



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107637168 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201680029757.0

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22)申请日 2016.11.01

代理人 蒋亭

(30)优先权数据

2015-218416 2015.11.06 JP

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 59/24(2006.01)

2017.11.22

C08G 59/68(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01L 51/50(2006.01)

PCT/JP2016/082411 2016.11.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/078006 JA 2017.05.11

(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

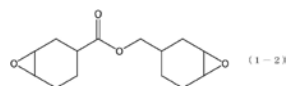
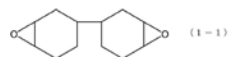
权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

有机电致发光显示元件用密封剂

(57)摘要

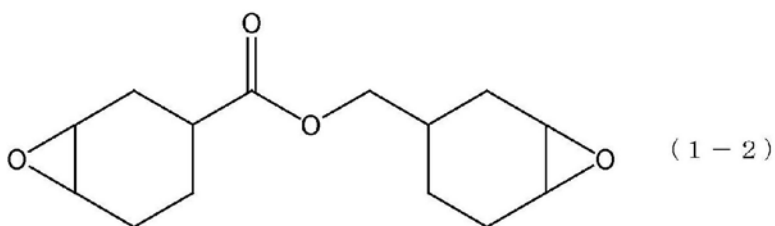
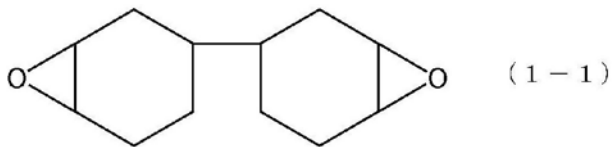
本发明的目的在于,提供能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。本发明是一种有机电致发光显示元件用密封剂,其含有阳离子聚合性化合物和热阳离子聚合引发剂,前述阳离子聚合性化合物含有下述式(1-1)所示的化合物和下述式(1-2)所示的化合物,前述热阳离子聚合引发剂是抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐。



1. 一种有机电致发光显示元件用密封剂,其特征在於,其为含有阳离子聚合性化合物和热阳离子聚合引发剂的有机电致发光显示元件用密封剂,

所述阳离子聚合性化合物含有下述式(1-1)所示的化合物和下述式(1-2)所示的化合物,

所述热阳离子聚合引发剂是抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐,



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,其特征在於,抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐是二甲基苯基(4-甲氧基苯甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光显示元件用密封剂,其特征在於,式(1-1)所示的化合物与式(1-2)所示的化合物的含有比例以重量比计为所述式(1-1)所示的化合物:所述式(1-2)所示的化合物=9:1~1:4。

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,其特征在於,阳离子聚合性化合物总体100重量份中的式(1-1)所示的化合物和式(1-2)所示的化合物的总计含量为60重量份以上。

## 有机电致发光显示元件用密封剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。

### 背景技术

[0002] 近年来,使用了有机电致发光(以下也称为“有机EL”)显示元件、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正在推进。有机薄膜元件可以通过真空蒸镀、溶液涂布等简便地制作,因此生产率也优异。

[0003] 有机EL显示元件具有在彼此相对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中注入电子、同时从另一个电极注入空穴,电子与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,具有目视辨认性好、能够进一步薄型化、且能够进行直流低电压驱动的优点。

[0004] 然而,这样的有机EL显示元件存在的问题在于,如果有机发光材料层、电极暴露于外气,则其发光特性急剧劣化、寿命变短。因此,为了提高有机EL显示元件的稳定性和耐久性,对于有机EL显示元件而言,将有机发光材料层、电极与大气中的水分、氧气隔绝的密封技术是不可缺少的。

[0005] 专利文献1中公开了:在上面发光型有机EL显示元件等中,向有机EL显示元件基板之间充满光固化性粘接剂,并照射光来进行密封的方法。然而,这样的现有光固化性粘接剂存在的问题在于,进行光照射时产生脱气而使元件劣化,或者保存稳定性、涂布性差。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2001-357973号公报

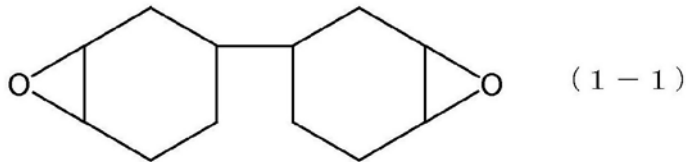
### 发明内容

[0009] 发明想要解决的课题

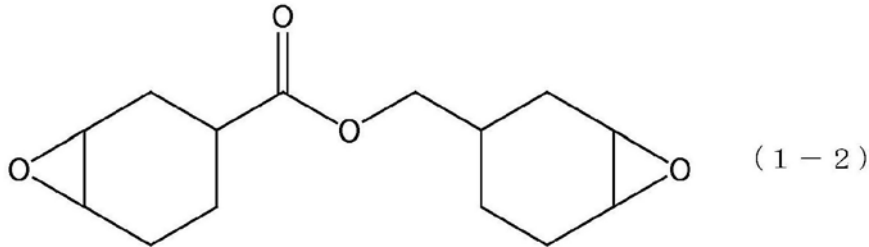
[0010] 本发明的目的在于,提供能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明为一种有机电致发光显示元件用密封剂,其含有阳离子聚合性化合物和热阳离子聚合引发剂,上述阳离子聚合性化合物含有下述式(1-1)所示的化合物和下述式(1-2)所示的化合物,上述热阳离子聚合引发剂是抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐。



[0013]



[0014] 以下详细描述本发明。

[0015] 本发明人研究了使用热固化系组合物替代专利文献1中公开那样的光固化系组合物来作为有机EL显示元件用密封剂。然而,这样的热固化系组合物也难以制成抑制脱气产生的效果、保存稳定性和涂布性均优异的产物。因此,本发明人进一步进行了深入研究,结果发现:通过组合使用特定的2种阳离子聚合性化合物,进一步使用特定的热阳离子聚合引发剂,可以得到能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机EL显示元件用密封剂,从而完成了本发明。

[0016] 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。

[0017] 上述阳离子聚合性化合物含有上述式(1-1)所示的化合物和上述式(1-2)所示的化合物。通过含有上述式(1-1)所示的化合物和上述式(1-2)所示的化合物,且进一步含有作为热阳离子聚合引发剂的抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐,本发明的有机EL显示元件用密封剂能够抑制脱气的产生,且保存稳定性和涂布性优异。

[0018] 上述式(1-1)所示的化合物与上述式(1-2)所示的化合物的含有比例以重量比计优选为上述式(1-1)所示的化合物:上述式(1-2)所示的化合物=9:1~1:4。通过使上述式(1-1)所示的化合物与上述式(1-2)所示的化合物的含有比例为该范围,从而使抑制脱气的效果、保存稳定性和涂布性均更加优异。上述式(1-1)所示的化合物与上述式(1-2)所示的化合物的含有比例以重量比计更优选为上述式(1-1)所示的化合物:上述式(1-2)所示的化合物=7:1~1:2。

[0019] 作为上述式(1-1)所示的化合物中的市售品,可以举出CELLOXIDE 8000(Daicel Corporation制),作为上述式(1-2)所示的化合物中的市售品,可以举出CELLOXIDE 2021P(Daicel Corporation制)。

[0020] 本发明的有机EL显示元件用密封剂在不阻碍本发明目的的范围内,作为上述阳离子聚合性化合物,可以含有双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂等其他阳离子聚合性化合物,但从兼顾涂布性和抑制脱气产生的效果的观点出发,优选不含有其他阳离子聚合性化合物。

[0021] 含有上述其他阳离子聚合性化合物时,从涂布性和抑制脱气的观点出发,阳离子聚合性化合物总体100重量份中的上述式(1-1)所示的化合物与上述式(1-2)所示的化合物的总含量的优选下限为60重量份。上述式(1-1)所示的化合物与上述式(1-2)所示的化合物的总含量的更优选下限为70重量份、进一步优选下限为80重量份。

[0022] 本发明的有机EL显示元件用密封剂含有热阳离子聚合引发剂。

[0023] 上述热阳离子聚合引发剂是抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐(以下也称为“硼酸盐系季铵盐”)。上述硼酸盐系季铵盐的抗衡阴离子优选为 $\text{BF}_4^-$ 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)。

[0024] 作为上述硼酸盐系季铵盐,具体而言,可以举出例如二甲基苯基(4-甲氧基苯甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、二甲基苯基(4-甲基苯甲基)铵六氟四(五氟苯基)硼酸盐、甲基苯基二苯甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、苯基三苯甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐、二甲基苯基(3,4-二甲基苯甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二乙基-N-苯甲基苯胺鎓四氟化硼等。其中,从兼顾保存稳定性和固化性的观点出发,优选为二甲基苯基(4-甲氧基苯甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐。

[0025] 作为上述硼酸盐系季铵盐中的市售品,可以举出例如CXC-1821(King Industries公司制)等。

[0026] 上述硼酸盐系季铵盐的含量相对于上述阳离子聚合性化合物100重量份的优选下限为0.05重量份、优选上限为10重量份。通过使上述硼酸盐系季铵盐的含量为该范围,所得有机EL显示元件用密封剂的固化性、保存稳定性和固化物的耐湿性更优异。上述硼酸盐系季铵盐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。

[0027] 本发明的有机EL显示元件用密封剂优选含有稳定剂。通过含有上述稳定剂,本发明的有机EL显示元件用密封剂的保存稳定性更优异。

[0028] 作为上述稳定剂,可以举出例如苯甲基胺等胺系化合物、氨基苯酚型环氧树脂等。

[0029] 上述稳定剂的含量相对于上述阳离子聚合性化合物100重量份的优选下限为0.001重量份、优选上限为2重量份。通过使上述稳定剂的含量为该范围,所得有机EL显示元件用密封剂维持了优异的固化性,同时保存稳定性更优异。上述稳定剂的含量的更优选下限为0.005重量份、更优选上限为1重量份。

[0030] 本发明的有机EL显示元件用密封剂为了提高本发明的有机EL显示元件用密封剂与基板等的粘接性而可以含有硅烷偶联剂,但从抑制脱气产生的观点出发,优选不含有硅烷偶联剂。

[0031] 作为上述硅烷偶联剂,可以举出例如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。这些硅烷偶联剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0032] 含有上述硅烷偶联剂时,上述硅烷偶联剂的含量相对于上述阳离子聚合性化合物100重量份的优选上限为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,能够在抑制脱气产生、剩余硅烷偶联剂的渗出的同时,发挥出更高的改善粘接性的效果。上述硅烷偶联剂的含量的更优选上限为0.1重量份。

[0033] 本发明的有机EL显示元件用密封剂在不阻碍本发明目的的范围内,可以含有热固化剂。

[0034] 作为上述热固化剂,可以举出例如酰肼化合物、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。

[0035] 作为上述酰肼化合物,可以举出例如1,3-双(胍基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲等。

[0036] 作为上述咪唑衍生物,可以举出例如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。

[0037] 作为上述酸酐,可以举出例如四氢邻苯二甲酸酐、乙二醇-双(无水偏苯三酸酯)等。

[0038] 这些热固化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0039] 本发明的有机EL显示元件用密封剂在不阻碍本发明目的的范围内,可以含有表面改质剂。通过含有上述表面改质剂,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。

[0040] 作为上述表面改质剂,可以举出例如表面活性剂、流平剂等。

[0041] 作为上述表面改质剂,可以举出例如硅酮系、丙烯酸系、氟系等的物质。

[0042] 作为上述表面改质剂中的市售品,可以举出例如BYK-302、BYK-331(均为BYK Japan KK制)、UVX-272(楠本化成公司制)、Surflon S-611(AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.制)等。

[0043] 本发明的有机EL显示元件用密封剂在不阻碍本发明目的的范围内,为了提高元件电极的耐久性,可以含有与有机EL显示元件用密封剂中产生的酸发生反应的化合物或离子交换树脂。

[0044] 作为上述与所产生的酸发生反应的化合物,可以举出与酸中和的物质、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。

[0045] 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、双离子交换型中的任一者,特别适合的是能够吸附氯化物离子的阳离子交换型或双离子交换型。

[0046] 此外,本发明的有机EL显示元件用密封剂在不阻碍本发明目的的范围内,根据需要可以含有固化延缓剂、补强剂、软化剂、增塑剂、粘度调节剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等公知的各种添加剂。

[0047] 作为制造本发明的有机EL显示元件用密封剂的方法,可以举出例如使用均化分散器、均化混合机、万能混合机、行星混合机、捏合机、三辊磨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稳定剂、硅烷偶联剂等添加剂进行混合的方法等。

[0048] 本发明的有机EL显示元件用密封剂的使用E型粘度计测定得到的25℃下的粘度的优选下限为50mPa·s、优选上限为250mPa·s。通过使上述粘度为该范围,本发明的有机EL显示元件用密封剂的涂布性和透明性更优异。上述粘度的更优选下限为70mPa·s、更优选上限为120mPa·s。

[0049] 应予说明,上述粘度可以通过例如使用VISCOMETER TV-22(东机产业公司制)作为E型粘度计,并利用CP1的锥板根据各粘度区域中的最佳扭矩数适当选择1~100rpm的转速来进行测定。

[0050] 本发明的有机EL显示元件用密封剂特别适合作为将具有有机发光材料层的层叠体进行覆盖并密封的面内密封剂。

[0051] 发明的效果

[0052] 根据本发明,可以提供能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。

### 具体实施方式

[0053] 以下举出实施例来对本发明进行更详细说明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0054] (实施例1)

[0055] 使用搅拌混合机(Thinky公司制,“AR-250”),将作为阳离子聚合性化合物的上述式(1-1)所示的化合物(Daicel Corporation制,“CELLOXIDE 8000”)60重量份和上述式(1-2)所示的化合物(Daicel Corporation制,“CELLOXIDE 2021P”)40重量份、以及作为热阳离子聚合引发剂的二甲基苯基(4-甲氧基苯甲基)铵四(五氟苯基)硼酸盐(King Industries公司制,“CXC-1821”)0.5重量份以3000rpm的搅拌速度进行均匀搅拌混合,制作有机EL显示元件用密封剂。

[0056] (实施例2~5、比较例1~9)

[0057] 将表1、2中记载的各材料按照表1、2中记载的配比,与实施例1同样地搅拌混合,制作实施例2~5、比较例1~9的有机EL显示元件用密封剂。

[0058] <评价>

[0059] 针对实施例和比较例中得到的各有机EL显示元件用密封剂进行下述评价。将结果示于表1、2。

[0060] (1) 粘度

[0061] 针对实施例和比较例中得到的各有机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25℃下的粘度。

[0062] (2) 涂布性

[0063] 使用滴管,将实施例和比较例中得到的各有机EL显示元件用密封剂0.1mL涂布于玻璃基板上,测定在1分钟后扩展的直径。直径为20mm以上时记作“◎”、直径为15mm以上且低于20mm时记作“○”、直径为10mm以上且低于15mm时记作“△”、直径低于10mm时记作“×”,评价涂布性。

[0064] (3) 保存稳定性

[0065] 针对实施例和比较例中得到的各有机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”),以25℃测定刚制造后的初始粘度、以及在25℃下保管1星期时的粘度,将(25℃、保管1星期后的粘度)/(初始粘度)记作粘度变化率,将粘度变化率低于1.2倍时记作“◎”、为1.2倍以上且低于1.5倍时记作“○”、为1.5倍以上且低于2.0倍时记作“△”、为2.0倍以上时记作“×”,评价保存稳定性。

[0066] (4) 固化性

[0067] 针对实施例和比较例中得到的各有机EL显示元件用密封剂,使用红外分光装置(Agilent Technologies公司制,“UMA600”),测定在100℃下加热30分钟从而固化时的环氧基的反应率(源自环氧基的峰的减少率),反应率为90%以上时记作“◎”、为80%以上且低于90%时记作“○”、为60%以上且低于80%时记作“△”、低于60%时记作“×”,评价固化性。

[0068] (5) 防脱气性

[0069] 将实施例和比较例中得到的各有机EL显示元件用密封剂称量300mg并封入小瓶中,然后在100℃下加热30分钟而使其固化。进一步,将该小瓶用85℃的恒温烘箱加热100小时,使用气相色谱质谱分析仪(日本电子公司制,“JMS-Q1050”)测定小瓶中的气化成分。

[0070] 气化分量低于30ppm时记作“◎”、为30ppm以上且低于50ppm时记作“○”、为50ppm以上且低于100ppm时记作“△”、为100ppm以上时记作“×”,评价防脱气性。

[0071] [表1]

[0072]

		实施例				
		1	2	3	4	5
组成 (重量份)	阳离子 聚合性 化合物	式(1-1)所示的化合物 (Daicel Corporation制, "CELLOXIDE 8000")				
		式(1-2)所示的化合物 (Daicel Corporation制, "CELLOXIDE 2021P")				
		双酚F型环氧树脂 (DIC Corporation制, "EPICLON EXA-830LVP")				
		1,3,5-三(4,5-环氧戊基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮 (日产化学株式会社制, "TEPIC-VL")				
热阳离子 聚合引发剂	硼酸盐系 季铵盐	0.5	0.05	10	0.5	0.5
	其它	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")				
		铋酸盐系季铵盐 (三新化学工业株式会社制, "SANAID SI-60")				
		硼酸盐系碘鎓盐 (Solvay S.A.制, "RP2074")				
	铋酸盐系季铵盐 (King Industries公司制, "CXC-1612")					
评价	粘度 (mPa·s)	100	100	100	70	200
	涂布性	◎	◎	◎	◎	○
	保存稳定性	◎	◎	△	○	◎
	固化性	◎	△	◎	◎	◎
	防脱气性	◎	◎	◎	◎	◎

[0073]

[表2]

[0074]

		比较例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
组成 (重量份)	阳离子 聚合性 化合物	100	-	50	50	-	-	60	60	60	
		-	100	-	-	50	50	40	40	40	
		-	-	50	-	50	-	-	-	-	
		-	-	-	50	-	50	-	-	-	
热阳离子 聚合引发剂	硼酸盐系季铵盐	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	
	其它		-	-	-	-	-	0.5	-	-	
			-	-	-	-	-	-	-	0.5	-
			-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
评价	粘度 (mPa·s)	60	250	300	500	500	600	100	100	100	
	涂布性	◎	△	△	x	x	x	◎	◎	◎	
	保存稳定性	x	◎	○	○	◎	◎	x	○	x	
	固化性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	
	防脱气性	◎	◎	x	◎	x	◎	◎	◎	◎	

[0075] 工业上的可利用性

[0076] 根据本发明,可以提供能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机

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	<a href="#">CN107637168A</a>	公开(公告)日	2018-01-26
申请号	CN201680029757.0	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 C08G59/24 C08G59/68 H01L51/50		
CPC分类号	C08G59/24 C08G59/68 H01L51/50 H05B33/04		
优先权	2015218416 2015-11-06 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明的目的在于，提供能够抑制脱气的产生、且保存稳定性和涂布性优异的有机电致发光显示元件用密封剂。本发明是一种有机电致发光显示元件用密封剂，其含有阳离子聚合性化合物和热阳离子聚合引发剂，前述阳离子聚合性化合物含有下述式(1-1)所示的化合物和下述式(1-2)所示的化合物，前述热阳离子聚合引发剂是抗衡阴离子为硼酸盐系的季铵盐。

