

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97141380

C27L 3/16 (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01)

※申請日期：97 年 10 月 28 日

※IPC 分類：C27L 3/2 (2006.01)

一、發明名稱：

C27J 1/24 (2006.01)

(中) 由溶入聚合基質中的吸濕性無機鹽所組成而用於去除水之複合吸收劑的製造方法

(英) Method for manufacturing a composite sorber for the removal of H₂O consisting of hygroscopic inorganic salts dissolved in a polymeric matrix

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 沙斯格特斯有限公司

(英) SAES GETTERS S.P.A.

代表人：(中) 1. 布斯特拉 魯卡

(英) 1. PUSTERLA, LUCA

地 址：(中) 義大利米蘭拉納特維拉義大利路 7 7 號

(英) Viale Italia, 77, Lainate (Milano), Italy

國籍：(中英) 義大利 ITALY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 雷德那 瑟吉歐

(英) RONDENA, SERGIO

國 籍：(中) 義大利

(英) ITALY

2. 姓 名：(中) 凱坦諾 羅倫納

(英) CATTANEO, LORENA

國 籍：(中) 義大利

(英) ITALY

3. 姓 名：(中) 米歐伯特洛 強尼

(英) MIO BERTOLO, JOHNNY

國 籍：(中) 義大利

(英) ITALY

4.姓 名：(中) 柯利納 塔尼亞
(英) COLLINA, TANIA
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

5.姓 名：(中) 佐安那東尼歐 羅伯特
(英) GIANNANTONIO, ROBERTO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.義大利 ; 2007/10/30 ; MI2007A002087 ☒ 有主張優先權

4.姓 名：(中) 柯利納 塔尼亞
(英) COLLINA, TANIA
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

5.姓 名：(中) 佐安那東尼歐 羅伯特
(英) GIANNANTONIO, ROBERTO
國 籍：(中) 義大利
(英) ITALY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.義大利 ; 2007/10/30 ; MI2007A002087 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種由溶有吸濕性無機鹽之聚合基質所組成之 H_2O 複合吸收劑的製造方法，由溶入聚合基質中的吸濕性無機鹽所組成之複合吸收劑及其從對 H_2O 之存在敏感的裝置殼體去除 H_2O 的用途。

【先前技術】

H_2O 之存在即使在微量之程度下結果對多種裝置之正確運作有害；這些裝置中一些最令感興趣之裝置如鋰電池、在此技藝中已知為縮語 MEMS（微電子機械系統）之微電子機械裝置、OLED 型（有機發光二極體）之有機顯示器、及光伏打電池，亦即 OSC 型（有機太陽能電池）之電池。在以下，這些裝置更概括而言任何密封裝置（其中水之存在即使在低程度（低於 5000 ppm）下，結果也是有害的），係稱為敏感性裝置。

在敏感性裝置中， H_2O 之存在可以引起效能之逐漸變差；舉例而言，與此污染物之影響相關之另外的資料可見於 Shuang Fang Lim 等人在 2001 年 4 月 9 日所出版之 Applied Physics Letters，第 78 卷第 15 號之與 OLED 顯示器相關的文章“Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes”，以及於 Brabec 等人所著，Springer-Verlag 所出版 2003 年版之與 OSC 型光伏打電池相關之書“Organic Photovoltaics-

Concepts and Realization”第五章。

使用吸收劑以從對氣態雜質存在敏感的裝置之殼體去除該氣態雜質在此技藝中係已知的。例如，本案申請人之萬國專利申請案 WO 2004/072604 揭示使用分散於適當多孔性基質中之活性成分；均屬本案申請人之專利申請案 WO 2007/013118 及 WO 2007/013119 則描述奈米結構化之系統，其中活性成分被侷限於多孔性介質中，多孔性介質本身分散於聚合基質中；而分散於可滲透聚合基質中之官能化之核的使用則被描述於本案申請人之萬國專利申請案 WO 2007/074494。

雖然所有前述之技術解決方式在 H₂O 去除問題之方面是有效的，但它們仰賴複雜之技術及方法來進行。

其他較簡單之技術解決方式係端賴活性元素分散於聚合物中，其中利用粒子之尺寸，以獲得以此方式所產製之吸收劑的二級（secondary）性質，諸如透明性。

此種類型之解決方式被描述於美國專利 6740145，其中要求被分散之活性元素之粒子尺寸是 1 至 100 奈米；及描述於美國專利申請案 2006/0097633，其中要求在聚合膜中少於 100 奈米之平均粒子尺寸與特定之尺寸分布。

本案申請人所提出申請且在本案申請日尚未公開之 MI2007/A000690 專利申請案顯示使用內部具有呈分散粒子形式之活性成分的奈米結構化纖維。

【發明內容】

這些文件中所示之解決方式主要有二缺點，其一是產製方面所固有的；而另一者則是產物特性方面所固有的。關於產製方面所固有之缺點，彼與具有良好限定之粒子尺寸之活性介質粒子的使用相關，在該等粒子具有極小直徑（亦即 100 奈米或更小）的情況中，對於該等粒子之處置也需要特別小心。

就產物之二級特性的效率（亦即與其 H_2O 之吸收容量無直接關係者，例如透明性）觀點而言，分散於聚合基質中之粒子型式活性元素的使用隨著時間會引起劣化，此主要係因在分散介質內粒子聚集問題。活性介質粒子尺寸越大此問題越有關鍵性；吸濕性材料之粒子尺寸的重要性及決定性在上述美國專利 6740145 中指出數次。因此本發明之目的是要克服在與含有吸濕性無機鹽之 H_2O 吸收劑的製造相關之先前技藝中仍存在之不方便性，且特別提及使用奈米尺寸無機鹽的必要性，其中粒子尺寸對於所產製之吸收劑的特性及性質具有基本上的重要性。在其第一方面，本發明包括一種含有聚合基質及吸濕性無機鹽而用於去除 H_2O 之吸收劑的製造方法，其特徵在於將該吸濕性無機鹽溶於該聚合基質內部。在以下，複合材料一詞將被使用以指該吸收劑材料，以強調溶解無機化合物於聚合之有機混合物所得者，即使其事實上是一種特徵不在於相分離之均勻材料。

【實施方式】

與先前技藝之解決方式不同地，對於本發明之製造而言，可能使用具有大於 5 微米粒子尺寸的粉末，且甚至如同以下將說明的，也可使用具有大於 2 毫米粒子尺寸之粉末；此使用簡化其儲存及處置，而非在製造方法中提供優點，如將在以下進一步說明的。

本案發明人已發現多種方法以製造由聚合基質及溶解之吸濕性無機鹽所組成之 H_2O 複合吸收劑；特別地，聚合物及無機鹽二者皆溶於溶劑中，溶劑之蒸發導致聚合基質之固結，而聚合基質因此含有經溶解之無機鹽。在一較佳之具體表現中，聚合物及無機鹽溶於相同之共同溶劑（common solvent）中，但也可能使用二種不同的溶劑以供聚合物及供吸濕性無機鹽之用，在此情況中，二溶劑需能彼此互混。

在一替代方式中，可直接將吸濕性無機鹽溶解於聚合物先質中，理想地當該聚合物先質仍呈單體狀態。隨後，聚合程序（例如藉由熱處理或 UV 照射者）導致聚合基質之形成，而其內溶有吸濕性無機鹽。

對於聚合物及無機鹽在溶劑中之溶解度、不同溶劑之可混合性、無機鹽在聚合物先質（其單體，在此情況中係作為無機鹽之溶劑）中之溶解度的資料在此技藝中對專家而言係廣為已知的，且是普及且可得的，可見於例如由 CRC 所編輯之 Handbook of Chemistry and Physics, 第 87 版, 2006-2007, 或由 Pergamon Press 所編輯之 Alkaline Earth Metal Perchlorates, IUPAC Solubility data Series,

Vol.41 等刊物。溶解度數據可以另外在其他刊物中發現，例如 Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters, 第 2 版, 1991, 或 Hansen Solubility Parameters-A user's Handbook by Charles M. Hansen, 第 2 版, 2007, 二者皆由 CRC Press 所編輯。

每當鹽在溶劑、單體、聚合物或彼之至少二者的混合物中的溶解度不能直接在著作之數據中獲得時，在此領域之專家可以容易地獲得實驗值溶解度。事實上，簡單之溶解度測試可以包含隨後添加少量溶質（鹽）於固定量之液體混合物中：沉澱物開始形成相當於該鹽在所選混合物中之溶解度極限。

適於實施本發明之吸濕性無機鹽是鹼金屬過鹵酸鹽及鹼土金屬過鹵酸鹽、鹼金屬鹵化物及鹼土金屬鹵化物；過鹵酸鹽之使用是較佳的。

在預知使用溶劑之複合吸收劑之情況中，適於實施本發明之聚合物及溶劑的一些實例是於乙酸甲酯中之乙酸纖維素，或於四氫呋喃纖維素中之同一乙酸纖維素。

在溶液僅由聚合物先質及吸濕性無機鹽構成時（該先質作為無機鹽之溶劑），適合之聚合物的一些實例是藉由甲基丙烯酸甲酯（MMA）之聚合作用所得之聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）或藉由甲基丙烯酸乙酯（EMA）之聚合作用所得之聚甲基丙烯酸乙酯（PEMA）。

也可能使用聚合物或聚合物先質之組合，以獲得作為本發明之目的的複合吸收劑的聚合基質。這些聚合物或聚

合基質之一在溶液內部作為交聯劑的情況的結果是特別有利的。例如，使用二甲基丙烯酸乙二醇酯作為交聯劑以獲得複合吸收劑（其具有 PMMA 作為聚合基質及過氯酸鎂作為溶於其中之吸濕性無機鹽）的結果是特別有利的。再者，特別有利的是聚合先質與低分子量聚合物之組合。例如，每當氣體外洩及收縮量必需最小化時，亦即若聚合作用必須在密閉環境或在密閉裝置中進行時，使用聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）與甲基丙烯酸甲酯（MMA）之混合物的結果是有利的。

此外，官能化之聚合物先質可以被添加，以改良及最適化物理化學材料性質。事實上，在所選之基材上之黏合對於複合吸收劑之最終應用是極重要的，且甲基丙烯酸三甲基矽氧乙酯之使用結果對於改良在玻璃型基材或經金屬氧化之基材上之黏合是極有利的。

其他添加劑用在最終組成物中經常是可預見的，以作為聚合促進劑。可以使用不同種類之聚合觸媒以作為例如陽離子性、陰離子性或自由基起始劑，且彼係就用來獲得最終基質之聚合方法的功能被選擇。彼之濃度通常低於或等於 1% w/w。

在複合吸收劑製造方法期間欲添加之無機鹽的量依所用之特定吸濕性無機鹽而定，及依聚合物先質之特徵（在聚合物先質作為無機鹽之溶劑之情況中）而定，或依溶劑-聚合物-無機鹽組合而定，且難以預先判斷；因此需要逐漸添加無機鹽以溶解成能獲得聚合複合吸收劑的溶液，

例如藉由攪拌溶液以進行其溶解且觀察在何時無機鹽之添加係相當於在溶液底部形成沉澱物。當此情況達到時，即表示添加額外量之無機鹽並不會增加所溶解無機鹽的濃度，因此在例如藉由過濾以除去沉澱出來之無機鹽之後，可能進行聚合基質之固結。

具有大於 5 微米粒子尺寸之吸濕性無機鹽粉末之使用使極限狀況之達到的測定更為明顯，且簡化隨後之除去過多沉澱物的操作。

明顯地，溶液之飽和狀況也可能不達到，在此情況中不需要沉澱無機鹽的去除操作。

在其第二方面，本發明包括一種從對 H_2O 敏感之裝置中去除 H_2O 的方法，其係藉使用由溶入聚合基質中之吸濕性無機鹽所組成之複合吸收劑。

最受益於應用本發明方法的敏感性裝置是光伏打電池、OLED 顯示器、微電子機械裝置及鋰電池。

通常，在需要使敏感性裝置正常運作期間該裝置中 H_2O 濃度必需不超過一臨界值時，本發明方法提供優點。此臨界值與敏感性裝置之種類有關，且其中需要極低水濃度者是 OLED（其典型需要在 10ppm 或更低程度之濃度）；然而極相反的是太陽能電池，其在不可逆劣化現象觸發前，可以高達 5000ppm。

可以使用呈已固結之膜形式之含有經溶解之吸濕性無機鹽的聚合物，在此情況中厚度典型是在 10 微米至 200 微米間；或者，在尚未完全固結時彼可以被使用，同時一

且彼已被分配，則進行固結或聚合之最終過程：在此情況中，使用單體作為介質（其中溶有吸濕性無機鹽）的結果對於此種使用方式是特別有利的，原因在於沒有可能引起裝置污染的溶劑的蒸發。藉由在此技藝中廣泛已知的多種方法，例如經由塗刷工作或噴霧，可以進行在最終載體上之分配；較佳是使用印刷領域中習知的絹印方法，其使沉積物厚度能有良好控制（藉由模版厚度的控制，混合物被驅使通過模版而到達載體），或者也可以使用膜印（filmograph）（與基底或載體維持固定距離之板，此距離相當於膜之厚度）。

使用依本發明所製之吸收劑之另一種方式預見含經溶解之吸濕性無機鹽的聚合物的熔化；在此情況中從熱塑性聚合物（亦即從典型具有低於 300℃ 熔化溫度之聚合材料）獲得 H₂O 吸收劑是有用的。

另一具體表現預見利用依本發明所製之呈奈米纖維的 H₂O 吸收劑，該等奈米纖維可藉此領域中已知為“電紡絲”技術來產製。

在一些裝置中，用複合吸收劑填充敏感性裝置的內部體積可能是有用的；在此情況中，較佳之解決方式預見將已固結型之複合吸收劑導入。隨後之熱處理則引起其熔化，且結果以近乎均勻的方式填充裝置之內部體積。最受益於此特別構型之敏感性裝置是光伏打電池及 OLED 顯示器。

在其第三方面，本發明係在於由聚合基質組成之複合

吸收劑，其中該聚合基質包含可選自以下無機化合物之一或多者之經溶解之吸濕性無機鹽：鹼金屬過鹵酸鹽及鹼土金屬過鹵酸鹽、鹼金屬鹵化物及鹼土金屬鹵化物，其中使用過氯酸鹽之結果是較佳的。

本發明將另外參考以下實例來描述。

實例 1

本發明之聚合複合吸收劑膜藉溶解吸濕性無機鹽於單體中而產製。使用 0.4 克之量的過氯酸鎂，其粉末粒子尺寸並未控制且也可以包含直徑 2 毫米之薄片。將此無機鹽溶於 5 克甲基丙烯酸甲酯（MMA）及 0.05 克苯偶因（benzoin）甲基醚，最後一者具有聚合起始劑之功能。

聚合係在 Honle 所產製之 UVACUBE 100 型之槽室內進行，且藉由 100 瓦汞燈所產生之紫外光照射而獲得。在以下實例中，溶液進行“預先 UV 固化”處理 14 分鐘，而照射劑量等於 $4.35\text{J}/\text{cm}^2$ 。

預先聚合之溶液藉由厚 50 微米之膜印來遍佈在鋼板上且最終藉由“後 UV 固化”處理 30 分鐘（對應輻射劑量是 $9.32\text{J}/\text{cm}^2$ ）來固結。所有先前之操作係在惰性氣流下於手套箱中進行，以不損及吸濕性無機鹽之吸收容量。

光學顯微鏡所攝之照片顯示於圖 1。

實例 2（比較性）

不在本發明條件下操作而產製聚合複合吸收劑膜，亦

即使用聚合物 (PMMA) 及無機鹽 ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) 之共同溶劑二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 來產製，其中該溶劑不能溶解該無機鹽。

聚合物及無機鹽的量相同於實例 1 中者，並且無機鹽之粒子尺寸是相同的，然而，關於溶劑之量，已使用等於 15 克之量。

光學顯微鏡所攝之照片顯示於圖 2。

實例 3 (比較性)

藉由如實例 1 中之操作以產製聚合複合吸收劑膜，亦即使用混合吸濕性材料粉末之單體 (MMA) 所得之溶液，但使用非本發明預見之吸濕性材料 (亦即粉末型氧化鈣，其添加量等於 0.4 克，不溶於甲基丙烯酸甲酯中)。

光學顯微鏡所攝之照片顯示於圖 3 中。

實例 4

此實例比較聚合複合吸收劑的膜的二級特性 (透明性)，該吸收劑可使用如實例 1-3 中所述而製備之一些特殊聚合物 (尤其是 PMMA) 來獲得。

已使用雙光束分光光度計 Jasco V 570 來供此特定性，該分光光度計配備單一之單光儀，Hamamatsu 偵測器，使用氙及鹵素燈，掃描速度 1000 奈米/分鐘，通帶 (passband) 1 奈米及 0.3 奈米準確度。每一聚合膜之特性面積對應於樣品上之入射光束的面積，亦即 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ 之

長方形。

與 400-700 奈米光譜間隔相關之結果顯示於圖 4 及 4A 中，其中：

- 曲線 1 顯示無吸濕性無機鹽之 PMMA 膜的透射曲線；
- 曲線 2 及 2' 顯示依實例 1 中所述者而製備之膜分別在時間 0 及曝於空氣 23 小時後的透射曲線。為要區別此二曲線（其結果是幾乎完全重疊），已使用圓圈以顯示在時間 0 之測試的諸點；反之，已使用十字以顯示在 23 小時後測試之諸點；及
- 曲線 3 顯示依實例 2 中所述者而製備之膜的透射曲線，亦即包含未完全溶解之過氯酸鎂鹽之 PMMA 膜的透射曲線。

在圖 4A 中，顯示在時間 0 時之透明曲線（曲線 2a）及在曝於空氣 23 小時後之透明曲線（曲線 2a'）的比較，其使用極擴張尺度之縱座標軸以瞭解這些曲線間之差異。

不可能加上與依實例 3 所製備之樣品透明性相關之曲線，因為這在初看時已造成模糊。

圖 1-3 強調：僅在圖 1 之情況中如何能無粒子或其聚集體於聚合複合吸收劑膜，此與圖 2 中之情況不同，在圖 2 中在膜中有未完全溶解之過氯酸鎂，以致引起具有不規則特性之膜；然而圖 3 顯示包封於聚合膜中之氧化鈣粒子。

圖 4 能觀察到在聚合複合吸收劑膜中型態差異如何也

能轉變成唯象差異，特別是稱為吸濕性膜之二級特性，亦即其透明性。此二級特性在敏感性裝置係 OLED 顯示器或置於太陽能電池中的情況中，是極有用的。

事實上，可以觀察到依本發明所產製之吸濕性膜如何顯出透明性（線 2,2'），其整體而言與不含無機鹽之聚合物之透明性（線 1）相當。另外，吸濕性膜之透明性的特性不因其中所含之活性成份（亦即吸濕性無機鹽）的 H_2O 吸收而受損，且結果在所認為之光譜間隔中總是大於 95%。

圖 4A 顯示在時間 0 時（曲線 2a）及在曝於空氣 23 小時後（曲線 2a'），在依本發明方法所得之複合吸收劑的透射曲線如何並無顯著差異。

反之，含有未完全溶於聚合基質之吸濕性無機鹽的膜，除了大致顯出比本發明之膜無疑更差之透射特性（曲線 3）之外，依照膜之所認定的樣品區，其透明性特性也具有高度變化性。

若欲被添加至聚合基質之活性成分並不是從本發明所述者之中來選擇（例如在氧化鈣之情況中），則狀況更為嚴苛，結果得到渾濁的吸濕性膜且其甚至不可能進行定性。

【圖式簡單說明】

-圖 1 顯示用光學顯微鏡所拍攝，依本發明所製之複合吸收劑之照片；

-圖 2 顯示用光學顯微鏡所拍攝，使用適於實施本發明之無機鹽類之一者，但不使用本文中所述之方法所製之複合吸收劑之照片；

-圖 3 顯示用光學顯微鏡所拍攝，使用非適合材料所製之複合吸收劑的照片；

-圖 4 顯示不同複合聚合膜的透明性的比較；

-圖 4A 顯示依本發明之方法所製之膜在時間 0 時之透明性及相同之膜在曝於空氣 23 小時後之透明性的比較。

五、中文發明摘要

發明之名稱：由溶入聚合基質中的吸濕性無機鹽所組成而用於去除水之複合吸收劑的製造方法

本發明係關於一種由溶有吸濕性無機鹽之聚合基質所組成之 H_2O 複合吸收劑的製造方法，由溶入聚合基質中的吸濕性無機鹽所組成之複合吸收劑及其從對 H_2O 之存在敏感的裝置殼體去除 H_2O 的用途。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

METHOD FOR MANUFACTURING A COMPOSITE SORBER FOR THE REMOVAL OF H_2O CONSISTING OF HYGROSCOPIC INORGANIC SALTS DISSOLVED IN A POLYMERIC MATRIX

The present invention relates to a method for manufacturing H_2O composite sorbers consisting of a polymeric matrix in which hygroscopic inorganic salts are dissolved, to composite sorbers consisting of hygroscopic inorganic salts dissolved in a polymeric matrix and their use for the removal of H_2O from the housings of devices sensitive to the presence of H_2O .



圖 1

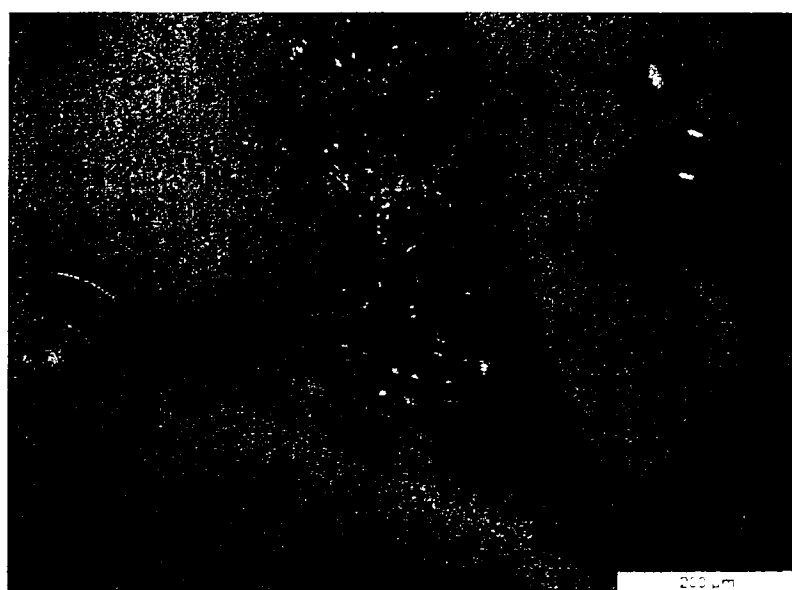


圖 2

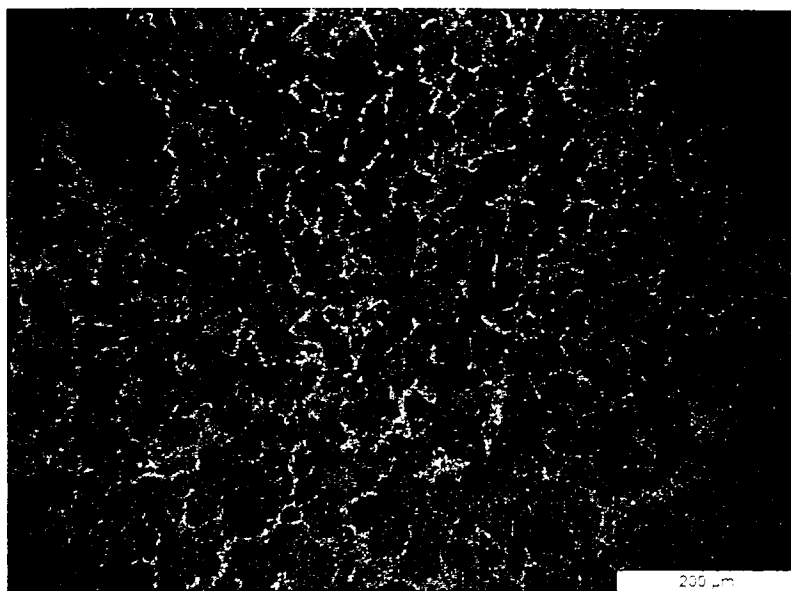


圖 3

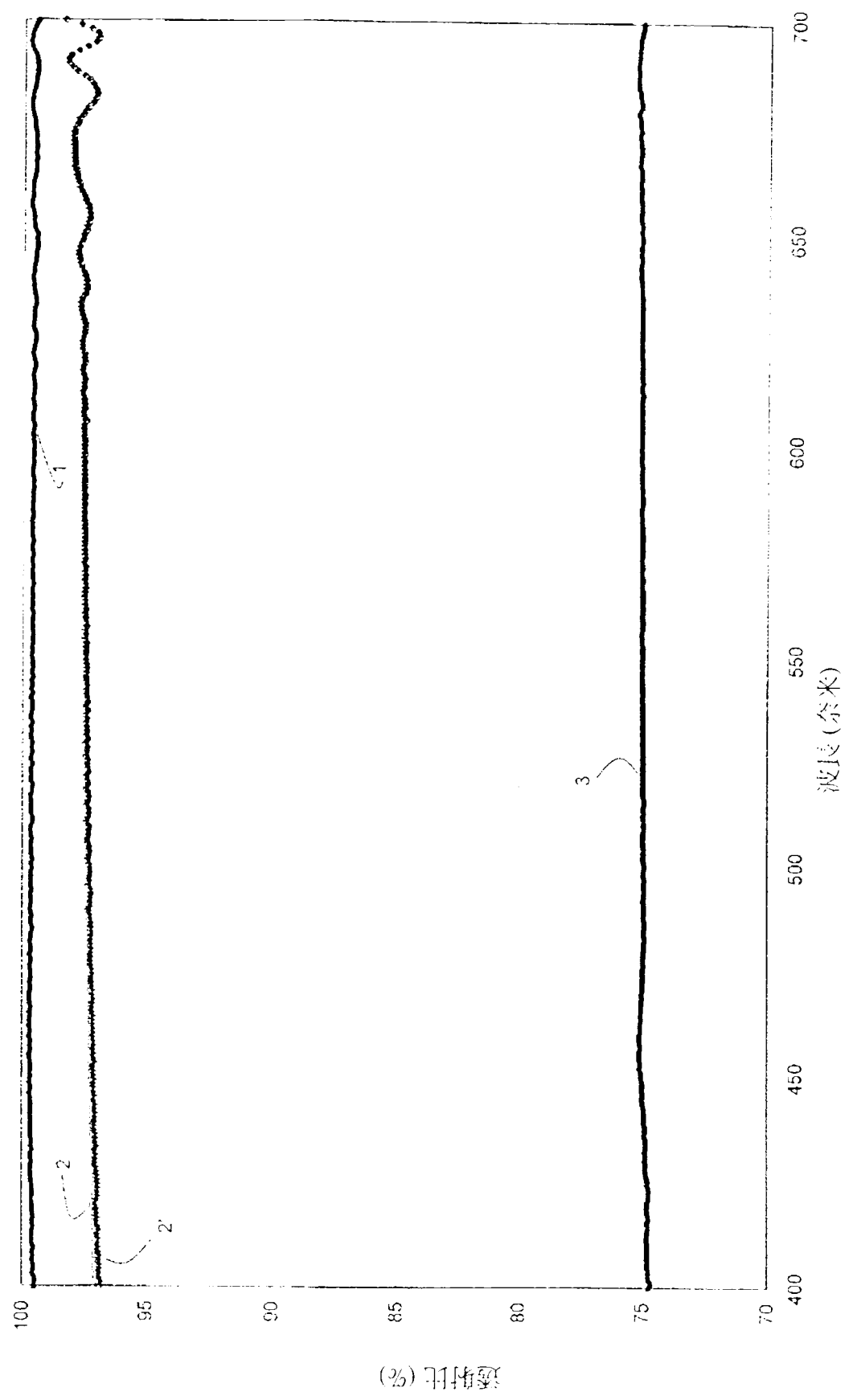


圖4

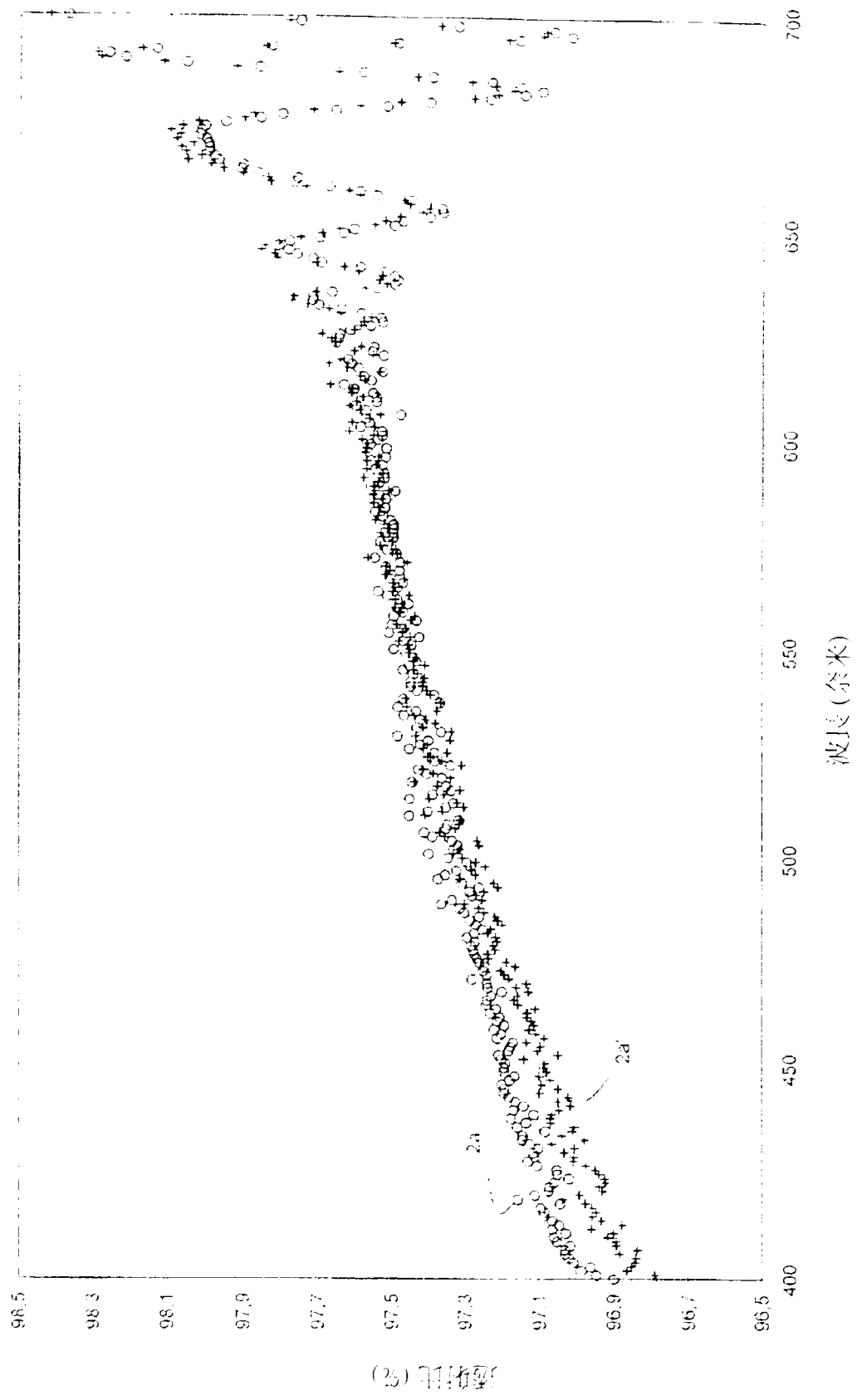


圖 4A

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

十、申請專利範圍

1. 一種用於從對 H_2O 之存在敏感之裝置去除 H_2O 之方法，其係藉使用包含聚合基質及吸濕性無機鹽之複合吸收劑，其特徵在於該吸濕性無機鹽係溶於該聚合基質內部，其中該吸濕性無機鹽係選自鹼金屬過鹵酸鹽及鹼土金屬過鹵酸鹽，鹼金屬鹵化物及鹼土金屬鹵化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該敏感性裝置是一種 OLED 顯示器。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該敏感性裝置是微電機裝置。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該敏感性裝置是一種太陽能電池。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該敏感性裝置是一種鋰電池。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該複合吸收劑以具有 10 至 200 微米厚度之薄膜型式被使用。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該複合吸收劑在該吸收劑固結之最終步驟前被分配在該敏感性裝置之內部。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中藉由絹印（serigraphy）發生該分配。

9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中固結之最終步驟是熱聚合作用或經 UV 促進之聚合作用。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合之複

合吸收劑具有奈米纖維型式。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該奈米纖維係藉由電紡絲技術來製造。

12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該吸收劑藉由該複合吸收劑之熔化而被導入該敏感性裝置中。