



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108136726 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680055976.6

(22)申请日 2016.09.23

(30)优先权数据

62/232,071 2015.09.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/053339 2016.09.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/053725 EN 2017.03.30

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 卡里萨·L·埃克特

埃里克·W·纳尔逊

韦恩·S·马奥尼

(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 7/12(2006.01)

B32B 27/06(2006.01)

C09J 7/30(2018.01)

C09J 133/10(2006.01)

G02B 6/02(2006.01)

C09K 11/54(2006.01)

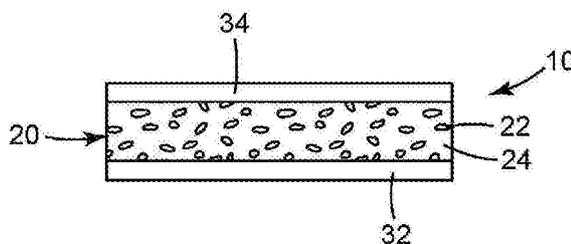
权利要求书3页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

量子点制品的基体

(57)摘要

本发明公开了一种量子点膜制品,其包括第一阻挡层;第二阻挡层;以及位于所述第一阻挡层与所述第二阻挡层之间的量子点层。量子点层包含分散于包含固化的辐射固化性粘合剂组合物的基体中的量子点,其具有大于约70%的外部量子效率。辐射固化性粘合剂组合物包含基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约30重量%至约99重量%的多官能单体、多官能低聚物、或它们的混合物,其中所述多官能单体包含在主链上的(甲基)丙烯酰官能团。



1. 一种量子点膜制品,所述量子点膜制品包括:  
第一阻挡层;  
第二阻挡层;以及  
位于所述第一阻挡层与所述第二阻挡层之间的量子点层,所述量子点层包含分散于基体中的量子点,所述基体包含具有大于约70%的外部量子效率的固化的辐射固化性粘合剂组合物,其中所述辐射固化性粘合剂组合物包含:  
基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约30重量%至约99重量%的多官能单体、多官能低聚物、或它们的混合物,其中所述多官能单体包含在主链上的甲基丙烯酰官能团。
2. 根据权利要求1所述的量子点膜制品,其中所述多官能单体和多官能低聚物具有大于或等于0.2mg KOH/g的来自存在的羟基或羧酸基团的酸值。
3. 根据权利要求1所述的量子点膜制品,其中所述固化的辐射固化性粘合剂组合物具有大于约80%的外部量子效率。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的量子点膜制品,其中在所述多官能单体或低聚物上的主链衍生自双酚A。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的量子点膜制品,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还包含单官能(甲基)丙烯酰单体或低聚物。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的量子点膜制品,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还包含单官能甲基丙烯酰单体或低聚物。
7. 根据权利要求6所述的量子点膜制品,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还包含单官能丙烯酰单体或低聚物。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的量子点膜制品,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还包含光引发剂。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的量子点膜制品,其中在所述辐射固化性粘合剂组合物中的所述量子点分散于氨基官能硅油中。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的量子点膜制品,其中所述量子点包括CdSe。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的量子点膜制品,其中所述基体还包含平均尺寸在1微米至10微米范围内的散射粒子。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的量子点膜制品,其中所述第一阻挡层和所述第二阻挡层中的至少一者包括至少一种聚合物膜。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的量子点膜制品,其中所述量子点膜制品在85°C下1周后具有小于约1.0mm的湿气和氧气至所述固化的辐射固化性粘合剂组合物中的边缘侵入。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的量子点膜制品,其中所述量子点膜制品在85°C下1周后具有小于约0.75mm的湿气和氧气至所述固化的辐射固化性粘合剂组合物中的边缘侵入。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的量子点膜制品,其中所述量子点膜制品在85°C下1周的老化周期之后在1931CIE(x,y)色谱坐标系上具有小于0.02的颜色变化。
16. 根据权利要求1至15中任一项所述的量子点膜制品,其中所述量子点膜制品在85°C

下1周的老化周期之后具有小于0.005的颜色变化。

17. 一种量子点膜制品,所述量子点膜制品包括:

第一阻挡层;

第二阻挡层;以及

位于所述第一阻挡层与所述第二阻挡层之间的量子点层,所述量子点层包含在基体中的量子点,所述基体包含具有大于约70%的外部量子效率的固化的辐射固化性粘合剂组合物,其中所述量子点分散于氨基官能硅油中,并且其中所述辐射固化性粘合剂组合物包含:

基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约50重量%至约95重量%的在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或低聚物;

基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约1重量%至约30重量%的带有(甲基)丙烯酰官能团的至少一种单官能单体或低聚物;以及

光引发剂。

18. 根据权利要求17所述的量子点膜制品,其中所述固化的辐射固化性粘合剂组合物具有大于约80%的外部量子效率。

19. 根据权利要求17至18中任一项所述的量子点膜制品,其中在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酰官能团的所述双官能单体或低聚物具有大于或等于0.2mg KOH/g的来自存在的羟基或羧酸基团的酸值。

20. 根据权利要求17至19中任一项所述的量子点膜制品,其中所述辐射固化性粘合剂组合物包含:

基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约50重量%至约95重量%的在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或低聚物;

基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约1重量%至约30重量%的带有丙烯酰官能团的至少一种单官能单体或低聚物;以及

光引发剂。

21. 根据权利要求17至20中任一项所述的量子点膜制品,其中所述基体还包含平均尺寸在1微米至10微米范围内的散射粒子。

22. 根据权利要求17至21中任一项所述的量子点膜制品,其中所述第一阻挡层和所述第二阻挡层中的至少一者包括至少一种聚合物膜。

23. 一种显示装置,所述显示装置包括根据权利要求1至22中任一项所述的量子点膜制品。

24. 一种形成量子点膜制品的方法,所述方法包括将量子点材料涂覆在第一聚合物膜上,所述量子点材料包含在粘合剂组合物中的量子点,所述粘合剂组合物包含:

基于所述辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约30重量%至约99重量%的在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或低聚物,其中在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酰官能团的所述双官能单体或低聚物具有大于约0.2mg KOH/g的酸值;以及光引发剂。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还包含单官能(甲基)丙烯酰单体或低聚物。

26. 根据权利要求24至25中任一项所述的方法,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还

包含单官能甲基丙烯酸酯单体或低聚物。

27. 根据权利要求24至26中任一项所述的方法,其中所述辐射固化性粘合剂组合物还包含单官能丙烯酸酯单体或低聚物。

28. 根据权利要求24至27中任一项所述的方法,所述方法还包括将第二聚合物膜施加在所述粘合剂组合物上。

29. 根据权利要求24至28中任一项所述的方法,所述方法还包括用UV光固化所述粘合剂组合物。

## 量子点制品的基体

### 背景技术

[0001] 液晶显示器 (LCD) 是非发射显示器, 其将单独的背光单元以及红色、绿色和蓝色滤色器用于像素以在屏幕上显示彩色图像。红色、绿色和蓝色滤色器分别将从背光单元发射的白光分离为红光、绿光和蓝光。红色、绿色和蓝色滤色器各自仅透射狭窄波段的光, 并且吸收剩余的可见光谱, 导致显著的光学损耗。因此, LCD 需要高亮度背光单元以产生具有足够亮度的图像。LCD 设备能够显示的颜色范围称为色域, 其由背光单元的组合光谱和 LCD 面板的颜色滤色器决定。更厚、更吸收颜色的滤色器产生更饱和的原色和更广的色域, 但是代价是亮度降低。

[0002] 量子点膜制品包含分散于层合在两个阻挡层之间的基体中的量子点。包含作为荧光元素的绿色量子点和红色量子点的组合的量子点膜制品, 当用于 LCD 中时, 能够增强色域性能。

[0003] 包含两部分热加速的环氧胺的粘合剂组合物已被用作量子点膜制品的基体材料。环氧胺粘合剂组合物支撑量子点, 提供减少能够劣化量子点的氧气和湿气侵入的屏障, 并且将阻挡膜粘附到一起。在固化环氧胺粘合剂组合物期间, 高固化温度可能在层合构造中引起缺陷。

[0004] 可将相对小量的辐射固化性甲基丙烯酸酯化合物加入环氧胺粘合剂组合物以提供对层合构造的涂层、固化、和幅材处理的更大控制, 同时不降低环氧胺聚合物的功能特性。任选地, 可使用 100% 的辐射固化性体系。

### 发明内容

[0005] 环氧胺粘合剂组合物的高固化温度 and 低固化速率由于在固化期间引起对阻挡膜的损害如收缩、褶皱、卷曲等等, 可能损害量子点制品。维持低固化温度以限制对阻挡膜的损害可能限制生产线速度, 并且可能需要固化炉具有延长的长度。

[0006] 本公开提供一种辐射固化性粘合剂组合物, 其能够在低温下快速固化以提供量子点膜制品的基体。在一些实施方案中, 辐射固化性粘合剂组合物可在室温或低于约 100°C 的适中温度下涂覆组合物后直接固化, 这能够改善固化速率并且能够减少量子点膜制品中由高温固化引起的缺陷。减缓或消除量子点劣化对于延长较小电子设备中的显示器 (诸如, 用于例如手持式设备和平板电脑的显示器) 的使用寿命而言特别重要。固化的粘合剂组合物也抵抗水和/或氧气的侵入, 在开始及老化时产生并保持可接受的颜色, 并且在开始及老化时产生并保持可接受的有效量子效率。

[0007] 在一个实施方案中, 本公开涉及一种量子点膜制品, 该量子点膜制品包括第一阻挡层; 第二阻挡层; 以及位于第一阻挡层与第二阻挡层之间的量子点层。量子点层包含分散于包含固化的辐射固化性粘合剂组合物的基体中的量子点, 其具有大于约 70% 的外部量子效率。辐射固化性粘合剂组合物包含基于辐射固化性粘合剂组合物的总重量计, 约 30 重量% 至约 99 重量% 的多官能单体、多官能低聚物、或它们的混合物, 其中多官能单体包含在主链上的甲基丙烯酰官能团。

[0008] 在另一个实施方案中,本公开涉及一种量子点膜制品,该量子点膜制品包括第一阻挡层;第二阻挡层;以及位于第一阻挡层与第二阻挡层之间的量子点层。量子点层包含在包含固化的辐射固化性粘合剂组合物的基体中的量子点,其具有大于约70%的外部量子效率。量子点分散于氨基-官能硅油中。辐射固化性粘合剂组合物包含基于辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约50重量%至约95重量%的在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酸酯官能团的双官能单体或低聚物;基于辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约1重量%至约30重量%的带有一个(甲基)丙烯酸酯官能团的至少一种单官能单体或低聚物;和光引发剂。

[0009] 在另一个实施方案中,本公开涉及一种形成量子点膜制品的方法,该方法包括将量子点材料涂覆在第一聚合物膜上。量子点材料包含粘合剂组合物中的量子点。粘合剂组合物包含基于辐射固化性粘合剂组合物的总重量计,约30重量%至约99重量%的在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酸酯官能团的双官能单体或低聚物;和光引发剂。在衍生自双酚A的主链上带有两个甲基丙烯酸酯官能团的双官能单体或低聚物具有大于约0.2mg KOH/g的来自存在的羟基或羧酸基团的酸值。

[0010] 本发明的一个或多个实施方案的细节在以下附图和具体实施方式中示出。从说明书和附图以及从权利要求中可显而易见本发明的其它特征、目的和优点。

## 附图说明

[0011] 图1为包含量子点的示例性膜制品的边缘区域的示意性侧视立面图。

[0012] 图2为形成量子点膜的示例性方法的流程图。

[0013] 图3为包括量子点膜制品的显示器的实施方案的示意图。

[0014] 图4是在本公开的实施例中使用的白点测量系统的示意图。

[0015] 在这些附图中,类似的符号表示类似的元件。

## 具体实施方式

[0016] 参见图1,量子点制品10的边缘区域包括第一阻挡层32、第二阻挡层34和位于第一阻挡层32与第二阻挡层34之间的量子点层20。量子点层20包含分散于基体24中的多个量子点22。

[0017] 阻挡层32、34可由任何可用的材料形成,该可用的材料可保护量子点22免于暴露在环境污染物(诸如例如,氧气、水和水蒸气)中。合适的阻挡层32、34包括但不限于聚合物膜、玻璃膜和介电材料膜。在一些实施方案中,阻挡层32、34的合适材料包括例如聚合物,诸如聚对苯二甲酸乙二酯(PET);氧化物诸如氧化硅、氧化钛、氧化锆、或氧化铝(例如SiO<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);以及它们的合适组合。

[0018] 在一些实施方案中,量子点制品10的每个阻挡层32、34包括至少两个不同材料或组合物的亚层。在一些实施方案中,此类多层阻挡构造可更有效地减小或消除阻挡层32、34中的针孔缺陷对准,从而提供更有效的屏蔽以避免氧气和湿气渗入基体24中。量子点制品10可包含阻挡材料的任何合适材料或组合,以及在量子点层20的一侧或两侧上的任意合适数量的阻挡层或亚层。阻挡层和亚层的材料、厚度和数量将取决于具体应用,并且可进行选择以使阻挡保护和量子点22亮度最大化,同时使量子点制品10的厚度最小化。在一些实施

方案中,每个阻挡层32、34本身为层合膜,例如双重层合膜,其中每个阻挡膜层足够厚,以在辊对辊或层合制造工艺中消除褶皱。在一个例示性实施方案中,阻挡层32、34为具有氧化物层的聚酯膜(例如,PET)。

[0019] 量子点层20可包含量子点或量子点材料22的一个或多个群体。示例性量子点或量子点材料22在受到紫外线或低于量子点激发波长的可见光激发时发光。在一些实施方案中,例如,在将来自蓝光LED的蓝基色光降频转换为量子点所发出的二次光时,量子点材料22发绿光和红光。可对红光、绿光和蓝光的相应部分进行控制,以实现由包括量子点制品10的显示装置发射白光的所期望白点。用于量子点制品10中的示例性量子点22包括但不限于带ZnS壳的CdSe。用于本文所述量子点制品中的合适量子点包括但不限于芯/壳发光纳米晶体,包括CdSe/ZnS、CdSe/CdS/ZnS、InP/ZnS、PbSe/PbS、CdSe/CdS、CdTe/CdS或CdTe/ZnS。在各种实施方案中,发光纳米晶体可包括表面配体或涂层,或者可以盐的形式稳定。在示例性实施方案中,发光纳米晶体包括外部配体涂层,并且发光纳米晶体分散于聚合物基体中。量子点和量子点材料22可从例如美国加利福尼亚州米尔皮塔斯的Nanosys公司(Nanosys Inc., Milpitas, CA) 商购获得。量子点层20可具有任何可用量的量子点22,并且在一些实施方案中,量子点层20可包含基于量子点层20的总重量计,0.1重量%至1重量%的量子点。

[0020] 在一些实施方案中,量子点材料可包含分散于液体载体中的量子点。在一个非限制性示例中,液体载体可包括氨基官能的硅氧烷配体,其也能够散射光并改善量子点的利用率。在一个示例性实施方案中,量子点材料包含具有ZnS壳的CdSe量子点,并且CdSe/ZnS量子点分散于氨基硅油中。

[0021] 在一个或多个实施方案中,量子点层20可任选地包含散射小珠、粒子或乳剂,它们散射光。在各种实施方案中,这些散射小珠、粒子和乳剂具有折射率,该折射率与基体材料24的折射率相差至少0.05或至少0.1。散射小珠、粒子和乳剂可包括例如:聚合物,诸如硅氧烷、丙烯酸、尼龙等等;或无机材料,诸如TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>x</sub>、AlO<sub>x</sub>等等;以及它们的组合。在一些实施方案中,在量子点层20中包含散射粒子可增大通过量子点层20的光学路径长度并提高量子点吸收和效率。在许多实施方案中,散射小珠或散射粒子具有1 $\mu$ m至10 $\mu$ m,或2 $\mu$ m至6 $\mu$ m的平均粒度。在一些实施方案中,量子点材料20可任选地包含填料诸如热解法二氧化硅。

[0022] 量子点层20的基体24可由粘合剂形成,该粘合剂能有效附着到形成阻挡层32、34的材料以形成层合构造,并且还会形成量子点22的保护性基体。在一个实施方案中,基体24通过固化或硬化辐射固化性粘合剂组合物形成,该组合物包含在主链上具有(甲基)丙烯酰官能团的单官能、双官能、和多官能单体或低聚物的组合。在一些实施方案中,在主链上具有(甲基)丙烯酰官能团的单官能、双官能、和多官能单体或低聚物中的至少一些具有大于约0.2mg KOH/克的来自存在的羟基或羧酸基团的酸值,该酸值通过例如来自宾夕法尼亚州西康舍霍肯的国际材料试验协会(ASTM International, West Conshohocken, PA)的ASTM测试方法D4662-08“聚氨酯原材料的标准测试方法:测定多元醇的酸值和碱值(Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols)”进行测量。在本专利申请中,术语低聚物是指包含很少单体单元的聚合物,一般具有小于约10,000道尔顿的重均分子量。在本专利申请中,术语(甲基)丙烯酰是指丙烯酰官能团、甲基丙烯酰官能团、以及它们的混合物和组合。

[0023] 在一个实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物包含在主链上具有两个甲基丙烯酰

官能团的双官能单体、低聚物、或它们的混合物。在一些实施方案中，双官能单体或低聚物包含在主链每端上的单个甲基丙烯酰官能团。可选择多种主链化学以提供量子点基体，其具有良好的初始和老化光学特性，以及良好的阻挡和物理特性。

[0024] 在一个并非旨在进行限制的实施方案中，双官能甲基丙烯酰单体或低聚物的主链衍生自双酚A或双酚F。合适的可商购获得的单体或低聚物包括诸如那些一般称为环氧甲基丙烯酸酯的低聚物，其例如得自双官能环氧树脂与二当量甲基丙烯酸酯的反应，或者得自多官能多元醇与二当量甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应。合适的基于双酚A的环氧甲基丙烯酸酯低聚物的示例包括但不限于以商品名CN154购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer Americas, Exton PA)的那些，以及基于间苯二酚的环氧甲基丙烯酸酯低聚物诸如以商品名NEOPOL 8313购自日本东京的日本优必佳有限公司(Japan U-Pica Company, Ltd (Tokyo Japan))的那些和以商品名DENACOL DM-201购自日本大阪的长濑ChemteX株式会社(Nagase ChemteX Corporation (Osaka, Japan))的那些。也可使用衍生自聚(乙二醇)的环氧甲基丙烯酸酯低聚物，并且它们以商品名DENACOL DM-811、DM-832、和851全部购自日本大阪的长濑ChemteX株式会社(Nagase ChemteX Corporation (Osaka, Japan))。其它合适的可商购获得的单体和低聚物包括乙氧基化的双酚A二甲基丙烯酸酯，诸如以商品名SR348、CD540、SR541、CD542、和SR480购自美国沙多玛公司(Sartomer Americas)的那些。

[0025] 在各种实施方案中，单体和低聚物具有来自存在的羟基或羧基的酸值，其大于或等于0.2mg KOH/g，或者大于或等于约0.5mg KOH/g，或者大于或等于1.0mg KOH/g，该酸值通过例如来自宾夕法尼亚州西康舍霍肯的国际材料试验协会(ASTM International, West Conshohocken, PA)的ASTM测试方法D4662-08“聚氨酯原材料的标准测试方法：测定多元醇的酸值和碱值(Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols)”进行测量。

[0026] 另外的示例包括聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯诸如聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(SR252)、聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯(SR603)、和聚丙二醇(400)二甲基丙烯酸酯(SR644)，它们全部购自美国沙多玛公司(Sartomer Americas)。其它示例包括双酚甲基丙烯酸酯类化合物诸如购自密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)的双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯和双酚A甘油化二甲基丙烯酸酯，和购自美国密歇根州怀恩多特的巴斯夫树脂公司(BASF Resins, Wyandotte, MI)的1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯(1,3-BDDMA)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯(DEGDMA)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)、聚乙二醇200二甲基丙烯酸酯(PEG200DMA)、和三乙二醇二甲基丙烯酸酯(T3EGDMA)，以及含羟基的单体如甘油二甲基丙烯酸酯，以及它们的混合物。合适的多官能单体和低聚物的示例包括三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTA)和乙氧基化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯树脂，诸如得自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer Americas, Exton, PA)的SR9035和SR415，以及购自日本和歌山的新中村化学公司(Shin-Nakamura Chemical Company (Wakayama, Japan))的乙氧基化甘油三甲基丙烯酸酯树脂。

[0027] 在各种实施方案中，在主链上具有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或低聚物以基于粘合剂组合物的总重量计，约30重量%至约99重量%，或约50重量%至约99重量%，或约70重量%至约95重量%存在于粘合剂组合中。

[0028] 目前可用的证据表明多官能丙烯酸酯不优选地用于辐射固化性粘合剂组合物。不受理论的束缚,多官能丙烯酸酯似乎与胺稳定配体量子点载体液体发生迈克尔加成反应(Michael Addition),并且产生不稳定的溶液。如下文实施例更详细示出,当加入在胺稳定配体中的量子点时,具有较高官能度丙烯酸酯(两个或更多个丙烯酰基官能团)的辐射固化性粘合剂组合物将在相对短的时间内(小于约24小时)固化或胶凝。另外如下文实施例详细示出,用多官能丙烯酸酯制成的量子点膜制品也具有相对不良的老化稳定性。

[0029] 在一些实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物可任选地另外包含具有(甲基)丙烯酰官能度的单官能单体、单官能低聚物、或它们的混合物,其中(甲基)丙烯酰是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0030] 在其它实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物任选地包含单官能(甲基)丙烯酰酯单体或低聚物,诸如例如以商品名SR 339购自美国沙多玛公司(Sartomer,USA,LLC)的丙烯酸2-苯氧乙酯。可用于辐射固化性粘合剂组合物的其它合适的(甲基)丙烯酰单体或低聚物包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、以商品名SR 340购自美国沙多玛公司(Sartomer,USA,LLC)的甲基丙烯酸-苯氧基乙基酯、甲基丙烯酸二十二烷酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异十三烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸叔丁酯、脲基甲基丙烯酸酯、4-叔丁基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、 $\gamma$ -丁内酯(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯基氧乙基甲基丙烯酸酯(诸如得自日本东京的日立化成株式会社(Hitachi Chemical,Tokyo Japan)的FA-512M)和二环戊基甲基丙烯酸酯(诸如得自日立化成株式会社(Hitachi Chemical)的FA-513M)、苯氧乙基(甲基)丙烯酸酯、烷氧化烷基(甲基)丙烯酸酯诸如例如乙氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、以及它们的混合物。合适的单官能低聚物的示例包括但不限于羟基-官能或甲氧基-官能的聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯,诸如得自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer Americas,Exton,PA)的SR551、SR550、CD553、CD552。也可使用含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,诸如单甲基丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、3-苯氧基-2-羟丙基甲基丙烯酸酯(宾夕法尼亚州瓦林顿市的Polysciences公司(Polysciences,Inc.Warrington,PA))、和以商品名Denacol DA-141购自新泽西州纽约市的长濑产业株式会社(Nagase America,New York,NY)的3-苯氧基-2-羟丙基丙烯酸酯。还适用的是含胺的甲基丙烯酸酯单体,诸如甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯(DMAEMA)、甲基丙烯酸N,N-二乙氨基乙酯(DEAEMA)、和甲基丙烯酸叔丁氨基乙酯(TBAEMA),它们全部得自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF,Florham Park,NJ)。

[0031] 在各种实施方案中,在主链上具有单个(甲基)丙烯酰官能团的单官能单体或低聚物以基于粘合剂组合物的总重量计,约0重量%至约25重量%,或约5重量%至约20重量%,或约5重量%至约15重量%存在于粘合剂组合物中。

[0032] 在一些实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物任选地包含基于粘合剂组合物的总重量计,约0.1重量%至约10重量%的任选的光引发剂。可使用多种光引发剂,并且合适的

示例包括但不限于以商品名IRGACURE1173、IRGACURE 4265、IRGACURE 819、LUCIRIN TPO、LUCIRIN TPO-L和DAROCUR 4265购自美国密歇根州怀恩多特的巴斯夫树脂公司(BASF Resins, Wyandotte, MI)的那些。任选地,可使用热活化的自由基引发剂。可用于本发明中的热引发剂包括在适度升高的温度下产生自由基的化合物。热引发剂的合适类别包括但不限于热敏感的偶氮化合物和过氧化物。热敏感的偶氮化合物的非限制性示例包括以商品名VAZO得自特拉华州威明顿市的科慕公司(Chemours Company, Wilmington, DE)的那些,诸如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈、2,2'-偶氮双-2-甲基戊腈、2,2'-偶氮双-2,3-二甲基丁腈、以及它们的组合等等。过氧化物的非限制性示例包括但不限于以商品名LUPEROX购自宾西法尼亚州费城的阿科玛公司(Arkema Inc. (Philadelphia, PA))的有机过氧化物,并且包括异丙基苯氢过氧化物、甲基乙基酮过氧化物、过氧化苯甲酰、二-叔丁基过氧化物、二-叔戊基过氧化物、叔丁基异丙苯基过氧化物、二异丙苯基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、过氧乙酸叔丁酯、过氧二碳酸二正丙酯、以及它们的组合等等。

[0033] 在并非旨在限制的各种示例性实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物包含约50重量%至约99重量%的带有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或双官能低聚物,以及约1重量%的光引发剂。在并非旨在限制的各种示例性实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物包含约50重量%至约95重量%的带有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或双官能低聚物,约5重量%至约50重量%的单官能(甲基)丙烯酸酯单体或单官能低聚物,以及约1重量%的光引发剂。在并非旨在限制的其它示例性实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物包含约50重量%至约95重量%的带有两个甲基丙烯酰官能团的双官能单体或双官能低聚物,约5重量%至约50重量%的单官能丙烯酸酯单体或单官能低聚物,以及约1重量%的光引发剂。

[0034] 参见图2,在另一方面,本公开涉及一种形成量子点膜制品的方法100,该方法包括将包含量子点的辐射固化性粘合剂组合物涂覆于第一阻挡层上102,并将第二阻挡层设置在量子点材料上104。在一些实施方案中,方法100包括聚合(例如辐射固化)辐射固化性粘合剂组合物以形成固化基体的步骤106。

[0035] 在各种实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物可通过施加辐射诸如例如紫外线(UV)或可见光或电子束而得到固化或硬化。辐射可单独施加,或者与热辐射诸如红外和热组合施加。

[0036] 在并非旨在限制的一些示例性实施方案中,辐射固化条件可包括施加约 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至约 $4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UVA,更优选地约 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至约 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UVA。在一些实施方案中,加热和UV光也可组合施加。

[0037] 在一些实施方案中,辐射固化性粘合剂组合物可在层合于覆盖的阻挡膜32、34之间后进行固化。因此,就在层合之后,粘合剂组合物的粘度增加决定了涂层的质量。通过就在涂覆或层合之后固化,在一些实施方案中,固化的粘合剂组合物使粘合剂组合物的粘度增大至某个点,此时粘合剂组合物充当粘合剂,以在进一步的加工步骤中将层合物保持在一起。在一些实施方案中,与环氧粘合剂组合物的传统热固化相比,对粘合剂组合物的辐射固化提供了对涂覆、固化和幅材处理的更大控制。

[0038] 一旦粘合剂组合物至少部分地固化,就形成聚合物网络,其为量子点22提供保护性支撑基体24。

[0039] 边缘侵入被定义为由于湿气和/或氧气侵入基体24中而造成的量子点性能损耗(图1)。在各种实施方案中,湿气和氧气至固化的基体24中的边缘侵入在85°C下1周后小于约1.0mm,或者在85°C下1周后约小于0.75mm。

[0040] 在各种实施方案中,在老化时观察到的颜色变化被定义为在85°C下1周的老化周期之后或者在寿命筛选盒中加速老化两周之后(在85°C的温度和152瓦特/球面度/平方米的光强度下),在1931CIE(x,y)色谱坐标系上小于0.02的变化。在某些实施方案中,在85°C下1周的老化周期之后或者在寿命筛选盒中加速老化两周之后(在85°C的温度和152瓦特/球面度/平方米的光强度下),在老化时的颜色变化小于0.005。

[0041] 在各种实施方案中,使用本公开的粘合剂基体材料的量子点膜的外部量子效率大于约70%,或者大于约80%,或者大于约85%。

[0042] 在各种实施方案中,使用本公开的粘合剂基体材料的量子点膜的亮度和外部量子效率在85°C下1周的老化周期之后保持良好。

[0043] 在各种实施方案中,量子点层20的厚度为约40 $\mu\text{m}$ 至约400 $\mu\text{m}$ 、或约80 $\mu\text{m}$ 至约250 $\mu\text{m}$ 。

[0044] 图3为包括本文所述的量子点制品的显示装置200的实施方案的示意图。该示意图仅作为示例提供,并且不旨在进行限制。显示装置200包括具有光源204(诸如例如发光二极管(LED))的背光源202。光源204沿着发射轴235发光。光源204(例如,LED光源)发出的光通过输入边缘208进入中空光再循环腔210中,该中空光循环腔上具有背反射器212。背反射器212可主要为镜面反射型、漫射型或它们的组合,并且优选地为高度反射型。背光源202还包括量子点制品220,该量子点制品包括其中分散有量子点222的保护性基体224。保护性基体224的两个表面由聚合物阻挡膜226、聚合物阻挡膜228界定,该聚合物阻挡膜可以包括单层或多层。

[0045] 显示装置200还包括前反射器230,该前反射器包括多个定向再循环膜或层,它们是光学膜,具有在接近显示器轴的方向上重新导向偏轴光的表面结构。在一些实施方案中,定向再循环膜或层能够增加透过显示装置同轴传播的光量,这增加观看者所看到的图像的亮度和对比度。前反射器230还可包括其它类型的光学膜,诸如偏振片。在一个非限制性示例中,前反射器230可包括一个或多个棱镜膜232和/或增益漫射器。棱镜膜232可以具有沿着轴伸长的棱镜,其可以相对于光源204的发射轴235平行或垂直取向。在一些实施方案中,棱镜膜的棱镜轴可以交叉。前反射器230还可包括一个或多个偏振膜234,该偏振膜可以包括多层光学偏振膜、漫反射偏振膜等等。由前反射器230发射的光进入液晶(LC)面板280。背光源结构和膜的许多示例可在例如美国专利公布申请号US 2011/0051047中找到。

[0046] 本文提供了为膜、方法或粘合剂组合物的量子点膜制品的多个实施方案。

[0047] 通过下面的实施例进一步说明量子点膜制品的一些优点。在这些实施例中引用的特定材料、量和尺寸以及其它条件和细节不应理解为是对本公开的不当限制。

[0048] 实施例

[0049] 所用材料

[0050] 阻挡膜(2密耳(0.05mm)厚度)-以商品名FTB3购自明尼苏达州圣保罗市的3M公司(3M Company(St.Paul MN))。

[0051] 绿色CdSe量子点浓缩物-Part#QCEF52035R2,购自美国加利福尼亚州帕罗奥图市的Nanosys公司(NanoSys(Palo Alto,CA))。

[0052] 红色CdSe量子点浓缩物-Part#QCEF62290P3-01,购自美国加利福尼亚州帕罗奥图市的Nanosys公司(NanoSys(Palo Alto,CA))。

[0053] CN154-双酚A甲基丙烯酸酯低聚物,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer USA,LLC(Exton,PA))。

[0054] SR340-甲基丙烯酸2-苯氧乙酯,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer USA,LLC(Exton,PA))。

[0055] SR348-双酚A二甲基丙烯酸酯,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer USA,LLC(Exton,PA))。

[0056] CN110-双官能环氧丙烯酸酯低聚物,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer USA,LLC(Exton,PA))。

[0057] SR349-双酚A二丙烯酸酯,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer USA,LLC(Exton,PA))。

[0058] SR339-丙烯酸2-苯氧乙酯,购自宾夕法尼亚州埃克斯顿市的美国沙多玛公司(Sartomer USA,LLC(Exton,PA))。

[0059] TP0-L-液体光引发剂,购自美国密歇根州怀恩多特的巴斯夫树脂公司(BASF Resins(Wyandotte,MI))。

[0060] 实施例1(比较例)

[0061] 通过在氮气气氛下混合80重量%的绿色CdSe量子点浓缩物和20重量%的红色量子点浓缩物来制备白点浓缩物(溶液A)。通过混合表1的组分,在微波下加热它们20秒,随后在旋转振荡器中混合它们过夜,直至所有成分完全固定来制备溶液B(带有双官能丙烯酸酯单体的UV可固化的基体)。随后将溶液A以4.76重量%加到溶液B中。所得混合物用Cowles浆片(购自康涅狄格州诺斯黑文的考尔斯产品公司(Cowles Products,North haven CT))在1400rpm下混合3分钟。

[0062] 量子点制品通过使用刮刀涂布机将所得溶液以100微米的厚度涂覆在两个阻挡膜之间来制备。涂层使用在385nm波长下工作的Clearstone UV LED灯(购自明尼苏达州霍普金斯的Clearstone技术公司(Clearstone Technologies,Inc.,Hopkins MN))的100%功率紫外线辐射固化60秒。

[0063] 所得膜在三个时间间隔处测试:涂覆后立即测试,在85°C下老化一周后测试,以及在寿命筛选盒中加速老化两周之后(在85°C的温度和152瓦特/球面度/平方米的光强度下)测试。涂覆后立即测试的结果如表5所示;一周后测试的结果如表6所示,并且加速老化的测试结果如表7所示。

[0064] 透射使用BYK HazeGard Plus雾度计(购自马里兰州哥伦比亚的毕克-加特纳(BYK-Gardner,Columbia,Maryland))进行测量。

[0065] 外部量子效率(EQE)使用Absolute PL Quantum Yield Spectrometer C11347(购自新泽西州米德尔塞克斯的滨松公司(Hamamatsu Corporation,Middlesex NJ))进行测量。

[0066] 亮度和颜色(即,白点)用PR650色度计(购自加利福尼亚州查茨沃思的光学研究公司(Photo Research Inc.,Chatsworth CA)),按照待审的US临时申请号62/020942所述的方法进行测量。颜色通过将构造膜310置于再循环系统300(图4)中并用色度计302测量进行

定量。具有蓝色LED光的增益立方体304与膜310 (该膜包括红色和绿色量子点) 和微复制增亮膜308 (以商品名3M BEF得自美国明尼苏达州圣保罗市的3M公司 (3M, St. Paul, MN)) 一起使用。白点在此再循环系统中实现。

[0067] 在老化时观察到的颜色变化被定义为通过在85℃下1周的老化周期之后在1931CIE (x, y) 色谱坐标系上的变化。

[0068] 边缘侵入被定义为由于湿气和/或氧气侵入量子点基体24 (图1) 中而造成的量子点性能的损耗, 通过将涂层置于黑光上并且用直尺测量多少边缘是暗的 (即, 不发光) 来测试边缘侵入。

[0069] 表5示出透射、发光、颜色点x-和y-坐标、和在涂覆后立即测得的EQE以及在24小时后的EQE和溶液质量。

[0070] 表6示出一周后亮度、白点坐标、EQE和边缘侵入的变化。

[0071] 表7示出在加速老化两周后亮度和白点以及白点已经迁移的距离  $\Delta x, y$  的变化。

[0072] 表1-带有双官能丙烯酸酯单体的UV可固化的基体

材料	重量%
CN154 (BPA 甲基丙烯酸酯)	44.68%
SR349 (BPA 二丙烯酸酯)	44.68%
SR340 (甲基丙烯酸酯)	9.93%
TPO-L (光引发剂)	0.66%
总和	100.0%

[0073] 实施例2 (比较例)

[0074] 如实施例1那样制备并涂覆溶液以制备膜, 不同的是使用溶液C代替溶液B。溶液C的组分如表2所示。溶液C是带有双官能丙烯酸酯低聚物的UV可固化的基体。

[0075] 如实施例1那样测试膜。结果在表5、6和7中示出。

[0076] 表2-带有环氧丙烯酸酯和双官能甲基丙烯酸酯低聚物的UV可固化的基体

材料	重量%
CN110 (双官能丙烯酸酯)	44.68%
SR348 (双酚 A 二甲基丙 烯酸酯)	44.68%
SR340 (甲基丙烯酸酯)	9.93%
TPO-L (光引发剂)	0.66%
总和	100.0%

[0077] 实施例3

[0078] 如实施例1那样制备并涂覆溶液以制备膜, 不同的是使用溶液D代替溶液B。溶液D

的组分如表3所示。溶液D是带有双官能甲基丙烯酸酯的UV可固化的基体。

[0081] 如实施例1那样测试膜。结果在表5、6和7中示出。

[0082] 表3-带有双官能甲基丙烯酸酯的UV可固化的基体

	材料	重量%
[0083]	CN154 (双酚 A 甲基丙烯酸酯)	44.68%
	SR348 (双酚 A 二甲基丙烯酸酯)	44.68%
	SR340 (甲基丙烯酸酯)	9.93%
	TPO-L (光引发剂)	0.66%
	总和	100.0%

[0084] 实施例4

[0085] 如实施例1那样制备并涂覆溶液以制备膜，不同的是使用溶液E代替溶液B。溶液E的组分如表4所示。溶液E是带有单官能丙烯酸酯的UV可固化的基体。

[0086] 如实施例1那样测试膜。结果在表5、6和7中示出。

[0087] 表4-带有双官能甲基丙烯酸酯和单官能丙烯酸酯的UV可固化的基体

	材料	重量%
[0088]	CN154 (双酚 A 甲基丙烯酸酯)	44.68%
	SR348 (双酚 A 二甲基丙烯酸酯)	44.68%
	SR339 (丙烯酸酯)	9.93%
	TPO-L (光引发剂)	0.66%
	总和	100.0%

[0089] 表5-量子点膜制品的光学特性

[0090]

实施例	基体	T%	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	X	Y	EQE	24小时 留釜时 间 EQE	24小时 的溶液 质量
1(比较例)	溶液 B	88.1	349.1	0.2193	0.2140	89.1%	N/A	胶凝
2(比较例)	溶液 C	91.0	308.4	0.2123	0.1927	77.6%	N/A	胶凝
3	溶液 D	89.5	328.4	0.2131	0.2004	84.2%	78.6%	良好
4	溶液 E	88.3	315.9	0.2134	0.2049	81.2%	76.1%	良好

[0091] 表6-量子点膜制品在85°C下老化1周后的性能变化

[0092]

实施例	基体	亮度变化 (%)	$\Delta X,Y$	$\Delta EQE$ (%)	边缘侵入(mm)
1(比较例)	溶液 B	-3%	0.006	-8.17%	0.1
2(比较例)	溶液 C	-7%	0.015	-2.24%	0.6
3	溶液 D	10%	0.016	3.90%	1.0
4	溶液 E	12%	0.013	5.96%	0.7

[0093] 表7-量子点膜制品在加速寿命老化后的性能变化

[0094]

实施例	基体	亮度变化 (%)	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta x,y$
1(比较例)	溶液B	-21.2%	-0.012	-0.033	0.035
2(比较例)	溶液C	-21.7%	-0.013	-0.036	0.038
3	溶液D	0.9%	0.001	-0.001	0.002
4	溶液E	-2.4%	-0.001	-0.009	0.009

[0095] 表6示出在85℃下一周后,实施例3和4的涂覆膜具有增加的EQE和亮度值。相比之下,在热老化后表现出EQE和亮度损耗的膜(诸如比较例1和2的那些)在历史上具有不良的寿命。表6也示出比较例1和2的溶液胶凝,而实施例3和4的那些溶液保持为流体。在制造环境中,这种稳定性具有重要的后果。

[0096] 表7示出实施例3和4的膜在加速老化两周后,其颜色或亮度具有非常小的变化。

[0097] 本发明的各种实施方案已进行描述。这些实施方案以及其它实施方案均在如下权利要求书的范围内。

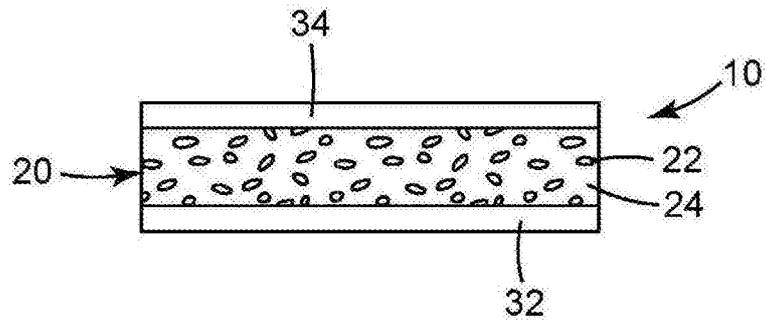


图1

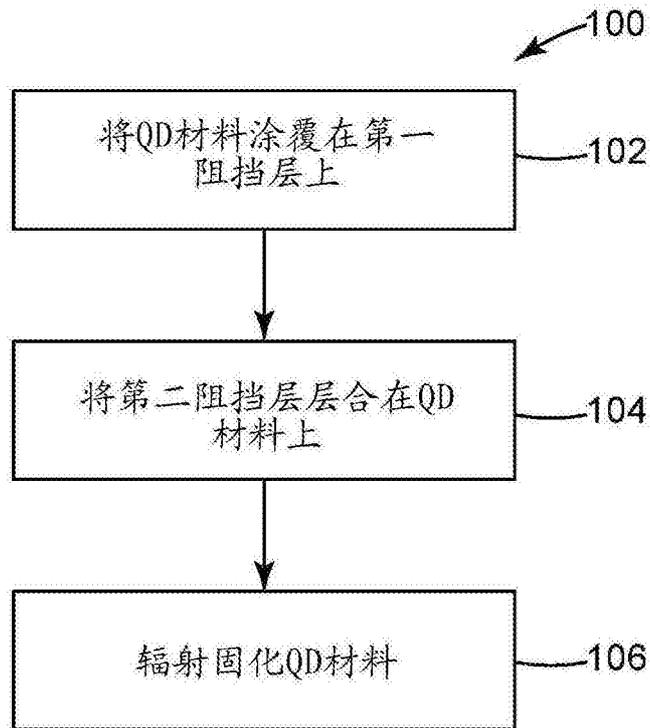


图2

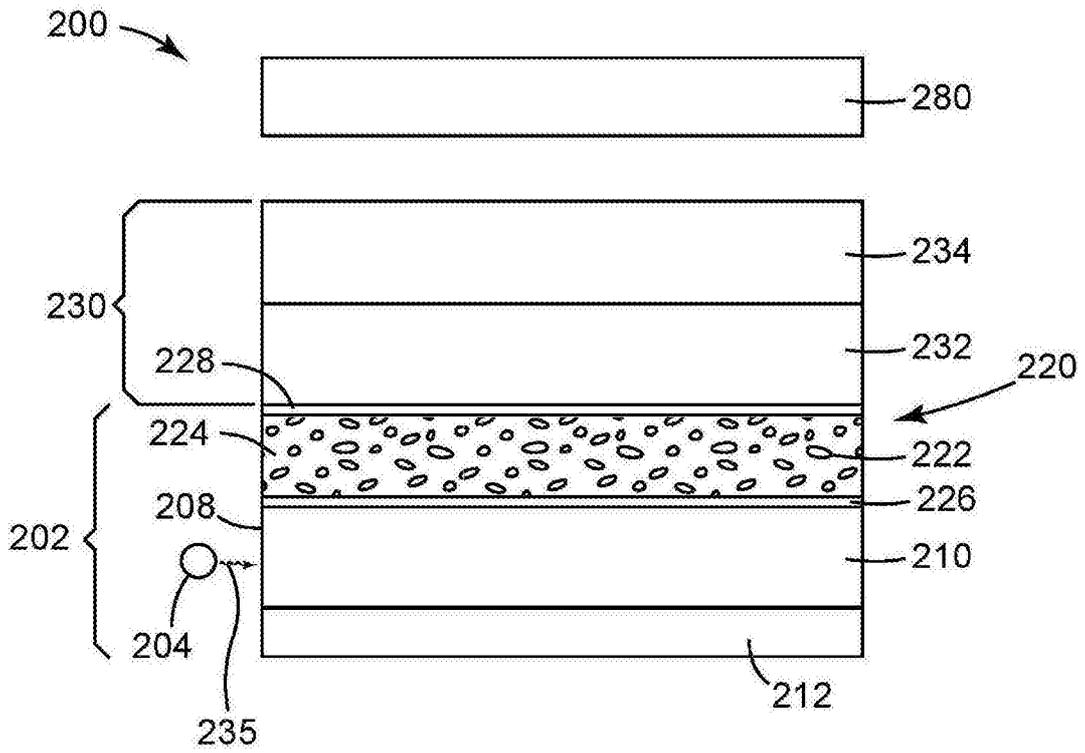


图3

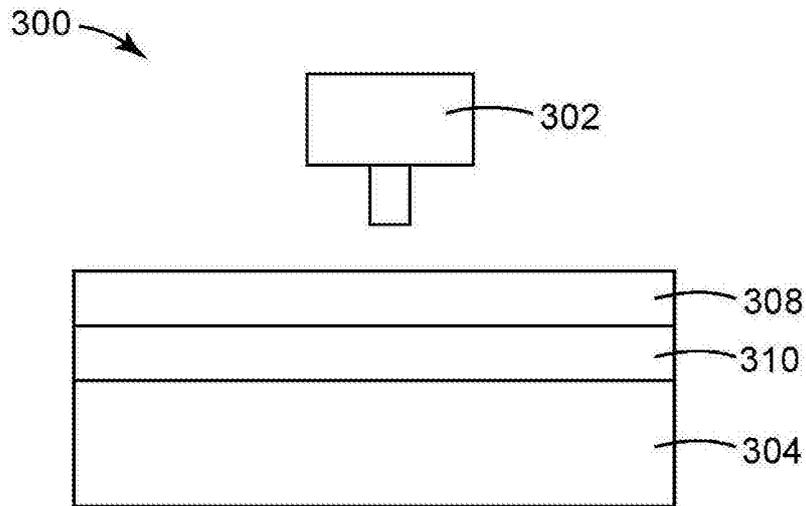


图4