



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103282204 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201180062748. 9

(22) 申请日 2011. 11. 10

(30) 优先权数据

1019212. 8 2010. 11. 12 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/001589 2011. 11. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/063024 EN 2012. 05. 18

(73) 专利权人 杜邦帝人薄膜美国有限公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72) 发明人 蒂纳·怀特

格扎维埃·博里斯-阿泽奥

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 张英

(51) Int. Cl.

*B32B 27/36*(2006. 01)

*B32B 27/20*(2006. 01)

*H01B 1/22*(2006. 01)

*H01B 1/24*(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102421600 A, 2012. 04. 18, 权利要求  
14-22, 26-27, 说明书第 8-12、14-17、22-27、  
34-35 段.

WO 2007/114645 A1, 2007. 10. 11, 全文.

CN 101292362 A, 2008. 10. 22, 全文.

审查员 王巧玲

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

反射性导电复合膜

(57) 摘要

一种用于制造反射性导电膜的方法, 反射性导电膜包括:(i) 包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板, 其中基础层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-B}$ , 并且粘合层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-HS}$ ; 和(ii) 包含多个纳米线的导电层, 其中由粘合层的聚合物基质粘合所述纳米线使得纳米线至少部分地分散于粘合层的聚合物基质中, 所述方法包括以下步骤: 提供包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板; 将所述纳米线设置于所述粘合层的暴露表面上; 以及加热复合膜至温度  $T_1$ , 其中  $T_1$  等于或大于  $T_{S-HS}$ , 并且  $T_1$  低于  $T_{S-B}$  至少约  $5^\circ C$ 。

1. 一种用于制造反射性导电膜的方法,所述反射性导电膜包括:

(i) 包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板,其中一种或多种反射剂存在于所述聚合物基础层或者聚合物粘合层或者所述聚合物基础层和所述聚合物粘合层两者中,以及其中,所述基础层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-B}$ , 并且所述粘合层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-HS}$ ;和

(ii) 包含多个纳米线的导电层,

其中由所述粘合层的聚合物基质粘合所述纳米线使得所述纳米线至少部分地分散于所述粘合层的所述聚合物基质中,所述方法包括以下步骤:提供包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板;在所述粘合层的暴露表面上设置所述纳米线以提供复合膜;以及将所述复合膜加热至温度  $T_1$ , 其中  $T_1$  等于或大于  $T_{S-HS}$ , 并且  $T_1$  低于  $T_{S-B}$  至少  $5^\circ\text{C}$ ; 以及

其中在  $540\text{nm}$  处所述反射性导电膜显示出至少  $60\%$  的反射率, 以及其中所述反射率是垂直于所述膜的表面测定的与所述表面成  $45^\circ$  入射的波长  $540\text{nm}$  的光的反射率。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 通过将所述纳米线分散于液体载体中并将含纳米线的所述液体涂覆于所述粘合层的所述暴露表面上而将所述纳米线设置于所述粘合层的所述暴露表面之上。

3. 根据任一前述权利要求所述的方法, 其中, 所述方法包括提供在  $540\text{nm}$  处显示出至少  $80\%$  反射率的反射性聚合物基板的步骤。

4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 在  $540\text{nm}$  处所述反射性导电膜显示出至少  $60\%$  的反射率。

5. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述聚合物基板是聚酯基板和 / 或其中所述聚合物基板是双轴取向的基板。

6. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述基础层的聚酯选自聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)。

7. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述粘合层是共聚酯。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 所述共聚酯选自:

(i) 衍生自乙二醇、对苯二甲酸和间苯二甲酸的共聚酯;

(ii) 衍生自对苯二甲酸、脂肪族二羧酸和二醇的共聚酯;和

(iii) 衍生自对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述共聚酯是衍生自乙二醇、对苯二甲酸和间苯二甲酸的共聚酯, 所述共聚酯显示出在从  $25:75$  至  $85:15$  的范围内的所述对苯二甲酸组分与所述间苯二甲酸组分的摩尔比。

10. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述共聚酯是衍生自对苯二甲酸、脂肪族二羧酸和乙二醇的共聚酯, 其显示出  $50:50$  至  $70:30$  的所述对苯二甲酸组分与所述脂肪族二羧酸组分的摩尔比。

11. 根据权利要求 8 或 10 所述的方法, 其中, 所述共聚酯衍生自对苯二甲酸、壬二酸和乙二醇。

12. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述粘合层和基础层是共挤出的。

13. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述基板的总厚度不超过

350  $\mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述一种或多种反射剂选自一种或多种颗粒状无机填料、一种或多种不相容性树脂填料和它们的混合物,其中,基于给定层的所述聚合物材料的重量,引入到所述基板中的所述反射剂的量在按重量计从 5% 至 60% 的范围内。

15. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述反射剂选自二氧化钛、硫酸钡和其混合物。

16. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述反射性导电膜的薄层电阻小于 100,000 欧姆 / 平方。

17. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述纳米线是金属纳米线。

18. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中所述纳米线是碳纳米管。

19. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,在所述膜的制造过程已经完成之后将所述导电层施加至所述基板的所述粘合层的表面,其中,在沉积所述纳米线之后,将所述膜加热至温度  $T_1$ 。

20. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中在所述膜的制造过程期间,将所述导电层施加至所述基板的所述粘合层的表面,其中,在沉积所述纳米线之后,将所述膜加热至温度  $T_1$ 。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,在所述加热步骤之前将所述导电层施加至所述基板的所述粘合层的表面。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中,在双轴拉伸操作的两个阶段纵向和横向之间将所述导电层施加至所述基板的所述粘合层的表面。

23. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述加热温度  $T_1$  在从 50°C 至 240°C 的范围内。

24. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,在 540nm 处所述反射性导电膜显示出至少 70% 的反射率。

25. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述纳米线是银纳米线。

26. 一种反射性导电膜,包括:

(i) 包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板,其中一种或多种反射剂存在于所述聚合物基础层或者聚合物粘合层或者所述聚合物基础层和所述聚合物粘合层两者中,以及其中所述基础层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-B}$ ,并且所述粘合层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-HS}$ ;和

(ii) 包含多个纳米线的导电层,

其中由所述粘合层的聚合物基质粘合所述纳米线而使所述纳米线至少部分地分散于所述粘合层的所述聚合物基质中,

其中所述聚合物基板是双轴取向的聚酯基板,并且其中所述聚合物粘合层是共聚酯;以及

其中在 540nm 处所述反射性导电膜显示出至少 60% 的反射率,以及其中所述反射率是垂直于所述膜的表面测定的与所述表面成 45° 入射的波长 540nm 的光的反射率。

27. 根据权利要求 26 所述的反射性导电膜,由根据权利要求 1 至 25 任一项所述的方法

获得。

28. 根据权利要求 26 所述的反射性导电膜,其中,所述聚合物基板和所述导电层是如在权利要求 1 至 4 或权利要求 6 至 25 任一项中限定的。

29. 包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板作为制造包括含有多个纳米线的导电层的反射性导电膜中基板的用途,其中,所述基础层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-B}$ ,并且所述粘合层的聚合物材料具有软化温度  $T_{S-HS}$ ,其中,所述聚合物基板是双轴取向的聚酯基板,其中,所述聚合物粘合层是共聚酯,其中,所述聚合物基板和所述导电层是如根据权利要求 1 至 4 或权利要求 6 至 25 任一项中限定的。

30. 一种包含如权利要求 26、27 和 28 任一项中限定的反射性导电膜的电子装置。

31. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中,所述粘合层是热可密封层。

32. 根据权利要求 26 所述的膜,其中,所述粘合层是热可密封层。

33. 根据权利要求 29 所述的用途,其中,所述粘合层是热可密封层。

34. 根据权利要求 30 所述的装置,其中,所述粘合层是热可密封层。

## 反射性导电复合膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及反射性导电复合膜,和用于制造其的改进方法。

### 背景技术

[0002] 对制造透明导电膜已经有相当多的研究。这种膜一般是多层膜,其包含显示出高光透射率和 / 或低浊度(光通过材料时被散射的程度)、以及高绝缘性能并由包含导电材料的薄导电层覆盖的支撑体(载体)。这种膜必须显示出高表面导电性同时保持高光学透明性,并且已经用作制造光伏电池、EMI 屏蔽屏幕、平面液晶显示器、电致发光装置(器件)和电子设备(例如,PDA、移动电话等)中的触摸屏中的透明电极。对薄膜光伏(PV)电池尤其感兴趣,并且对此用途支撑体(载体)必须显示出高透光率。

[0003] 支撑体可以是玻璃、陶瓷或聚合物基板,并且在柔性电子装置方面最近的进展已经集中于聚合物基板的用途。柔性基板使得能够以低成本、高生产量的方法生产导电膜。通常通过真空沉积或溅射技术生产透明导电膜复合膜。湿式涂覆法也被用于制备导电薄膜,通过向基板施加包含导电颗粒和典型地还包含粘结剂树脂的涂层组合物,然后在高温下将其干燥(或烧结)以形成导电层,如在例如 US-5504133、JP-A-8-199096、JP-A-9-109259、US-5908585、US-6416818、US-6777477 中公开的,随后可以如例如在 US-2007/0145358 和 US-2008/0026204 中公开的那样压缩所述干燥层。

[0004] 通常,导电层包含导电性金属氧化物,如氧化铟锡(ITO)。然而,金属氧化物膜发脆,并且在弯折或其它物理应力期间容易损坏。它们还需要高沉积温度和 / 或高退火温度以获得高电导率水平,而这会限制在制造基于聚合物基板的柔性电子装置中真空沉积技术的适用性。此外,真空沉积法是昂贵的工艺方法并需要专用设备,而不利于形成图案和电路,其通常导致需要昂贵的图案化方法如光刻法。同样已经将导电聚合物用作电导体,但与金属氧化膜相比,这些导电聚合物通常具有较低的电导率值和较高的光吸收率(尤其在可见光波长范围),并且可能遭遇缺乏化学稳定性和长期稳定性。

[0005] 最近的进展已经利用纳米线制备透明导电层。纳米线必须显示出对基板良好的附着力和良好的耐磨性。在 WO-A-2007/022226、WO-A-2008/046058、WO-A-2008/131304、WO-A-2008/147431、WO-A-2009/017852、WO-A-2007/114645 和 WO-A-2004/069736 中公开了透明导电层的制备。通常,将纳米线施加到预形成的基板上并形成表面导电网络。然后,通常使用一个或多个保护层或阻挡层,如耐磨或粘合层(例如,UV 可固化的树脂层)外涂覆该纳米线网络以赋予导电层机械完整性或某些其它特性,同时给予高透光性。金属纳米线的网络部分地嵌入外涂层基质中使得一些纳米线可以由基质完全覆盖同时其它纳米线可以突出表面之上。如果有足够的突出纳米线穿过于外涂层的基质之上就能确保表面导电性。

[0006] 因此,包含纳米线的透明导电膜的传统生产涉及三个独立的阶段:(i) 制备基板; (ii) 随后离线涂覆纳米线;和(iii) 随后离线涂覆保护性外涂层。通常,使用溶剂涂覆技术实现一个或两个离线涂覆步骤。希望提供更有效的制造方法,例如,省略外涂覆(外涂层)步骤同时维持导电层的机械完整性和耐磨损性的制造方法。此外,在制造透明导电膜时希

望避免使用有潜在危险性和环境不友好的有机溶剂。

[0007] 还期望提供反射性导电膜,特别是漫反射膜。可以在需要高反射率和高导电性的应用中使用这种薄膜。这种导电及反射性膜可以用作以下中的元件:太阳能电池、液晶显示器、电子显示设备(包括电子纸(e-纸)和电致变色显示器)、光照射装置(包括发光二极管器件(装置)和半导体激光装置)、装饰用照明装置或任何可能需要反射电极的装置。在US-2009/0176121-A中公开了在各种应用中用作漫反射层的导电膜。在US-5348589中将反射性导电膜用作光伏电池的背电极层。在US-6061977和US-6613603中还公开了包含反射性导电膜的光伏装置。将金属层例如Al、Ag、Cu、Au和导电性氧化物层例如ZnO(用于赋予极其光滑的金属表面一定的粗糙度)连续施加到作为光伏装置支撑体的基板(如不锈钢)上。通常通过昂贵的物理涂覆方法,例如难以适用于大规模辊对辊生产的磁控溅射法沉积两个层。

[0008] 在US-6583919中公开了将反射性导电膜作为适用于汽车工业的电致变色防眩光镜中的层。在US-6184280中公开了导电性和加色(白色或彩色)的聚合物组合物,其进一步描述了导电丝、导电膜及由此获得的其它制品,其报道了用作防静电垫、用于电磁辐射的屏蔽、建筑材料,和需要导电部件的其它应用。US-2007/0126959和US-6927818公开了半穿透半反射式(transflective)液晶显示装置(器件)中的反射性导电膜层。US-6548832和US-6784462教导了使用反射性导电膜来改善包含发光元件如发光二极管或半导体激光器的光照射装置中的光提取效率。

## 发明内容

[0009] 本发明的一个目的是克服以上提及的问题。本发明的一个具体目的是提供制造反射性导电膜,特别是漫反射导电膜的改进方法,这种反射性导电膜具有传统反射性导电膜的目标电学、光学和机械性能,其能够以更有效且更经济的方式制造。

[0010] 根据本发明,提供了用于生产反射性导电膜的方法,这种反射性导电膜包括:

[0011] (i) 包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板,其中基础层的聚合物材料具有软化温度 $T_{S-B}$ ,并且粘合层的聚合物材料具有软化温度 $T_{S-HS}$ ;和

[0012] (ii) 包含多个纳米线的导电层,

[0013] 其中,由粘合层的聚合物基质粘合所述纳米线,使得所述纳米线至少部分地分散于粘合层的聚合物基质中,

[0014] 所述方法包括以下步骤:提供包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板;在粘合层的暴露表面上设置所述纳米线,优选通过将所述纳米线分散在液体载体中并将所述含纳米线的液体涂覆于所述粘合层的暴露表面之上;以及将复合膜加热至温度 $T_1$ ,其中 $T_1$ 等于或高于 $T_{S-HS}$ ,并且 $T_1$ 低于 $T_{S-B}$ 至少约 $5^\circ\text{C}$ 、优选至少约 $10^\circ\text{C}$ 、优选至少约 $20^\circ\text{C}$ 、优选至少约 $30^\circ\text{C}$ 并且优选至少约 $50^\circ\text{C}$ 。

[0015] 本发明提供了对现有制作方法非常有价值的改进。本发明的方法为制造反射性导电膜提供了极大提高效率 and 显著的经济效益,其具有改变这项技术的发展、特别是在成本方面发展的能力。

[0016] 聚合物基板

[0017] 聚合物基板是自支撑膜或薄板,其意指在无支撑基体时能够独立存在的薄膜(膜)

或薄板。基板优选为单轴取向或双轴取向,优选双轴取向。基板是多层基板。基板可以包括一个或多个聚合物粘合层。因此,在聚合物基础层的一个表面或两个表面上,基板可以包括聚合物粘合层。

[0018] 在加热下粘合层的聚合物材料应该软化到其粘度足够低以使得能够将它充分润湿以粘附至其要粘结的表面上足够程度。所述粘合层的聚合物材料应该在加热之下软化,而不使膜中的一个或多个其它(非可热密封的)层熔化或软化。在本发明中, $T_{S-HS}$  低于  $T_{S-B}$  至少约  $5^{\circ}C$ 、优选至少低约  $10^{\circ}C$ 、优选至少低约  $20^{\circ}C$ 、优选至少低约  $50^{\circ}C$ 、优选低于  $T_{S-B}$  至少约  $70^{\circ}C$ , 并且在一个实施方式中低于  $T_{S-B}$  至少约  $100^{\circ}C$ 。优选地, $T_{S-HS}$  在从约  $30^{\circ}C$  至约  $250^{\circ}C$ 、更优选从约  $50^{\circ}C$  至约  $200^{\circ}C$ 、并且更优选从约  $70^{\circ}C$  至约  $150^{\circ}C$  的范围内。通常地, $T_{S-HS}$  大于或等于  $T_{g-HS}$ , 其中  $T_{g-HS}$  是粘合层的聚合物材料的玻璃转化温度,并且  $T_{S-HS}$  通常高于  $T_{g-HS}$  至少约  $10^{\circ}C$ 。

[0019] 将理解,多层聚合物基板通常是热可密封的,包括基础层和热可密封层。因此,粘合层是适合的热可密封层。基础层是适合的非热可密封的。根据本发明用于制造导电膜的方法合适地包括提供包含聚合物基础层和聚合物热可密封层的聚合物基板的步骤。在多层基板的一个或两个表面上其可以是热可密封的。

[0020] 如本文中所使用的,术语“软化温度”定义为在所述基板中的层对它自身的热密封强度等于或高于  $100g/25mm$  时的最低温度,如本文所描述的测定的。

[0021] 如本文中所使用的,术语“非热可密封的”是指显示出对它自身的热密封强度小于  $100g/25mm$  的层,如本文所描述的,在  $140^{\circ}C$  的密封温度下、特别是在  $180^{\circ}C$  的密封温度下、特别是在  $190^{\circ}C$  的密封温度下、特别是在  $200^{\circ}C$  的密封温度下、特别是在  $225^{\circ}C$  的密封温度下、并且特别是在  $250^{\circ}C$  的密封温度下测定的。

[0022] 粘合层的聚合物材料通常具有与基础层的聚合物材料不同的结晶度(DOC)。优选地,粘合层的聚合物材料基本上是无定形的,并且优选具有从约  $0\%$  至约  $15\%$ 、更优选从约  $0\%$  至约  $10\%$ 、更优选从约  $0\%$  至约  $5\%$  的 DOC,如本文所描述的测定的。优选地,基础层的聚合物材料是半结晶的,并优选具有至少约  $15\%$ 、更优选至少约  $20\%$ 、更优选至少约  $30\%$ 、更优选至少约  $40\%$ 、并且通常不高于约  $80\%$  的 DOC,如本文所描述的测定的。无定形聚合物通常在其  $T_g$  或以上时开始软化。半结晶聚合物仅仅在接近其晶体熔点  $T_m$  的温度时,例如在约  $(T_m-5)^{\circ}C$  时开始软化。

[0023] 基板的聚合物材料优先选自聚酯。构成基板的一种或多种聚酯通常是一种或多种合成的直链聚酯。通过将一种或多种二羧酸或其低级烷基(上达至 6 个碳原子)二酯与一种或多种二醇缩合可以获得适合的聚酯。二羧酸组分通常含有至少一种芳族二羧酸,其优选为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸或 2,7-萘二甲酸,并且优选对苯二甲酸或 2,6-萘二甲酸。聚酯也可以包含一种或多种衍生自其它二羧酸的残基,如 4,4'-联苯二甲酸、六氢-对苯二甲酸、1,10-癸烷二甲酸,并且特别是包含其中  $n$  是 2 至 8 的通式  $C_nH_{2n}(COOH)_2$  那些脂肪族二羧酸,如琥珀酸、戊二酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸或庚二酸,优选癸二酸、己二酸和壬二酸,并且更优选壬二酸。一种或多种二醇优先选自脂肪族二醇和脂环族二醇,例如,乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇和 1,4-环己烷二甲醇,优先选自脂肪族二醇。可选地,二醇部分可以另外包含少量比例的一种或多种聚(环氧烷)二醇,通常选自含有  $C_2$  至  $C_6$  亚烷基链的那些,并且优选

聚乙二醇(PEG)。本发明中所使用的任何聚(环氧烷)二醇的平均分子量通常在从约 350 至约 10,000g/mol 的范围内,并且其通常以不超过共聚酯的二醇分数的约 15mol% 存在于共聚酯中,并且在一个实施方式中在二醇分数的从约 10mol% 至约 15mol% 的范围内。优选地聚酯仅包含一种二醇,优选乙二醇。一般在上达至约 295° C 的温度下以已知方式通过缩合或酯交换方便地完成聚酯的形成。

[0024] 基础层优选包含选自本文中以上提及的那些合成直链聚酯,特别是衍生自一种二羧酸,优选芳族二羧酸,优选对苯二甲酸或萘二甲酸,更优选对苯二甲酸,和一种二醇,特别是脂肪族或脂环族二醇,优选乙二醇的聚酯。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN),特别是 PET,是所述基础层的优选聚酯。在一个可选实施方式中,聚酯是包含二羧酸、优选对苯二甲酸或萘二甲酸,更优选对苯二甲酸,脂肪族二醇(优选乙二醇),和聚(环氧烷)二醇(优选(PEG))的共聚酯。成膜聚合物树脂是基础层的主要组分,并且聚合物树脂占基础层总重量的按重量计至少 50%、优选至少 65%、优选至少 80%、优选至少 90%、并且优选至少 95%。

[0025] 粘合层优选包含衍生自至少两种二羧酸或其低级烷基二酯与一种或多种本文中提及的二醇的共聚酯。共聚酯树脂是粘合层的主要成分,并且共聚酯组成粘合层的总重量的按重量计至少 50%、优选至少 65%、优选至少 80%、优选至少 90%、并且优选至少 95%。

[0026] 在一个实施方式中,此后称为实施方式 A,粘合层包含衍生自一种或多种脂肪族二醇和两种或多种二羧酸,优选两种或多种芳族二羧酸的共聚酯。通常,共聚酯衍生自单一脂肪族二醇,在优选实施方式中其是乙二醇。优选地,二羧酸是对苯二甲酸和一种其它的二羧酸,优选一种其它的芳族二羧酸,并且优选间苯二甲酸。优选的共聚酯衍生自乙二醇、对苯二甲酸和间苯二甲酸。对苯二甲酸组分与间苯二甲酸组分的优选摩尔比在从 25:75 至 90:10,优选 50:50 至 85:15 的范围内,并且在一个实施方式中在从 50:50 至 75:25 的范围内,并且在进一步的实施方式中该摩尔比在从 65:35 至 85:15 的范围内。在具体实施方式中,这种共聚酯是乙二醇与约 82mol% 对苯二甲酸酯和约 18mol% 间苯二甲酸酯的共聚酯。在进一步的具体实施方式中,这种共聚酯是乙二醇与约 60mol% 对苯二甲酸酯和约 40mol% 间苯二甲酸酯的共聚酯。在进一步的具体实施方式中,这种共聚酯是其中二羧酸是按照前述优选摩尔比的对苯二甲酸和间苯二甲酸,并且二醇是按照前述优选摩尔比的乙二醇和聚(环氧烷)二醇(优选(PEG))的共聚酯。

[0027] 在进一步的实施方式中,此后称为实施方式 B,粘合层包含衍生自至少一种(并且优选只有一种)芳族二羧酸和至少一种(并且优选只有一种)脂肪族二羧酸(或其低级烷基(即,上达至 14 个碳原子)二酯)与一种或多种二醇的共聚酯。优选的芳族二羧酸是对苯二甲酸。优选的脂肪族二羧酸选自癸二酸、己二酸和壬二酸,特别是壬二酸。基于共聚酯的二羧酸组分,共聚酯中存在的芳族二羧酸的浓度优选不超过约 90mol%、优选不超过约 80mol%、并且优选在 45mol% 至 80mol%、更优选 50mol% 至 70mol%、并且特别优选 55mol% 至 65mol% 的范围内。基于共聚酯的二羧酸组分,共聚酯中存在的脂肪族二羧酸的浓度是优选至少约 10mol%、优选至少约 20mol%、并且优选在 20mol% 至 55mol%、更优选 30mol% 至 50mol%、并且特别优选 35mol% 至 45mol% 的范围内。优选地,实施方式 B 中共聚酯的玻璃转化温度( $T_{g-HS}$ )不超过约 20° C、优选不超过约 10° C、优选不超过约 0° C、并且优选不超过约 -10° C。在一个实施方式中,粘合层的共聚酯的熔点( $T_m$ )优选不超过约 160° C、优选不

超过约 150° C、并且更优选不超过约 140° C。这种共聚酯的特别优选的实例是(i) 壬二酸和对苯二甲酸与脂肪族二醇, 优选乙二醇的共聚酯; (ii) 己二酸和对苯二甲酸与脂肪族二醇, 优选乙二醇的共聚酯; 和(iii) 癸二酸和对苯二甲酸与脂肪族二醇, 优选丁二醇的共聚酯。优选的聚合物包括具有 -40° C 的玻璃转化温度( $T_g$ ) 和 117° C 的熔点( $T_m$ ) 的癸二酸 / 对苯二甲酸 / 丁二醇(优选具有以 45-55/55-45/100、更优选 50/50/100 的相对摩尔比的组分) 共聚酯, 和具有 -15° C 的  $T_g$  和 150° C 的  $T_m$  的壬二酸 / 对苯二甲酸 / 乙二醇(优选具有以 40-50/60-50/100、更优选 45/55/100 的相对摩尔比的组分) 共聚酯。

[0028] 在进一步的实施方式中, 此后称为实施方式 C, 粘合层包含衍生自脂肪族二醇和脂环族二醇与一种或多种, 优选一种二羧酸, 优选芳族二羧酸的共聚酯。实例包括对苯二甲酸与脂肪族二醇和脂环族二醇, 特别是乙二醇和 1, 4- 环己烷二甲醇的共聚酯。脂环族二醇与脂肪族二醇的优选摩尔比在从 10:90 至 60:40 的范围内、优选在从 20:80 至 40:60 的范围内、并且更优选从 30:70 至 35:65。在优选实施方式中, 这种共聚酯是对苯二甲酸与约 33mol% 的 1, 4- 环己烷二甲醇和约 67mol% 的乙二醇的共聚酯。这种聚合物的实例是具有约 81° C 的  $T_g$  的 PETG™6763 (Eastman), 其包含对苯二甲酸、约 33% 的 1, 4- 环己烷二甲醇和约 67% 的乙二醇的共聚酯并且其总是无定形的。在可选实施方式中, 粘合层聚合物可以包含代替乙二醇的丁二醇。

[0029] 粘合层的厚度一般在基板厚度的约 1% 至 30%、优选约 10% 至 20% 之间。粘合层可以具有上达至约 25  $\mu$ m、更优选上达至约 20  $\mu$ m、更优选上达至约 15  $\mu$ m、并且优选至少约 1  $\mu$ m、更优选至少约 2  $\mu$ m、并且更优选至少约 5  $\mu$ m 的厚度。基板的总厚度优选上达至约 350  $\mu$ m、更优选上达至约 200  $\mu$ m、更优选至少约 20  $\mu$ m、更优选在约 50  $\mu$ m 至 150  $\mu$ m 之间。

[0030] 优选地, 基板的粘合层显示出至少 250g/25mm、更优选至少 300g/25mm、更优选至少 400g/25cm、更优选至少 500g/25cm、更优选至少 750g/25cm、更优选至少 1000g/25cm, 并且通常不超过约 4000g/25mm、更通常不超过约 3500g/25mm 的对自身的热密封强度。在一个实施方式中, 基板的粘合层显示出从约 400g/25mm 至约 1000g/25mm 的对自身的热密封强度, 并且在进一步的实施方式中为从约 500g/25mm 至约 850g/25mm 的对自身的热密封强度。

[0031] 通过本领域中众所周知的常规挤出技术, 特别是通过如下描述的共挤出完成基板的形成。概括而言, 该方法包括以下步骤: 挤出熔融的聚合物层, 骤冷挤出物并在至少一个方向上使骤冷的挤出物取向。基板可以是单轴取向的, 但更通常是双轴取向的。通过在本领域中已知用于生产取向膜的任何方法, 例如, 管式膜方法或平膜方法 (flat film process) 完成取向。通过在膜平面内以两个相互垂直的方向上控制以达到机械性能和物理性能的满意组合来完成双轴取向。在管式方法中, 通过挤出热塑性聚酯管, 随后将其骤冷, 重新加热并且随后由内部气压膨胀以诱导横向取向, 并在将会诱导纵向取向的速率下收回来 (撤回, withdrawn) 完成同时双轴取向。在优选的平膜方法中, 将成膜聚酯挤出穿过槽模, 并在冷却的铸造鼓上快速骤冷以确保将聚酯骤冷至无定形状态。随后通过在超过聚酯玻璃转化温度的温度下在至少一个方向上拉伸骤冷的挤出物来完成取向。可以通过首先在一个方向上, 通常是纵向方向, 即, 通过薄膜拉伸机 (stretching machine) 的前进方向, 并且随后在横向方向上拉伸平的、骤冷的挤出物以完成连续取向。在一组旋转辊之上或两对夹辊 (nip roll) 之间方便地完成正向拉伸挤出物, 然后在拉幅机装置上完成横向拉伸。一般完成拉伸以使在该拉伸方向上或每个拉伸方向上取向膜的尺寸为其初始尺寸的 2 至 5 倍、更优选

2.5 至 4.5 倍。通常地,在高于聚酯的  $T_g$  的温度下、优选高于  $T_g$  约  $15^\circ\text{C}$  的温度下完成拉伸。如果仅需要在一个方向上取向,则可以使用较高的拉伸比(例如,上达至约 8 倍)。尽管如果需要平衡性能时这是优选的,但没有必要在机器方向和横向上进行同等拉伸。

[0032] 可以并且优选在超过聚酯的玻璃转化温度但低于其熔化温度的温度下、在尺寸支撑(物)下通过热固化以诱导聚酯的所需结晶,将拉伸膜尺寸稳定。在热固化期间,在横向方向(TD)上通过称为“前束”(toe-in)的过程可以进行少量的尺寸松弛。前束能够参与级别为 2% 至 4% 的尺寸收缩,但是由于需要低的线张力并且薄膜控制和卷绕成为问题,在加工方向或机器方向(MD)上难以实现类似的尺寸松弛。实际的热固化温度和热固化时间将根据膜组成和其所需最终的最终热收缩变化,但不应该是选定的以使膜的韧性如耐撕裂性显著劣化。在这些约束下,通常期望约  $180^\circ\text{C}$  至  $245^\circ\text{C}$  的热固化温度。在热固化之后,通常将膜迅速骤冷以便诱导聚酯并且特别是粘合层的所需结晶度。

[0033] 在本发明的某些实施方式中,通过利用在线松弛阶段可以进一步稳定膜。可替代地,能够离线进行松弛处理。在这个另外的步骤中,在低于热固化阶段的温度下,以及大幅降低的 MD 和 TD 张力下加热膜。膜所经受的张力是低张力,并且通常小于  $5\text{kg/m}$ ,优选小于  $3.5\text{kg/m}$ ,更优选在从  $1\text{kg/m}$  至约  $2.5\text{kg/m}$  的范围内,并且通常在  $1.5\text{kg/m}$  至  $2\text{kg/m}$  的膜宽度的范围内。对于控制膜速度的松弛工艺,膜速度降低(并且因此该应变松弛)通常在为 0 至 2.5%,优选 0.5% 至 2.0% 的范围内。在热稳定化步骤期间,膜的横向尺寸没有增加。用于热稳定化步骤的温度能够根据来自成品膜性质的所需组合变化,使用较高的温度提供更好的,即较低残余收缩的性能。通常期望  $135^\circ\text{C}$  至  $250^\circ\text{C}$  的温度,优选  $150^\circ\text{C}$  至  $230^\circ\text{C}$ ,更优选  $170^\circ\text{C}$  至  $200^\circ\text{C}$ 。加热的持续时间将取决于所使用的温度,但通常在 10 秒至 40 秒的范围内,优选 20 秒至 30 秒的持续时间。可以通过各种方法,包括平面配置和垂直配置,以及或将“离线”作为单独的工艺步骤或将“在线”作为薄膜制造工艺的延续来实施这种热稳定化工艺。较之在没有这样的后热固化松弛下生产的膜,由此加工的膜将显示出更小的热收缩,使得在  $190^\circ\text{C}$  的烘箱中经过 30 分钟后的收缩通常小于 1%,特别是小于 0.5%,并且特别是小于 0.2%。

[0034] 优选通过共挤出完成包含粘合层和基础层的多层基板的形成,或通过将各个成膜层同时共挤出穿过多孔模的独立孔口,并且随后汇集(uniting)仍为熔融状态的层,或优选地,通过单通道共挤出,其中首先在通向模具歧管的通道内汇集各个聚合物的熔融流,并且随后在无互混的层流条件下从模具孔口一起挤出从而产生多层聚合物膜,其可以按照本文之前的描述进行取向和热固化。形成多层基板的其它方法包括将粘合层浇铸(流延)至预成型的基础层上,和将粘合聚合物涂覆在基础层上,并且特别优选的是用于实施方式 B 的涂覆技术。可以使用任何合适的涂覆技术,包括凹版辊涂、反向辊涂、浸涂、珠涂、挤出涂覆、熔融涂覆或静电喷涂完成涂覆。粘合层的涂覆“在线”进行,即,其中在膜制造期间或之前、在任何所采用的一个或多个拉伸操作期间或拉伸操作之间进行。在粘合层被涂覆之处,涂覆步骤优选避免使用有机溶剂,传统上将有机溶剂用于施加可热密封的涂层,如实施方式 B 的方法,并且可以使用,例如,在 W0-02/059186-A 中描述的在线方法来实现。在将粘合层施加到基础层上之前,如果需要,将基础层的暴露表面,经受化学或物理表面改性处理以改善该表面和随后施加的层之间的粘着。例如,基础层的暴露表面可经受伴有电晕放电的高电压电应力。可替代地,可以使用本领域已知的在基础层上具有溶剂或溶胀作用的试剂,

如溶解于普通有机溶剂的卤代苯酚,例如,在丙酮或甲醇中的对氯间甲酚、2,4-二氯苯酚、2,4,5-三氯苯酚或2,4,6-三氯苯酚或4-氯间苯二酚预处理基础层。

[0035] 然而,在优选的实施方式中,基板是包含粘合层和基础层的多层共挤出基板。

[0036] 基板中的聚酯层可以很方便地包含在制造聚酯膜中的传统使用的任何添加剂。因此,可以适当加入诸如交联剂、染料、色素、致孔剂(voiding agent)、润滑剂、抗氧化剂、自由基清除剂、UV吸收剂、热稳定剂、阻燃剂和抑制剂、防粘剂、表面活性剂、滑动助剂、光学增白剂、光泽改良剂、降解助剂(prodegradent)、粘度改性剂和分散稳定剂等试剂。

[0037] 特别地,并且由于在本领域是常规的,通过加入颗粒状填料可以改进制造期间膜的处理性和可卷绕性。例如,颗粒状填料可以是颗粒状无机填料(例如,金属或准金属氧化物,如氧化铝、二氧化钛、滑石和二氧化硅(特别是沉淀的或硅藻土的二氧化硅或和硅胶),煅烧的陶土和碱金属盐,如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐)。应该细分颗粒状无机填料,并且其体积分布的中值粒径(相当于所有颗粒体积的50%的等效球体直径,在关于体积%与颗粒直径的累积分布曲线上读取-通常称为“D(v,0.5)”值)优选在从0.01 μm至5 μm、更优选0.05 μm至1.5 μm、特别优选0.15 μm至1.2 μm的范围内。优选按体积计至少90%、更优选至少95%的无机填料颗粒在体积分布中值粒径±0.8 μm、特别是±0.5 μm的范围内。可以通过电子显微镜、库尔特计数器、沉降分析和静态或动态光散射测定填料颗粒的粒径。优选的是基于激光衍射的技术。可以通过绘制代表低于所选择粒径的颗粒体积百分比的累积分布曲线并测定第50个百分点确定中值粒径。在一个实施方式中,粘合层可以包含按重量计上达至约5%(基于该层的总重量),优选按重量计不超过约2%,优选按重量计不超过约1.5%的无机填料颗粒。填料颗粒选自上文提及的填料颗粒,并且优先选自二氧化硅和滑石,优选二氧化硅。

[0038] 通过向其中引入有效量的一种或多种反射剂赋予基板的反射率。合适的反射剂包括颗粒状无机填料,如上文提及的那些、不相容的树脂填料或两种或多种这种填料的混合物。一种或多种反射剂优先选自一种或多种增白剂。优选地,反射剂是颗粒状无机填料,优选二氧化钛和/或硫酸钡。在一个实施方式中,填料是二氧化钛。基于给定层的聚合物材料的重量,引入到基板中的反射剂的量通常在按重量计从5%至60%、优选按重量计5%至30%、优选按重量计10%至25%的范围内。一种或多种反射剂可以存在于亦或聚合物基板的基础层亦或粘合层中,或者可以同时存在于基础层和粘合层中。在一个实施方式中,一种或多种反射剂仅存在于基础层中。在一个实施方式中,仅有基础层以基于该层的聚合物材料重量的按重量计5%至60%、优选按重量计5%至30%、优选按重量计10%至25%的范围包含一种或多种反射剂。

[0039] 如本文中所描述测定的,在540nm下,反射性聚合物基板显示出优选至少约75%、优选至少约80%、更优选至少约85%的反射率。

[0040] 粘合层可以包含一种或多种蜡,并且在其中通过与基础层共挤出制造的实施方式B的粘合层中是特别合适的。通常,仅使用一种类型的蜡。蜡可以是天然的或合成的蜡,并且优选具有至少50°C的熔点。天然蜡优选是亦或植物蜡(如(巴西)棕榈蜡(carnauba wax))亦或矿物蜡(如褐煤蜡和地蜡)。也可以使用石蜡(包含直链烃的高度精制的低分子量蜡)。合成蜡的实例包括费托蜡(通过煤气化产生,并且具有从约300g/mol至约1400g/mol范围内的分子量),以及氧化的和非氧化的(优选氧化的)低分子量聚乙烯蜡(具有在从

约 500g/mol 至约 3000g/mol 范围内的分子量),以及相应的聚丙烯蜡。然而,蜡的优选类别是酰胺蜡。酰胺蜡通常与粘合层的基础共聚酯不混溶。酰胺蜡可以是伯胺、仲胺、叔胺或双(脂肪)酰胺,如油酰胺和芥酸酰胺(erucamide)。不同类型的实例包括伯脂肪酸酰胺,如芥酸酰胺、山嵛酸酰胺(behenamide)、油(酸)酰胺或硬脂(酸)酰胺;仲脂肪酸酰胺如硬脂基芥酸酰胺、芥烯基芥酸酰胺(erucyl erucamide)、油(烯)基棕榈(酸)酰胺(oleyl palmitamide)、硬脂基硬脂(酸)酰胺或芥烯基硬脂(酸)酰胺(erucyl stearamide);叔脂肪酸酰胺如二甲基硬脂酸酰胺或二乙基硬脂酸酰胺;和 N, N'-双(脂肪酸)酰胺,如 N, N'-亚乙基双(硬脂酸酰胺)、N, N'-亚甲基双(硬脂酸酰胺)、N, N'-亚丙基双(硬脂酸酰胺)、N, N'-亚乙基双(油酸酰胺)、N, N'-亚甲基双(油酸酰胺)、或 N, N'-亚丙基双(油酰胺)。优选地,蜡选自 N, N'-双(脂肪酸)酰胺,并且更优先选自 N, N'-亚乙基双(油酸酰胺)和 N, N'-亚乙基双(硬脂酸酰胺)。在一个优选的实施方式中,蜡以粘合层总重量的约 0.1wt% 至约 3wt%、优选从约 0.5wt% 至约 3wt%、优选不超过 2wt%、并且通常以从约 1wt% 至约 2wt% 的水平存在。

[0041] 可以以常规方式混合层的组成的各组分。例如,通过与由其衍生的成膜聚酯的单体反应物混合,或通过滚筒式混合或干式混合或通过挤出机中混炼,接着冷却,并且通常磨碎成颗粒或碎屑将这些组分与聚酯混合。也可以使用母料技术。

[0042] 在其中基板包含基础层和单个粘合层的实施方案中,在本文中将与粘合层接触的基础层的表面称为主侧面。在本文中将与粘合层接触的基础层的表面相对的表面称为次侧面。基础层的次侧面其上可以具有一个或多个另外的聚合物层或涂料。优选“在线”完成次侧面的任何涂层。在一个实施方式中,次侧面上的另外的涂层可以包括“滑动涂层”以改善膜的处理性和可卷绕性,特别是当基础层是 PET 聚酯基板时。例如,合适的滑动涂层可以是丙烯酸类和 / 或甲基丙烯酸类聚合物树脂不连续层,可选地进一步包含交联剂,如 EP-A-0408197 中描述的,其公开的内容通过引用结合于此。可替代的滑动涂层可以包括硅酸钾涂层,例如在美国专利号 5925428 和 5882798 中公开的,将其公开内容通过引用结合于此。

[0043] 基板显示出低收缩率,并且在 190° C 下 30 分钟之后收缩率优选小于 3%、优选小于 2%、优选小于 1%、并且优选小于 0.5%、优选小于 0.2%。

#### [0044] 导电性纳米线

[0045] 在本领域中,使用纳米线来形成导电层是已知的,例如由 WO-A-2007/022226,其有关纳米线的特性和制造的公开内容通过引用结合于此。如本文中所使用的,术语“纳米线”是指具有通常在 10 至 100,000 范围内的纵横比(长径比,即,长度 L 除以宽度 W)的导电元件。纵横比大于 10、优选大于 50、更优选大于 100。纳米线的至少一个横截面的尺寸小于 500nm、优选小于 200nm、更优选小于 100nm。

[0046] 导电层的光学和电学性质不仅取决于纵横比,并且也取决于其尺寸、形状、分布和密度。随着纳米线直径增加,电阻率显著降低,尽管它将吸收更多的光。例如,随着直径从 10nm 增加到 100nm,总电阻率显著降低,但这种电学性质的改进必须相对于增加的光吸收进行平衡。如同提供透明导电膜一样,使用导电性纳米线提供反射性导电膜要求纳米线组分应该显示出足够低的光吸收,下层基板的反射不会对显著程度产生不利影响。当使用高纵横比时,实现导电网络所需的纳米线密度能够足够低使得导电网络是基本上透明的。选

择对于给定密度的纳米线数目以提供可接受的导电性能。例如,两个端子之间延伸的数百根纳米线能够提供低电阻导电路径,同时选择浓度、纵横比、尺寸和形状以提供基本透明的导电网络。两个电端子之间的距离可以如此使得使用单一纳米线不能获得所需的光学性质,并且可能需要在不同的点处使多个纳米线彼此连接以提供导电路径。通常由目标光学性能决定纳米线的选择,并且随后选择提供所需导电路径和该路径上的总电阻的纳米线数目以实现对于导电层的可接受的电学性能。导电层的电导率主要受控于:

[0047] a) 单一纳米线的电导率,

[0048] b) 端子之间的纳米线数目,和

[0049] c) 纳米线之间的连通率。

[0050] 低于一定的纳米线浓度(也称为电渗流阈值(electrical percolation threshold)),端子间的电导率为零,即,因为纳米线间隔距离太远,不存在提供的连续电流路径。高于这个浓度,则存在至少一个可用的电流路径。随着提供更多的电流路径,该层的总电阻减小。

[0051] 导电性纳米线包括具有高纵横比(即,超过 10)的金属纳米线及其它导电颗粒。非金属纳米线的实例包括,但不限于,碳纳米管(CNT)、导电聚合物纤维等。在一个有利的实施方式中,纳米线是金属纳米线。如本文中所使用的,术语“金属纳米线”是指包括金属元素、金属合金或金属化合物(包括金属氧化物)的纳米线。能够用作纳米线的金属、金属合金和金属氧化物包括,但不限于:Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Co、Pt、Ru、W、Cr、Mo、Ag、Co 合金(例如,CoPt)、Ni 合金、Fe 合金(例如,FePt)或 TiO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cu<sub>2</sub>O、HfO<sub>2</sub>、ZnO、钒氧化物、氧化铟、氧化铝、氧化铟锡、氧化镍、氧化铜、氧化锡、氧化钽、氧化铌、氧化钒或氧化锆。合适的金属纳米线可以基于任何金属,并且特别有用的是银、金、铜、镍、和镀金的银。可以通过本领域已知的方法制备金属纳米线。例如,可以在多元醇(例如,乙二醇)和聚乙烯基吡咯烷酮的存在下通过银盐(例如,硝酸银)的液相还原合成,如在 Nano Lett. 2002, 2, 165 中报道的。可替代地,可以使用生物材料作为模板,包括例如蛋白质、肽、噬菌体、细菌、病毒等制备金属纳米线,如在 WO-A-2007/022226 中讨论的。使用生物模板使得与使用随机纳米线可能的情形相比,能够选择性地形成具有高度连接的网络的导电层,以及选择性地形成具有特定尺寸、形貌和组成的纳米线。

[0052] 纳米线的导电层包含(通常稀疏的)纳米线网络。如本文中所使用的,术语“导电层”是指提供本文中公开的导电性复合膜的导电介质的纳米线网络。通常是由从一个纳米线到另一纳米线的电荷渗流实现电导性,因此需要在导电层中存在足够数量的纳米线来达到电渗流阈值并且变为导电的。实现所需薄层电阻所需要的纳米线数量(也被称为“阈值负载水平(threshold loading level)”)取决于如纵横比、对准度(degree of alignment)、集聚度和纳米线的电阻率等因数(因素)。在银纳米线的情况下,例如,高纵横比使得能够优选在从约 0.05  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  至约 10  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、更优选从约 0.1  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  至约 5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、并且更优选从约 0.8  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  至约 3  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  范围内的阈值表面负载水平下形成导电网络。高负载水平趋于损害聚合物基质的机械或光学性能。精确的负载水平强烈地依赖于纳米线的尺寸和空间分散。有利地,通过调节金属纳米线的负载水平可以提供可调的导电性和光学透明性的透明导电网络。

[0053] 在本发明中,纳米线部分或完全固定于基板的粘合层的聚合物基质内。因此,由纳

米线网络所限定的“导电层”可以,至少部分地,占据与粘合层相同的空间。例如,部分纳米米线网络可以从聚合物基质中突出以使得能够电连接至导电网络。粘合层的聚合物基质有利地保护纳米米线网络免受环境不利因素如腐蚀和磨损的影响,并提供具有所需的物理和机械性能的导电层,包括对基板的附着力、强度和柔性。

[0054] 在一个实施方式中,导电层跨越粘合层的聚合物基质的整个厚度。有利地,部分纳米米线可以暴露于聚合物基质的表面上,这对于触摸屏应用是特别有用的。特别是,导电膜在其至少一个表面上可以显示出表面导电性。虽然一些纳米米线可能全部浸没在基质中,但是其它纳米米线突出于表面之上。如果有足够多的纳米米线突出于基质之上,则导体表面就变成导电的。

[0055] 在可替代实施方式中,由纳米米线网络形成的导电层完全浸没于部分的粘合层的聚合物基质中。

[0056] 纳米米线可以联合腐蚀抑制剂一起使用,如在 WO-A-2007/022226 中教导的,其应该是可溶于或可混溶于基板层的一种或多种聚酯,否则应该是与基板层的一种或多种聚酯相容的,并且特别是与粘合层的一种或多种共聚酯相容的。

#### [0057] 复合膜及其制造

[0058] 通常通过将纳米米线分散于液体载体,并且随后将组合物涂覆于基板的粘合层的表面上来将导电层施加于基板上。可以使用任何合适的液体载体,包括有机溶剂(如,醇、酮、醚或挥发性烃类),但优选地,该涂层组合物是水性分散体。液体载体可以可选地包含添加剂,如粘度调节剂、表面活性剂、腐蚀抑制剂等,如本领域中已知的。例如,纳米米线分散体可以包括,按重量计:

[0059] (i) 从 0.0025% 至 0.1% 的表面活性剂(例如, Zonyl® FSO-100);

[0060] (ii) 从 0.02% 至 4% 的粘度调节剂(例如,羟基丙基甲基纤维素);

[0061] (iii) 从 0.05% 至 1.4% 的金属纳米线(例如,银纳米线);和

[0062] (iv) 从 94.5% 至 99.0% 的溶剂(例如,水或异丙醇)。

[0063] 表面活性剂与粘度调节剂的重量比优选在约 80:1 至约 0.01:1 的范围内。粘度调节剂与纳米线线的重量比优选在约 5:1 至约 0.000625:1 的范围内。金属纳米线与表面活性剂的比值优选在约 560:1 至约 5:1 的范围内。纳米线分散体的粘度优选在约从 1cP 至约 100cP 的范围内。

[0064] 可以使用任何合适的涂覆技术,包括凹版辊涂、反向辊涂、浸涂、珠涂、挤出涂覆、熔融涂覆或静电喷涂实现涂覆。

[0065] 在膜制造过程已经完成之后即在完成本文以上所描述的热固化和可选的热稳定步骤之后,可以将导电层施加至基板的粘合层的表面(本文称为“离线”施加)。在沉积纳米米线之后,将膜加热至温度  $T_1$ ,如上文所定义的。在此实施方式中,不需要使用耐磨损层或粘合层对沉积的纳米米线进行外涂覆的另外的步骤,从而提高了制造方法的效率。

[0066] 然而,在优选的实施方式中,在膜制造工艺期间,并且特别是在加热步骤之前将导电层施加至基板的粘合层的表面上(本文中称为“在线”施加)。在本实施方式中,可以在完成拉伸步骤之前或之后,但优选在上文所描述的双轴拉伸操作的两个阶段(纵向和横向)之间将纳米米线施加至基板的粘合层的表面上。在沉积纳米米线之后,将膜加热至如上文所定义的温度  $T_1$ ,并且优选通过上文所描述的膜生产工艺方法中常规使用的热固化步骤完成。在

这个优选的实施方式中,不仅不需要使用耐磨损层或粘合层对沉积的纳米线进行外涂覆的另外的步骤,而且也不需要沉积纳米线的单独的离线步骤。以单程完成生产导电膜,并且在制造膜的期间完成纳米线的沉积和粘结,从而大大提高了制造方法的效率。

[0067] 在上面刚刚描述的方法实施方式的任何一个中,可以将粘合层涂覆于基础层上,尽管优选将基础层和粘合层共挤出。

[0068] 加热温度  $T_1$  通常为至少约  $50^\circ\text{C}$ 、更通常为至少约  $80^\circ\text{C}$ 、并且通常低于约  $240^\circ\text{C}$ 、通常低于约  $220^\circ\text{C}$ 、并且通常低于约  $200^\circ\text{C}$ 。加热步骤的持续时间优选从约 10 秒至约 5 分钟、优选从约 20 秒至约 3 分钟、通常从约 30 秒至约 60 秒。加热涂覆的基板导致纳米线至少部分沉入粘合层的聚合物基质中。在一个实施方式中,纳米线下沉低于粘合层的表面以使其完全浸没于该层内。

[0069] 纳米线网络可能需要额外的处理步骤以使它导电,例如,暴露于等离子体、电晕放电、UV- 臭氧、或压力下。

[0070] 在一个实施方式中,亦或在加热步骤期间亦或在其之后,可选地压缩包含基板和导电层的复合膜,并且这可能有助于提高纳米线网络层的电导率。压缩力优选为至少  $44\text{N}/\text{mm}^2$ 、更优选为至少  $135\text{N}/\text{mm}^2$ 、更优选为至少  $180\text{N}/\text{mm}^2$ 、但通常不超过  $1000\text{N}/\text{mm}^2$ 。可以使用传统方法完成压缩,包括薄板压制和辊压,并且优选通过辊压,其中将要压制的膜固定在辊之间并随着辊的旋转压制,从而使得能够辊-对-辊的生产。

[0071] 可以在包含基础层的基板的两侧和其粘合层的每个表面上形成导电层,为相同的或不同的。

[0072] 可以按照预定图案沉积纳米线。因此,在沉积纳米线之前,可以根据预定图案预处理基板的粘合层的表面,例如通过具有所需图案的孔掩模使用等离子表面处理进行。相对于未处理区域,沉积于表面预处理区域的纳米线显示出更大的附着力,因此,通过适当的方法(如用合适的溶剂洗涤、刷光或通过将其转移至粘性或粘结性的辊)来除去未处理区域上的纳米线而获得图案化的沉积。可替代地,具有预定图案的凹部的辊(如,凹版印刷辊)或印模(冲模, stamp) 可用于涂覆纳米线分散体,从而使得能够进行图案化的导电层的图案化沉积和生产。也可以通过将纳米线喷射通过孔掩模到基板上将导电层图案化。

[0073] 本发明的复合膜和方法尤其有利,因为它们提供了具有足够机械强度和耐磨损性的纳米线网络而不需要另外的外涂覆步骤,这种外涂覆步骤中使用另外的保护层(例如,其它聚合物材料)来涂覆由纳米线涂覆的基板,如迄今对于制造含纳米线的透明导电膜的实用用途所需的。因此,本发明的方法避免了对使用外涂覆基质例如阻挡层或保护层(如,耐磨层或粘合层)对所述沉积的纳米线的外涂覆的需要,并排除了该步骤,例如,由于所述外涂覆步骤,其中纳米线网络至少部分嵌入在所述外涂层基质中。

[0074] 根据本文中所描述的本发明生产的导电膜优选显示出不超过约  $10^6\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过约  $100,000\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过约  $50,000\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过约  $10,000\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过约  $1,000\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过  $750\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过  $500\ \Omega/\text{平方}$ 、优选不超过  $250\ \Omega/\text{平方}$ 、并且最优选不超过  $100\ \Omega/\text{平方}$ 、并且通常为至少  $1\ \Omega/\text{平方}$  的薄层电阻。

[0075] 在一个实施方式中,如本文中所描述测定的,包含聚合物基板和导电层的反射性导电复合膜在  $540\text{nm}$  处优选显示出至少约 60%、更优选至少约 70%、更优选至少约 75%、并且在一个实施方式中,至少约 80% 的反射率。

[0076] 根据本发明的另一方面,提供了一种反射导电膜,包括:

[0077] (i) 包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板;和

[0078] (ii) 包含多个纳米线的导电层,

[0079] 其中所述纳米线由粘合层的聚合物基质粘合以使纳米线至少部分地分散于粘合层的聚合物基质中,

[0080] 特别是这种通过如权利要求 1 中定义的方法获得的膜。

[0081] 根据本文中所描述的方法制成的反射性导电膜显示出以下性能:

[0082] (i) 低薄层电阻,如本文中定义的;

[0083] (ii) 高反射率(特别是高漫射率),如本文中定义的;

[0084] (iii) 纳米线对基板的优异附着力;和

[0085] (iv) 纳米线的良好耐磨损性,

[0086] 其至少可以与根据传统方法制成的反射性导电膜相比,或其满足由商业反射性导电膜所需性能的阈值水平。因此,应该理解,本发明的主要目的是用于制造显示出商业可接受的和/或与现有技术的反射性导电膜相当的性能的反射性导电膜的改进的方法,而不是寻求改善这些性质本身。当与最佳的现有技术薄膜相比时,在某些方面(例如,耐磨损性或反射率),根据本发明生产的一些膜可能较次,但是均具有商业用途并且,更重要的是,所有的都是经由在效率和经济方面有利地提供了显著改进的方法生产的。

[0087] 根据本发明的进一步的方面,提供了将包含聚合物基础层和聚合物粘合层的反射性聚合物基板作为制造包括含有多个纳米线的导电层的反射性导电膜中的基板的用途。

[0088] 本文中所描述的反射性导电膜适用于作为制造电子装置(器件),特别是柔性电子装置(器件),包括电子的、光子的和光学组件或结构中的反射性导电层。如本文中所使用的,术语“电子装置(器件)”是指作为必要特性至少包含聚合物基板和电子电路的装置(器件)。这种电子装置(器件)可以包含导电性聚合物。如本文中所使用的,术语“电子装置(器件)”包括光电装置(器件),并且这种光-电子装置(器件)是本发明的特别关注之处。如本文中所使用的,术语“光电装置(器件)”是可以发出、检测和/或控制光的装置(器件),并且其用作电-至-光或光-至-电的转换器装置,并包括在其操作中使用这种装置的仪器,并且在上下文中,术语“光”特别是指可见光谱中的电磁辐射,而且还包括涉及非可见光谱,包括紫外辐射和红外辐射中的电磁辐射。

[0089] 优选地,电子装置(器件)选自:

[0090] (i) 电子显示装置(器件),包括电致发光(EL)装置(特别是有机发光显示器(OLED))、电泳显示器(e-纸)、电致变色装置、液晶显示装置(特别是包括半穿透半反射式(transflective)LCD装置)或电润湿显示装置。提及的电子显示装置包括提及的柔性电子显示装置和可卷曲的电子显示装置。

[0091] (ii) 光伏电池,例如非晶硅(a-Si)电池;

[0092] (iii) 光照射装置和装饰性照明装置,例如,包括发光元件如发光二极管和半导体激光器的装置;

[0093] (iv) 电磁辐射屏蔽装置;和

[0094] (v) 需要反射性电极的任何装置。

[0095] 在非晶硅(a-Si)电池的制造中,本发明的反射性导电膜可以找到特定用途。

[0096] 在一个实施方式中,如本文中所使用的,术语“电致发光显示装置”,以及特别是术语“有机发光显示器(OLED)装置”是指包含设置于其每层都包含电极的两层之间的发光电致发光材料(特别是导电聚合物材料)层的装置,其中将所获得的复合结构设置在两个基板层(或支撑层或覆盖层)之间。在一个实施方式中,如本文中所使用的,术语“光伏电池”是指包含设置于其每层都包含电极的两层之间的导电聚合物材料的层的装置,其中将所获得的复合结构设置于两个基板层(或支撑层或覆盖层)之间。

[0097] 因此,根据本发明的进一步的方面,提供了一种包含本文中限定的反射性导电膜的电子装置,特别是柔性电子装置。

[0098] 性能测定

[0099] 以下分析用于表征本文中所描述的膜:

[0100] (i) 使用 BYK Gardner Color-View9000 分光光度计(在 380nm 至 720nm 之间操作并且每 10nm 采集数据的 35-通道 45°/0° 分光光度计;带通=10nm;多色仪=凹面全息光栅)测定在 540nm 处的反射率。光源由在大约 2854K 的相对色温下操作的钨-卤灯组成。工作灯近似 CIE 标准光源 A。与样品平面成 45° 角下进行样品的照射(圆周),并且在垂直于样品平面的方向上进行反射光的观察/检测。排除镜面组件(组分)的反射率。样品放置于反射端口,将要测定的面接触覆盖端口。在样品之上放置背衬瓷砖(backing tile)以确保样品保持平坦,并选取四次测定的平均值。背衬瓷砖具有以下坐标:L\*=93.89, a\*=0.09, b\*=3.56, YI=5.52, WI=66.24, x=83.39, y=85.01, z=94.86。因此,本文中作为目标的、定义的和测量的反射主要是漫反射,而不是镜面反射,并且具体地是垂直于与所述表面成 45° 入射的波长 540nm 的光的表面测定的反射。

[0101] (iii) 根据 ASTM F390-98 (2003) 使用线性四点探针(Jandel Model RM2)测定导电层的薄层电阻(欧姆/平方或  $\Omega/\text{sq}$ )。

[0102] (iv) 对于按照相对膜的机器方向(纵向)和横向方向的特定方向切割的并为了可视测量进行标记的尺寸 200mm×10mm 的膜样品,评估了热收缩率。样品的较长的尺寸(即,200mm 的尺寸)对应于要测试收缩率的膜方向,即,对于评估机器方向上的收缩率,测试样品的 200mm 尺寸沿着薄膜的机器方向取向。将样品加热至预定温度(通过放置于此温度下的加热的烘箱中)并保持 30 分钟的时间间隔之后,将其冷却到室温并且重新手动测定其尺寸。计算热收缩率并表示为原始长度的百分比。

[0103] (v) 在 Instron Model14301 中通过将两个 25mm 宽的聚酯膜样品的表面定位在一起,并在 0.1MPa 的压力下于 190° C 下加热该层压结构 2 秒钟测定对基板(包括可热密封层或粘合层)表面的对自身的热密封强度。将密封的膜冷却到室温,并通过测定在线性张力下每单位密封的宽度以 4.23mm/s 的恒定速度剥离膜层所需的力测定热密封强度。应该理解,热密封强度是通过基板表面的聚合物材料提供的,并且也是其性质,而且是在无纳米线存在之下测定的。因此,在如本文所描述的离线纳米线施加的情况下,在施加纳米线之前在基板上测定热密封强度。在如本文中所描述的在线纳米线施加的情况下,通常在膜生产运行期间但在施加纳米线之前或之后(但通常是之前),例如在聚酯膜制造运行开始时的质量控制阶段期间,在成品膜的基板(即,后拉幅机)上测定热密封强度。

[0104] (vi) 在一定温度范围内,通常在 80° C 至 200° C 的范围内,通过评估基板中自身的层对自身的热密封强度测定软化温度。软化温度是在热密封强度等于或高于 100g/25mm

时的最低温度。如上文中描述的测定热密封强度,但是伴随密封温度而改变。可以理解,术语“基础(或粘结)层的聚合物材料具有软化温度  $T_s$ ”,是指当以所述基板中的所述层的形式时所述聚合物材料的软化温度。

[0105] (vii) 使用来自 Atlas Electric Devices Co. 的磨擦色牢度仪(Crockmeter)评价复合膜的耐磨性。50 次磨擦(crock)(一次“磨擦”是使用  $2 \times 2 \text{cm}^2$  的干布一次向前和一次向后摩擦)之后,目测检查膜表面并以 1 至 5 的品级分级膜表面,其中 1 级对应于导电表面上没有可见的刮痕,2 级对应于上达至约 20% 的可见刮痕,3 级对应于上达至约 50% 的可见刮痕,4 级对应于上达至约 80% 的可见刮痕并且 5 级对应至少约 81% 的刮痕,所有的各自相对于导电层。设计耐磨性测试是尤其粗糙的测试来评估在可能的最终使用中通常不会经历的极端条件下的性能。因此应该理解,高百分比的刮痕不一定将给定膜从商业用途中排除。

[0106] (viii) 使用来自 Tesa 的 4104- 级胶带(2.5cm 宽),亦或单独地亦或使用交叉影线(双向影线, cross hatch)工具评价纳米线对基板的粘附力。在室温下将 Tesa 胶带施加至膜样品的表面并使用刮铲使胶带平滑,确保与膜的良好接触。随后由手快速拉除胶带。将仅由胶带粘附的结果记录为“合格(通过)”(即,未去除涂层)或“不合格(失败)”(即,去除了一些或所有涂层)。将交叉影线的粘附试验的结果记录为保留在表面上的纳米线网络的百分比。根据本发明的膜表现出至少 90%、优选至少 95%、优选 99% 和优选基本上完全保留的保留水平。

[0107] (ix) 聚合物样品的结晶度(DOC)是在聚合物样品中结晶度的分数,并且依赖于样品能够细分为结晶相和无定形相(两相模型)的假设,其中每一相具有与其理想状态相同的性质,而没有界面的影响。能够经由密度的测量来测定聚酯树脂的结晶度,并适用于以下关系:

$$[0108] \quad V_c = (P - P_a) \cdot (P_c - P_a)^{-1}$$

[0109] 其中  $V_c$  = 体积分数结晶度;  $P$  = 样品的密度;  $P_a$  = 无定形材料的密度; 而  $P_c$  = 晶体材料的密度。例如,能够在密度柱中使用正庚烷 / 四氯化碳混合物测定密度  $P$ 。

[0110] 通过以下实施例进一步举例说明本发明。这些实施例并非意在限制如上所描述的本发明。可以作出细节的修改而不会偏离本发明的范围。

## 实施例

### [0111] 实施例 1

[0112] 通过共挤出制备了包含反射性 PET (12%TiO<sub>2</sub>) 的共聚酯的基础层和包含对苯二甲酸 / 间苯二甲酸 / 乙二醇 / PEG(82/18/88/12 的摩尔比; PEG 分子量为 400g/mol) 的共聚酯的热可密封(粘合)层的复合膜。使用由独立挤出机供料的独立物流将聚合物层共挤出至单通道共挤出装置。将聚合物层挤出通过成膜冲模至水冷的旋转的骤冷转鼓上,在不同的线速度下产生无定形浇铸复合挤出物。将浇铸挤出物加热至范围为约 50° C 至 80° C 的温度并且随后以约 3:1 的正向拉伸比纵向拉伸。在约 100° C 的温度下将聚合物膜送入拉幅机烘箱中,在那里在侧面(横向, sideways)方向上将薄板(薄片)拉伸至其初始尺寸的大约 3 倍,并且随后在 190° C 至 210° C 之间的温度下热固化约 1 分钟。随后,在约 25° C 的温度下在空气中迅速骤冷热固化的膜。最终膜的总厚度为 200  $\mu\text{m}$ 。无定形热可密封层为大

约 20  $\mu\text{m}$  厚,并显示出小于约 5% 的结晶度。半晶质的基础层显示出约 35% 的结晶度。热可密封层的聚合物材料显示出约 176° C 的软化温度。基础层的聚合物材料显示出约 250° C 的熔点。在 540nm 下该膜具有 84.6% 的反射率值。该膜的粘合层对自身的热密封强度为约 821g/25mm。

[0113] 随后使用已经通过 75  $\mu\text{m}$  筛目过滤的银纳米线的水性分散体(大约 0.2wt% 银)涂覆在膜的热可密封表面上(即,在粘合层上)。使用 4 号迈尔(Meyer)棒进行涂覆,来施加具有约 36  $\mu\text{m}$  的湿涂层厚度的层。随后,在不同温度(180° C、200° C 和 220° C)下干燥涂覆膜的样品亦或 30 秒亦或 60 秒。如本文中所描述的测定膜的特性并在下表 1 中示出结果。

[0114] 比较例 1

[0115] 将针对包含 18%BaSO<sub>4</sub> 的反射性 PET 膜的聚合物组合物挤出并浇铸于冷却的旋转的转鼓上并在挤出方向上拉伸至其初始尺寸的大约 3 倍。将膜送入温度为 100° C 的拉幅机烘箱中,在那里在侧面方向上将膜拉伸至其初始尺寸的大约 3 倍。在约 230° C 下通过传统方式将该双轴拉伸膜热固化。最终膜的总厚度为 125  $\mu\text{m}$ 。该膜显示出 84.1% 的反射率值。半晶质的 PET 层显示出约 45% 的结晶度、和约 250° C 的熔点。该膜是非热可密封的。以如实施例 1 相同的方式使用银纳米线涂覆膜的样品并干燥。特性数据如在表 1 中。

[0116] 表 1

[0117]

样品	温度 (°C)	时间 (s)	SR ( $\Omega/\text{sq}$ )	540nm 处的反射率 (%)	粘附力 (胶带) (合格/不合格)	粘附力 (交叉影线) (%)	磨损 (1-5)
比较例 1	180	30	28	71.8	不合格	4	5
比较例 1	180	60	6	73.0	不合格	28	5
实施例 1	180	30	31	76.4	合格	100	5
实施例 1	180	60	13	73.9	合格	100	3
比较例 1	200	30	56	71.9	不合格	0	5
比较例 1	200	60	51	73.1	不合格	20	5
实施例 1	200	30	24	76.3	合格	100	4
实施例 1	200	60	10	72.6	合格	100	3
比较例 1	220	30	66	72.9	不合格	50	5
比较例 1	220	60	26	71.6	不合格	80	5
实施例 1	220	30	11	74.7	合格	100	2
实施例 1	220	60	12	72.8	合格	100	2

[0118] 实验表明,在粘附力试验中非热可密封 PET 膜显示出较差的性能,而热可密封膜显示出优异的结果。对于在 220° C 下干燥的热可密封膜样品获得了良好的耐磨损性。相反,使用非热可密封膜不能获得良好的耐磨损性。

[0119] 对照例 1

[0120] 通过共挤出制备了包含反射性 PET (12%TiO<sub>2</sub>) 的共聚酯的基础层和含有对苯二甲酸 / 间苯二甲酸 / 乙二醇 / PEG (82/18/88/12 的摩尔比 ;PEG 分子量为 400g/mol) 的共聚酯的热可密封(粘合)层的复合膜。使用由独立挤出机供料的独立物流将聚合物层共挤出至单通道共挤出装置。将聚合物层挤出通过成膜冲模至水冷旋转的骤冷转鼓上,以不同的

线速度产生无定形浇铸复合挤出物。将浇铸挤出物加热至在约 50° C 至 80° C 范围内的温度并随后以约 3:1 的正向拉伸比纵向拉伸。将聚合物膜送入温度约 100° C 的拉幅机烘箱中,在那里在侧面方向上将薄板(薄片)拉伸至其初始尺寸的约 3 倍,并且随后在 190° C 至 210° C 的温度下热固化约 1 分钟。随后,在约 25° C 的温度下在空气中迅速骤冷热固化的膜。最终膜的总厚度为 200 μm。无定形的热可密封层为约 20 μm 厚,并显示出小于约 5% 的结晶度。半晶质的基础层显示出约 35% 的结晶度。热可密封层的聚合物材料显示出约 176° C 的软化温度。基础层的聚合物材料显示出约 250° C 的熔点。在 540nm 下该膜具有 84.6% 的反射率值。该膜的粘合层对自身的热密封强度为约 821g/25mm。

[0121] 实施例 2

[0122] 重复对照例 1 的步骤,除了在膜的热可密封表面上使用通过 75 μm 筛目过滤的银纳米线的水性分散体(约 0.2wt% 银)在线涂覆该膜之外。在膜的纵向拉伸之后并在将其送入拉幅机烘箱中之前进行涂覆步骤。以在 36 μm 至 100 μm 之间的湿涂层重施加涂覆。如本文中所描述的测定膜的特性并且在下表 2 中示出结果。

[0123] 表 2

[0124]

样品	湿涂层 (μm)	SR (Ω/sq)	540nm 处的 反射率 (%)	粘附力(胶带) (合格/不合格)	粘附力(交叉影线) (%)
实施例 2-i	36	500	84	合格	100
实施例 2-ii	50	100	80	合格	100
实施例 2-iii	60	80	76	合格	100
实施例 2-iv	100	20	72	合格	100

。