



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159629 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 200980136479. 9

(22) 申请日 2009. 09. 18

(30) 优先权数据

0817224. 9 2008. 09. 19 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2009/002249 2009. 09. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/032021 EN 2010. 03. 25

(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 格扎维埃·G·P·博里斯-阿泽奥

蒂纳·怀特

(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 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

C08J 7/04 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1996506 A, 2007. 07. 11, 权利要求 1, 说明书第 4-5 页实施例 2, 说明书第 1 页第 3 段.

US 4967819 A, 1990. 11. 06, 全文.

US 5908585 A, 1999. 06. 01, 全文.

US 6416818 B1, 2002. 07. 09, 全文.

US 6777477 B1, 2004. 08. 17, 全文.

WO 2007042993 A, 2007. 04. 19, 全文.

US 2008026204 A1, 2008. 01. 31, 全文.

审查员 郭耀

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

涂覆的聚合基材

(57) 摘要

一种包括聚合基材和透明传导层的复合物膜, 所述传导层来自于涂层组合物, 所述涂层组合物包含: (i) 选自由金属氧化物和掺杂的金属氧化物组成的组中的导电颗粒; (ii) 聚乙烯醇; 和 (iii) 水性溶剂, 其中所述传导层的薄层电阻不大于 1,000 欧姆/平方, 其中所述导电颗粒与所述聚乙烯醇的重量比定义为 $W_M : W_P$, 并且 $W_M : W_P$ 在约 2.0 : 1 至约 4.0 : 1 的范围。

1. 包括聚酯基材和透明传导层的复合物膜,所述传导层来自于涂层组合物,所述涂层组合物包含:

- (i) 选自自由金属氧化物和掺杂的金属氧化物组成的组的导电颗粒;
- (ii) 聚乙烯醇;和
- (iii) 水性溶剂,

其中,所述传导层的薄层电阻不大于 1,000 欧姆/平方,并且,其中,所述导电颗粒与所述聚乙烯醇的重量比定义为 $W_M:W_P$,且 $W_M:W_P$ 在 2.0:1 至 4.0:1 的范围。

2. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述传导层的薄层电阻为至少 1 欧姆/平方。

3. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述膜显示出至少 60% 的覆盖可见光区的总光透射比。

4. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述膜显示出不超过 50% 的浊度。

5. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述导电颗粒选自氧化铟锡、氧化铟锡和氧化铝锌。

6. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述导电颗粒选自氧化铟锡。

7. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述导电颗粒的平均初级颗粒直径不大于 100nm。

8. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述聚乙烯醇具有从 10,000 至 30,000 的平均分子量。

9. 根据权利要求 1 的复合物膜,其中,所述溶剂包括水,并且进一步包括一种或多种共溶剂,所述共溶剂选自水溶性或水可混溶的溶剂。

10. 根据权利要求 9 的复合物膜,其中,所述共溶剂选自甲醇、乙醇、丙-1-醇、丙-2-醇、丁-1-醇、2-甲氧基乙-1-醇、2-乙氧基乙-1-醇、1-甲氧基丙-1-醇、1-乙氧基丙-1-醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇和丙烷-1,2,3-三醇。

11. 根据权利要求 9 的复合物膜,其中,所述共溶剂选自甲醇、乙醇、丙-2-醇、丙酮和四氢呋喃。

12. 根据权利要求 1 至 8 任一项的复合物膜,其中,所述溶剂由水组成。

13. 根据权利要求 1 至 8 任一项的复合物膜,其中,所述透明传导层具有不超过 10 μ m 的厚度。

14. 根据权利要求 1 至 8 任一项的复合物膜,其中,所述涂层组合物包含:

- (i) 所述导电颗粒,其量为占总涂层组合物重量的 10 至 30%;和
- (ii) 所述聚乙烯醇,其量为占总涂层组合物重量的 1 至 10%。

15. 根据权利要求 1 至 8 任一项的复合物膜,其中,所述聚酯选自聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和聚(2,6-萘二甲酸乙二醇酯)。

16. 根据权利要求 1 至 8 任一项的复合物膜,其中, $W_M:W_P$ 在 3.0:1 至 4.0:1 的范围。

17. 根据权利要求 1 至 8 任一项的复合物膜,其中, $W_M:W_P$ 在 3.2:1 至 3.8:1 的范围。

18. 根据权利要求 9 的复合物膜,其中,所述共溶剂选自醇、丙酮、丁-2-酮、戊-2-酮、戊-3-酮、四氢呋喃、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷及其混合物。

19. 用于制备复合物膜的方法,所述复合物膜包括聚酯基材和具有不大于 1,000 欧姆/

平方的薄层电阻的透明传导层,所述方法包括提供聚酯基材并在其表面上设置涂层组合物的步骤,所述涂层组合物包含:

- (i) 选自由金属氧化物和掺杂的金属氧化物组成的组的导电颗粒;
- (ii) 聚乙烯醇;和
- (iii) 水性溶剂,

其中,所述导电颗粒与所述聚乙烯醇的重量比定义为 $W_M:W_P$, 并且 $W_M:W_P$ 在 2.0:1 至 4.0:1 的范围;然后加热涂覆的基材以除去溶剂,其中所述加热步骤在不大于 200°C 的温度下进行。

涂覆的聚合基材

技术领域

[0001] 本发明涉及透明传导复合物膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 包括用包含导电材料的传导层覆盖的支撑物的透明传导多层膜是已知的,并且其已经被在先公开用于光电池、EMI 屏蔽屏和电子设备(例如 PDA、移动电话等)的触摸屏的制造中。典型地,所述复合物膜通过溅射技术生产,该技术能够形成具有低表面电阻的传导层。然而,溅射是不利的,因为其要求使用庞大和昂贵的设备并且其与缓慢的沉积速率有关。人们已进行了许多尝试通过湿式涂覆法制造透明复合物膜,在大面积传导层的生产中,湿式涂覆法在较高的产率、较低的设备 and 制造成本、以及较高的效率方面提供了超越溅射法的优点。在常规涂覆法中,将包括分散在粘合剂树脂中的传导颗粒的传导涂层溶液施加在基材上,高温下干燥(或烧结)以形成传导层,然后压缩。US-5504133 公开了涂层组合物的使用,所述组合物包括分散在粘合剂溶液中的传导颗粒,所述粘合剂溶液包括由至少一种极性溶剂和至少一种非极性溶剂组成的混合有机溶剂,所述混合有机溶剂中溶有包含酸性官能团的聚合物。JP-A-9-109259 中描述了常规涂覆法的其它例子。US-5908585 教导了分散在有机或无机基质中的金属氧化物颗粒和传导性中空碳微纤维的组合以提供透明传导层。US-6777477 公开了在玻璃或陶瓷基材上的透明传导氧化锡膜,该透明传导氧化锡膜使用水性涂层溶液制备,所述水性涂层溶液包括锡酸(stannic acid),还包括具有极性基团的水溶性聚合物粘合剂,所述水溶性聚合物粘合剂在氨或水溶性胺的存在下溶于水性溶液中,其中干燥涂覆的基材然后在 400°C 至 700°C 的温度下加热从而使氧化锡颗粒结晶以提供传导性。

[0003] 湿式涂覆法的问题之一是典型地需要大量粘合剂树脂以形成传导层。然而,粘合剂树脂中粘合剂树脂的相对高浓度与传导颗粒的低浓度有关,并且因此通过常规涂覆法形成的传导层具有不期望的低传导性和高电阻。JP-A-8-199096 公开了用于将低电阻传导层施加至玻璃基材的涂覆法,该方法省却了粘合剂成分,但是进行烧结的温度太高而不能使用聚合基材。US-6416818 也涉及非聚合基材上透明传导涂层的制备,并公开了包括相对低浓度粘合剂的涂层组合物。US-2005/0112361 和 US-2008/0026204 涉及玻璃、陶瓷和树脂基材,并公开了包括分散在有机或水性溶剂中的传导颗粒的涂层组合物,在所述有机或水性溶剂中传导颗粒与聚合粘合剂的体积比为至少 4 : 1,并且优选地,完全避免粘合剂的存在,其中首先干燥涂覆层然后在相对高压和相对低温下压缩涂覆层从而提供透明传导层。

[0004] 常规涂覆技术的另一问题是典型地需要大体积的有机溶剂,这可能是成本高昂、操作危险和环境有害的。

[0005] 克服上述问题,以提供显示出低薄层电阻的透明传导涂层是本发明的目的。提供通过湿式涂覆途径获得的可选的或改进的透明传导膜是本发明的具体目的。通过湿式涂覆法提供用于透明传导膜的制造的可选的或改进的方法是本发明进一步的目的。

发明内容

[0006] 根据本发明,提供了包括聚合基材和透明传导层的复合物膜,所述传导层得自涂层组合物,所述涂层组合物包含:

[0007] (i) 选自由金属氧化物和掺杂的金属氧化物组成的组中的导电颗粒;

[0008] (ii) 聚乙烯醇;和

[0009] (iii) 水性溶剂,

[0010] 其中所述传导层的薄层电阻不大于 1,000 欧姆/平方,并且其中所述导电颗粒与所述聚乙烯醇的重量比定义为 $W_M : W_P$,并且 $W_M : W_P$ 在从约 2.0 : 1 至约 4.0 : 1 的范围。

[0011] 根据本发明进一步的方面,提供了用于制造复合物膜的方法,所述复合物膜包括聚合基材和具有不大于 1,000 欧姆/平方的薄层电阻的透明传导层,所述方法包括提供聚合基材和将涂层组合物设置在其表面的步骤,所述涂层组合物包括:

[0012] (i) 选自由金属氧化物和掺杂的金属氧化物组成的组中的导电颗粒;

[0013] (ii) 聚乙烯醇;和

[0014] (iii) 水性溶剂,

[0015] 其中所述导电颗粒与所述聚乙烯醇的重量比定义为 $W_M : W_P$,并且 $W_M : W_P$ 在从约 2.0 : 1 至约 4.0 : 1 的范围;然后加热涂覆的基材以除去溶剂,其中加热步骤在不大于 200°C 的温度下进行。

[0016] 聚合基材是自支撑膜或片,该自支撑膜或片的意思是在没有支撑基础的情况下,该膜或片能够独立存在。基材可以由任何适合的膜形成材料形成。热塑性聚合材料是优选的。这样的材料包括 1- 烯烃例如乙烯、丙烯和丁-1- 烯的均聚物或共聚物,聚酰胺,聚碳酸酯,PVC,PVA,聚丙烯酸酯,纤维素和特定合成的线性聚酯。关于聚酯基材的基材将在下面进行详细描述。

[0017] 通过缩合一种或多种二羧酸或它们的低级烷基(至多 6 个碳原子)二酯和一种或多种二醇可以获得合适的聚酯。二羧酸成分典型地包含至少一种芳香二羧酸,所述芳香二羧酸优选地是对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,5-、2,6- 或 2,7- 萘二甲酸,并且优选地是对苯二甲酸或 2,6- 萘二甲酸。该聚酯还可以包含一个或多个衍生自脂肪二羧酸例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸的残基。二醇优选地选自脂肪族和环脂族二醇,例如,乙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、新戊二醇和 1,4- 环己二甲醇,优选地选自脂肪族二醇。优选地,聚酯仅包含一种二醇,优选地是乙二醇。优选的均聚酯是 2,6- 萘二甲酸或对苯二甲酸与乙二醇的聚酯。通过缩合或酯交换,通常在至多约 295°C 的温度下以已知的方式方便地实现聚酯的形成。

[0018] 通过本领域中公知的常规技术可以实现基材的形成。方便地,根据以下描述的步骤,通过挤出实现基材的形成。在通常条件中,方法包括挤出熔融聚合物层,淬火挤出物 and 以至少一个方向定向该淬火的挤出物的步骤。所述基材可以是单轴定向的,但更典型地是双轴定向的。可以通过本领域中已知的任意方法实现定向以生产定向的膜,例如管型或平面膜方法。通过在膜平面中在两个相互垂直的方向上进行拉伸而实现双轴定向以获得令人满意的机械和物理特性的结合。在管型法中,同时发生的双轴定向可以通过以下方法实现:挤出热塑性聚酯管随后进行淬火,再加热,然后通过内气压使其膨胀以导致横向定向,然后以某一速率进行拉伸以导致纵向定向。在优选的平面膜法中,通过槽模(slot die)挤出形

成膜的聚酯,并快速在冷却的铸造鼓 (casting drum) 上淬火,以保证将聚酯淬火至无定形状态。然后通过高于聚酯玻璃化转变温度的温度下在至少一个方向上拉伸淬火的挤出物实现定向。通过以下方法可以实现连续定向:首先在一个方向上拉伸平的淬火的挤出物,通常是纵向,即穿过膜拉伸机器的正向,然后是横向。在一套旋转辊上或在两对轧辊 (nip roll) 之间方便地实现挤出物的正向拉伸,然后在拉幅设备 (stenter apparatus) 中实现横向拉伸。通常,实现拉伸以至于定向膜的尺寸在该拉伸方向或每个拉伸方向上为其原始尺寸的 2 至 5 倍,更优选地是 2.5 至 4.5 倍。典型地,在高于聚酯 T_g 的温度下进行拉伸,优选地是在高于 T_g 约 15°C 的温度下进行。如果仅需要在一个方向上定向,则可以使用较大的拉伸比 (例如,高达约 8 倍)。没有必要相等地在机器中和横向方向上拉伸,虽然如果期望平衡的特性的话这是优选的。

[0019] 拉伸的膜可以是,并且优选是,通过在高于聚酯的玻璃化转变温度但低于其熔点的温度下,在尺寸支持下,进行热定型是尺寸稳定的,以产生所述聚酯的结晶。在热定型期间,通过被称为“前束 (toe-in)”的 TD 步骤可以在横向方向上进行少量的尺寸松弛。前束可以包含 2 至 4% 级别的尺寸收缩而非该方法中或机器方向上的类似尺寸松弛,MD 是难于实现的,因为需要低的线张力,并且膜控制和卷绕都是难题。实际的热定型温度和时间将依赖于膜的组成和其所期望的最终热收缩而变化,但不应被选定以至于大大降低膜的韧性 (toughness) 特性例如抗撕裂性。在这些限制内,约 180°C 至 245°C 的热定型温度是通常期望的。通过使用线上松弛步骤,所述膜还可以,并且确实优选地被进一步稳定。可选地,可以离线进行松弛处理。在该附加步骤中,在低于热定型步骤的温度加热所述膜,并伴随更多减少的 MD 和 TD 张力。与没有这样的后热定型松弛所生产的膜相比,以此方式所生产的膜将显示出更少的热收缩。

[0020] 在一个实施方案中,通过如下步骤实现双轴拉伸膜的热定型和热稳定。完成拉伸步骤之后,通过在约 19 至约 75kg/m 膜宽度,优选约 45 至约 50kg/m 膜宽度的范围内的张力下,使用优选约 135°C 至约 250°C,更优选 235-240°C 的热定型温度,以及典型地在 5 至 40 秒,优选地在 8 至 30 秒范围内的加热持续时间限制所述膜的尺寸,实现热定型。然后通过低张力下,优选地使所述膜所经历的张力小于 5kg/m 膜宽度,优选地小于 3.5kg/m 膜宽度,更优选地在 1 至约 2.5kg/m 膜宽度的范围,以及典型地在 1.5 至 2kg/m 膜宽度的范围内,典型地使用低于热定型步骤所使用的温度并且在约 135°C 至 250°C,优选 190 至 250°C,更优选 200 至 230°C,以及更优选至少 215°C,典型地为 215 至 230°C 的范围选择温度,并且加热持续时间典型地在 10 至 40 秒的范围,优选 20 至 30 秒的持续时间加热该热定型的膜,使得该热定型的膜热稳定。

[0021] 热定型、热稳定的膜显示出非常低的剩余收缩,以及因此的高尺寸稳定性。优选地,通过本文中所定义的方法测量,在 230°C 下 30 分钟,该膜具有小于 1%,优选小于 0.75%,更优选小于 0.5%,更优选小于 0.25%,以及更优选小于 0.1% 的收缩。应当理解,这些尺寸稳定特征涉及的是未涂覆的、热稳定的、热定型的、双轴定向的聚酯基材。

[0022] 聚酯基材可以方便地包含聚酯膜的制造中常规使用的任意添加剂。因此, - 据需要,可以结合试剂例如交联剂、染料、颜料、空白剂 (voiding agents)、润滑剂、抗氧化剂、游离基清除剂、UV 吸收剂、热稳定剂、阻燃剂和抑制剂、防粘剂 (抗结块剂)、表面活性剂、滑动助剂、光学增亮剂、光泽改进剂、降解助剂、粘度改进剂和分散稳定剂。所述膜可以包括制造

期间能够改进操作和缠绕能力的颗粒填料。所述颗粒填料可以是,例如,无机填料颗粒(例如金属或准金属氧化物,例如氧化铝、氧化硅和氧化钛、锻烧瓷土和碱性金属盐,例如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐)。层组合物的成分可以以常规方式混合在一起。例如,通过与得到形成膜的聚酯的单体反应物混合,或者所述成分可以通过翻滚或干混或通过挤出机中混合(compounding),随后冷却并且,通常,粉碎为颗粒或碎片与聚酯混合。还可以利用母料技术(masterbatching technology)。

[0023] 基材应当是光学透明的,根据 ASTM D 1003 测量,其具有 < 10%, 优选 < 6%, 更优选 < 3.5% 以及特别地 < 1.5% 的散射可见光(浊度)百分比。因此,任意的颗粒填料典型地以仅仅很少的量存在,通常不超过给定层重量的 0.5% 并且优选地小于 0.2%。

[0024] 如果期望的话,可以对基材暴露的表面进行化学或物理表面改性处理,以改进表面和随后所施加的层之间的结合。例如,基材暴露的表面可以暴露于伴随电晕放电的高压电应力。使用高频、高压发生器,优选在 1 至 100kV 电势下具有 1 至 20kW 功率输出的高频、高压发生器,用常规设备在大气压下在空气中可以实现电晕放电。通过使所述膜以某线速度,优选地为 1.0 至 500 米/分钟的线速度通过放电站上的介电支承轮(dielectric support roller)可以方便地完成放电。放电极可以位于离移动的膜表面 0.1 至 10.0mm 的位置。然而,典型地,不进行这样的表面改性处理,而是将本文中所述的涂层组合物直接涂覆在基材的表面上。

[0025] 基材的厚度优选地为约 10 至 300 μm 的范围。

[0026] 导电层的导电颗粒优选地是氧化铟锡(即锡掺杂的氧化铟)颗粒、氧化铟锡和氧化铝锌,并且优选地是氧化铟-锡(ITO)。用于本发明的其它无机导电颗粒的例子包括氧化锡、氧化铟、氧化锌、氧化镉和氟掺杂的氧化锡(FTO)。大量不同类型的颗粒可以用作传导颗粒,但典型地仅使用一种类型的颗粒。无论如何,所有存在于涂层组合物和传导层中的导电颗粒选自自由金属氧化物和掺杂的金属氧化物组成的组。颗粒尺寸典型地不大于 1 μm , 优选地不大于 0.5 μm , 优选地不大于 100nm, 并且典型地在 1-100nm 的范围。优选地,颗粒的形状是球形的或基本上是球形的。

[0027] 本发明中所使用的结合剂是聚乙烯醇(PVA),其优选地具有约 1,000 至约 5,000,000, 优选地不大于约 2,000,000, 更优选地不大于 100,000, 更优选地至少约 5,000, 以及典型地约 10,000 至约 30,000 的平均分子量(M_w)。

[0028] 导电颗粒与聚乙烯醇粘合剂的比例是关键性的,在本文中按重量将该比例表示为 $W_M : W_P$ 。发明人已经发现根据本发明的 $W_M : W_P$ 在从约 2.0 : 1 至约 4.0 : 1 的范围, 优选地在从约 3.0 : 1 至约 4.0 : 1 的范围, 更优选地在从约 3.2 : 1 至约 3.8 : 1 的范围, 以提供目标传导性。就预分散体积而言,传导颗粒与 PVA 树脂的体积比(本文中表示为 $V_M : V_P$) 典型地不大于 4 : 1。甚至在复合物膜的压缩之前或不进行复合膜的压缩时,传导颗粒和结合剂的首先对特性的选择以及其次对该层中这些成分的相对量的选择提供了在传导性方面意料之外的改进,这是在其它组合物中所没有观察到的。因此,在一个实施方案中,本文中所提及的薄层电阻是处于未压缩状态中的包括所述聚合基材和所述透明传导层的涂覆的且干燥的复合物膜的电阻。

[0029] 在那些限制之内,涂层组合物优选地包括:

[0030] (i) 所述导电颗粒,其量占总涂层组合物重量的约 10 至约 30%, 优选约 15 至约

25% ;和

[0031] (ii) 所述聚乙烯醇,其量占总涂层组合物重量的约 1 至约 10%,优选约 3 至约 7%。

[0032] 传导涂层组合物的溶剂是水性溶剂,即,由水组成或包括水和一种或多种共溶剂的溶剂。所述共溶剂优先选自水溶性或水可混溶的溶剂,并且典型地是极性的。合适的共溶剂选自醇 (alcohols)、丙酮、丁-2-酮、戊-2-酮、戊-3-酮、四氢呋喃、N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和二甲基亚砷。优选的醇选自甲醇、乙醇、丙-1-醇、丙-2-醇、丁-1-醇、2-甲氧基乙-1-醇、2-乙氧基乙-1-醇、1-甲氧基丙-1-醇、1-乙氧基丙-1-醇、乙烷-1,2-二醇、丙烷-1,3-二醇和丙烷-1,2,3-三醇。在一个实施方案中,共溶剂选自甲醇、乙醇、丙-2-醇、丙酮和四氢呋喃。在优选的实施方案中,溶剂主要由水组成。

[0033] 根据需要,可以在涂层组合物中结合其它添加剂,例如 UV 吸收剂、表面活性剂和分散助剂,然而任何这样的添加剂都应当选自不损害导电性的那些。

[0034] 传导涂层组合物是通过在溶剂中制备传导颗粒的分散体,并独立地制备聚乙烯醇粘合剂的水性溶液,然后将二者混合从而适当地获得的水分散体。优选地,将传导颗粒的分散体加入到 PVA 溶液中,随后剧烈搅动混合物。然后使用常规涂布技术,包括凹版辊涂、逆转辊涂、浸渍涂布、液滴涂布、挤出涂布、熔融涂布或静电喷涂将该分散体施加至基材。然后干燥涂覆的基材,典型地在从约 100°C 至约 200°C,优选从约 150°C 至约 200°C 的温度下干燥,并且该步骤通常在烘箱中完成。取决于所使用的温度,典型的加热持续时间在约 5 分钟至 1 小时之间。令人惊讶的是,使用这些相对低的加热温度并且在不进行传导层的压缩的情况下可以获得低的薄层电阻。

[0035] 包括基材和传导层的复合物膜可选地被压缩,以增加所述层的强度和传导性,并且这还能够改进传导层对基材的粘附。压缩力优选地为至少 44N/mm²,更优选地至少为 135N/mm²,更优选地至少为 180N/mm²,但典型地不超过 1000N/mm²。压缩可以在环境温度(即在约 15 至 40°C 之间,更典型地在约 18 至 25°C 之间)下进行。可以使用常规方法,包括片压和辊压,进行压缩,优选地通过辊压进行压缩,在辊压中,待压缩的膜被保持在辊筒之间,并且当辊筒转动时其被压缩,从而允许辊对辊 (roll-to-roll) 生产。在一个实施方案中,包括基材和传导层的复合物膜不进行压缩。

[0036] 可以在基材的两侧上都形成传导层。

[0037] 传导层的厚度典型地不大于约 40 μm,更典型地不大于约 30 μm,以及优选地在约 0.1 μm 至约 10 μm 的范围。

[0038] 传导层的薄层电阻不大于 1,000 欧姆/平方,优选地不大于 750 欧姆/平方,优选地不大于 500 欧姆/平方,优选地不大于 250 欧姆/平方,并且最优选小于 100 欧姆/平方。在一个实施方案中,薄层电阻为至少 1 欧姆/平方。

[0039] 根据 ASTM D 1003 进行测量,包括聚合基材和传导层的复合物膜优选地显示出 < 50%,优选 < 40%,更优选 < 30%,更优选 < 20%,以及特别地 < 10% 的散射可见光(浊度)百分比,和 / 或至少 60%,优选至少 70%,优选至少 80%,以及优选至少 90% 的覆盖可见光区的光透射比 (TLT)。

[0040] 可选地,可以向传导层提供保护的硬质涂层,这样的层在本领域中是众所周知的,

包括例如硅氧烷基、丙烯酸基和三聚氰胺基热固性组合物,以及 UV 可固化组合物例如含丙烯酸酯的组合物。

[0041] 特性测量

[0042] 使用以下分析表征本文中所述的膜:

[0043] (i) 根据标准测试方法 ASTM D1003,使用 M57D 球形浊度测量仪(扩散系统),测量通过膜的总厚度的总光透射比(TLT)和浊度(散射透射的可见光的%)来计算透明度(clarity)。

[0044] (ii) 根据 ASTM F390-98(2003),使用线性四点探针(Jandel ModelRM2),测量传导层的薄层电阻(欧姆/平方)。

[0045] (iii) 对尺寸规格为 200mm×10mm 的膜样品进行热收缩评估,将所述膜样品切割为相对于机器的特定方向和膜的横向方向,并进行标记以用于目测。样品的较长尺寸(即 200mm 的尺寸)对应于用于测试收缩的膜方向,即,在机器方向上用于收缩评估,测试样品的 200mm 尺寸沿着膜的机器方向被定向。将样品加热至预定温度(通过将样品置于在该温度下的加热烘箱中)并保持 30 分钟的间隔之后,将其冷却至室温,并人工再次测量其尺寸。计算热收缩并以原始长度的百分比表示。

[0046] 通过以下实施例进一步阐述本发明。这些实施例并不意在限制如上所述的发明。在不背离本发明范围的同时,可以进行细节的修改。

[0047] 实施例

[0048] 对照 1

[0049] 使用 4 号 Meyer 棒,将 50wt% 的 ITO 纳米颗粒(NanoTek I1200W, Nanophase Technologies)的水分散体施加在 125 μm 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜(ST504, DuPont Teijin Films)上,相当于约 36 μm 的湿涂厚度。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0050] 比较例 1

[0051] 向 1.00g 的 50wt% 的 ITO 纳米颗粒(NanoTek I1200W, Nanophase Technologies)的水分散体中加入 0.50g 的 24wt% 的聚乙烯醇水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品,然后使用 4 号 Meyer 棒,将其施加在 125 μm 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0052] 比较例 2

[0053] 向 1.00g 的 50wt% 的 ITO 纳米颗粒(NanoTek I1200W, Nanophase Technologies)的水分散体中加入 0.10g 的 10wt% 的聚(N-异丙基丙烯酰胺)水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品,然后使用 4 号 Meyer 棒,将其施加在 125 μm 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0054] 比较例 3

[0055] 向 0.80g 的 50wt% 的 ITO 纳米颗粒(NanoTek I1200W, Nanophase Technologies)的水分散体中加入 0.16g 的 25wt% 的聚(甲基丙烯酸 2-羟乙基酯)在乙醇中的溶液。剧烈搅拌该涂层制品,然后使用 4 号 Meyer 棒,将其施加在 125 μm 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0056] 比较例 4

[0057] 向 1.00g 的 50wt% 的 ITO 纳米颗粒 (NanoTek I1200W, NanophaseTechnologies) 的水分散体中加入 0.10g 的 24wt% 的聚 (N- 乙烯基吡咯烷酮) 水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品, 然后使用 4 号 Meyer 棒, 将其施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0058] 比较例 5

[0059] 向 1.20g 的 50wt% 的 ITO 纳米颗粒 (NanoTek I1200W, NanophaseTechnologies) 的水分散体中加入 0.80g 的 25wt% 的乙烯醇和醋酸乙烯酯的共聚物 (来自 Kuraray, 商标: LM-15) 在乙醇中的溶液, 所述共聚物中乙烯醇的含量为 40mol%。剧烈搅拌该涂层制品, 然后使用 4 号 Meyer 棒, 将其施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0060] 对照 2

[0061] 使用 5 号 Meyer 棒, 将 25wt% 的 ITO 纳米颗粒在异丙醇中 (VP AdNanoITO DIPA, Degussa) 的分散体施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上, 相当于约 50 μ m 的湿涂厚度。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0062] 比较例 6

[0063] 向 1.00g 的 25wt% 的 ITO 纳米颗粒在异丙醇中 (VP AdNano ITO DIPA, Degussa) 的分散体中加入 0.20g 的 25wt% 的聚 (N- 乙烯基吡咯烷酮) 在异丙醇中的溶液。剧烈搅拌该涂层制品, 然后使用 5 号 Meyer 棒, 将其施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0064] 比较例 7

[0065] 向 1.00g 的 25wt% 的 ITO 纳米颗粒在异丙醇中 (VPAdNano ITO DIPA, Degussa) 的分散体中加入 0.20g 的 25wt% 的聚 (N- 乙烯基吡咯烷酮) 在四氢呋喃中的溶液。剧烈搅拌该涂层制品, 然后使用 5 号 Meyer 棒, 将其施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0066] 对照 3

[0067] 使用 8 号 Meyer 棒, 将 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VPAdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上, 相当于约 100 μ m 的湿涂厚度。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0068] 实施例 1

[0069] 向 1.40g 的 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VP AdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体中加入 0.40g 的 24wt% 的聚乙烯醇水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品, 然后使用 8 号 Meyer 棒, 将其施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0070] 对照 4

[0071] 使用 5 号 Meyer 棒, 将 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VPAdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体施加在 125 μ m 热稳定的聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 10 分钟。

[0072] 比较例 8

[0073] 向 1.40g 的 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VP AdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体中

加入 0.40g 的 10wt% 的聚(N-乙基噁唑啉)水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品,然后使用 5 号 Meyer 棒,将其施加在 125 μ m 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 5 分钟。

[0074] 对照 5

[0075] 使用 5 号 Meyer 棒,将 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VPAdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体施加在 125 μ m 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 20 分钟。

[0076] 比较例 9

[0077] 向 1.00g 的 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VP AdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体中加入 0.25g 的 25wt% 的聚乙二醇水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品,然后使用 5 号 Meyer 棒,将其施加在 125 μ m 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 20 分钟。

[0078] 比较例 10

[0079] 向 0.90g 的 25wt% 的 ITO 纳米颗粒 (VP AdNano ITO DW, Degussa) 的水分散体中加入 0.30g 的 5wt% 的聚(丙烯酸钠)水性溶液。剧烈搅拌该涂层制品,然后使用 5 号 Meyer 棒,将其施加在 125 μ m 热稳定的聚(对苯二甲酸乙二醇酯)膜上。将该涂覆的膜置于设定为 180°C 的烘箱中并固化 20 分钟。

[0080] 根据本文中的测试方法分析上述复合物膜,并且结果在表 1 中示出。

[0081]

表 1

例子	ITO 分散体 (A) 溶剂	wt%	名称	M _w	聚合物溶液 (B) 溶剂	wt%	(A)/(B) W/W	ITO:聚合物 W/W	Mb	温度 (°C)	时间 (分钟)	SR/1000 (欧姆/平方)	TLT (%)	浊度 (%)
对照 1	水	50%	-	-	-	-	-	-	4	180	5	1,800,000	53	60
比较例 1	水	50%	PVA	20,000	水	24%	2:1	4.17	4	180	5	1,700	79	30
比较例 2	水	50%	PNIPAm	10,000	水	10%	10:1	50	4	180	5	1,200	61	36
比较例 3	水	50%	PIEMA	15,000	乙醇	25%	5:1	10	4	180	5	2,700	39	43
比较例 4	水	50%	PVP	40,000	水	24%	10:1	20.83	4	180	5	2,600	63	39
比较例 5	水	50%	LM15	70,000	乙醇	25%	1.5:1	3	4	180	5	8,500	74	36
对照 2	IPA	25%	-	-	-	-	-	-	5	180	5	4,800,000	82	9
比较例 6	IPA	25%	PVP	1,300,000	IPA	25%	5:1	5	5	180	5	41,000	79	12
比较例 7	IPA	25%	PMMA	10,000	THF	25%	5:1	5	5	180	5	56,000	86	6
对照 3	水	25%	-	-	-	-	-	-	8	180	5	13,000	77	18
实施例 1	水	25%	PVA	20,000	水	24%	3.5:1	3.65	8	180	5	840	67	44
对照 4	水	25%	-	-	-	-	-	-	5	180	10	12,000	83	13
比较例 8	水	25%	PNEO	5,000	水	10%	3.5:1	9	5	180	10	7,400	73	36
对照 5	水	25%	-	-	-	-	-	-	5	180	20	10,000	84	19
比较例 9	水	25%	PEG	8,000	水	25%	4:1	4	5	180	20	8,200	79	22
比较例 10	水	25%	PNAAA	15,000	水	5%	3:1	15	5	180	20	25,000	78	31

。