95%RH下随水老化时间而变的相对亮度保持率的图。从图11和12可观察到,QD具有明显的照度下降并且膜在水老化之后发生尺寸变化,示出PMMA-本身-不是QD的可行基质。

[0273] 以上描述意在为说明性的而非限制性的。例如,上述实例(或其一个或多个方面)可以彼此结合使用。在审阅以上描述之后,如本领域的一般技术人员可以使用其它实施例。提供摘要以符合37C.F.R. §1.72 (b),从而允许读者快速确定技术公开的性质。基于其将不被用于解释或者限制权利要求书的范围或者含义的理解提交所述摘要。而且,在以上具体实施方式中,可将各种特征分组在一起以简化本公开。不应将这一情况解释为旨在未要求保护的公开特征对于任何权利要求来说是必需的。相反地,本发明主题可以在于比特定所公开的实施例的所有特征要少。因此,所附权利要求书特此作为实例或实施例并入到具体实施方式中,其中每个权利要求作为单独实施例单独存在,且预期此类实施例可以彼此组合成各种组合或排列。本发明的范围应该通过参考所附权利要求书以及此类权利要求书所授予的等效物的完整范围来确定。

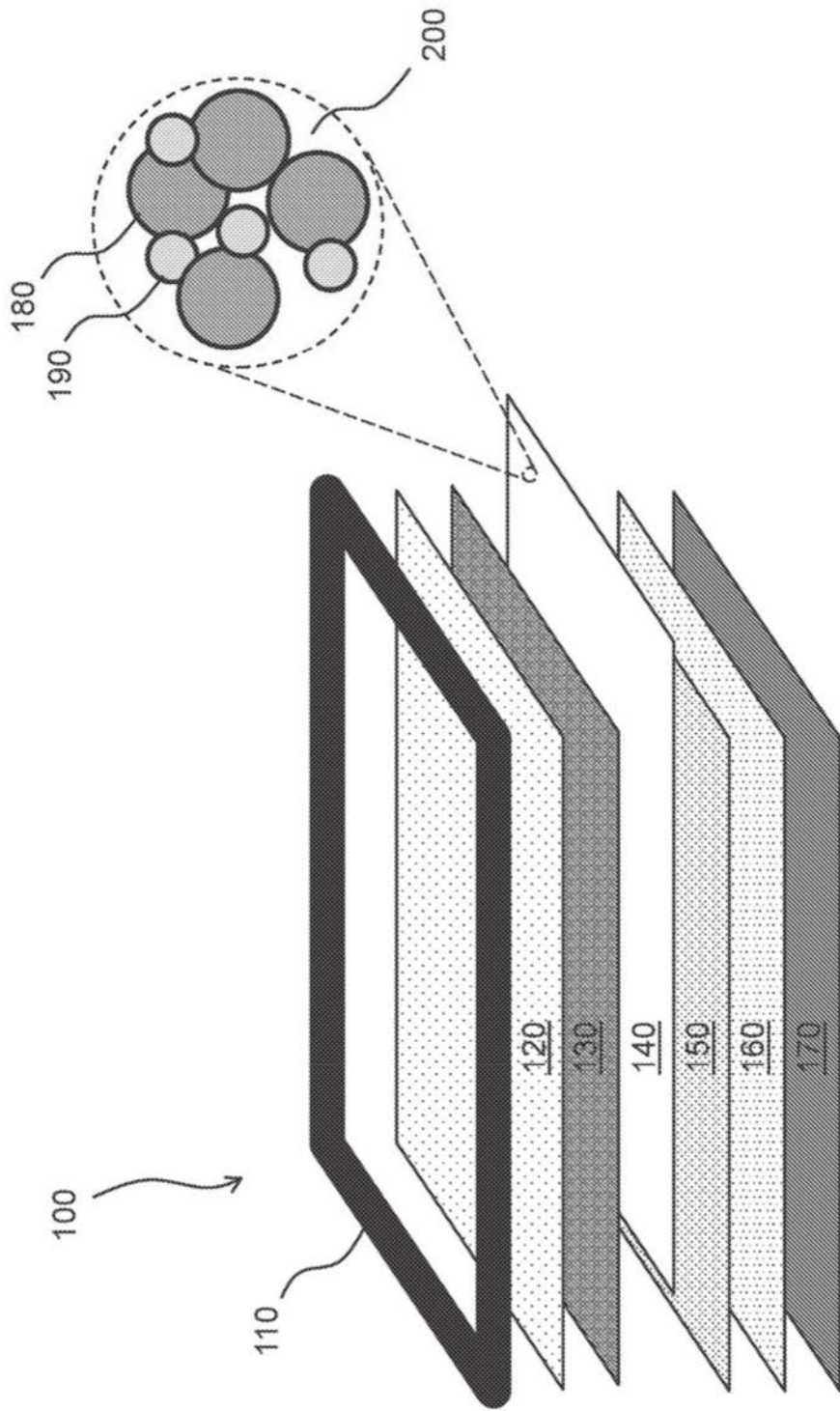


图1 (现有技术)

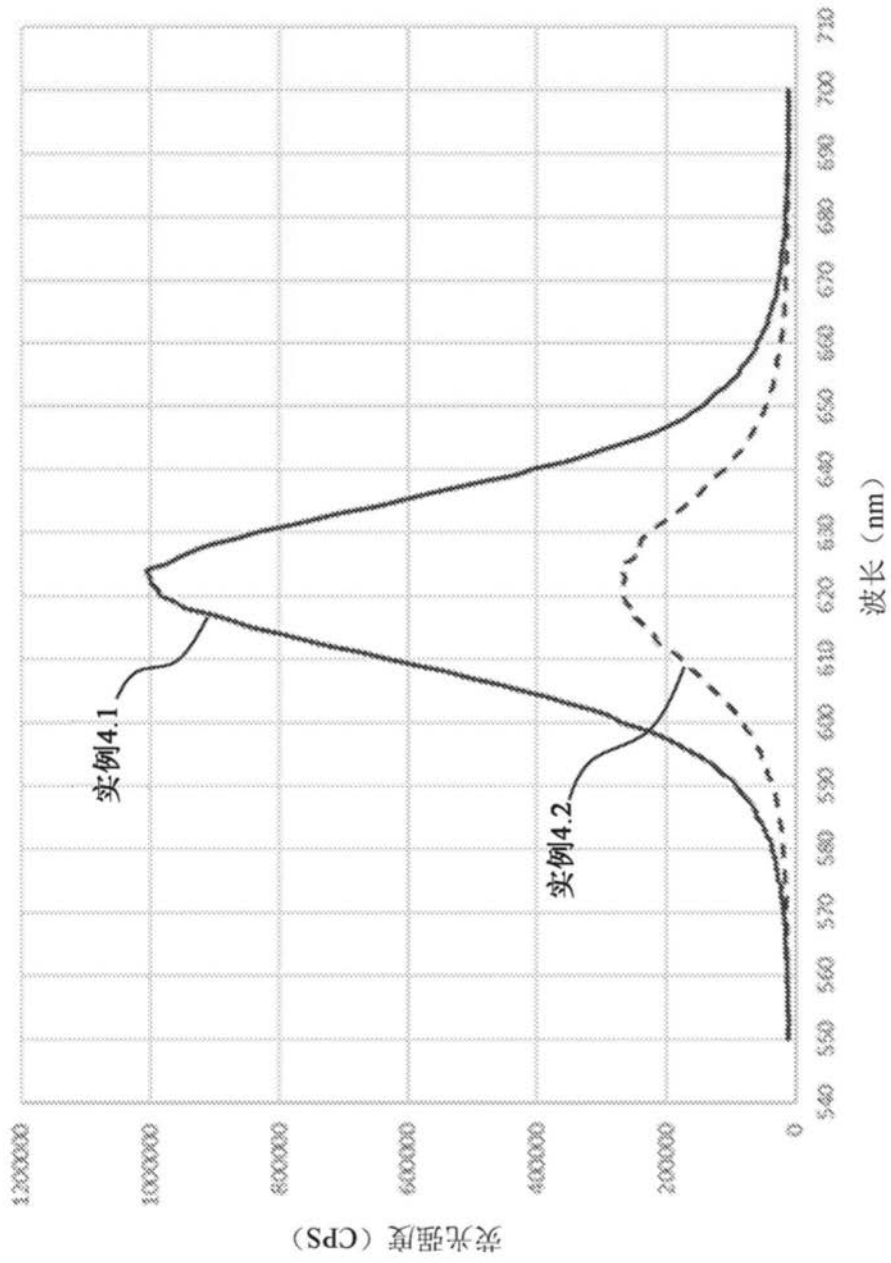


图2

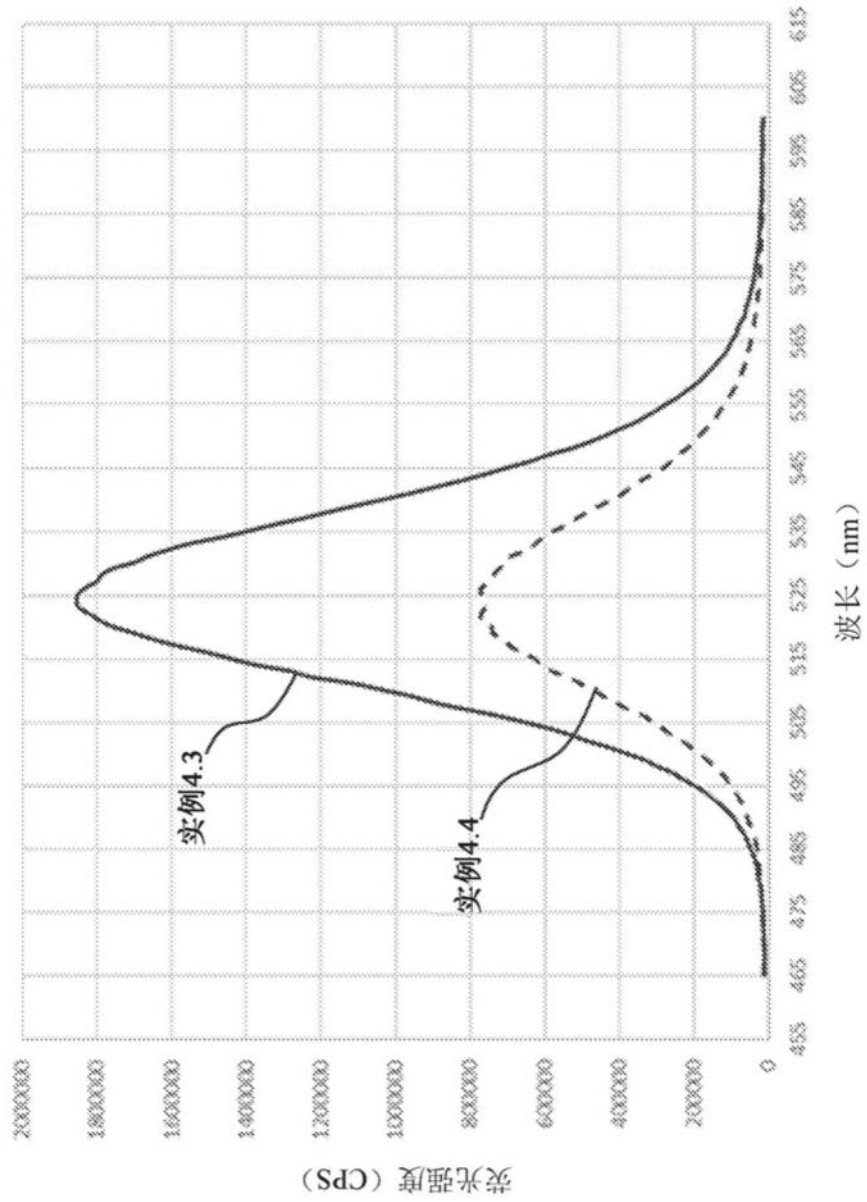


图3

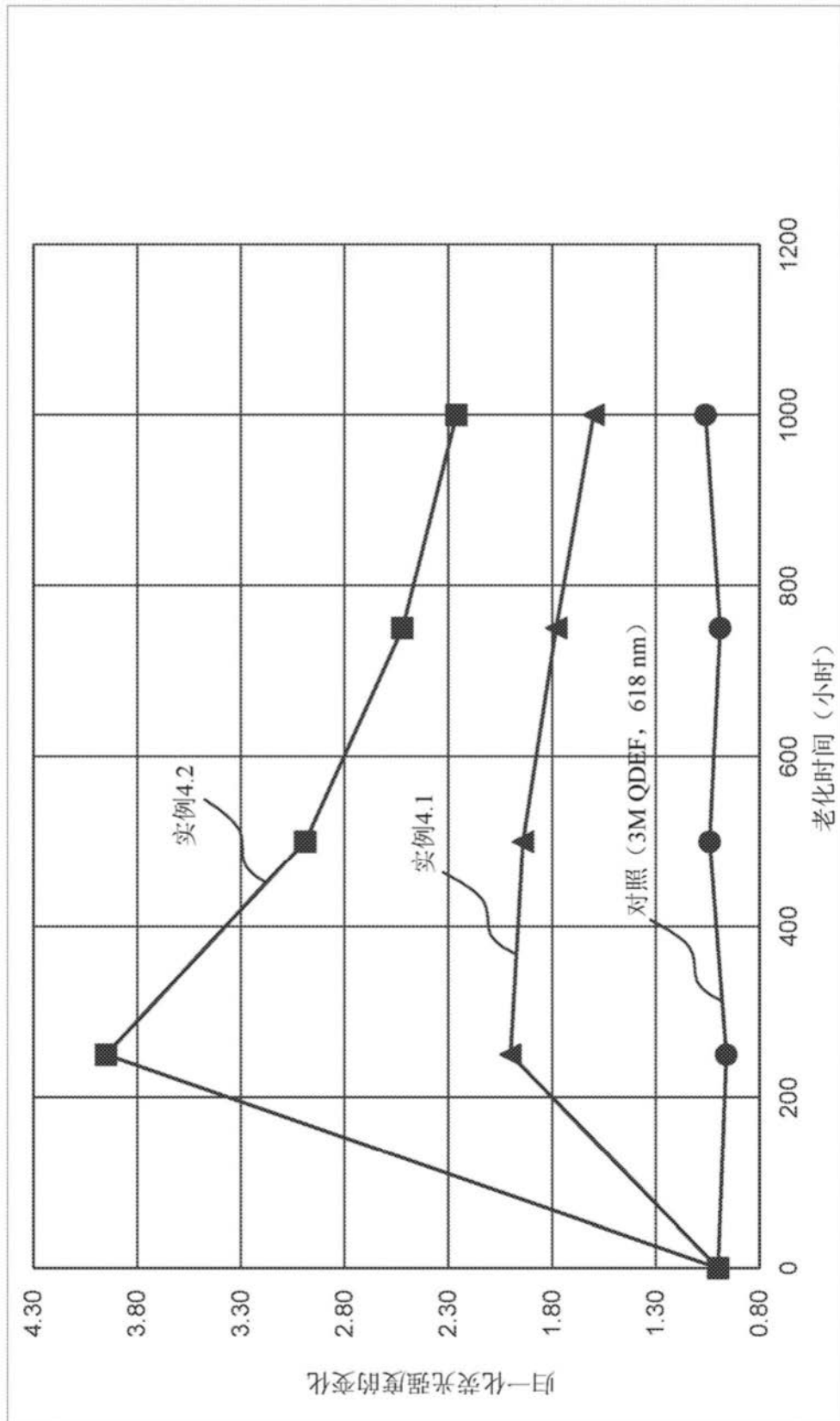


图4

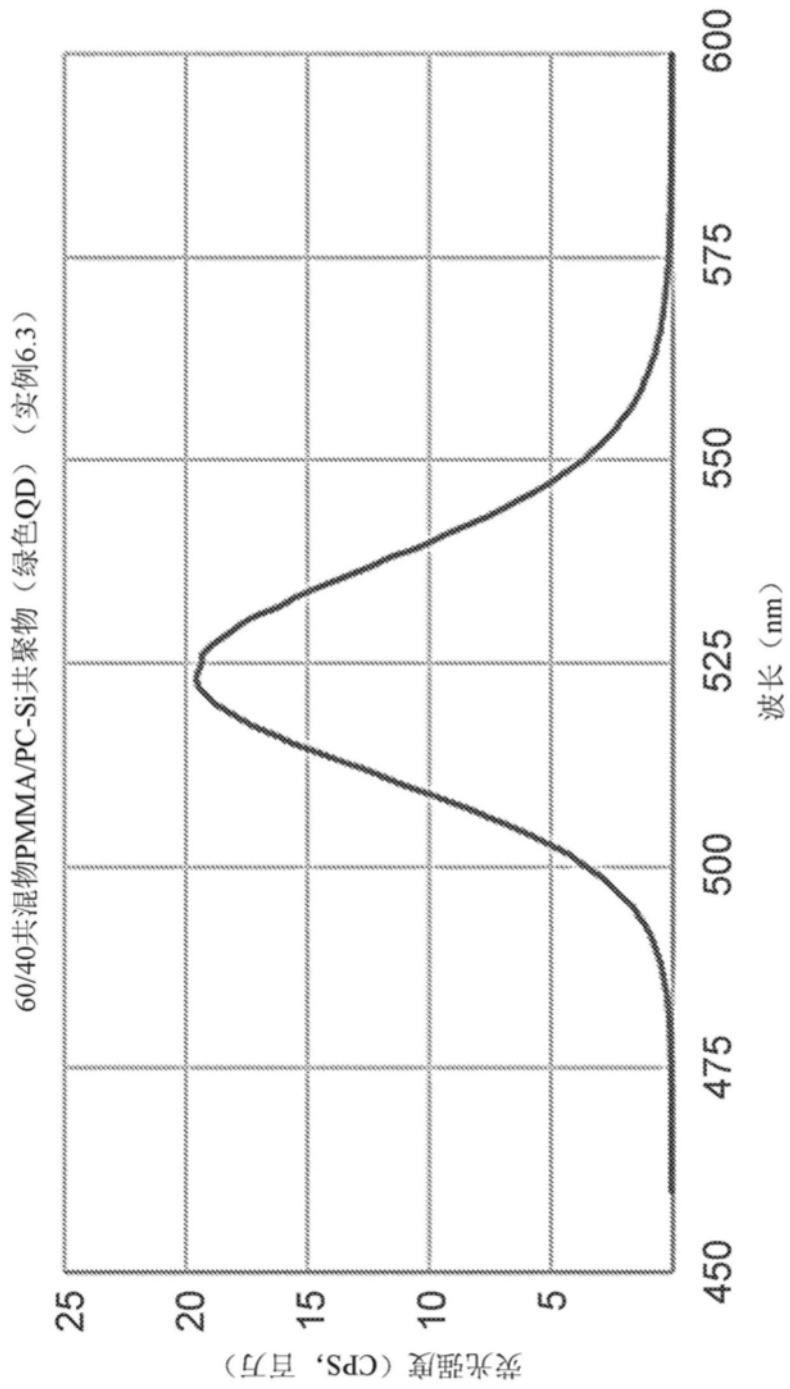


图5

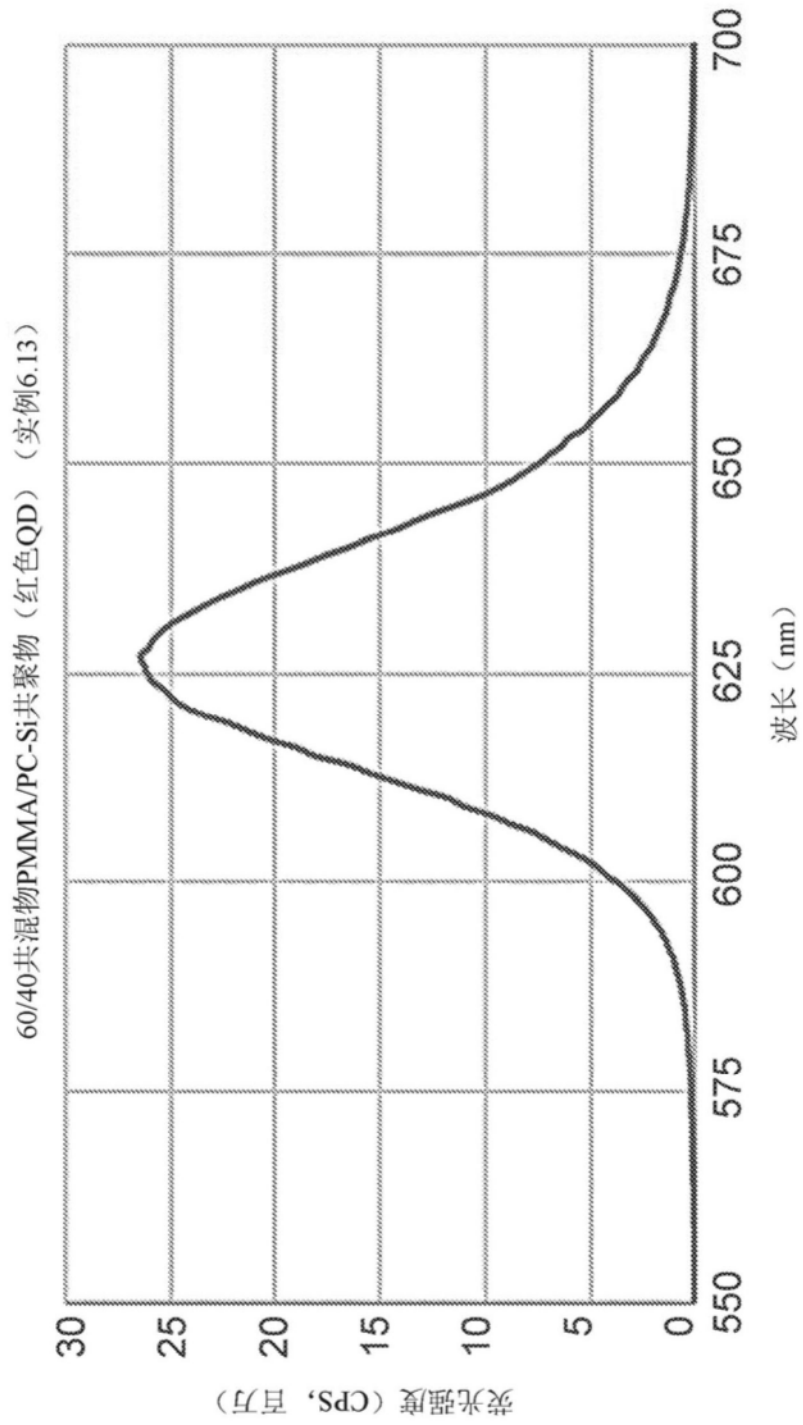


图6

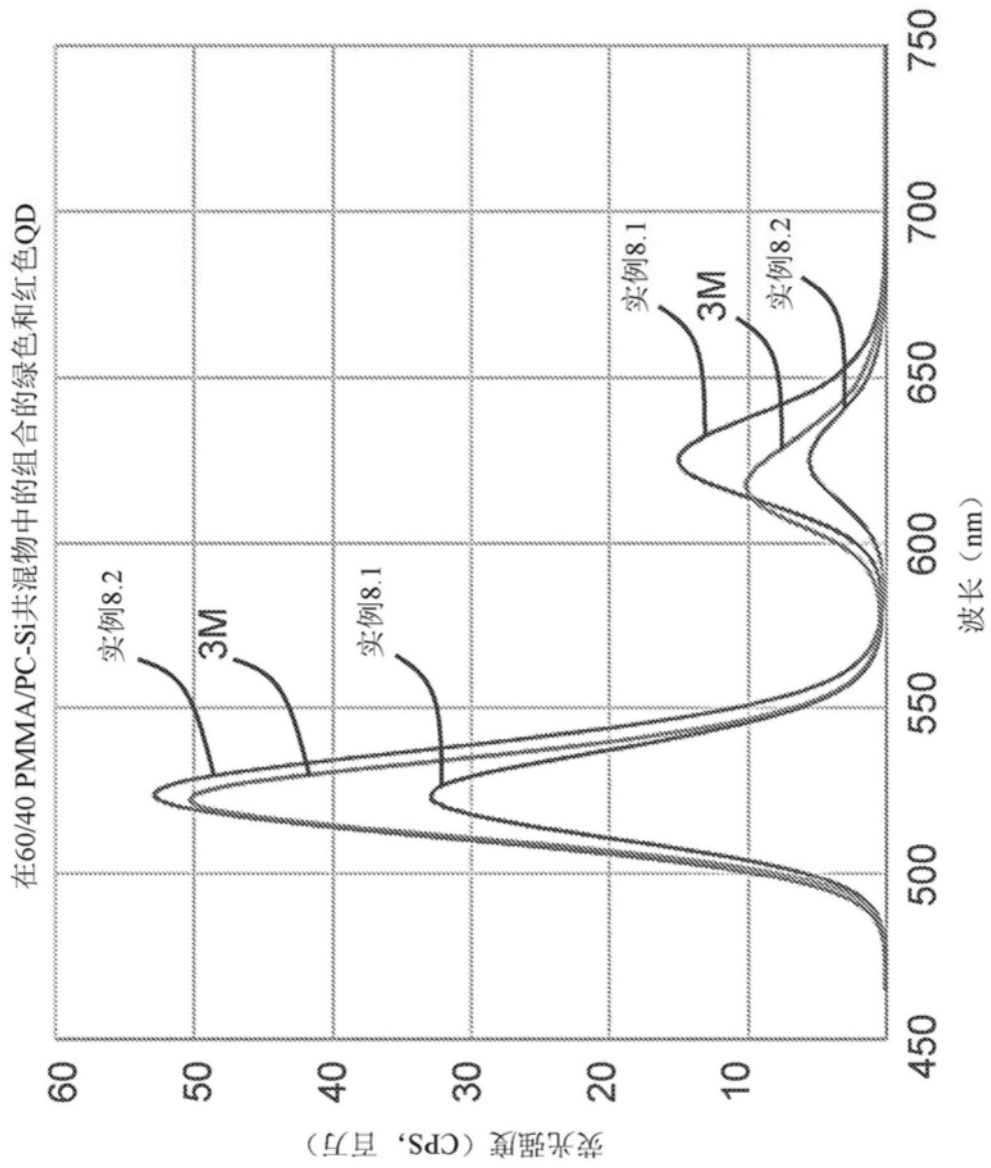


图7

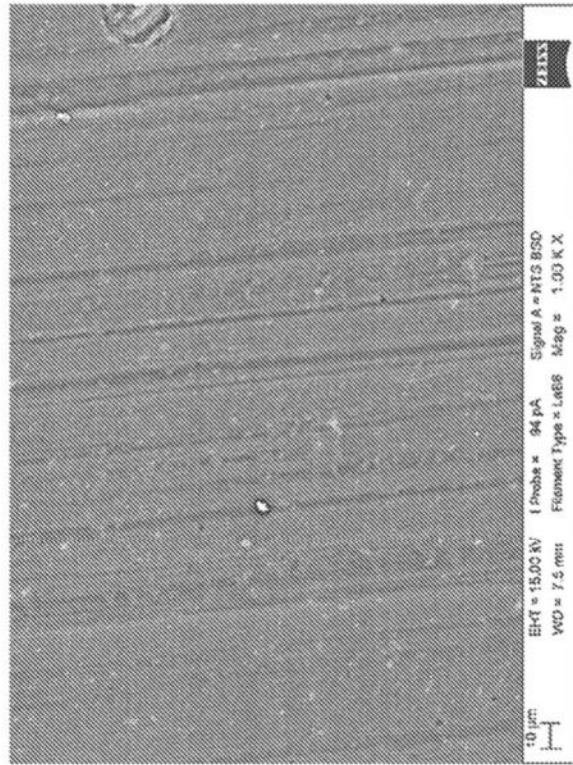


图8A

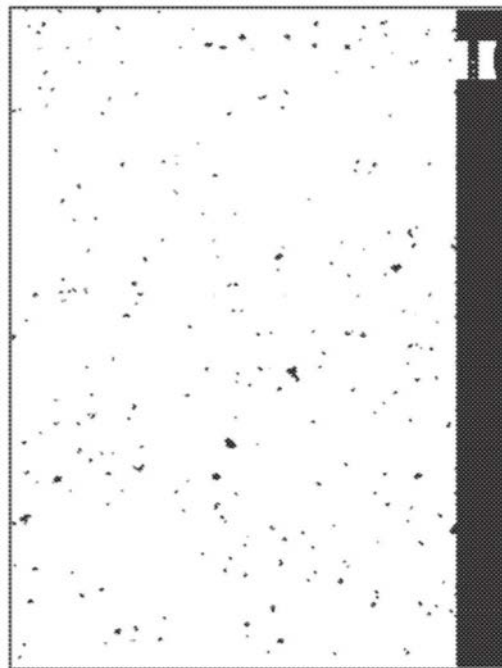


图8B

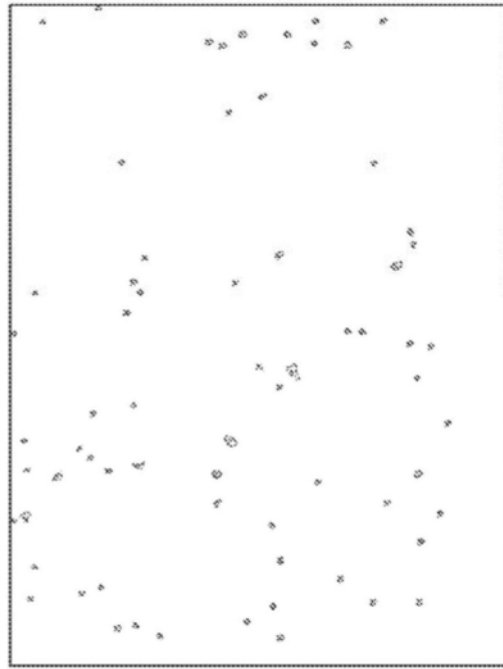


图8C

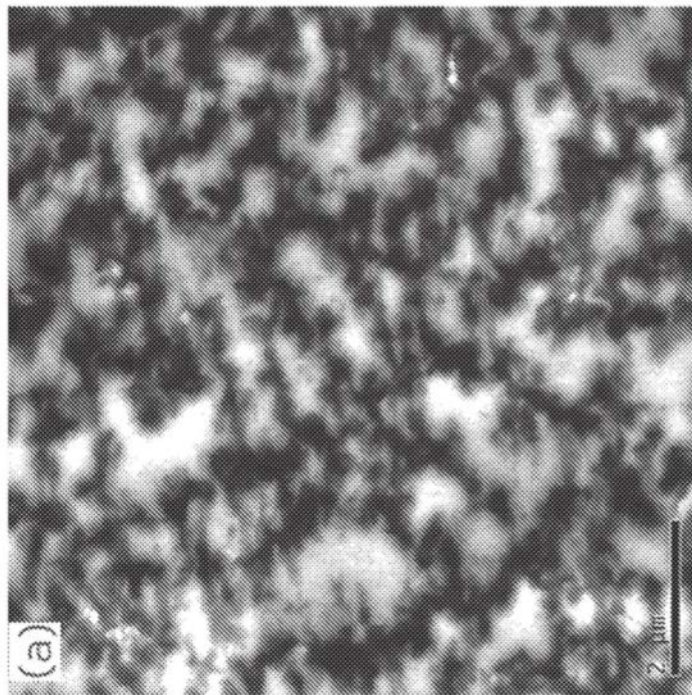


图9A

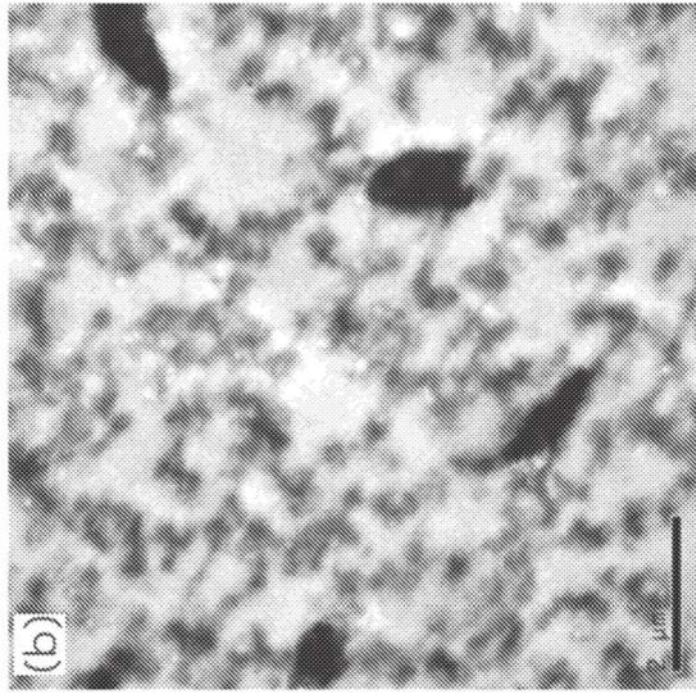


图9B

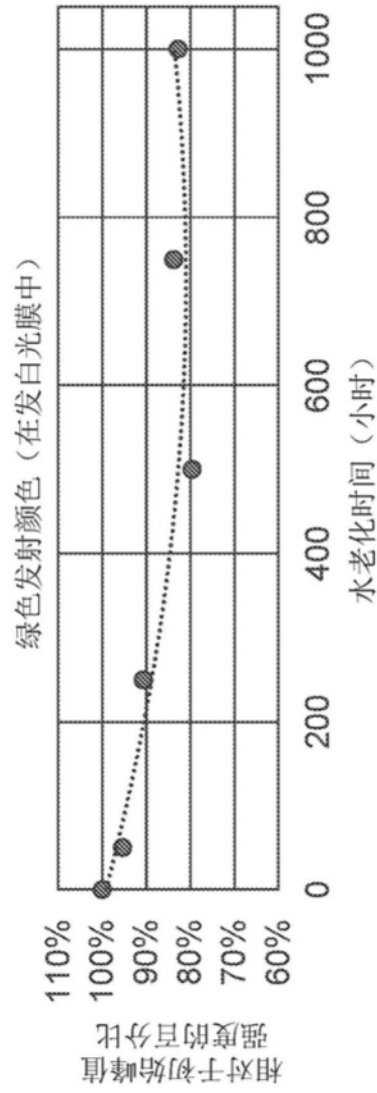


图10A

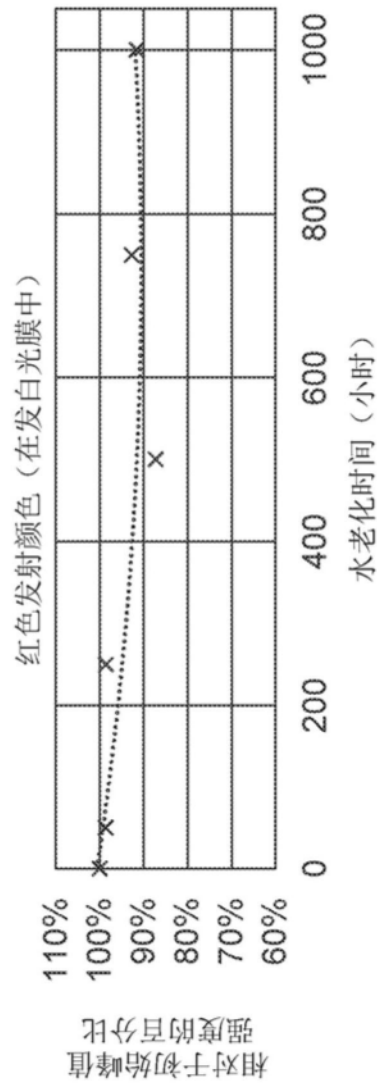


图10B

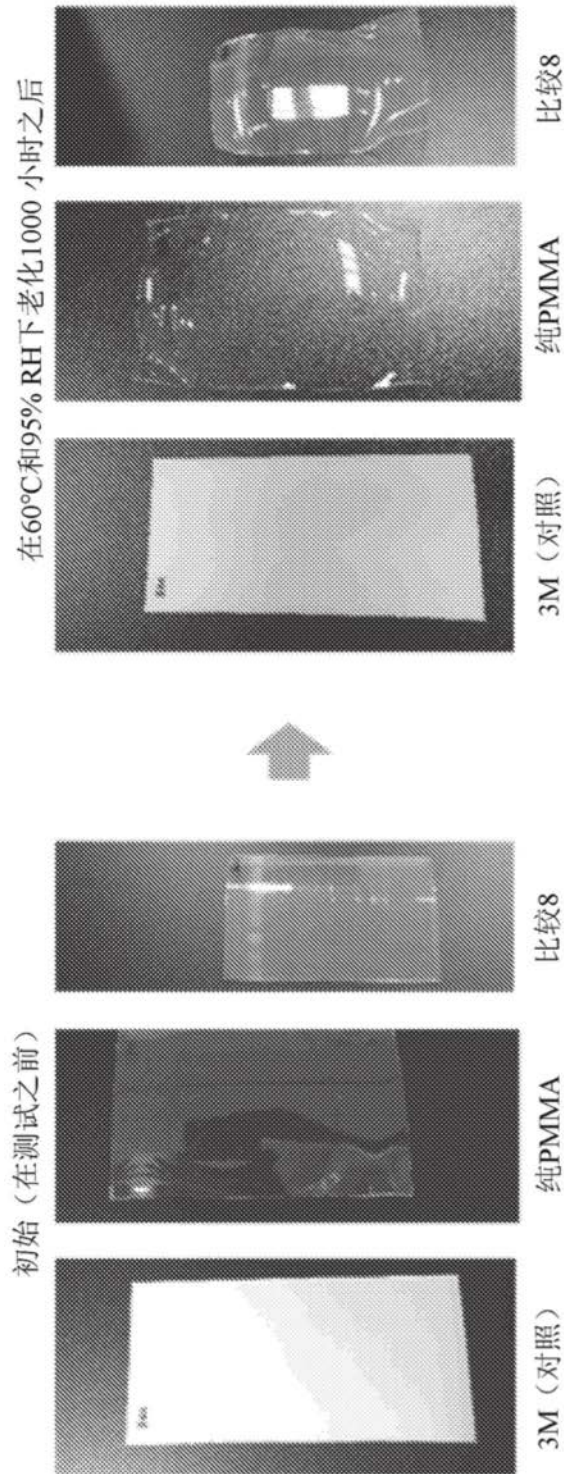


图11

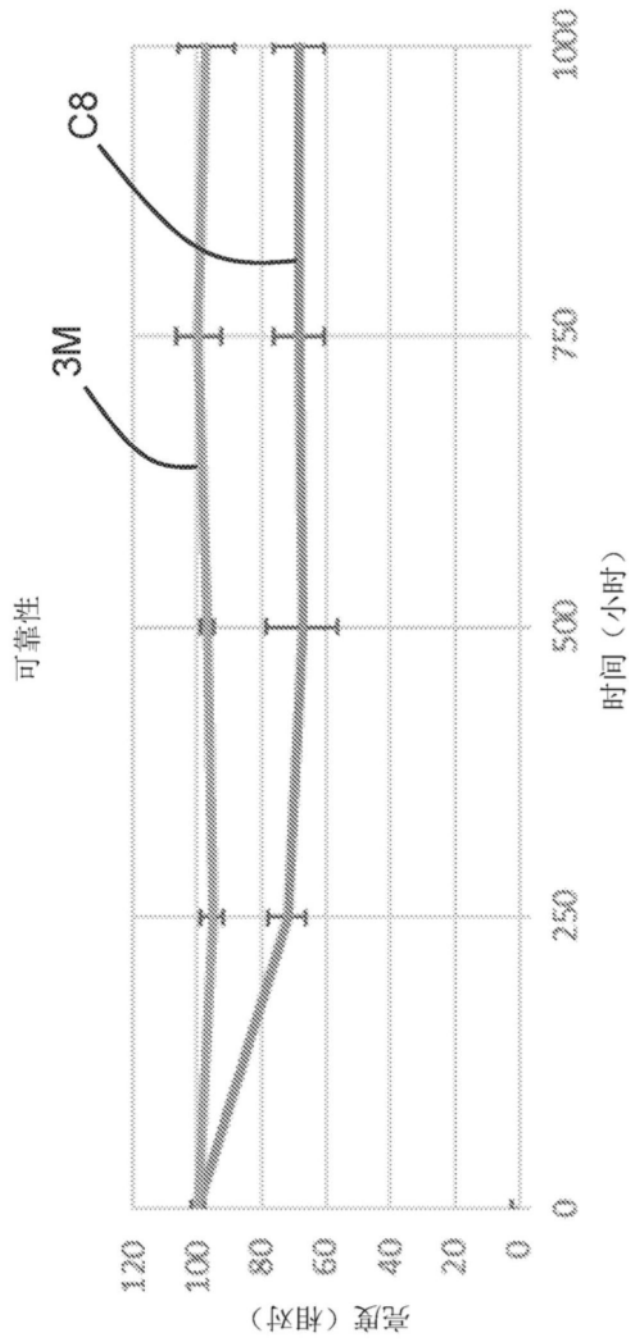


图12