



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103228729 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 31

(21) 申请号 201180056484. 6

(22) 申请日 2011. 09. 29

(30) 优先权数据

1003858 2010. 09. 29 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/054283 2011. 09. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02012/042492 FR 2012. 04. 05

(71) 申请人 哈金森公司

地址 法国巴黎

(72) 发明人 史蒂芬·罗杰 玛丽·迪厄多内

亚历山大·马查特

菲利普·索恩塔格

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理有限公司 11291

代理人 杨黎峰

(51) Int. Cl.

C08L 65/00 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

H01B 1/12 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

用于透明导电膜的新型组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种具有导电性能的新型聚合物组合物,包括:(a) $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的弹性体和/或 $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的热塑性聚合物组成的至少一种分散体或悬浮体,和/或至少一种聚合物溶液;(b) 至少一种可选地被取代的聚噻吩导电聚合物;(c) 选自聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚亚甲基三聚氰胺的功能化颗粒或非功能化颗粒的交联聚合物或非交联聚合物的颗粒、玻璃颗粒、二氧化硅颗粒和/或金属氧化物颗粒、或硼硅酸盐颗粒,非交联聚合物的颗粒的 $T_g > 80^\circ \text{C}$,所述金属氧化物选自:ZnO、MgO或 MgAl_2O_4 。一种用于制备这种组合物的方法、由这种组合物形成的膜产生的透明导电膜、一种用于制备这种膜的方法、以及涂覆有这种组合物或涂覆有这种膜的物品、更具体的电子装置,也是本发明的一部分。

1. 一种组合物,其特征在于,所述组合物包括:
 - a) $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的弹性体和 / 或 $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的热塑性聚合物组成的至少一种分散体或悬浮体,和 / 或至少一种聚合物溶液,
 - b) 至少一种被可选地取代的聚噻吩导电聚合物,
 - c) 选自聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚亚甲基三聚氰胺的功能化颗粒或非功能化颗粒的交联聚合物或非交链接合物的颗粒、玻璃颗粒、二氧化硅颗粒和 / 或金属氧化物颗粒、或硼硅酸盐颗粒,所述非交链接合物的颗粒的 $T_g > 80^\circ \text{C}$,所述金属氧化物选自下列金属氧化物: ZnO 、 MgO 或 MgAl_2O_4 ,
 - d) 纳米级导电填料或纳米级半导体填料,所述导电填料或半导体填料在水中和 / 或在溶剂中是分散体或悬浮体。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中,所述颗粒 c) 为具有多峰分布且平均直径在 30nm 和 1000nm 之间的聚合物颗粒。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中,所述颗粒 c) 为聚苯乙烯颗粒。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的组合物,其中,所述聚合物颗粒 c) 以粉末形式或在水中和 / 或在极性有机溶剂中的分散体或悬浮体的形式提供,所述极性有机溶剂选自二甲基亚砜(DMSO)、N- 甲基 -2- 吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、醋酸二甲酯(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、和诸如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇的醇类、或这些溶剂的混合物。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的组合物,其中,所述弹性体和 / 或所述热塑性聚合物和 / 或所述聚合物 a) 与所述颗粒 c) 的重量比可以在 0.1 到 10000 之间,优选地在 1 到 1000 之间。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包括弹性体的至少一种分散体或悬浮体 a),所述弹性体选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丙烯酸聚合物、聚氯丁二烯、聚氨酯、六氟丙烯 / 二氟丙烯 / 四氟乙烯的三元共聚物、基于氯丁二烯和甲基丙烯酸的共聚物或基于乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物、丁苯橡胶 SBR 共聚物、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 SBS 的共聚物、苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯 SIS 的共聚物和苯乙烯 - 乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯 SEBS 的共聚物、异丁烯 / 异戊二烯的共聚物、丁二烯 / 丙烯腈的共聚物、或丁二烯 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酸的三元共聚物。
7. 根据权利要求 6 所述的组合物,其中,所述弹性体选自丙烯酸共聚物、聚氯丁二烯、丁苯橡胶 SBR 共聚物和丁二烯 / 丙烯腈共聚物。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包括热塑性聚合物的至少一种分散体或悬浮体 a),所述热塑性聚合物选自聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯的氯化聚合物、如聚偏二氟乙烯的氟化聚合物、聚碳酸酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚硫化物或乙烯 / 醋酸乙烯酯的共聚物。
9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包括至少一种聚合物溶液 a),所述聚合物选自聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮或聚乙二醇。
10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的组合物,其中,所述导电聚合物 b) 为聚(3,4- 乙撑二氧噻吩) - 聚(苯乙烯磺酸盐)。
11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的组合物,其中,所述导电聚合物 b) 以微粒形式或以在水中和 / 或在极性有机溶剂中的分散体或悬浮体的形式被提供,所述极性有机溶

剂选自二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙二醇、醋酸二甲酯、四氢呋喃或二甲基甲酰胺。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物,其中,所述填料d)为选自银、金、铂和/或铟锡氧化物ITO的纳米颗粒和/或纳米丝的导电填料;和/或选自碳纳米管和基于石墨烯的纳米颗粒的半导体填料。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中,所述填料d)为以在水中和/或在选自下列极性有机溶剂的溶剂中的分散体形式存在的碳纳米管,所述极性有机溶剂溶剂选自:二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮、乙二醇、醋酸二甲酯、二甲基甲酰胺、丙酮、和如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇的醇类、或这些溶剂的混合物。

14. 一种用于制备根据权利要求1至13中任一项所述的组合物的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

i)将所述纳米级导电填料d)或所述纳米级半导体填料d)分散或悬浮在水中和/或溶剂中,

ii)将在步骤i)中得到的分散体或悬浮体与聚噻吩导电聚合物b)相混合,

iii)将交联聚合物c)或非交联聚合物c)的颗粒添加到在步骤ii)得到的分散体中,所述颗粒选自聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚亚甲基三聚氰胺的功能化颗粒或非功能化颗粒、玻璃颗粒、二氧化硅颗粒和/或金属氧化物颗粒、或硼硅酸盐颗粒,所述非交联聚合物的颗粒的 $T_g > 80^\circ\text{C}$,所述金属氧化物选自下列金属氧化物:ZnO、MgO或 MgAl_2O_4 ,

iv)将在步骤iii)中得到的所述分散体与 $T_g < 20^\circ\text{C}$ 的弹性体和/或 $T_g < 20^\circ\text{C}$ 的热塑性聚合物形成的至少一种分散体或悬浮体、和/或至少一种聚合物溶液a)相混合。

15. 一种透明导电膜,其特征在于,所述透明导电膜由至少一种根据权利要求1至13中的任一项所述的组合物形成的膜形成。

16. 根据权利要求15所述的膜,其特征在于,所述膜的厚度在300nm到 $15\mu\text{m}$ 之间。

17. 根据权利要求15或16所述的膜,其特征在于,所述膜在300nm到900nm的UV-可见光的光谱下的平均透射率大于或等于78%。

18. 根据权利要求15至17中任一项所述的膜,其特征在于,所述膜的表面电阻在 $0.1\Omega/\text{平方}$ 到 $1000\Omega/\text{平方}$ 之间。

19. 一种用于制备根据权利要求15至18中任一项所述的膜的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

i')将权利要求1至13中任一项所限定的组合物施加至载体,和

ii')通过在 25°C 到 80°C 之间的温度下干燥来蒸发所述溶剂,当聚合物颗粒c)为非交联聚合物的颗粒时,所述干燥温度必须小于在步骤i')期间所施加的组合物中存在的所述非交联聚合物的颗粒的玻璃化转变温度 T_g 。

20. 一种物品,其特征在于,所述物品包括至少一种柔性基板或刚性基板,所述柔性基板或刚性基板涂覆有至少一种根据权利要求1至13中任一项所限定的组合物或涂覆有根据权利要求15至18中任一项所限定的膜。

21. 根据权利要求20所述的物品,其中,所述基板选自玻璃、金属和柔性聚合物。

22. 根据权利要求21所述的物品,其中,所述柔性聚合物选自聚对苯二甲酸乙二醇酯PET、聚萘二甲酸乙二醇酯PEN和聚醚砜PES。

23. 根据权利要求20至22中任一项所述的物品,其特征在于,所述物品选自下列电子

装置：光伏电池、液晶显示屏、触摸屏、柔性显示屏、发光显示屏、电泳显示屏、有机发光二极管或聚合物发光二极管和电磁屏蔽装置。

用于透明导电膜的新型组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有导电性能的新型聚合物组合物、一种用于制备这种组合物的方法、一种由这种组合物的形成的膜所产生的透明导电膜、以及一种用于制备这种膜的方法,更具体地涂覆有这种组合物或涂覆有这种膜的电子装置,也在本发明的范围内。

背景技术

[0002] 当前,既具有高的导电性能又具有透射性的透明导电电极成为电子设备领域中的快速发展的主题,这种类型的电极越来越多地用于光伏电池、液晶显示屏、触摸屏、有机发光二极管(OLED)或聚合物发光二极管(PLED)。

[0003] 当前使用的大多数透明导电膜基于碳纳米管,该碳纳米管由填充有碳纳米管的聚合物分散体制成。这些分散体的制备需要使用分散剂(碳纳米管难以单独分散),分散剂为绝缘的有机材料,一旦将其加入组合物中,则极大地降低所得到的膜的导电性。为了克服该难题,提出了冲洗所得到的膜,以去除所使用分散剂的一部分(完全去除分散剂十分困难)。然而,该冲洗步骤使所使用的方法更加难于实施。

[0004] 现有技术中的一些解决方案还提供了在导电聚合物中分散的碳纳米管的混合物。然而,可以看出,所使用的导电聚合物极大地损害了膜的透明性,这些聚合物通常具有很深的颜色且不十分透明的缺陷。因此,只有非常薄的膜(其厚度难于控制)可被沉积在基板上(这些层的厚度不能超过 200nm 至 300nm),这些非常薄的沉积物需要具有非常低的粗糙度(算术粗糙度 $R_a < 50\text{nm}$)的基板。这是在文献 W02006/137846 和 US6984341 中公开的组合物的示例,文献 US6984341 尤其公开了在选自缩酮、内酯、碳酸盐、环氧化物、二酮、酐、氨基碳酸、苯酚和无机酸的附加添加剂的存在下,由聚噻吩的水分散体和聚阴离子化合物(如聚苯乙烯磺酸盐)的水分散体得到的组合物。

[0005] 美国申请 US2009/0252967 涉及一种新型透明电极,该电极包括基本上由碳纳米管组成的第一层,该第一层覆盖有填充有导电颗粒的第二聚合物层,所得到的电极具有改善的导电性和改善的粗糙度。尽管如此,用于制造这些电极的方法仍然复杂,迄今为止该方法需要冲洗碳纳米管层的步骤并且施加第二聚合物层。

[0006] 现有技术中已经描述了同时包括弹性体和/或热塑性聚合物、导电聚合物和导电填料或半导体填料的其它组合物(申请 W02009/117460、US2010/0116527、EP2036941 和 W02010/112680)。然而,在干燥这些组合物后所得到的膜的透明性和透射率仍需要被优化。

[0007] 令人惊奇的是,本发明人目前已经发现:通过添加结构化颗粒可以更显著地改善由这种组合物所产生的膜的透明性和透射率,该结构化颗粒可以是具有特殊性质的颗粒和/或金属氧化物颗粒。这是因为添加这种结构化颗粒可以使导电网络紧密从而得到具有改善的透明性和改善的导电性的聚合物组合物。

[0008] 此外,与现有技术中描述的方法相比较,本发明的组合物根据易于实施的方法来制备,所述方法不包括冲洗或施加附加的聚合物层的附加步骤。实际上,这是对难于实现的性能的折中,所有这些优点被实现而不会负面影响所得到的膜或导电涂层的电性能,甚至

同时在透明度和导电性方面带来了显著的改善。

[0009] 更具体地,本发明的组合物符合以下的要求和性质:

[0010] - 电阻 $R < 1000 \Omega / \text{平方}$,

[0011] - 透射率 $T > 78\%$,

[0012] - 极好的柔性,

[0013] 本发明的组合物能够作为厚层(该厚层可具有 $15 \mu\text{m}$ 的厚度)应用且非常易于使用。

发明内容

[0014] 因此,本发明的第一主题为组合物,该组合物包括:

[0015] (a) $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的弹性体和 / 或 $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的热塑性聚合物的至少一种分散体或悬浮体,和 / 或至少一种聚合物溶液,

[0016] (b) 至少一种可选地被取代的聚噻吩导电聚合物,

[0017] (c) 选自聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚亚甲基三聚氰胺的功能化颗粒或非功能化颗粒的交联聚合物或非交联聚合物的颗粒、玻璃颗粒、二氧化硅颗粒和 / 或金属氧化物颗粒(选自下列金属氧化物: ZnO 、 MgO 或 MgAl_2O_4)、或硼硅酸盐颗粒,所述非交联聚合物的颗粒的 $T_g > 80^\circ \text{C}$,对于所述颗粒(c)可以以粉末形式或在水中或 / 或溶剂中的分散体的形式来提供,

[0018] (d) 导电填料或半导体填料,其为一维或二维的纳米级,且在水中和 / 或溶剂中呈现分散体或悬浮体的形式,所述填料优选地具有大于 10 的形状系数(长度 / 直径比)。

[0019] 本发明的组合物可分别包括具有下列重量百分比(以总重量为 100% 计)的组分(a)、组分(b)组分(c)和组分(d):

[0020] (a) 5% 至 99%、优选地 50% 至 99% 的由 $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的弹性体和 / 或 $T_g < 20^\circ \text{C}$ 的热塑性聚合物形成的至少一种分散体和 / 或悬浮体,和 / 或至少一种聚合物溶液,

[0021] (b) 0.01% 至 90%、优选地 0.1% 至 20% 的至少一种可选地被取代的聚噻吩导电聚合物,

[0022] (c) 0.1% 至 90%、优选地 1% 至 50% 的选自聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚亚甲基三聚氰胺的功能化颗粒或非功能化颗粒的交联聚合物或非交联聚合物的颗粒、玻璃颗粒、二氧化硅颗粒和 / 或金属氧化物颗粒(选自下列金属氧化物: ZnO 、 MgO 或 MgAl_2O_4)、或硼硅酸盐颗粒,所述非交联聚合物的颗粒的 $T_g > 80^\circ \text{C}$,

[0023] (d) 0.01% 至 90%、优选地 0.1% 至 10% 的导电填料或半导体填料,其为一维或二维的纳米级,且在水中和 / 或溶剂中是分散体或悬浮体的形式。

[0024] 根据有利的实施方式,本发明的组合物包括弹性体的至少一种分散体或悬浮体(a),所述弹性体优选地选自聚丁二烯、聚异戊二烯、丙烯酸聚合物、聚氯丁二烯,聚氯丁二烯(可以可选地为磺化聚氯丁二烯)、聚氨酯、六氟丙烯 / 二氟丙烯 / 四氟乙烯三元共聚物、基于氯丁二烯和甲基丙烯酸的共聚物或基于乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物、SBR(丁苯橡胶)、SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯)和 SEBS(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯)、异丁烯 / 异戊二烯共聚物、丁二烯 / 丙烯腈共聚物、或丁二烯 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酸的三元共聚物。更优选地,弹性体选自丙烯酸共聚物、聚氯丁二烯、SBR 共聚物

和丁二烯 / 丙烯腈共聚物。

[0025] 根据另一有利的实施方式,本发明的组合物可包括热塑性聚合物(a)的至少一种分散体或悬浮体,所述热塑性聚合物选自聚酯、聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、氯化聚合物(如聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯)、氟化聚合物(如聚偏二氟乙烯(PVDF))、聚醋酸酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮(PEEK)、聚硫化物或乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物。

[0026] 根据另一有效的实施方式,本发明的组合物可包括至少一种聚合物溶液(a),所述聚合物选自聚乙烯醇(PVOH)、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇。

[0027] 所述弹性体和 / 或所述热塑性聚合物以水中和 / 或溶剂中的分散体或悬浮体的形式使用,所述溶剂优选地为选自二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、四氢呋喃(THF)、醋酸二甲酯(DMAc)或二甲基甲酰胺(DMF)的有机溶剂。优选地,弹性体和 / 或热塑性聚合物为水中的分散体或水中的悬浮体的形式。

[0028] 导电聚合物(b)为聚噻吩,聚噻吩为最佳热稳定和电稳定的聚合物之一。优选的导电聚合物为聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS),聚(苯乙烯磺酸盐)对光和热是稳定的,其易于分散在水中且不具有环境危害。

[0029] 导电聚合物(b)可以微粒形式或水中和 / 或溶剂中的分散体或悬浮体的形式提供,所述溶剂优选地为选自二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、四氢呋喃(THF)、醋酸二甲酯(DMAc)或二甲基甲酰胺(DMF)的极性有机溶剂,优选地,导电聚合物(b)为以水中分散体或水中悬浮体的形式存在的二甲基亚砜(DMSO)或乙二醇。

[0030] 也被称为“导电性增强剂”的有机化合物还可被添加到本发明组合物中,“导电性增强剂”可以改善导电聚合物的导电性。这些化合物尤其可携带二羟基、多羟基、羧基、酰胺和 / 或内酰胺官能团,如在专利 US5766515 和 US6984341 中提到的化合物,其通过引用并入本文。最优选的有机化合物或“导电性增强剂”为山梨糖醇和甘油。

[0031] 根据本发明的特别优选的实施方式,交联聚合物或非交联聚合物(c)的颗粒具有在 30nm 和 1000nm 之间的平均直径、且更优选地选自平均直径在 30nm 和 1000nm 之间的聚苯乙烯颗粒。这些聚合物颗粒的粒径分布可为多峰分布、且优选地双峰分布。

[0032] 所述聚合物颗粒(c)可以以粉末形式或水中和 / 或溶剂中的分散体或悬浮体的形式使用,所述溶剂选自下列极性有机溶剂:二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、醋酸二甲酯(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、和醇类(如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇)、或这些溶剂的混合物。

[0033] 填料(d)可为选自银、金、铂和 / 或 ITO (铟锡氧化物)的纳米颗粒和 / 或纳米丝的导电填料;和 / 或选自碳纳米管和基于石墨烯的纳米颗粒的半导体填料。根据优选的实施方式,填料(d)为以在水中和 / 或溶剂中的分散体形式存在的碳纳米管,该溶剂选自下列极性有机溶剂:二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、醋酸二甲酯(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、和醇类(如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇)、或这些溶剂的混合物。

[0034] 弹性体和 / 或热塑性聚合物和 / 或聚合物(a)与颗粒(c)的重量比可在 0.1 和 10000 之间,优选地在 1 和 1000 之间。就其本身而言,导电聚合物(b)与颗粒(c)的重量比可在 0.01 和 10000 之间,优选地在 0.1 和 500 之间。至于弹性体和 / 或热塑性聚合物和 / 或聚合物(a)与纳米导电填料或纳米半导体填料(d)的重量比,该比例可在 1 和 1000 之间,优选地在 50 和 500 之间。所指出的全部重量比以干物质的重量给出。

[0035] 例如离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂、润湿剂、流变助剂(如增稠剂或液化剂)、增稠剂、着色剂或交联剂的添加剂也可被添加至本发明的组合物中以根据最终的目标用途而改善或改变该组合物的性能。

[0036] 本发明的另一主题涉及用于制备根据本发明的组合物的方法,该方面包括以下步骤:

[0037] (i)将纳米导电填料或纳米半导体填料(d)分散或悬浮在水和/或溶剂中,所述溶剂可能为选自如下的极性有机溶剂:二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、醋酸二甲酯(DMAc)或二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、和醇如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇、或这些溶剂的混合物;

[0038] (ii)将在步骤(i)中得到的分散体或悬浮体与聚噻吩导电聚合物(b)(其可以以微粒形式或水和/或溶剂中的分散体或悬浮体的形式提供)相混合,所述溶剂可以为可与步骤(i)期间使用的溶剂混溶的极性有机溶剂且可以选自二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、醋酸二甲酯(DMAc)、四氢呋喃(THF)或二甲基甲酰胺(DMF);

[0039] (iii)将交联聚合物或非交联聚合物(c)的颗粒添加到在步骤(ii)中得到的分散体中,所述颗粒可以粉末形式或水中和/或极性有机溶剂中的分散体或悬浮体的形式被提供,该极性有机溶剂可与在步骤(i)和步骤(ii)期间所使用的溶剂混溶且可选自二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙二醇、醋酸二甲酯(DMAc)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、和醇类(如甲醇、乙醇、丁醇和异丙醇)、或这些溶剂的混合物,所述颗粒选自聚苯乙烯、聚碳酸酯或聚亚甲基三聚氰胺的功能化颗粒或非功能化颗粒、玻璃颗粒、二氧化硅颗粒和/或金属氧化物颗粒(选自下列金属氧化物:ZnO、MgO或 $MgAl_2O_4$)、或硼硅酸盐颗粒,所述非交联聚合物的颗粒的 $T_g > 80^\circ C$,

[0040] (iv)将在步骤(iii)中得到的分散体与 $T_g < 20^\circ C$ 的弹性体和/或 $T_g < 20^\circ C$ 的热塑性聚合物的至少一种分散体和/或悬浮体、和/或聚合物溶液(a)相混合。

[0041] 本发明的另一主题为由根据本发明所限定的至少一种聚合物组合物形成的膜得到的透明导电膜。因此,根据本领域技术人员已知的任一方法,可将本发明的组合物沉积在载体上,最广泛使用的方法为喷涂、喷墨涂覆、浸渍涂覆、膜拉伸涂覆、旋涂、浸渍涂覆、狭缝式挤压涂覆、刮板涂覆或柔性版涂覆,由此得到厚度在300nm和15 μm 之间的膜。所述膜的表面电阻可在0.1 Ω /平方和1000 Ω /平方之间,优选地在0.1 Ω /平方和500 Ω /平方;且所述膜在UV-可见光[300nm-900nm]光谱处的平均透射率可大于或等于78%,且优选地大于或等于80%。

[0042] 本发明的透明导电膜可根据包括以下步骤的方法来制备:

[0043] (i')将根据本发明所限定的组合物施加至载体,和

[0044] (ii')通过在25 $^\circ C$ 和80 $^\circ C$ 之间的温度下干燥10分钟到60分钟的时间来蒸发溶剂,当聚合物(c)颗粒为非交联聚合物的颗粒时,所述干燥温度必须小于在步骤(i')期间所施加的组合物中存在的非交联聚合物的所述颗粒的玻璃化转变温度 T_g ,与干燥温度有关的条件可以避免组合物内的颗粒(c)的凝聚和扩散因而有助于对最终的膜提供良好的机械强度。

[0045] 最后,本发明的最后一个主题涉及包括至少一种柔性基板或刚性基板的物品,该柔性基板或刚性基板涂覆有根据本发明所限定的组合物或涂覆根据本发明所限定的膜,所

述基板可选自玻璃、金属和柔性聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚碳酸酯(PC)、聚砜(PSU)、酚醛树脂、环氧树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚酯树脂、聚醚酰胺树脂、聚醋酸乙烯酯、硝酸纤维素、醋酸纤维素、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酰胺、脂肪族聚氨酯、聚丙烯腈、聚四氟乙烯(PTFE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚芳酯、聚醚酰亚胺、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)和聚偏二氟乙烯(PVDF)、最优选的柔性聚合物为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和聚醚砜(PES)。本发明的物品可涂覆有一层或多层如根据本发明所限定的组合物。

[0046] 为了改善最终产物的导电性,根据本发明所限定的在物品存在的柔性基板或刚性基板可涂覆有导电金属网(金属网可以是金、银或铂)、或者涂覆有自组装的导电金属颗粒和/或细丝(其也可以是金、银或铂)的网。所述网可具有在 $0.01\mu\text{m}$ 和 $1\mu\text{m}$ 之间的厚度。可根据蒸发技术(PVD-CVD)或印刷技术(如狭缝挤压涂覆、刮板涂覆或雕刻滚筒涂覆)沉积导电金属网。

[0047] 根据另一替换方案,可在本发明的组合物被转移至一种上文所列的柔性基板或刚性基板之前,将本发明的组合物沉积在柔性转移基板或刚性转移基板上。转移基板可选自包括硅酮的或氟化的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜或聚醚砜(PES)膜;且所述膜转移到柔性基板或刚性基板之一的可通过滚压来进行。

[0048] 本发明的物品可为选自光伏电池、液晶显示屏、触摸屏、柔性显示屏、发光显示屏、电泳显示屏、有机发光二极管(OLED)或聚合物发光二极管(PLED)和电磁屏蔽装置中的电子装置。

[0049] 除了前述布置外,本发明还包括说明书的其他部分出现的其它布置,该说明书涉及说明本发明组合物的性能的示例。

具体实施方式

[0050] I/ 起始物料

[0051] 表 1

[0052]

化合物	化学性质	供应商
MWNT Graphistrength U100 [®]	碳纳米管	Arkema
DMSO	二甲基亚砷	Merck
Clevios PH500 [®]	聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)分散体	HC Starck
PS00400-NS	聚苯乙烯纳米颗粒的分散体 ($\varnothing=400\text{nm}$; $T_g=108^\circ\text{C}$)	Nanosyslab
Synthomer 5130 [®]	丁二烯/丙烯腈的弹性体	Synthomer

[0053] II/表征方法[0054] 1-膜厚度的测量

[0055] 通过使用 Veeco Dektak150 表面光度仪的尖端在 5mm 和 10mm 之间的长度范围内扫描表面,对 50mm×50mm 的测试样本测量透明导电膜的厚度。

[0056] 对每一测试样本进行三次测量。

[0057] 2-总透射率的测量

[0058] 使用 Perkin-Elmer Lambda35 分光光度计在 UV- 可见光 [300nm-900nm] 的光谱范围内对 50mm×50mm 的测试样本测量总透射率,即在可见光谱范围内穿过膜的光强度。

[0059] 记录两个透射值:

[0060] - 在 550nm 时的透射值;和

[0061] - 在整个可见光谱范围内的平均透射值,该值对应于在可见光谱范围内的透射的平均值。每 10nm 测量该值。

[0062] 3-雾度(Haze ratio)的测量

[0063] 雾度为漫透射率与全透射率的比率。使用 Perkin-Elmer Lambda35 分光光度计在 UV- 可见光 [300nm-900nm] 的光谱范围内对 50mm×50mm 的测试样本进行测量。

[0064] 通过下列公式定义雾度:

$$[0065] \quad H = \frac{T_d}{T_i} \times 100$$

[0066] H:雾度(%)

[0067] Td:漫透射率(%)

[0068] Ti:全透射率(%)

[0069] 4-表面电阻的测量

[0070] 可通过下列公式定义表面电阻(以 Ω / 平方表示):

[0071]
$$R = \frac{\rho}{e} = \frac{1}{\sigma \cdot e}$$

[0072] e :导电层的厚度(以厘米表示),

[0073] σ :层的导电率(以 S/cm 表示) ($\sigma = 1/\rho$),

[0074] ρ :层的电阻率(以 $\Omega \cdot \text{cm}$ 表示)。

[0075] 使用 4- 点表面电导仪(Lucas Labs 型、Pro4 系统)对 20mm×20mm 的测试样本测量表面电阻,该电导仪在外部点之间注入电流。通过 CVD 预先将金触点沉积在这些点上以有利于测量。

[0076] 对每一测试样本进行 9 次测量。

[0077] 示例:

[0078] 以下列方式制备组合物 A:

[0079] 将 8.5mg 的 Graphistrength **U100**[®] MWNT 碳纳米管分散在 12.04g 的 Clevios **PH500**[®] PEDOT:PSS 的分散体(固体含量 1.2%)和 13.25g 的 DMSO 中,使用高剪切混合器(Silverson L5M)以 8000 转/分钟分散 2 小时。

[0080] 将 0.369g 的聚苯乙烯 PS00400-NS 的纳米颗粒($\varnothing=400\text{nm}$; $T_g=108^\circ\text{C}$)添加到上文制备的分散体中,然后使用高剪切混合器(Silverson L5M)以 8000 转/分钟分散 20 分钟。

[0081] 将上文制备的 25.67g 的碳纳米管的分散体添加到 3.76g 的悬浮于水中的 Synthomer **5130**[®] NBR (丁腈橡胶)弹性体($T_g=-40^\circ\text{C}$) (固体含量 45%)。随后使用磁力搅拌器搅拌混合物 30 分钟。

[0082] 随后,使用不锈钢网($\varnothing=50\mu\text{m}$)过滤所得到的混合物,由此除去尘屑和还没被分散的碳纳米管的大聚集体。

[0083] 相对于干弹性体的重量,所制备的组合物 A 具有的碳纳米管/PEDOT:PSS 的重量比为 1/17、碳纳米管的重量百分比为 0.5%、且固体含量为 6%。

[0084] 随后,使用膜拉伸机将组合物 A 施加至玻璃基板上以形成 $2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 的干厚度的膜,该膜在烘箱内通过经历 25°C 至 60°C 的温度梯度 30 分钟而被干燥,然后在 150°C 下硫化 5 分钟。

[0085] 所得到的透明膜的性质如下:

[0086] - 表面电阻 : $R=198 \Omega / \text{平方} \pm 24 \Omega / \text{平方}$

[0087] - 透射率 : $T=85\%$ (在 550nm 时)和 $T_{\text{平均}}=80\%$ (在 300nm 和 900nm 之间时)

[0088] 对比例 1:

[0089] 以下列方式制备组合物 B:

[0090] 使用高剪切混合器(Silverson L5M)以 8000 转/分钟分散 2 小时,将 8.5mg 的 Graphistrength **U100**[®] MWNT 碳纳米管分散在 12.04g 的 Clevios **PH500**[®] PEDOT:PSS 的分散体(固体含量 1.2%)中和 13.25g 的 DMSO 中。

[0091] 将上文制备的 20.74g 的碳纳米管的分散体添加到 3.76g 的悬浮于水中的 Synthomer **5130**[®] NBR 弹性体($T_g=-40^\circ\text{C}$) (固体含量 45%)中。随后使用磁力搅拌器搅拌

混合物 30 分钟。

[0092] 随后,使用不锈钢网($\varnothing=50\mu\text{m}$)过滤所得到的混合物,由此除去尘屑和没有被分散的碳纳米管的大聚集体。

[0093] 相对于干弹性体的重量,所制备的组合物 B 的碳纳米管 /PEDOT:PSS 的重量比为 1/17、碳纳米管的重量百分比为 0.5%、且固体含量为 5%。

[0094] 随后,使用膜拉伸机将组合物 B 施加至玻璃基板上以形成 $2.5\mu\text{m}\pm 0.2\mu\text{m}$ 的干厚度(最终厚度)的膜,该膜在烘箱内通过经过 25°C 至 60°C 的温度梯度 30 分钟而被干燥,然后在 150°C 下硫化 5 分钟。

[0095] 所得到的透明膜的性质如下:

[0096] - 表面电阻: $R=283\pm 25\Omega/\text{平方}$ (在与示例 1 相同的透射值下测量, $T=85\%$ (在 550nm 时)和 $T_{\text{平均}}=80\%$ (在 300nm 和 900nm 之间时))

[0097] - 透射率: $T=82\%$ (在 550nm 时)和 $T_{\text{平均}}=77\%$ (在 300nm 和 900nm 之间时)

[0098] (在与示例 1 相同的表面电阻值下测量, $R=198\pm 24\Omega/\text{平方}$)。

[0099] 对比例 2

[0100] 以下列方式制备组合物 C:

[0101] 使用高剪切混合器(Silverson L5M)以 1000 转/分钟持续 10 分钟,将 0.225g 的聚苯乙烯 PS00400-NS($\varnothing=400\text{nm}$; $T_g=108^{\circ}\text{C}$)的纳米颗粒分散在 2g 的悬浮于水中的 Synthomer 5130[®] NBR 弹性体($T_g=-40^{\circ}\text{C}$)(固体含量 45%),将 5.275g 的去离子水加入其中。

[0102] 因此,相对于干弹性体的重量,所制备的组合物 C 的聚苯乙烯纳米颗粒的重量百分比为 20% 且固体含量为 15%。

[0103] 随后,使用膜拉伸机将组合物 C 施加至玻璃基板上以形成 $2.3\pm 0.1\mu\text{m}$ 的干厚度(最终厚度)的膜,该膜在烘箱内通过经历 25°C 至 60°C 的温度梯度 30 分钟而被干燥,然后在 150°C 下硫化 5 分钟。

[0104] 所得到的透明膜的性质如下:

[0105] - 表面电阻: $R>10^8\Omega/\text{平方}$,

[0106] - 透射率: $T=93\%$ (在 550nm 时)和 $T_{\text{平均}}=92\%$ (在 300nm 和 900nm 之间时)