

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580036922.7

[51] Int. Cl.

B05D 5/06 (2006.01)

B05D 5/04 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 1/32 (2006.01)

B41M 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 101048238A

[22] 申请日 2005.10.20

[21] 申请号 200580036922.7

[30] 优先权

[32] 2004.10.29 [33] GB [31] 0424005.7

[86] 国际申请 PCT/GB2005/004049 2005.10.20

[87] 国际公布 WO2006/046009 英 2006.5.4

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.26

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 C·鲍威尔 E·西米斯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

多层图案化涂覆的方法

[57] 摘要

一种用包括不止一个明显层的涂料组合物以连续辊对辊涂覆方式涂覆柔性衬底上清楚限定的离散区域的方法。所述层是同时涂覆的。该方法包括如下步骤：在衬底上形成疏液性或者亲液性表面图案，得到所需的亲液或疏液区域图案，用涂料组合物的层罩涂所述形成的表面图案，所述组合物的层从疏液区域回缩并集中在亲液区域上，其中涂料组合物最下层的表面张力大于在其上面的所述层的表面张力。

1、一种用包括不止一个明显层的涂料组合物以连续辊对辊涂覆方式涂覆柔性衬底上清楚限定的离散区域的方法，所述层被同时涂覆，该方法包括如下步骤：

在衬底上形成疏液性或者亲液性表面图案，得到所需的亲液或疏液区域图案，用涂料组合物的层罩涂所述形成的表面图案，所述组合物的层从疏液区域回缩并集中在亲液区域上，其中涂料组合物最下层的表面张力大于在其上面的所述层的表面张力。

2、权利要求 1 的方法，其中所述组合物的所述最低层的表面张力为 $35 - 72\text{mNm}^{-1}$ 。

3、权利要求 2 的方法，其中所述最低层的表面张力为 $40 - 58\text{mNm}^{-1}$ 。

4、权利要求 1 的方法，其中所述组合物的所述最低层的厚度比其上面的层的厚度大。

5、权利要求 1 的方法，其中所述组合物的所述最低层的粘度比其上面的层的粘度低。

6、权利要求 5 的方法，其中所述最低层的粘度为 $0 - 10\text{mPa.s}$ 。

7、权利要求 6 的方法，其中所述最低层的粘度为 $3 - 6\text{mPa.s}$ 。

8、权利要求 5 的方法，其中所述最低层上面的一层或多层的粘度为 $12 - 60\text{mPa.s}$ 。

9、权利要求 8 的方法，其中所述最低层上面的一层或多层的粘度为 $20 - 40\text{mPa.s}$ 。

10、权利要求 1 的方法，其中，在 n 层的涂料叠层中，第 n 层距离衬底最远，层 1 的表面张力 $>$ 层 2 的表面张力 $>$... 层 n 的表面张力。

11、权利要求 1 的方法，其中，在 n 层的涂料叠层中，第 n 层距离衬底最远，层 1 的粘度 $<$ 层 2 的粘度 $<$... 层 n 的粘度。

12、权利要求 1 的方法，其中，在 n 层的涂料叠层中，第 n 层距离衬底最远，层 1 的厚度 $>$ 层 2 的厚度 $>$... 层 n 的厚度。

13、权利要求 1 的方法，其中所述涂料组合物是基于明胶的材料。

14、权利要求 1 的方法，其中所述涂料组合物是聚合物材料。

15、权利要求 1 的方法，其中所述涂料组合物包含碳纳米管的分散体。

16、权利要求1的方法，其中所述涂料组合物包含液晶材料。

17、权利要求1的方法，其中所述涂料组合物包含表面活性剂。

18、权利要求1的方法，其中所述涂料组合物是分散体。

19、权利要求1的方法，其中通过下述方法之一在衬底上形成所述表面图案：柔性版印刷、胶印、凹版印刷、丝网印刷、平版印刷、喷墨打印（连续或者按需滴落）、微接触印刷、等离子体沉积、等离子体处理、静电喷涂或者采用光或激光书写图案的光学方法、或者通过激光或者其它蚀刻技术选择性去除均匀材料层。

20、权利要求1的方法，其中所述在衬底上形成表面图案以及用多于一层的涂料组合物罩涂所述表面图案的步骤串联进行。

21、权利要求1的方法，其中涂料组合物的层通过预先计量的涂覆方法沉积到所述形成的表面图案上。

22、权利要求1的方法，其中所述涂料组合物随后被干燥和固化。

23、权利要求1的方法，其中所述涂料组合物在干燥和固化时具有导电和/或光学性质。

24、权利要求1的方法，其中多层涂料组合物被涂覆和干燥，随后用另一多层涂料组合物罩涂。

25、权利要求1的方法，其中所述衬底由选自纸张、塑料膜、树脂涂覆的纸张、合成纸张或者导电材料材料制备。

26、通过权利要求1的方法制备的显示设备或其部件。

27、通过权利要求1的方法制备的柔性显示设备或其部件。

28、至少部分由权利要求1的方法形成的透明导体。

29、通过权利要求1的方法在载体上形成的图案化层。

多层图案化涂覆的方法

涂覆方法

技术领域

本发明涉及涂覆领域，尤其涉及用多层液体对连续卷幅（web）材料的明确限定的离散区域进行同时辊对辊涂覆（roll-to-roll coating）。

背景技术

人们希望能够以连续辊对辊涂覆方式涂覆柔性衬底的离散区域，以便能够制备柔性电子元件、微透镜阵列或者显示设备等。目前有多种基于印刷技术的现有技术，比如柔性版印刷、胶印和丝网印刷，可以满足这种需求，但是一般而言，这些技术形成的涂层湿厚度限制为数微米材料。为了能够对更厚的层进行图案化涂覆，必须采用另外的印刷步骤，而这就会要求后续层的精确对准。在PCT/GB2004/002591中验证了在用目标液体以连续方式罩涂之前采用不同的润湿性来使衬底图案化——称作连续离散涂覆（CDC）。CDC方法使得可以采用现有的涂覆硬件来使厚得多的层实现图案化。

PCT/GB2004/002591公开了CDC技术。US6368696描述了用于制备等离子体显示面板的方法，先沉积多个层，随后通过另外的步骤使干燥的多层叠层实现图案化。JP10337524A公开了制备电介质/电极面板的方法。

为了同时进行多层涂覆，可以采用各种涂覆料斗，如US2761417、US2761418、US3474758、US2761419、US2975754、US3005440、US3627564、US3749053、US3958532、US3993019和US3996885所述。

本发明解决的问题

希望能够形成图案化的多层涂层，用于制备柔性电子元件、微透镜阵列或者显示设备以及类似制品。当所需的图案化层厚度大于数微米时，那么，为了获得所需的厚度，就要求多道对准的印刷。丝网印刷提供了厚度最大的层，但是受限于生产速度，而且由于诸如丝网伸

长或者扭曲的因素，导致后续层的对准仍然是个问题。

虽然已有现有技术采用多层料斗涂覆（hopper coating）来获得厚的功能层，但是在连续干燥层上的图案化是作为另外的步骤来进行的。没有现有技术暗示在涂覆点实现多个湿层的图案化。

发明内容

在本发明的方法中，首先通过柔性版印刷或者其它方法在柔性衬底上形成具有不同润湿性的图案。然后，采用多个缝涂模头，比如在制备摄影制品中采用的，在单道工序中同时用多层目标组合物罩涂所述衬底。涂层经过最优化以使层间的混和和干扰降到最低。然后，将涂层去稳定化，从而通过移动最小的距离从掩模的疏液区回缩并仅仅保留在亲液区上，其中层结构保持不变并且处于对准状态。然后，使涂层激冷并干燥或者固化。

根据本发明，提供了用涂料组合物以连续辊对辊涂覆方式涂覆柔性衬底上清楚限定的离散区域的方法，所述涂料组合物包括不止一个明显的层，所述层被同时涂覆，该方法包括如下步骤：在衬底上形成疏液或者亲液表面图案，得到所需的亲液或疏液区域图案，用涂料组合物的层罩涂所述形成的表面图案，所述组合物的层从疏液区域撤回并集中在亲液区域上，其中涂料组合物最下层的表面张力大于在其上面的层的表面张力。

优选的，所述组合物的最下层的厚度比其上面的层的厚度大。优选的，所述组合物的最下面的层也具有比上面的层的粘度小的粘度。

本发明的优异效果

本发明使得可以同时涂覆多个对准的层，具有清楚限定的离散区域。这使得和现有技术公知的多道操作相比，在生产率上有了相当的改进。

本发明使得可以低成本制备例如柔性显示器、电子元件、OLED、PLED、触摸屏、燃料电池、固态照明、光电设备和其它复杂的光电子设备。

发明详述

本发明的方法采用多个液体层的受控沉积来在衬底上制备图案。这是通过利用疏水性或者疏油性（从而分别使得可以进行水性液体或者非水性液体的图案化）材料使衬底卷幅图案化以形成掩模来实现的。或者，可以形成亲水性或者亲油性表面图案。

衬底卷幅、或者衬底，可以由纸张、塑料膜、树脂涂覆的纸张、合成纸张或者导电材料来制备。这些仅仅是示例。

掩模材料可以采用柔性版印刷辊来沉积在衬底上。形成掩模的替换方法包括：凹印涂覆、胶印、丝网印刷、等离子体沉积、平版印刷、微接触印刷、喷墨打印、或者通过激光或者其它蚀刻技术来选择性地去除均匀的材料层、用光或激光进行光学书写、静电喷涂或者等离子体处理。这些仅仅是示例，本领域技术人员应该理解可以采用任何合适的方法来形成掩模图案。在下述实施例中用作掩模的材料是含氟聚合物层。但是，本发明不限于此掩模材料。可以采用的其它材料包括基于水性的聚硅氧烷脱模剂、或者含有一个或多个疏液部分和一个或多个粘合部分的化学物种。也可以采用将粗糙度和疏水性结合在一起的超疏水性掩模材料来促进液体缩回到掩模的亲水区中。

可以通过在多层摄影制品的制备中常常采用的多个缝涂模头，例如处于珠子涂布（bead coating）、帘流涂布或者料斗涂布构造，来实现对具有掩模的衬底的同时多层罩涂。

掩模通过改变衬底的润湿性，将涂布的液体重新分布成所需的图案。这个过程可以采用设备进行辅助，以在涂层中以正确的空间和时间频率形成小孔或者排斥点，从而和掩模的疏液区域保持一致。为了避免出现不希望的层混和以及获得均匀涂布的区域，所述层叠层具有特定范围的粘度、表面张力和厚度，其随着在叠层中的位置而变。

所述涂层的叠层经设置以使和衬底接触的底层具有最大的表面张力。优选的，所述底层也具有最低的粘度和最大的厚度。其它的层经过配制以具有比下面的层低的表面张力和高的粘度，从而确保它们保持均匀铺展在下面的层上。最上面的层经过配制以在所述叠层的所有层中具有最低的表面张力和最高的粘度，从而防止和下面的层脱离。

用作涂料组合物的液体可以是基于明胶的材料。但是，这对于本发明而言并不重要。涂料组合物可以针对它可以具有的特定性质进行

选择。例如，涂料组合物可以针对其导电性质或者光学性质进行选择。其它实例会是采用液晶材料作为涂料组合物。涂料组合物可以包含碳纳米管的分散体。这样获得了具有优异导电性和透明度的涂料，可用于制备透明导体。应该认识到，所用的特定涂料组合物将根据被涂覆的卷幅的预期用途进行选择。实例包括但不限于光电设备，比如柔性显示器和有机激光器、光导、透镜阵列或者更复杂的集成光学元件、图案化的导电层、发光面板和光电电池。

在液体组合物沉积到衬底上并且从具有掩模的区域上回缩以后，该组合物可以进行激冷和干燥或固化。

一旦在第一道工序中沉积的涂覆层变为干燥的，那么可以和该最初层对准沉积另外的层，这是因为疏液掩模仍旧引导着这些另外的层。以此方式，可以形成厚的带图案的层，而没有在其它图案化技术，比如丝网印刷，中遇到在相继层之间的对准问题。为了可以在衬底上涂覆其它的均匀层、或者图案和最初掩模的图案不同的层，可能必需将疏液性掩模或者表面图案变为亲液性的，以便均匀地涂覆下一组合物的层。这些均匀层随后充当另外的衬底，在此衬底上可以形成另外的掩模图案，而且可以涂覆另外组合物的层。后续图案化的层会以相同的方式形成。

在下列实施例中，采用了基于明胶的组合物。但是，本发明不限于所述组合物。

实施例 1: 2 层涂层

在下列实施例中，采用滑动料斗以 8m/min 的速度在 PET 载体上涂覆两层具有不同粘度、厚度和表面张力的水性明胶溶液。所述载体用 Fluoropel PFC604A 形成掩模以创建亲水性矩形图案。

在下列实施例中采用的涂料组合物：

组合物	% 明胶	% 表面活性剂 (10G)	S.T. (mNm ⁻¹)	粘度 (@ 100s ⁻¹ mPa.s)
A	6	0.01	58.4	6
B	6	0	59.9	6
C	13	0.3	36.0	40
D	13	0.01	56.7	40
E	15	0.1	46.9	64

实施例 1A

	辊 43	辊 44	辊 45
顶层	E@ 50 VS	E@ 30 VS	E@ 10 VS
底层	A @ 50 VS	A @ 70 VS	A @ 90 VS

总厚度为 100VS，粘性顶层，顶层的表面活性剂浓度低，底层的表面活性剂浓度低。

实施例 1B

	辊 46	辊 47	辊 48
顶层	E@ 50 VS	E@ 30 VS	E@ 10 VS
底层	B @ 50 VS	B @ 70 VS	B @ 90 VS

总厚度为 100VS，粘性顶层，顶层的表面活性剂浓度低，底层没有表面活性剂。

实施例 1C

	辊 49	辊 50	辊 51
顶层	D @ 50 VS	D @ 30 VS	D @ 10 VS
底层	B @ 50 VS	B @ 70 VS	B @ 90 VS

总厚度为 100VS，底层没有表面活性剂浓度，顶层的表面活性剂浓度低而且粘度较低。

实施例 1D

	辊 52	辊 53	辊 54
顶层	D @ 50 VS	D @ 30 VS	D @ 10 VS
底层	A @ 50 VS	A @ 70 VS	A @ 90 VS

总厚度为 100VS，底层的表面活性剂浓度低，顶层的表面活性剂浓度低而且粘度较低。

实施例 1E

	辊 55	辊 56	辊 57
顶层	C @ 50 VS	C @ 30 VS	C @ 10 VS
底层	A @ 50 VS	A @ 70 VS	A @ 90 VS

总厚度为 100VS，顶层的表面活性剂浓度高而且粘度较低，底层的表面活性剂浓度低。

实施例 1F

	辊 58	辊 59	辊 60
顶层	C @ 50 VS	C @ 30 VS	C @ 10 VS
底层	B @ 50 VS	B @ 70 VS	B @ 90 VS

总厚度为 100VS，顶层的表面活性剂浓度高而且粘度较低，底层没有表面活性剂。

实施例 1G

	辊 61	辊 62	辊 63
顶层	D @ 50 VS	D @ 30 VS	D @ 10 VS
底层	B @ 50 VS	B @ 70 VS	B @ 90 VS

总厚度为 100VS，顶层的表面活性剂浓度低而且粘度较低，底层没有表面活性剂。

表 1: 实施例 1A - 1G 的结果

该表给出了涂覆的层 - 叠层从掩模上回缩成所需图案的程度，以及涂覆叠层的上层从下层上回缩的程度。理想情况是从掩模上完全回缩，同时上层的回缩最小。

实施例	涂覆号	从掩模上回缩	上层收缩
1A	43	完全	中等
1A	44	不完全	--
1A	45	不完全	--
1B	46	不完全	--
1B	47	不完全	--
1B	48	不完全	--
1C	49	不完全	--
1C	50	不完全	--
1C	51	完全	中等
1D	52	完全	严重
1D	53	完全	严重
1D	54	完全	严重
1E	55	不完全	--
1E	56	不完全	--
1E	57	接近完全	中等
1F	58	不完全	--
1F	59	不完全	--
1F	60	不完全	--
1G	61	完全	中等
1G	62	完全	中等
1G	63	完全	最小

实施例 2: 3 层涂层

在下列实施例中，采用滑动料斗以 8m/min 的速度在 PET 载体上涂覆 3 层具有不同粘度、厚度和表面张力的水性明胶组合物。所述载体用 Fluoropel PFC604A 形成掩模以创建亲水性矩形图案。

在下列实施例中采用的涂料组合物：

溶液	% 明胶	% 表面活性剂 (10G)	S.T. @ 40 ℃ (mNm-1)	粘度 (@ 100s-1 mPa.s)
F	4.5	0	60.8	4
G	6	0	60.4	6
H	13	0	58.2	40
I	13	0.001	57.8	40
J	13.5	0.01	56.8	45

实施例 2A

	辊 11	辊 12	辊 13
顶层	J @ 10 VS	J @ 10 VS	J @ 15 VS
中间层	H @ 10 VS	H @ 20 VS	H @ 15 VS
底层	G @ 80 VS	G @ 70 VS	G @ 70 VS

总湿厚度为 100VS，在低下两层中没有表面活性剂，在顶层中的表面活性剂浓度低。

实施例 2B

	辊 14	辊 15	辊 16
顶层	J @ 10 VS	J @ 10 VS	J @ 15 VS
中间层	I @ 10 VS	I @ 20 VS	I @ 15 VS
底层	G @ 80 VS	G @ 70 VS	G @ 70 VS

总湿厚度为 100VS，底层没有表面活性剂，中间层的表面活性剂浓度低，顶层的表面活性剂浓度低。

实施例 2C

	辊 17	辊 18	辊 19
顶层	J @ 10 VS	J @ 10 VS	J @ 15 VS
中间层	H @ 10 VS	H @ 20 VS	H @ 15 VS
底层	F @ 80 VS	F @ 70 VS	F @ 70 VS

总湿厚度为 100VS，底层粘度低而且没有表面活性剂，中间层没

有表面活性剂，顶层的表面活性剂浓度低。

实施例 2D

	辊 20	辊 21	辊 22
顶层	J @ 10 VS	J @ 10 VS	J @ 15 VS
中间层	I @ 10 VS	I @ 20 VS	I @ 15 VS
底层	F @ 80 VS	F @ 70 VS	F @ 70 VS

总湿厚度为 100VS，底层的粘度低而且没有表面活性剂，中间层的表面活性剂浓度非常低，顶层的表面活性剂浓度低。

实施例 2E

	辊 23	辊 24	辊 25
顶层	J @ 10 VS	J @ 20 VS	J @ 25 VS
中间层	H @ 40 VS	H @ 30 VS	H @ 25 VS
底层	F @ 50 VS	F @ 50 VS	F @ 50 VS

总湿厚度为 100VS，底层更薄，粘度低而且没有表面活性剂，中间层没有表面活性剂，顶层的表面活性剂浓度低。

实施例 2F

	辊 26	辊 27	辊 28
顶层	J @ 10 VS	J @ 20 VS	J @ 25 VS
中间层	I @ 40 VS	I @ 30 VS	I @ 25 VS
底层	F @ 50 VS	F @ 50 VS	F @ 50 VS

总湿厚度为 100VS，底层更薄，粘度低而且没有表面活性剂，中间层的表面活性剂浓度非常低，顶层的表面活性剂浓度低。

实施例 2G

	辊 29
顶层	J @ 10 VS
中间层	I @ 10 VS
底层	F @ 100 VS

总湿厚度为 120VS，底层更厚，粘度低而且没有表面活性剂，中间层的表面活性剂浓度非常低，顶层的表面活性剂浓度低。

表 2: 实施例 2A - 2G 的结果

实施例	涂覆号	从掩模上回缩	上层回缩
2A	11	接近完全	中等
2A	12	完全	中等
2A	13	接近完全	中等
2B	14	完全	中等
2B	15	接近完全	中等
2B	16	完全	中等
2C	17	完全	最小
2C	18	完全	最小
2C	19	完全	最小
2D	20	完全	最小
2D	21	接近完全	中等
2D	22	完全	最小
2E	23	接近完全	中等
2E	24	接近完全	最小
2E	25	不完全	最小
2F	26	不完全	最小
2F	27	不完全	最小
2F	28	不完全	最小
2G	29	不完全	最小

可以发现，在如下情况时得到最佳结果：

1) 底层和其上面的一层或多层相比较厚。

理想情况下，在由 n 层组成的涂料叠层中，其中底部为层 1，顶部为层 n，叠层应该这样排列：

层 1 的厚度 > 层 2 的厚度 ... > 大于层 n 的厚度

涂层叠层的总厚度不应大得阻止所述叠层完全回缩成所需的图案。在上述实施例给出的试验中，总厚度落在 100 微米湿厚度区域内。但是，本领域普通技术人员应该理解，许可的厚度依赖于图案、液体

组合物、粘度、表面张力和掩模材料，以及其它因素。

2) 最低层的粘度尽可能的低，并且比其上面的层的粘度低。

层 1 的粘度 < 层 2 的粘度 ... < 层 n 的粘度

就上述实施例中的组合物而言，最低层的粘度为 0 - 10mPa.s。优选，粘度会是 3 - 6mPa.s。上面的层（一层或多层）的粘度为 12 - 60mPa.s。优选，粘度会是 20 - 40mPa.s。

3) 和底层相比，上面的层较薄而且较粘，以确保它们保持在下层上的均匀铺展，边缘回缩最小。

移动液体接触线的基本物理学包括液体的滚动移动，导致液体随着润湿线的移动而循环，从而使得上面的层不可避免地出现一定程度的回缩。但是，当满足上述规则时，这种效应可以降到可接受的水平，由于它形成了独特的台阶式轮廓，所以在最终干燥涂层中可以检测得到。

4) 在底层中几乎没有或者没有表面活性剂，从而可以从掩模的疏水区域完全回缩。

5) 在上面的层（一层或多层）中具有所需最小量的表面活性剂，所述表面活性剂量用于保持所述上层在下面的层上均匀的铺展，但不会使太多表面活性剂扩散到最低层中而阻止从掩模上完全回缩。

层 1 的表面张力 > 层 2 的表面张力 ... > 层 n 的表面张力

上面的层（一层或多层）的表面张力应该足够低以便保持它们在下层的层上均匀的铺展。就上述实施例中描述的组合物而言，最低层的表面张力可以是 $35 - 72 \text{mNm}^{-1}$ 。优选的，最底层的表面张力会是 $40 - 35 \text{mNm}^{-1}$ 。但是，本领域普通技术人员会理解，这些值取决于图案、液体组合物、粘度、掩模材料等的组合。

该方法特别应用来涂覆电子显示器。但是，该方法不限于此应用。上述连续离散图案化涂覆单独或者与其它技术的组合，可用于各种高价值的制品中。实例包括光电设备，比如柔性显示器和有机激光器、光导、透镜阵列或者更复杂的集成光学元件、图案化的导电层、发光面板和光电电池。

本发明已经参考其优选实施方案进行了描述。本领域技术人员会理解在本发明的范围内可以进行改变和修改。