



(21)申请号 201911373443.4

(22)申请日 2016.11.01

(30)优先权数据

2015-226637 2015.11.19 JP

(62)分案原申请数据

201680045108.X 2016.11.01

(71)申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪

(72)发明人 渡边康雄

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

有机电致发光显示元件用密封剂

(57)摘要

本发明的目的在于提供即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化所致的显示不良的有机电致发光显示元件用密封剂。本发明为一种有机电致发光显示元件用密封剂,其是含有阳离子聚合性化合物和阳离子聚合引发剂的有机电致发光显示元件用密封剂,其中,上述阳离子聚合性化合物含有水解性阳离子聚合性化合物,所述水解性阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团以及醚键或酯键,并且,在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下全部的分解物具有阳离子聚合性基团,计量该有机电致发光显示元件用密封剂300mg并将其封入管形瓶中,在100℃加热30分钟使其固化或照射紫外线1500mJ/cm²后在80℃加热30分钟使其固化,再在85℃加热100小时,此时的脱气产生量为100ppm以下。

1. 一种有机电致发光显示元件用密封剂, 其特征在于, 其是含有阳离子聚合性化合物和阳离子聚合引发剂的有机电致发光显示元件用密封剂, 其中,

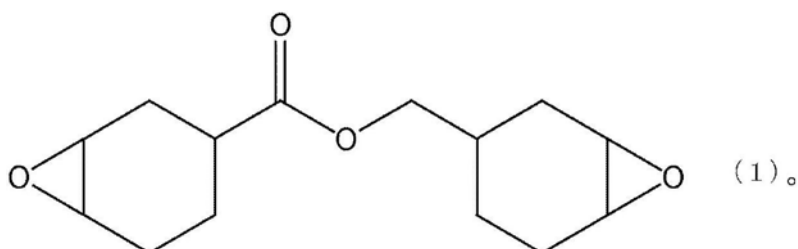
所述阳离子聚合性化合物含有水解性阳离子聚合性化合物, 所述水解性阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团以及醚键或酯键, 并且, 在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下全部的分解物具有阳离子聚合性基团,

所述阳离子聚合性化合物100重量份中的所述水解性阳离子聚合性化合物的含量为70重量份以上,

计量该有机电致发光显示元件用密封剂300mg并将其封入至管形瓶中, 在100℃加热30分钟使其固化或者照射紫外线1500mJ/cm²后在80℃加热30分钟使其固化, 再在85℃加热100小时, 此时的脱气产生量为100ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光显示元件用密封剂, 其特征在于, 水解性阳离子聚合性化合物含有具有醚键或酯键的脂环式环氧化合物。

3. 根据权利要求2所述的有机电致发光显示元件用密封剂, 其特征在于, 具有醚键或酯键的脂环式环氧化合物为下述式(1)所示的化合物,



4. 根据权利要求1、2或3所述的有机电致发光显示元件用密封剂, 其特征在于, 阳离子聚合引发剂含有季铵盐。

有机电致发光显示元件用密封剂

[0001] 本申请是于2018年1月31日进入中国国家阶段的国家申请号为201680045108.X (国际申请号为PCT/JP2016/082407)的、发明名称为“有机电致发光显示元件用密封剂”的申请的分案。

技术领域

[0002] 本发明涉及即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化所致的显示不良的有机电致发光显示元件用密封剂。

背景技术

[0003] 近年来,正在进行使用有机电致发光(以下也称作“有机EL”)显示元件或有机薄膜太阳能电池元件等有机薄膜元件的有机光器件的研究。有机薄膜元件可以利用真空蒸镀或溶液涂布等来简便地制作,因此生产率也优异。

[0004] 有机EL显示元件具有在彼此对置的一对电极间夹持有机发光材料层的薄膜结构体。通过从一个电极向该有机发光材料层注入电子,并且从另一个电极注入空穴,从而电子和空穴在有机发光材料层内结合而进行自发光。与需要背光的液晶显示元件等相比而言具有下述优点:视觉辨认性更佳,能够进一步薄型化,且能够直流低电压驱动。

[0005] 但是,此种有机EL显示元件存在以下问题:若有机发光材料层、电极被曝露于外界气体中,则其发光特性急剧劣化,寿命变短。因此,出于提高有机EL显示元件的稳定性及耐久性的目的,对于有机EL显示元件来说,将有机发光材料层、电极与大气中的水分或氧隔绝的密封技术是不可或缺的。

[0006] 专利文献1中公开了在上表面发光型有机EL显示元件等中在有机EL显示元件基板之间充满密封剂来进行密封的方法。然而,以往的密封剂存在在固化时及固化后发生脱气而容易使元件劣化的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2001-357973号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于提供即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化所致的显示不良的有机电致发光显示元件用密封剂。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明为一种有机电致发光显示元件用密封剂,其是含有阳离子聚合性化合物和阳离子聚合引发剂的有机电致发光显示元件用密封剂,其中,上述阳离子聚合性化合物含有水解性阳离子聚合性化合物,所述水解性阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团以及醚键或酯键,并且,在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下全部的分解物具有阳离

子聚合性基团,计量该有机电致发光显示元件用密封剂300mg并将其封入管形瓶中,在100℃加热30分钟使其固化或者照射紫外线1500mJ/cm²后在80℃加热30分钟使其固化,再在85℃加热100小时,此时的脱气产生量为100ppm以下。

[0014] 以下,对本发明进行详细叙述。

[0015] 本发明人认为:以往的密封剂中发生脱气的原因在于因来自聚合引发剂等的酸而使密封剂中所含的阳离子聚合性化合物的醚键或酯键发生水解。为此,本发明人对使用不具有醚键及酯键的聚合性化合物作为阳离子聚合性化合物的情况进行了研究,但是所得的密封剂虽然可以抑制脱气的发生,但是固化收缩大,尤其是无法充分得到对柔性基板等的粘接性。为此,本发明人进一步进行了深入研究,结果发现:使用水解性阳离子聚合性化合物,使固化时及固化后的脱气产生量达到特定值以下,由此可得到即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化所致的显示不良的有机EL显示元件用密封剂,其中,所述水解性阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团以及醚键或酯键,并且,即使在通过水解而切断该醚键或酯键的情况下全部的分解物也具有阳离子聚合性基团,至此完成了本发明。

[0016] 计量本发明的有机EL显示元件用密封剂300mg并将其封入管形瓶中,在100℃加热30分钟使其固化或照射紫外线1500mJ/cm²后在80℃加热30分钟使其固化,再在85℃加热100小时,此时的脱气产生量的上限为100ppm。通过使上述脱气产生量为100ppm以下,从而本发明的有机EL显示元件用密封剂可以充分抑制由元件的劣化所致的显示不良。上述脱气产生量的优选的上限为50ppm、更优选的上限为30ppm。

[0017] 上述脱气产生量越少越优选,下限并无特别限制,但是实质上为5ppm以上。

[0018] 予以说明,上述脱气产生量可以使用气相色谱质量分析计(例如JMS-Q1050(日本电子公司制)等)来测定。

[0019] 本发明的有机EL显示元件用密封剂含有阳离子聚合性化合物。

[0020] 上述阳离子聚合性化合物含有水解性阳离子聚合性化合物(以下也称作“本发明的水解性阳离子聚合性化合物”),所述水解性阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团以及醚键或酯键,并且,在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下全部的分解物具有阳离子聚合性基团。本发明的水解性阳离子聚合性化合物通过具有醚键或酯键而使固化收缩不会变得过大,使所得的有机EL显示元件用密封剂对柔性基板等的粘接性优异,另外,在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下全部的分解物具有阳离子聚合性基团,由此可以防止该分解物成为发生脱气的原因这一情况。

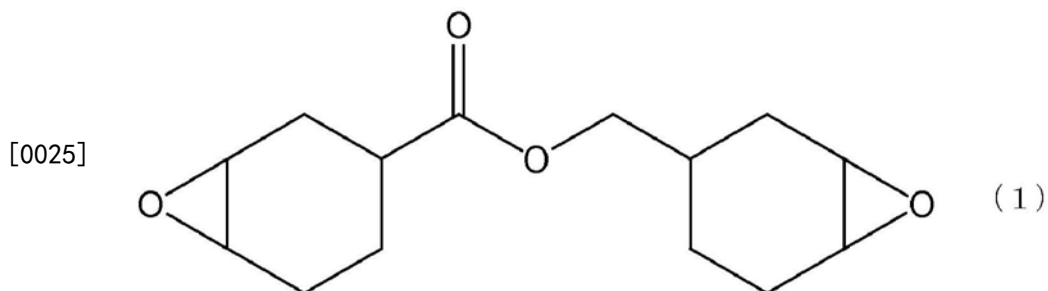
[0021] 通过使用本发明的水解性阳离子聚合性化合物作为上述阳离子聚合性化合物,并且不使用成为发生脱气的原因的其他成分或者即使在使用的情况下也使含量为少量,从而可以使上述脱气产生量达到上述的范围。

[0022] 作为上述阳离子聚合性基团,可列举例如环氧基、氧杂环丁基、乙烯基醚基等。其中,优选环氧基。

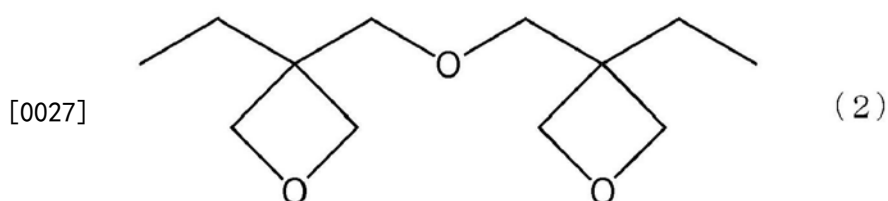
[0023] 作为本发明的水解性阳离子聚合性化合物,具体而言,可列举例如3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯(下述式(1)所示的化合物)、3-乙基-3(((3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲氧基)甲基)氧杂环丁烷(下述式(2)所示的化合物)、4,5-环氧环己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(下述式(3)所示的化合物)等。其中,从使所得的有机EL显示元件用密封

剂对柔性基板等的粘接性更优异的方面出发,优选具有醚键或酯键的脂环式环氧化合物,更优选下述式(1)或下述式(2)所示的化合物,进一步优选下述式(1)所示的化合物。

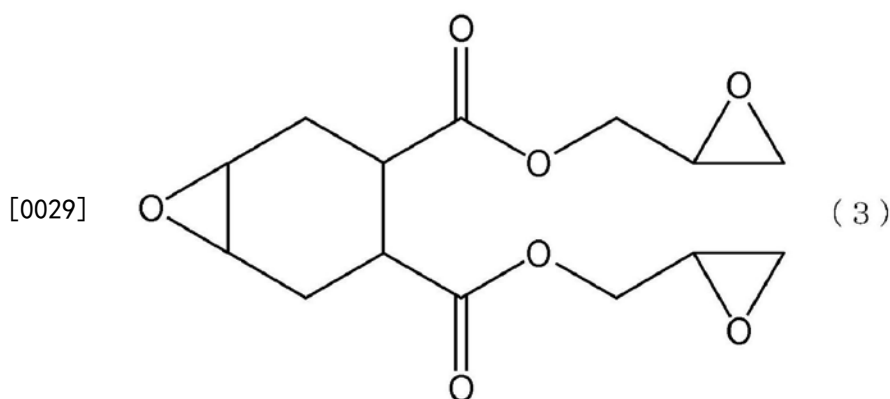
[0024] [化1]



[0026] [化2]



[0028] [化3]



[0030] 作为本发明的水解性阳离子聚合性化合物中所市售的产品,可列举例如 Celloxide 2021P(大赛璐公司制)、0XT-221(东亚合成公司制)等。

[0031] 本发明的有机EL显示元件用密封剂可以在不阻碍本发明目的的范围内含有不具有醚键及酯键的阳离子聚合性化合物、虽然具有醚键或酯键但是在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下至少一部分分解物不具有阳离子聚合性的阳离子聚合性化合物作为其他的阳离子聚合性化合物,但是,从兼顾对柔性基板等的粘接性与抑制由元件的劣化所致的显示不良的效果的观点出发,优选不含有上述其他的阳离子聚合性化合物。

[0032] 在含有上述其他的阳离子聚合性化合物的情况下,从兼顾对柔性基板等的粘接性与抑制由元件的劣化所致的显示不良的效果的观点出发,阳离子聚合性化合物全体100重量份中的本发明的水解性阳离子聚合性化合物的含量的优选下限为20重量份、更优选下限为50重量份、进一步优选下限为70重量份。

[0033] 本发明的有机EL显示元件用密封剂含有阳离子聚合引发剂。

[0034] 作为上述阳离子聚合引发剂,可列举利用光照射而产生质子酸或路易斯酸的光阳离子聚合引发剂、利用加热而产生质子酸或路易斯酸的热阳离子聚合引发剂。若为这些阳

离子聚合引发剂,则并无特别限定,可以为离子性产酸型,也可以为非离子性产酸型。

[0035] 在上述光阳离子聚合引发剂中,作为离子性光产酸型的光阳离子聚合引发剂,可列举例如阴离子部分由 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 $(\text{BX}_4)^-$ (其中,X表示被至少2个以上的氟或三氟甲基取代的苯基)构成的芳香族铊盐、芳香族碘铊盐、芳香族重氮盐、芳香族铵盐、或(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe盐等。

[0036] 作为上述芳香族铊盐,可列举例如:双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚双六氟磷酸盐、双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚双六氟锑酸盐、双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚双四氟硼酸盐、双(4-(二苯基铊)苯基)硫醚四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铊六氟磷酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铊六氟锑酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铊四氟硼酸盐、二苯基-4-(苯硫基)苯基铊四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基铊六氟磷酸盐、三苯基铊六氟锑酸盐、三苯基铊四氟硼酸盐、三苯基铊四(五氟苯基)硼酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基)硫醚双六氟磷酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基)硫醚双六氟锑酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基)硫醚双四氟硼酸盐、双(4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基)硫醚四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0037] 作为上述芳香族碘铊盐,可列举例如二苯基碘铊六氟磷酸盐、二苯基碘铊六氟锑酸盐、二苯基碘铊四氟硼酸盐、二苯基碘铊四(五氟苯基)硼酸盐、双(十二烷基苯基)碘铊六氟磷酸盐、双(十二烷基苯基)碘铊六氟锑酸盐、双(十二烷基苯基)碘铊四氟硼酸盐、双(十二烷基苯基)碘铊四(五氟苯基)硼酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘铊六氟磷酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘铊六氟锑酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘铊四氟硼酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘铊四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0038] 作为上述芳香族重氮盐,可列举例如苯基重氮六氟磷酸盐、苯基重氮六氟锑酸盐、苯基重氮四氟硼酸盐、苯基重氮四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0039] 作为上述芳香族铵盐,可列举例如1-苄基-2-氰基吡啶铊六氟磷酸盐、1-苄基-2-氰基吡啶铊六氟锑酸盐、1-苄基-2-氰基吡啶铊四氟硼酸盐、1-苄基-2-氰基吡啶铊四(五氟苯基)硼酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶铊六氟磷酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶铊六氟锑酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶铊四氟硼酸盐、1-(萘基甲基)-2-氰基吡啶铊四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0040] 作为上述(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe盐,可列举例如(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)六氟磷酸盐、(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)六氟锑酸盐、(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)四氟硼酸盐、(2,4-环戊二烯-1-基)((1-甲基乙基)苯)-Fe(II)四(五氟苯基)硼酸盐等。

[0041] 作为上述非离子性光产酸型的光阳离子聚合引发剂,可列举例如硝基苄基酯、磺酸衍生物、磷酸酯、苯酚磺酸酯、重氮萘醌、N-羟基酰亚胺磺酸酯等。

[0042] 作为上述光阳离子聚合引发剂中所市售的产品,可列举例如:DTS-200(MIDORY化学公司制);UVI6990、UVI6974(均为Union Carbide Corporation制);SP-150、SP-170(均为ADEKA公司制);FC-508、FC-512(均为3M公司制);IRGACURE 290(BASF公司制);PI2074(Rhodia公司制)等。

[0043] 作为上述热阳离子聚合引发剂,可列举阴离子部分由 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、或 $(\text{BX}_4)^-$ (其中,X表示被至少2个以上的氟或三氟甲基取代的苯基)构成的铊盐、磷盐、季铵盐、重氮

盐或碘鎓盐等。

[0044] 作为上述铊盐,可列举三苯基铊四氟化硼、三苯基铊六氟化锑、三苯基铊六氟化砷、三(4-甲氧基苯基)铊六氟化砷、二苯基(4-苯硫基苯基)铊六氟化砷等。

[0045] 作为上述镆盐,可列举乙基三苯基镆六氟化锑、四丁基镆六氟化锑等。

[0046] 作为上述季铵盐,可列举例如二甲基苯基(4-甲氧基苄基)铵六氟磷酸盐、二甲基苯基(4-甲氧基苄基)铵六氟锑酸盐、二甲基苯基(4-甲氧基苄基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、二甲基苯基(4-甲基苄基)铵六氟磷酸盐、二甲基苯基(4-甲基苄基)铵六氟锑酸盐、二甲基苯基(4-甲基苄基)铵六氟四(五氟苯基)硼酸盐、甲基苯基二苄基铵、甲基苯基二苄基铵六氟锑酸盐六氟磷酸盐、甲基苯基二苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐、苯基三苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐、二甲基苯基(3,4-二甲基苄基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基-N-苄基苯胺六氟化锑、N,N-二乙基-N-苄基苯胺四氟化硼、N,N-二甲基-N-苄基吡啶鎓六氟化锑、N,N-二乙基-N-苄基吡啶鎓三氟甲烷磺酸等。

[0047] 作为在上述热阳离子聚合引发剂中所市售的产品,可列举例如:San-Aid SI-60、San-Aid SI-80、San-Aid SI-B3、San-Aid SI-B3A、San-Aid SI-B4(均为三新化学工业公司制);CXC1612、CXC1821(均为King Industries公司制)等。

[0048] 其中,从使所得的有机EL显示元件用密封剂能够进一步抑制脱气的发生的方面出发,上述阳离子聚合引发剂优选含有季铵盐。

[0049] 相对于上述阳离子聚合性化合物100重量份,上述阳离子聚合引发剂的含量的优选下限为0.05重量份、优选上限为10重量份。通过使上述阳离子聚合引发剂的含量为该范围,从而使所得的有机EL显示元件用密封剂的固化性、保存稳定性及固化物的耐湿性更优异。上述阳离子聚合引发剂的含量的更优选下限为0.1重量份、更优选上限为5重量份。

[0050] 本发明的有机EL显示元件用密封剂可以在不阻碍本发明目的的范围还含有除上述阳离子聚合性化合物及上述阳离子聚合引发剂以外的其他成分。

[0051] 本发明的有机EL显示元件用密封剂可以出于提高本发明的有机EL显示元件用密封剂与基板等的粘接性的目的而含有硅烷偶联剂作为上述其他成分,但是,从抑制脱气的发生的观点出发,优选不含有硅烷偶联剂。

[0052] 作为上述硅烷偶联剂,可列举例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等。这些硅烷偶联剂既可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0053] 在含有上述硅烷偶联剂的情况下,相对于上述阳离子聚合性化合物100重量份,上述硅烷偶联剂的含量的优选上限为0.5重量份。通过使上述硅烷偶联剂的含量为0.5重量份以下,从而可以在抑制脱气的发生以及剩余的硅烷偶联剂的渗出的同时发挥出更高的粘接性提高效果。上述硅烷偶联剂的含量的更优选上限为0.1重量份。

[0054] 从提高保存稳定性的观点出发,本发明的有机EL显示元件用密封剂可以含有稳定剂作为上述其他成分。

[0055] 作为上述稳定剂,可列举例如苄基胺等胺系化合物等。

[0056] 本发明的有机EL显示元件用密封剂可以含有热固化剂作为上述其他成分。

[0057] 作为上述热固化剂,可列举例如酰肼化合物、咪唑衍生物、酸酐、双氰胺、胍衍生物、改性脂肪族多胺、各种胺与环氧树脂的加成产物等。

[0058] 作为上述酰肼化合物,可列举例如1,3-双(肼基羰乙基-5-异丙基乙内酰脲)等。

[0059] 作为上述咪唑衍生物,可列举例如1-氰基乙基-2-苯基咪唑、N-(2-(2-甲基-1-咪唑基)乙基)脲、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基均三嗪、N,N'-双(2-甲基-1-咪唑基乙基)脲、N,N'-(2-甲基-1-咪唑基乙基)-己二酰二胺、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑等。

[0060] 作为上述酸酐,可列举例如四氢邻苯二甲酸酐、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)等。

[0061] 这些热固化剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0062] 本发明的有机EL显示元件用密封剂可以含有表面改性剂作为上述其他成分。通过含有上述表面改性剂,从而可以提高本发明的有机EL显示元件用密封剂的涂膜的平坦性。

[0063] 作为上述表面改性剂,可列举例如表面活性剂、流平剂等。

[0064] 作为上述表面改性剂,可列举例如硅酮系、丙烯酸系、氟系等的表面改性剂。

[0065] 作为在上述表面改性剂中所市售的产品,可列举例如:BYK-302、BYK-331(均为BYK-CHEMIE JAPAN公司制)、UVX-272(楠本化成公司制)、Surflon S-611(AGC SEMICHEMICAL公司制)等。

[0066] 为了提高元件电极的耐久性,本发明的有机EL显示元件用密封剂可以含有与在有机EL显示元件用密封剂中所产生的酸反应的化合物或离子交换树脂作为上述其他成分。

[0067] 作为上述与所产生的酸反应的化合物,可列举与酸中和的物质,例如碱金属的碳酸盐或碳酸氢盐、或者碱土金属的碳酸盐或碳酸氢盐等。具体而言,可以使用例如碳酸钙、碳酸氢钙、碳酸钠、碳酸氢钠等。

[0068] 作为上述离子交换树脂,可以使用阳离子交换型、阴离子交换型、两性离子交换型中的任一种,特别优选能够吸附氯化物离子的阳离子交换型或两性离子交换型。

[0069] 另外,本发明的有机EL显示元件用密封剂可以根据需要含有固化延迟剂、增强剂、软化剂、增塑剂、粘度调整剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等公知的各种添加剂作为上述其他成分。

[0070] 作为制造本发明的有机EL显示元件用密封剂的方法,可列举例如:使用均质分散机、均质混合机、万能混合机、行星式混合机、捏合机、三辊机等混合机,将阳离子聚合性化合物、阳离子聚合引发剂以及根据需要添加的其他成分混合的方法等。

[0071] 本发明的有机EL显示元件用密封剂在25℃使用E型粘度计进行测定而得到的粘度的优选下限为5mPa·s、优选上限为500mPa·s。通过使上述粘度为该范围,从而使本发明的有机EL显示元件用密封剂的涂布性更优异。上述粘度的更优选下限为10mPa·s、更优选上限为100mPa·s。

[0072] 予以说明,上述粘度可以通过例如以下方式来测定:使用VISCOMETER TV-22(东机产业公司制)作为E型粘度计,利用CP1的锥板并根据各粘度区域中的最佳的扭矩数来适当选择1~100rpm的转速,由此进行测定。

[0073] 本发明的有机EL显示元件用密封剂特别适合用作覆盖具有有机发光材料层的层叠体而进行密封的面内密封剂。

[0074] 发明效果

[0075] 根据本发明,可以提供即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化所致的显示不良的有机电致发光显示元件用密封剂。

具体实施方式

[0076] 以下列举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不仅限于这些实施例。

[0077] (实施例1)

[0078] 使用搅拌混合机(THINKY公司制、“AR-250”)将作为本发明的水解性阳离子聚合性化合物的上述式(1)所示的化合物(大赛璐公司制、“Celloxide 2021P”)100重量份、和作为热阳离子聚合引发剂的二甲基苯基(4-甲氧基苄基)铵四(五氟苯基)硼酸盐(King Industries公司制、“CXC-1821”)0.5重量份以搅拌速度3000rpm均匀地搅拌混合,制作出有机EL显示元件用密封剂。

[0079] 计量所得的有机EL显示元件用密封剂300mg并将其封入管形瓶中,在100℃加热30分钟使其固化。再将该管形瓶在85℃的恒温烘箱中加热100小时,将管形瓶中的气化成分设为脱气产生量,使用气相色谱质量分析计(日本电子公司制、“JMS-Q1050”)进行了测定。结果如表1所示。

[0080] (实施例2~6、比较例1~3)

[0081] 按照表1记载的配合比将表1记载的各材料与实施例1同样地搅拌混合,制作出实施例2~6、比较例1~3的有机EL显示元件用密封剂。

[0082] 对于所得的各有机EL显示元件用密封剂,与实施例1同样地测定了脱气产生量。结果如表1所示。予以说明,对于实施例2中所得的密封剂,代替在100加热30分钟而照射紫外线1500mJ/cm²,然后在80℃加热30分使其固化。

[0083] <评价>

[0084] 对实施例及比较例中所得的各有机EL显示元件用密封剂进行以下的评价。结果如表1所示。

[0085] (1) 粘度

[0086] 对于实施例及比较例中所得的各有机EL显示元件用密封剂,使用E型粘度计(东机产业公司制、“VISCOMETER TV-22”),测定了25℃的粘度。

[0087] (2) 对柔性基板的粘接性

[0088] 取极微量实施例及比较例中所得的各有机EL显示元件用密封剂于20mm×50mm的聚碳酸酯板(TAKIRON公司制)的中央部,在其上重叠相同大小的聚碳酸酯板而使密封剂铺开。在该状态下使密封剂固化(实施例1、3~6及比较例1~3中所得的各密封剂在100℃加热30分钟来使其固化,实施例2中所得的密封剂在照射紫外线1500mJ/cm²后再在80℃加热30分钟来使其固化),得到粘接试验片。使用EZgraph(岛津制作所公司制)来测定了所得的粘接试验片的粘接强度。此时,将粘接强度为1.0kgf/cm²以上的情况设为“○”,将粘接强度为0.5kgf/cm²以上且不足1.0kgf/cm²的情况设为“△”,将粘接强度不足0.5kgf/cm²的情况设为“×”,评价了对柔性基板的粘接性。

[0089] (3) 固化性

[0090] 对于实施例及比较例中所得的各有机EL显示元件用密封剂,使用DSC装置(Agilent Technologies公司制、“UMA600”)来测定使其固化(实施例1、3~6及比较例1~3中所得的各密封剂在100℃加热30分钟来使其固化,实施例2中所得的密封剂在照射紫外线1500mJ/cm²后再在80℃加热30分钟来使其固化)时的固化前后的发热量,由下述式导出环

氧基的反应率。

[0091] 环氧基的反应率(%) = $100 \times (\text{固化前的发热量} - \text{固化后的发热量}) / \text{固化前的发热量}$

[0092] 将环氧基的反应率为90%以上的情况设为“○”，将环氧基的反应率为70%以上且不足90%的情况设为“△”，将环氧基的反应率为不足70%的情况设为“×”，评价了固化性。

[0093] (4) 有机EL显示元件的显示性能

[0094] (配置有具有有机发光材料层的层叠体的基板的制作)

[0095] 在玻璃基板(长度30mm、宽度30mm、厚度0.7mm)上以 $1000\text{\AA}$ 的厚度成膜ITO电极，将由此所得的物体作为基板。将上述基板分别用丙酮、碱水溶液、离子交换水、异丙醇进行15分钟超声波清洗后，利用经煮沸的异丙醇清洗10分钟，再利用UV-臭氧清洁器(日本激光电子公司制、“NL-UV253”)进行前处理。

[0096] 接下来，将该基板固定在真空蒸镀装置的基板支架上，在素烧坩埚中加入N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺(α -NPD) 200mg，在另一个素烧坩埚中加入三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3) 200mg，将真空腔室内减压到 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。之后，将装有 α -NPD的坩埚进行加热，使 α -NPD以蒸镀速度 $15\text{\AA}/\text{s}$ 堆积到基板上，成膜膜厚 $600\text{\AA}$ 的空穴传输层。接下来，将装有 Alq_3 的坩埚进行加热，以 $15\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速度成膜膜厚 $600\text{\AA}$ 的有机发光材料层。之后，将形成有空穴传输层及有机发光材料层的基板移入另一真空蒸镀装置中，在该真空蒸镀装置内的钨制电阻加热舟皿中加入氟化锂200mg，在另一钨制舟皿中加入铝线1.0g。之后，将真空蒸镀装置的蒸镀器内减压至 $2 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ，将氟化锂以 $0.2\text{\AA}/\text{s}$ 的蒸镀速度成膜 $5\text{\AA}$ 后，将铝以 $20\text{\AA}/\text{s}$ 的速度成膜 $1000\text{\AA}$ 。利用氮气使蒸镀器内恢复到常压，取出配置有具有有机发光材料层的层叠体的基板。

[0097] (利用无机材料膜A的被覆)

[0098] 以覆盖所得的配置有层叠体的基板的该层叠体整体的方式来设置具有开口部的掩模，利用等离子体CVD法来形成无机材料膜A。

[0099] 等离子体CVD法在下述条件下进行：使用 SiH_4 气及氮气作为原料气体，将各自的流量设为 SiH_4 气10sccm、氮气200sccm，将RF功率设为10W(频率2.45GHz)，将腔室内温度设为 100°C ，将腔室内压力设为0.9Torr。

[0100] 所形成的无机材料膜A的厚度为约 $1\mu\text{m}$ 。

[0101] (树脂保护膜的形成)

[0102] 使用喷墨排出装置(MICROJET公司制、“纳米打印机300”)，在玻璃基板上以喷墨方式且以80pL的排出量来涂布实施例及比较例中所得的各有机EL显示元件用密封剂。在涂布时以使膜厚达到 $20\mu\text{m}$ 以下的方式进行了调整。接下来，使有机EL显示元件用密封剂固化(实施例1、3~6及比较例1~3中所得的各密封剂在 100°C 加热30分钟来使其固化，实施例2中所得的密封剂在照射紫外线 $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 后再在 80°C 加热30分钟来使其固化)，形成了树脂保护膜。

[0103] (利用无机材料膜B的被覆)

[0104] 形成树脂保护膜后，以覆盖该树脂保护膜的整体方式设置具有开口部的掩模，

利用等离子体CVD法形成无机材料膜B,得到有机EL显示元件。

[0105] 等离子体CVD法在下述条件下进行:使用SiH₄气及氮气作为原料气体,将各自的流量设为SiH₄气10sccm、氮气200sccm,将RF功率设为10W(频率2.45GHz),将腔室内温度设为100℃,将腔室内压力设为0.9Torr。

[0106] 所形成的无机材料膜B的厚度为约1μm。

[0107] (有机EL显示元件的发光状态)

[0108] 将所得的有机EL显示元件在温度85℃、湿度85%的条件下暴露100小时后,施加10V的电压,目视观察元件的发光状态(发光及有无暗点)。将没有暗点、边缘消光而均匀地发光的情况设为“○”,将确认到暗点、边缘消光的情况设为“△”,将非发光部显著扩大的情况设为“×”,从而进行了评价。

[0109] [表1]

[0110]

				实施例						比较例		
				1	2	3	4	5	6	1	2	3
组成 (重量份)	阳离子 聚合性化合 物	本发明所述的 水解性 阳离子 聚合性化合物	式 (1) 所示的化合物 (大赛璐公司制、“Celloxide 2021P”)	100	100	—	50	80	70	100	70	—
			式 (2) 所示的化合物 (东亚合成公司制、“OXT-221”)	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	其他	3, 4, 3', 4' -二环氧二环己基 (大赛璐公司制、“Celloxide 8000”)	—	—	—	50	—	—	30	—	—	100
		双酚F型环氧树脂 (DIC公司制、“EPICLON EXA-830LVP”)	—	—	—	—	20	—	—	—	30	—
	热阳离子聚 合引发剂	二甲基苯基 (4-甲氧基苯基) 铵 四 (五氟苯基) 硼酸盐 (King Industries公司制、“CXC-1821”)	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评价	光阳离子聚 合引发剂	芳香族硫酸盐 (MIDORY化学公司制、“DTS-200”)	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—
	硅烷偶联剂	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制、“KBM-403”)	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
	脱气产生量 (PPm)			20	20	80	20	100	20	200	150	20
评价	粘度 (mPa·s)			250	250	10	120	500	180	250	750	70
	对柔性基板的粘接性			○	○	○	△	○	△	○	○	×
	固化性			○	○	○	○	○	○	○	○	○
	有机EL显示元件的显示性能			○	○	○	○	△	○	×	×	○

[0111] 产业上的可利用性

[0112] 根据本发明,可以提供即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化

所致的显示不良的有机电致发光显示元件用密封剂。

专利名称(译)	有机电致发光显示元件用密封剂		
公开(公告)号	CN111031623A	公开(公告)日	2020-04-17
申请号	CN201911373443.4	申请日	2016-11-01
[标]申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	积水化学工业株式会社		
[标]发明人	渡边康雄		
发明人	渡边康雄		
IPC分类号	H05B33/04		
CPC分类号	H05B33/04 C08G59/24 C08G65/22 H01L51/50		
优先权	2015226637 2015-11-19 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的目的在于提供即使对柔性基板等粘接性也优异且可以抑制由元件的劣化所致的显示不良的有机电致发光显示元件用密封剂。本发明为一种有机电致发光显示元件用密封剂，其是含有阳离子聚合性化合物和阳离子聚合引发剂的有机电致发光显示元件用密封剂，其中，上述阳离子聚合性化合物含有水解性阳离子聚合性化合物，所述水解性阳离子聚合性化合物具有阳离子聚合性基团以及醚键或酯键，并且，在通过水解而切断该醚键或该酯键的情况下全部的分解物具有阳离子聚合性基团，计量该有机电致发光显示元件用密封剂300mg并将其封入管形瓶中，在100℃加热30分钟使其固化或照射紫外线1500mJ/cm²后在80℃加热30分钟使其固化，再在85℃加热100小时，此时的脱气产生量为100ppm以下。

