



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104885562 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380068119.6

(22)申请日 2013.12.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104885562 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据

2012-281397 2012.12.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/084303 2013.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/103949 JA 2014.07.03

(73)专利权人 古河电气工业株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 石黑邦彦 三枝哲也 斋藤惠司

青山真沙美 中村俊光 三原尚明

浅沼匠

(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 雒运朴

(51)Int.Cl.

H05B 33/04(2006.01)

C08K 5/057(2006.01)

C08K 5/101(2006.01)

C08L 53/00(2006.01)

C08L 57/02(2006.01)

G09F 9/30(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

US 2003/0110981 A1,2003.06.19,

CN 1864438 A,2006.11.15,

CN 102397779 A,2012.04.04,

JP 特開2010-80293 A,2010.04.08,

审查员 梁明明

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

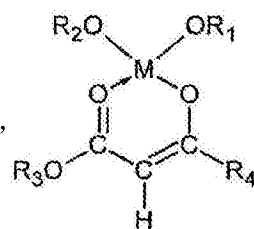
(54)发明名称

有机电致发光元件密封用透明树脂组合物、
有机电致发光元件密封用树脂片、及图像显示装
置

(57)摘要

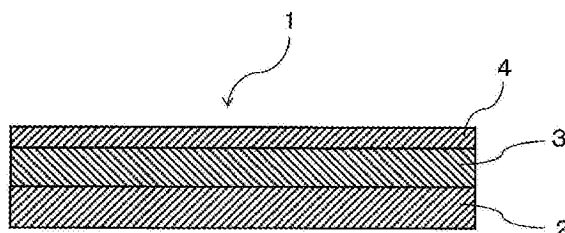
本发明提供一种具有充分的水分阻断效果、
柔软性优异的有机EL元件密封用透明树脂组
合物、有机EL元件密封用树脂片、及图像显示
装置。本发明的有机EL元件密封用透明树脂
组合物的特征在于含有热塑性树脂、增粘树
脂和以下述化学式表示的有机金属化合物作
为必要成分,在0.1mm厚度时对550nm波长
的透光率为85%以上,且将除去有机金属化
合物后的酸值设为A,将有机金属化合物的重
均分子量设为M,将相对于树脂成分100重
量份的重量比设为Y时,具有 $AM/Y < 162$ 的
关系,且热塑性树脂包含苯乙烯系A-B-A型

三嵌段体的氢化物,



(式中,

R1~R4表示含有碳数1个以上且8个以下的烷基、
芳基、烷氧基、环烷基、酰基的有机基团,M表示3
价金属原子,需要说明的是,R1~R4可以分别为
相同的有机基团也可为不同的有机基团)。



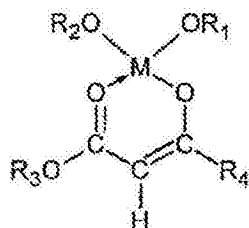
1. 一种有机电致发光元件密封用透明树脂组合物, 含有热塑性树脂和增粘树脂, 其特征在于, 还含有以下述化学式即化1表示的有机金属化合物作为必要成分, 且

在0.1mm厚度时对具有550nm波长的光的透光率为85%以上,

将除去以所述化学式即化1表示的有机金属化合物后的酸值设为 $A \text{ mgCH}_3\text{ONa/g}$, 将以所述化学式即化1表示的有机金属化合物的重均分子量设为 M , 将以所述化学式即化1表示的有机金属化合物相对于树脂成分100重量份的重量比设为 Y 时, 具有 $AM/Y < 162$ 的关系, 且

所述热塑性树脂包含苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物,

化1



式中, $R_1 \sim R_4$ 表示含有碳数1个以上且8个以下的烷基、芳基、烷氧基、环烷基、酰基的有机基团, M 表示3价金属原子, 需要说明的是, $R_1 \sim R_4$ 可以分别为相同的有机基团也可为不同的有机基团。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物, 其特征在于, 所述苯乙烯系A-B-A型三嵌段体为选自苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯共聚物及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物中的任一种或组合。

3. 如权利要求1或2所述的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物, 其特征在于, 所述增粘树脂为选自C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、及使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚所得的石油树脂的氢化物中的任一者或组合。

4. 如权利要求1或2所述的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物, 其特征在于, 所述 AM/Y 为0以上且161以下。

5. 一种有机电致发光元件密封用树脂片, 其特征在于, 至少一部分具有以权利要求1或2所述的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物形成的密封层。

6. 一种图像显示装置, 其是至少具有有机电致发光元件和设置于所述有机电致发光元件表面的密封基板的图像显示装置, 其特征在于, 其中, 在所述有机电致发光元件与所述密封基板之间夹设有权利要求5所述的有机电致发光元件密封用树脂片。

有机电致发光元件密封用透明树脂组合物、有机电致发光元件密封用树脂片、及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及密封有机电致发光元件的发光面侧时使用的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物、有机电致发光元件密封用树脂片、及图像显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,正在积极进行关于有机电致发光(以下也称为“有机EL”)显示器、或有机EL照明、进而有机半导体或有机太阳能电池等各种有机电子器件的研究,期待取代液晶显示器(Liquid Crystal Display, LCD)作为下一代显示器,或取代发光二极管(Light Emitting Diode, LED)照明作为下一代照明。进一步,有机EL元件由于全部构成要素可由固体材料形成,故存在作为挠性显示器、照明使用的可能性。有机EL元件的构成基本上是在包含玻璃等的基板上依次形成阳极层、发光层及阴极层,通过在阳极层与阴极层之间通电而自发光,并可从阳极层、阴极层的任一者取出光,故作为有机EL器件的发光方式存在顶发光方式和底发光方式。

[0003] 然而,上述有机EL元件在元件周边存在水分、杂质等时,会发生、生长称为暗点的非发光部,且暗点的直径生长至数10 μ m时可以通过目视确认非发光部,而导致可视性变差。

[0004] 因此,为了对有机EL元件阻断水分、杂质等,揭示了具备包含玻璃等的透明密封基板(有时也为密封罐)等,并在有机EL元件与密封基板之间产生的空间中填充了含脱水剂的粘性体的有机EL器件(参照例如专利文献1),但填充粘性体时为了不溢出而有必要使用阻挡材料(dam material),而无法获得挠性有机EL装置。

[0005] 为了获得挠性有机EL器件,虽揭示以包含热塑性树脂的透明密封材料进行密封的方法(参照例如专利文献2),但对水分的阻断效果不充分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2012-038660号公报

[0009] 专利文献2:日本专利第4475084号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

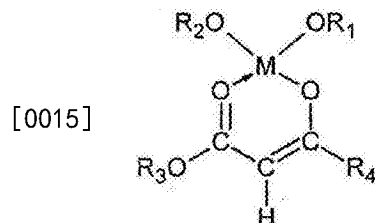
[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种对水分具有充分的阻断效果,且柔软性优异的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物、有机电致发光元件密封用树脂片、及图像显示装置。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 为了解决上述课题,基于本发明的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物的特征在于含有热塑性树脂、增粘树脂和以下述化学式(化1)表示的有机金属化合物作为必要成分,且在0.1mm厚度时对具有550nm波长的光的透光率为85%以上,将除去以上述化学式

(化1)表示的有机金属化合物后的酸值设为A(mgCH₃ONa/g),将以上述化学式(化1)表示的有机金属化合物的重均分子量设为M,将相对于树脂成分100重量份的以上述化学式(化1)表示的有机金属化合物的重量比设为Y时,具有AM/Y<162的关系,且上述热塑性树脂包含苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物,且上述AM/Y优选为0以上且161以下,

[0014] 【化1】



[0016] (式中,R1~R4表示含有碳数1个以上且8个以下的烷基、芳基、烷氧基、环烷基、酰基的有机基团,M表示3价金属原子,需要说明的是,R1~R4可以分别为相同的有机基团也可不同的有机基团)。

[0017] 另外,上述有机电致发光元件密封用透明树脂组合物的上述苯乙烯系A-B-A型三嵌段体优选为苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯共聚物及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物的任一种或组合。

[0018] 另外,上述有机电致发光元件密封用透明树脂组合物的上述增粘树脂优选为C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、及使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚所得的石油树脂的氢化物的任一者或组合。

[0019] 另外,为了解决上述课题,基于本发明的有机电致发光元件密封用树脂片的特征在于至少一部分具有以上述任一者中记载的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物所形成的密封层。

[0020] 另外,基于本发明的图像显示装置是至少具有有机电致发光元件和设置于上述有机电致发光元件表面的密封基板的图像显示装置,其特征在于,其中,在上述有机电致发光元件与上述密封基板之间夹设有所述的有机电致发光元件密封用树脂片。

[0021] (发明效果)

[0022] 基于本发明的有机EL元件密封用透明树脂组合物及有机电致发光元件密封用树脂片的吸水性及低透湿性优异,可将有机EL元件与水分阻断,且可抑制暗点发生。另外,基于本发明的图像显示装置由于可通过有机电致发光元件密封用树脂片将有机EL元件与水分阻断,故可抑制暗点发生,且可使图像的可视性良好。另外,由于基于本发明的有机EL元件密封用透明树脂组合物具有柔软性,故可填充有机EL元件与密封基板间的空间,在密封基板、有机EL元件的元件基板使用具有挠性的基板时,也存在不损害挠性的效果。进一步,由于本发明的有机EL元件密封用透明树脂组合物的透明性也优异,故与构成顶发光方式的有机EL器件的密封基板等透明构件密合时,其透明性也不会降低。结果,无论有机EL器件的发光方式如何均可使用。

附图说明

[0023] 图1是示意性显示本发明实施方式的有机电致发光元件密封用树脂片的结构的剖面图。

[0024] 图2是示意性显示使用本发明的实施方式的有机电致发光元件密封用树脂片的图像显示装置的结构剖面图。

[0025] 图3是用于示意性说明本发明的实施方式的有机电致发光元件密封用树脂片的使用例的说明图。

具体实施方式

[0026] 以下对本发明的实施方式加以详细说明。

[0027] 本发明的实施方式的有机电致发光元件密封用树脂片1在基材片2的至少单侧形成至少1层密封层3。图1是显示本发明的有机电致发光元件密封用树脂片1的优选实施方式的概略剖面图。如图1所示,有机电致发光元件密封用树脂片1具有基材片2,且在基材片2上形成密封层3。另外,有机电致发光元件密封用树脂片1在密封层3上进一步具备用于保护密封层3的脱模膜4。

[0028] 以下,对本实施方式的有机电致发光元件密封用树脂片1的各构成要素加以详细说明。

[0029] (基材片2、脱模膜4)

[0030] 基材片2是将构成密封层3的树脂组合物制成膜状时,为使处理性良好而暂时附着树脂组合物的片。另外,脱模膜4以保护密封层3为目的而使用。

[0031] 基材片2及脱模膜4并无特别限制,可列举例如聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚丁烯膜、聚丁二烯膜、聚甲基戊烯膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚对苯二甲酸乙二酯膜、聚萘二甲酸乙二酯膜、聚对苯二甲酸丁二酯膜、聚氨基甲酸酯膜、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物膜、离聚物树脂膜、乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物膜、乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜、氟树脂膜等。另外也使用它们的交联膜。进而也可为它们的层叠膜。尤其就成本、处理性等方面而言,优选使用聚对苯二甲酸乙二酯。

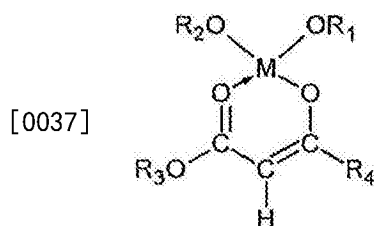
[0032] 作为从基材片2及脱模膜4剥离密封层3时的剥离力的例子,优选为0.3N/20mm以下,更优选为0.2N/20mm。剥离力的下限并无特别限制,实际上为0.005N/20mm以上。另外,为使处理性良好,基材片2和脱模膜4优选使用从密封层3的剥离力不同的基材片2和脱模膜4。

[0033] 基材片2及脱模膜4的膜厚通常为5~300 μm ,优选为10~200 μm ,特别优选为20~100 μm 左右。

[0034] (密封层3)

[0035] 构成密封层3的有机电致发光元件密封用透明树脂组合物含有热塑性树脂、增粘树脂和作为干燥剂的以下述化学式(化1)表示的有机金属化合物作为必要成分。

[0036] 【化1】



[0038] (式中,R1~R4表示含有碳数1个以上且8个以下的烷基、芳基、烷氧基、环烷基、酰基的有机基团,M表示3价金属原子,需要说明的是,R1~R4可以分别为相同的有机基团也可

为不同的有机基团)。

[0039] [热塑性树脂]

[0040] 热塑性树脂含有苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯共聚物及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物等苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物。热塑性树脂可由一种苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物构成,也可由多种苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物构成。另外,也可进一步含其他热塑性树脂。作为其他热塑性树脂,只要具有透明性就没有特别限制,可列举环烯烃聚合物或氨基甲酸酯系热塑性弹性体树脂、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物等二嵌段体橡胶系树脂、及聚异丁烯或丁二烯、异戊二烯等橡胶等,优选为它们的氢化物。

[0041] 通过含苯乙烯系A-B-A型三嵌段体,与有机EL元件6(参照图2、3)的密合性、或增粘树脂的选择性增大。另外,通过为氢化物,透明性、耐候性提高。

[0042] 就这些A-B-A型嵌段共聚物而言,其A嵌段部的重均分子量优选为1,000~500,000,B嵌段部的重均分子量优选为15,000~1,000,000。需要说明的是,利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定且以使用聚苯乙烯标准物质制成的校准曲线为基础计算出本发明的重均分子量。

[0043] 上述A-B-A型嵌段共聚物由于存在若苯乙烯成分低于10摩尔%则粘着性过高、无法展现橡胶弹性的情况,故优选为10摩尔%以上。另一方面,存在若苯乙烯成分超过40摩尔%,则粘着性太弱、且变硬而无法展现橡胶弹性的情况,故优选为40摩尔%以下。

[0044] 上述A-B-A型嵌段共聚物由例如日本Zeon股份有限公司、旭化成化学股份有限公司、KURARAY股份有限公司、JSR股份有限公司、KANEKA股份有限公司等销售,能由此获得。

[0045] [增粘树脂]

[0046] 增粘树脂出于赋予适当的粘度和粘接性的目地而使用。作为增粘树脂,可列举松香、松香衍生物(氢化松香、歧化松香、聚合松香、松香酯(醇、甘油、季戊四醇等酯化松香等))、萜烯树脂(α -蒎烯(pinene)、 β -蒎烯)、萜烯酚树脂、芳香族改性萜烯树脂、氢化萜烯树脂、C5系石油树脂、C9系石油树脂、使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚而得的石油树脂、DCPD型石油树脂、C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚而得的石油树脂的氢化物、DCPD型石油树脂的氢化物、香豆素-茛树脂、苯乙烯系树脂、酚树脂、二甲苯树脂等。

[0047] 其中,由于与上述热塑性树脂相溶性良好、可形成透明性优异的树脂组合物,因此优选使用从C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚所得的石油树脂的氢化物、DCPD型石油树脂的氢化物、氢化松香系树脂、及氢化萜烯系树脂选出的1种以上。它们中,由于水蒸气阻隔性能良好,因此优选使用C5系石油树脂的氢化物、C9系石油树脂的氢化物、使C5系石油树脂与C9系石油树脂共聚而得的石油树脂的氢化物。

[0048] 上述石油树脂的氢化物的软化点优选为60~150℃。若低于60℃则因组合物的凝聚力降低而高温时的保持特性降低。若超过150℃则由于组合物的流动性降低而密封性降低。

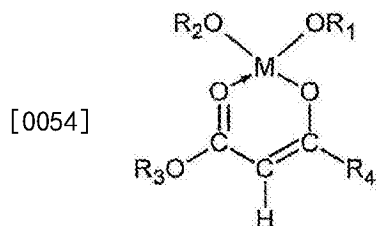
[0049] 上述石油树脂的氢化物例如由荒川化学工业股份有限公司、出光兴产股份有限公司等销售,能够获得。

[0050] [干燥剂]

[0051] 干燥剂出于捕集透过树脂组合物的水分的目的而使用。通过捕集水分可抑制有机EL元件6因水分造成的劣化。作为干燥剂,可列举例如氧化钙、氧化镁、氧化钡等金属氧化物、硫酸镁、硫酸钠、硫酸镍等硫酸盐、乙基乙酰基乙酸铝类等有机金属化合物等。

[0052] 其中,就可形成透明性优异的树脂组合物的观点而言,可优选地使用化1所示的碳数为1~8的乙基乙酰基乙酸铝类。

[0053] 【化1】



[0055] (式中,R1~R4表示含有碳数1个以上且8个以下的烷基、芳基、烷氧基、环烷基、酰基的有机基团,M表示3价金属原子,需要说明的是,R1~R4可以分别为相同的有机基团也可分别为不同的有机基团)。

[0056] 上述碳数1~8的乙基乙酰基乙酸铝类例如由川研精密化学股份有限公司、HOPE制药股份有限公司销售,能够获得。

[0057] 将上述干燥剂的重均分子量设为M,将干燥剂相对于树脂成分100重量份的重量比设为Y,将除去干燥剂后的有机EL元件密封用透明树脂组合物的酸值设为A(mgCH₃ONa/g)时,以AM/Y计算的值优选为低于162。另外,以AM/Y计算的值优选为0以上且161以下。若为162以上,则由于制备后的有机EL元件密封用透明树脂组合物增粘,故无法获得薄膜的树脂膜。此处,所谓树脂成分除了上述热塑性树脂及上述增粘树脂以外,也包含增塑剂等有机EL元件密封用透明树脂组合物中所含的全部的树脂成分。

[0058] [增塑剂]

[0059] 有机EL元件密封用透明树脂组合物也可含增塑剂。通过导入增塑剂可改变流动性。作为增塑剂可列举蜡、链烷烃、邻苯二甲酸酯、己二酸酯、聚丁烯等。

[0060] [其他添加剂]

[0061] 有机EL元件密封用透明树脂组合物也可含有硅烷偶联剂。通过使用硅烷偶联剂而增加对被粘接体的化学键含量,粘接力提高。作为硅烷偶联剂,具体可列举3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基甲基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、N-(2-(乙烯基苄基氨基)乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂等。这些硅烷偶联剂也可混合2种以上。硅烷偶联剂的含量相对于树脂组合物100质量份优选为0.05~10质量份,更优选为0.1~1质量份。

[0062] 只要可达成本发明的目的,则也可进一步添加其他成分,例如保存稳定剂、抗氧化

剂、增塑剂、粘性调节剂或树脂稳定剂等,但由于存在因这些添加成分中的水分、杂质而图像显示装置的可视性变差的可能性,故须注意。

[0063] 有机EL元件密封用透明树脂组合物在0.1mm厚度时对具有550nm波长的光的透光率为85%以上。这是因为若550nm的透光率低于85%则可视性降低。透光率可通过选定树脂而选择。

[0064] [透光率的测定方法]

[0065] 可使用分光光度计(日立高科技制分光光度计U-4100型固体试样测定系统)测定透射光的光量而求出透光率。

[0066] 有机EL元件密封用透明树脂组合物在获得膜状的密封层3时也可含有溶剂。作为这样的溶剂,可列举甲基乙基酮、甲苯、乙醇、异丙醇的有机溶剂,特别优选为甲基乙基酮、甲苯。可将树脂组合物中所含的各原材料添加于这样的溶剂中,进行混合分散,根据辊刀涂布器、凹版涂布器、模头涂布器、反转涂布器等通常公知的方法,将所得树脂溶液直接或通过转印涂布于基材片2的剥离面上,并使其干燥而获得密封层3。

[0067] 另外,作为不使用有机溶剂而获得膜状的密封层3的方法,可使有机EL元件密封用透明树脂组合物在高温熔融,通过热熔融涂布器等通常公知的方法挤出,之后冷却,由此获得密封层3。

[0068] 密封层3的厚度优选为3~100 μm ,更优选为5~50 μm 。

[0069] 另外,密封层3与该密封层3所接触的贴合对象的表面粗糙度Ra更优选为2 μm 以下。该表面粗糙度超过2 μm 时,即使有机EL元件密封用透明树脂组合物本身的追随性高,密封层3无法完全追随贴合对象表面的可能性也提高。因此若表面粗糙度在适度范围,则由于能使密封层3和贴合对象密合,故提高可视性。贴合对象的表面粗糙度可通过研磨、或表面处理而改变,密封层3的表面粗糙度在形成为膜状时可通过改变冷却辊的表面粗糙度或改变脱模膜4的表面粗糙度而改变。

[0070] 有机电致发光元件密封用树脂片1可具有2层以上的密封层3,也可具有密封层3以外的层。

[0071] <使用方法>

[0072] 接着,对有机电致发光元件密封用树脂片1的使用方法加以说明。

[0073] 本发明的有机电致发光元件密封用树脂片1配设在元件基板5上(参照图2、3)所设的有机EL元件6和密封基板8(参照图2、3)之间,用元件基板5和密封基板8气密密封有机EL元件6,为了获得固体密合密封结构的各种有机电子装置而使用。作为有机电子器件,可列举有机EL显示器、有机EL照明、有机半导体、有机太阳能电池等。

[0074] 以下,作为有机电子装置的例子,对有机EL显示器(图像显示装置)加以说明。有机EL显示器10如图2所示,设于元件基板5上的有机EL元件6隔着有机EL元件密封用透明树脂层7,被密封基板8密封,以上述状态收纳于壳体9中。

[0075] 有机EL元件6,例如图2所示,在包含玻璃基板等的元件基板5上,具有将导电材料图案化所形成的阳极61、层叠于阳极61的上面的以有机化合物材料的薄膜形成的有机层62、及层叠于有机层62的上面的将具有透明性的导电材料图案化所形成的阴极63。需要说明的是,阳极61及阴极63的一部份被拉出至元件基板5的端部而与未图示的驱动电路连接。有机层62从阳极61侧依次层叠空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层而成,发光层

是层叠蓝色发光层、绿色发光层、红色发光层而成。需要说明的是,发光层在蓝色、绿色、红色的各发光层间也可具有非发光性的中间层。

[0076] 密封基板8只要是具有不会大幅阻碍有机EL显示器10的显示内容的可视性的性质的材料即可,例如可使用玻璃、树脂等。

[0077] 有机EL元件密封用透明树脂层7使用上述有机电致发光元件密封用树脂片1而形成,可通过下述工序形成。首先,如图3(A)所示,剥离有机电致发光元件密封用树脂片1的脱模膜4,且如图3(B)所示,将密封层3辊贴合于密封基板8。接着,如图3(C)所示,剥离贴合于密封基板8的有机电致发光元件密封用树脂片1的基材片2。之后,如图3(D)所示,将贴合于密封基板8的有机电致发光元件密封用树脂片1的密封层3层叠于有机EL元件6的阴极63侧。有机电致发光元件密封用树脂片1的密封层3构成有机EL显示器10的有机EL元件密封用透明树脂层7。

[0078] 上述贴合及层叠优选在100℃以下的温度下进行。超过100℃时会有有机EL元件6的构成材料劣化、有发光特性降低的可能。

[0079] 需要说明的是,上述有机EL元件密封用透明树脂层7的形成工序中,最初将有机电致发光元件密封用树脂片1辊贴合于密封基板8,但也可贴合于有机EL元件6。该情况下,剥离有机电致发光元件密封用树脂片1的基材片2后,将密封层3层叠于密封基板8。

[0080] 以下基于实施例更详细说明本发明的构成,但本发明并不受限于这些实施例。

[0081] (实施例1)

[0082] 使用作为热塑性树脂的苯乙烯-乙烯-异戊二烯-苯乙烯树脂(Kuraray制,Septon S2002,苯乙烯含有率30%)20重量份、作为增粘树脂的C9系氢化石油树脂(荒川化学工业制,Alcon P100,软化点100℃)70重量份、作为干燥剂的乙基乙酰基乙酸铝二异丙酸酯(川研精密化学制,ALCH,A1含量9.8%)5重量份和作为增塑剂的聚丁烯(JX日矿日石能源制,日石聚丁烯(日石ポリブテン)HV-100,40℃动态粘度9500mm²/s)。

[0083] 将上述热塑性树脂成分用甲苯调整成固体成分20重量%并搅拌、溶解,制作热塑性树脂溶液,将上述增粘树脂、干燥剂、增塑剂添加于该热塑性树脂溶液中后,用甲苯调整为固体成分30重量%并混合搅拌至呈均匀状态,获得树脂混合溶液。

[0084] 将上述所得的树脂混合溶液以成为厚度50μm的方式涂布于作为基材的厚度50μm的剥离处理聚酯膜(帝人Dupont Film公司制,Purex A-314)的剥离面上后,在130℃加热干燥3分钟形成密封层。在作为脱模膜的25μm的剥离处理聚酯膜(东洋纺织制,东洋纺Ester Film E7006)的剥离面层叠干燥后的密封层表面,制作厚度均匀的实施例1的有机EL元件密封用透明树脂片。

[0085] (实施例2~13)

[0086] 除设置为表1所示的配合组成以外,与实施例1同样地,制作实施例2~13的有机EL元件密封用透明树脂片。

[0087] (比较例1~13)

[0088] 除设置为表2所示的配合组成以外,与实施例1同样地,制作比较例1~13的有机EL元件密封用透明树脂片。需要说明的是,比较例4和比较例6由于在混合搅拌后的树脂混合溶液发生凝胶化,故无法进行之后的膜化。

[0089] (原材料)

[0090] <热塑性树脂>

[0091] A1:Septon S2002(Kuraray股份有限公司制:氢化苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物)

[0092] A2:Taftec H1041(旭化成化学股份有限公司制:氢化苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物)

[0093] A3:Taftec M1913(旭化成化学股份有限公司制:氢化苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物,酸改性物)

[0094] A4:Septon S4033(Kuraray股份有限公司制:氢化苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物)

[0095] A5:S1BSTAR 103T(KANEKA股份有限公司制:氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物)

[0096] A6:Quintac 3280(日本Zeon股份有限公司制:苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物)

[0097] A7:JSR TR2601(JSR股份有限公司制:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物)

[0098] A8:Oppanol B15SFN(BASF公司制:聚异戊二烯)

[0099] <增粘树脂>

[0100] B1:Alkon P100(荒川化学工业股份有限公司制:C9系氢化石油树脂)

[0101] B2:1-MARV P100(出光兴产股份有限公司制:C5/C9系氢化石油树脂)

[0102] B3:Petocol 100T(TOSOH股份有限公司制:C9系石油树脂)

[0103] B4:P1NE CRYSTAL KE311(荒川化学工业股份有限公司制:氢化松香酯)

[0104] <干燥剂>

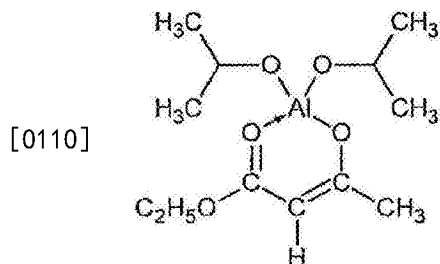
[0105] C1:ALCH(川研精密化学股份有限公司制:下述化学式(化2)所示的化合物,分子量274)

[0106] C2:Chelope EH-2(HOPE制药股份有限公司制:下述化学式(化3)表示的化合物,分子量438)

[0107] C3:Chelope C10-2(HOPE制药股份有限公司制:下述化学式(化4)表示的化合物,分子量470)

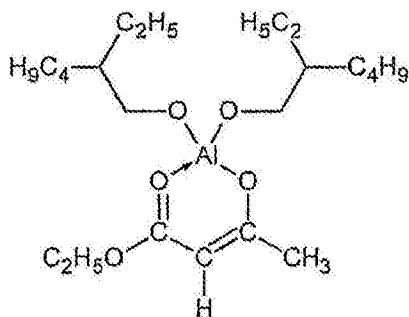
[0108] C4:Alumichelat M(川研精密化学股份有限公司制:下述化学式(化5)表示的化合物,分子量490)

[0109] 【化2】



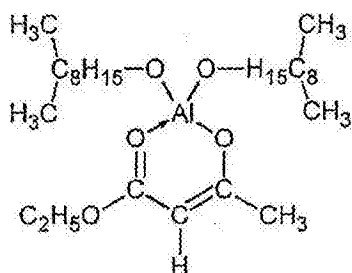
[0111] 【化3】

[0112]



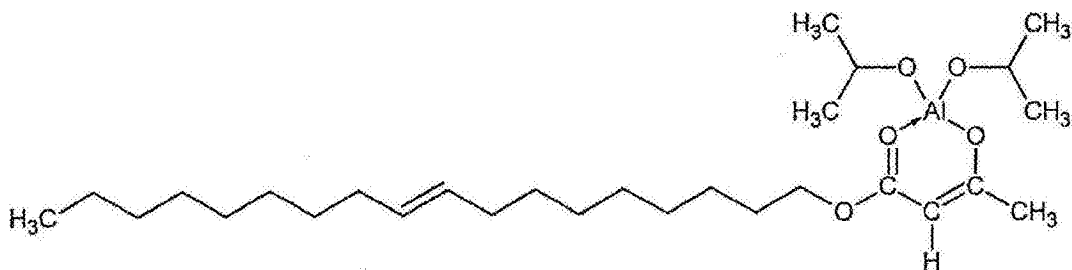
[0113] 【化4】

[0114]



[0115] 【化5】

[0116]



[0117] <增塑剂>

[0118] D1:日石聚丁烯HV-100(JX日矿日石能源股份有限公司制:聚丁烯)

[0119] (评价方法)

[0120] 根据以下评价方法进行评价。结果示于表1、表2。

[0121] <酸值>

[0122] 用甲苯将除去干燥剂后的树脂混合物混合溶液调整为固体成分30重量%后,对于各种酸改性树脂1g,使用甲氧化钠(CH₃ONa)进行中和滴定,测定所用的甲氧化钠(CH₃ONa)的质量(mg)作为酸值。

[0123] <AM/Y>

[0124] 将有机EL元件密封用透明树脂组合物的酸值设为A(mgCH₃ONa/g),干燥剂的分子量设为M时,算出将干燥剂相对于树脂成分100重量份的重量比设为Y时的AM/Y。

[0125] <溶液稳定性>

[0126] 将全部成分混合搅拌后的树脂混合溶液在23℃静置1小时后,对以线直径0.6mm×16目的不锈钢制网过滤时有无凝胶化进行目视评价。确认网上有凝胶状物记为×,没有确认到凝胶状物记为○。

[0127] <透光率>

[0128] 使用分光光度计(日立高科技制分光光度计U-4100型固体试样测定系统)求出有机EL元件密封用透明树脂组合物的透光率。具体而言,制作在80℃贴合且调整至0.1mm厚的

有机EL元件密封用透明树脂片,求出在25℃的550nm的透光量。

[0129] <粘接力>

[0130] 剥离调整后的有机EL元件密封用透明树脂片的25μm的剥离处理聚酯膜,在80℃贴合38μm的易粘接处理聚酯膜(帝人Dupont Film公司制,G2-C)后,剥离50μm的剥离处理聚酯膜制成试验片。依据J1SR3202,以玻璃作为被粘接体在贴合温度80℃下贴合至所得试验片的密封层表面,依据J1SZ0237,通过180°剥离法从被粘接体剥离试验片而评价粘接力。

[0131] <保持力>

[0132] 与上述粘接力评价同样地制作试验片,依据J1SR3202,以玻璃作为被粘接体在贴合温度80℃下贴合至所得试验片的密封层表面,依据J1SZ0237,安装所规定的秤锤,将在100℃下经过24小时后的偏移距离作为保持力进行了评价。需要说明的是,将在24小时以内试验片剥落的情况记为“>25”。

[0133] <暗点>

[0134] 在包含绝缘性透明玻璃的元件基板上制作具有阳极、其上面具有有机层、进而在其上面具有阴极的有机EL元件。接着,剥离调整后的有机EL元件密封用透明树脂片的25μm的剥离处理聚酯膜,配置于上述有机EL元件的上述阴极的上面。之后,剥离有机EL元件密封用透明树脂片的50μm的剥离处理聚酯膜,将作为密封基板的绝缘性透明玻璃配置于有机EL元件密封用透明树脂片的密封层上面,在减压下在80℃以0.6MPa的压力加压1分钟,制作有机EL显示器的模型。

[0135] 接着,在80℃85%RH下处理上述模型500小时,之后,冷却至室温(25℃)后,起动有机EL元件,观察暗点(非发光部位)。将暗点的面积相对于整体低于5%的情况作为暗点的发生的抑制优异而评价为“○”,将5%以上的情况作为暗点的发生的抑制较差而评价为“×”。

[0136] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
热塑性树脂A [重量份]	A1	20	20						20	20				
	A2			20		10								
	A3				20	10					20	20	20	20
	A4						20							
	A5							20						
	A6													
	A7													
	A8													
增粘树脂B [重量份]	B1	70		70	70	70	70	70	50	70	70	70	70	70
	B2		70											
	B3													
	B4													
干燥剂C [重量份]	C1	5	5	5	5	5	5	5	5			3.5	10	3.4
	C2									10	10			
	C3													
	C4													
增粘剂D [重量份]	D1	10	10	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10
	酸值[mgCH ₃ ONa/g]	0.0	0.0	0.0	2.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	2.0	2.0	2.0
AM/Y	0	0	0	0	110	55	0	0	0	0	85	157	55	161
	透光率[%]	92	92	92	80	91	92	92	92	90	88	80	88	90
溶液稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	粘接力[N/25mm]	10	11	9.5	17	15	11	12	14	11.5	18	15	18.5	15
保持力[mm]	3	2.7	3	3.3	3.3	4	3.8	4.5	2.5	3	3.2	2.7	3.2	3.2
	暗点	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0138] [表2]

[0139]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13
热塑性树脂 A [重量份]	A1					20	20	20	20	20	20		50	
	A2													
	A3				20									20
	A4													
	A5													
	A6	20												
	A7		20											
	A8			30										
增粘树脂 B [重量份]	B1	70	70	70	70				70	70	70	80		70
	B2													
	B3					70								
	B4						70							
	B5							70						
干燥剂 C [重量份]	C1	5	5	5	3	5	5	5				5	5	3.36
	C2													
	C3									5				
	C4										5			
增粘剂 D [重量份]	D1	10	10		10	10	10	10	10	10	10	20	50	10
酸值 [mgCH ₃ ONa/g]		0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
AM/Y		0	0	0	162	0	164	0	—	0	0	0	0	163
透光率 [%]		81	83	82	—	82	—	92	92	70	50	92	91	—
溶液稳定性		○	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	×
粘接力 [N/25mm]		11.5	10	9	—	10	—	8.5	9	10	10	0.2	4	—
保持力 [mm]		8.5	3.5	>25	—	3	—	4	3.5	3	3	>25	>25	—
暗点		×	×	○	—	○	—	×	×	○	○	×	○	—

[0140] 实施例1~13含有热塑性树脂和增粘树脂及以化学式(化1)表示的有机金属化合物作为必要成分,在0.1mm厚时对于具有550nm波长的光的透光率为85%以上,具有AM/Y<162的关系,且热塑性树脂含有苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物,故溶液稳定性、粘接力、保持力、暗点的所有特性均为良好的结果。

[0141] 与此相对,比较例1、2由于苯乙烯系A-B-A型三嵌段体未被氢化,故耐候性低并发生暗点,另外透光率也低于85%。另外,比较例3由于热塑性树脂不是苯乙烯三嵌段,故凝聚力低且保持力差,其结果是,在暗点试验气氛(85℃、85%)下密封基板偏移而有机EL元件露出,故产生暗点。比较例4、6、13由于AM/Y为162以上,故有机EL元件密封用透明树脂组合物的漆料凝胶化而无法片化。比较例5由于增粘树脂未被氢化,故透明性较低且透光率低于85%。比较例7由于不含以化学式(化1)所示的有机金属化合物,故确认到暗点生长。比较例8、9由于有机金属化合物的碳数超过8个,故透明性降低而透光率低于85%。比较例10由于不含热塑性树脂,故粘接力 and 保持力较低,其结果是,在暗点试验气氛中基板偏移而有机EL元件露出,因而发生暗点。比较例11由于不含增粘树脂,故凝聚力较低且保持力差,其结果是,在暗点试验气氛下密封基板偏移而有机EL元件露出,故发生暗点。

[0142] 符号说明

[0143] 1:有机电致发光元件密封用树脂片

[0144] 2:基材片

[0145] 3:密封层

[0146] 4:脱模膜

[0147] 5:元件基板

[0148] 6:有机EL元件

[0149] 61:阳极

[0150] 62:有机层

[0151] 63:阴极

[0152] 7:有机EL元件密封用透明树脂层

[0153] 8:密封基板

[0154] 9:壳体

[0155] 10:有机EL显示器

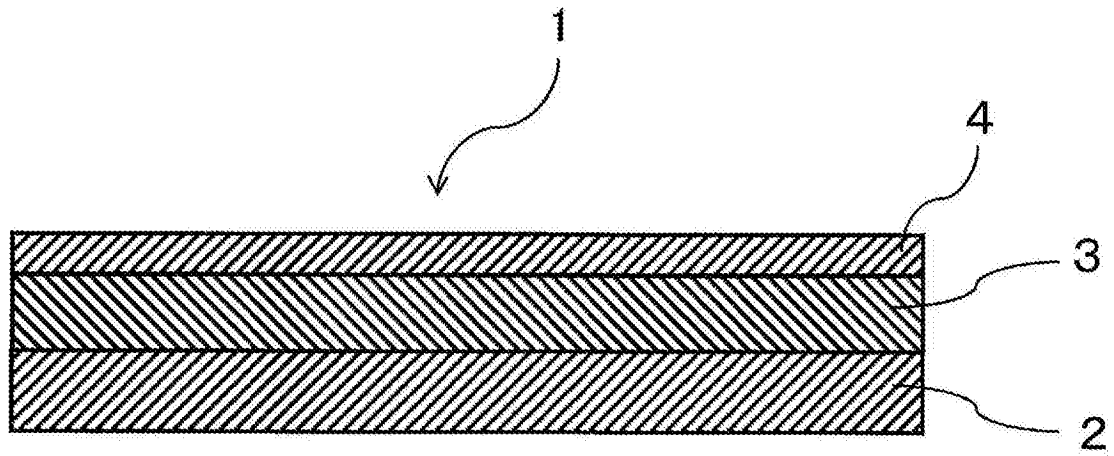


图1

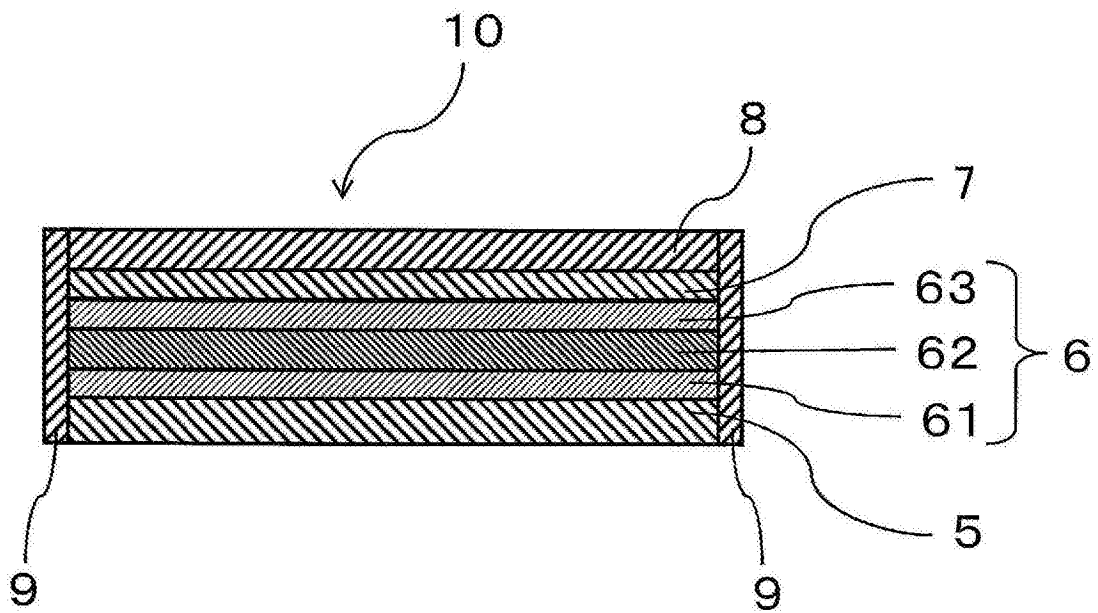


图2

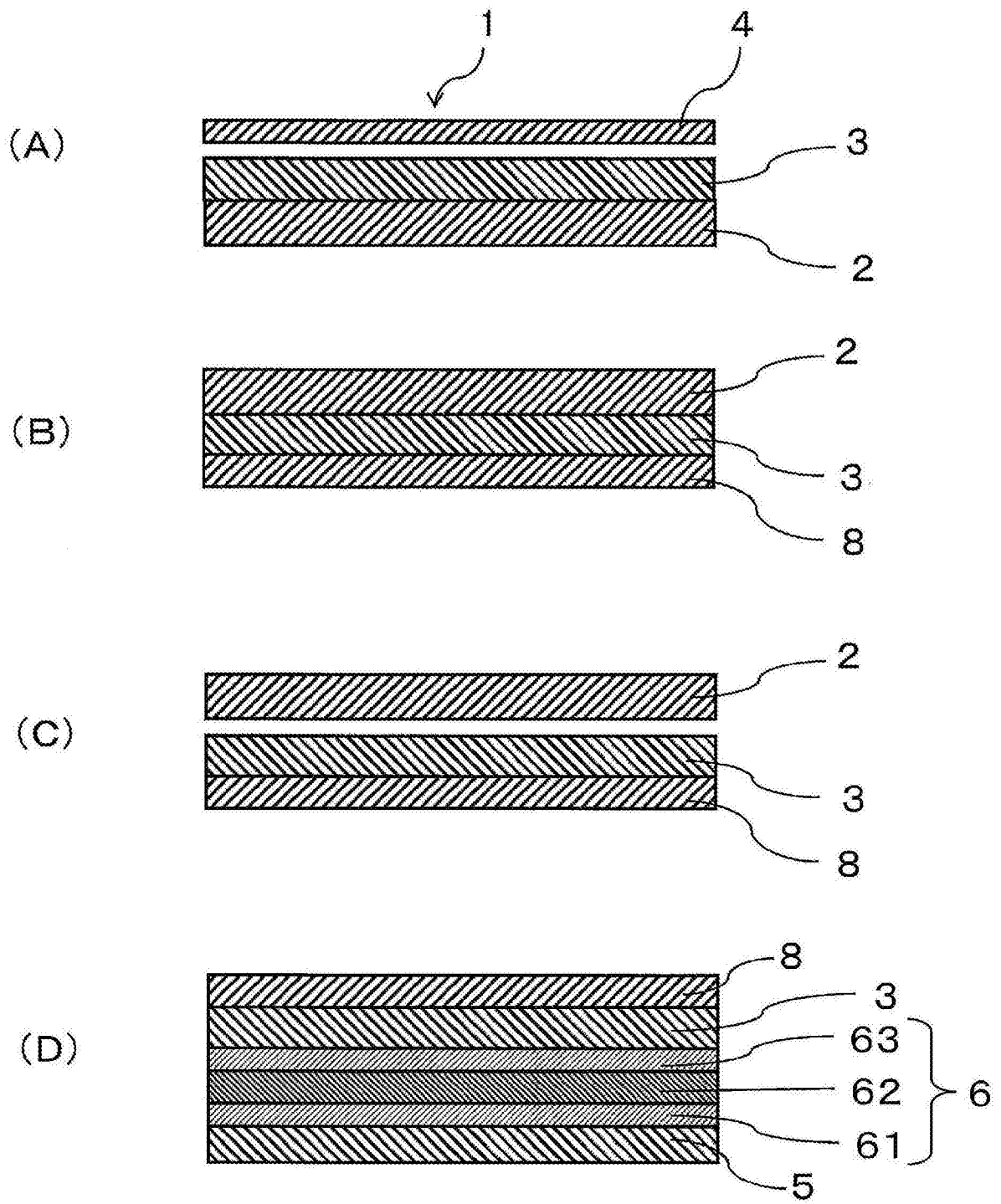


图3

专利名称(译)	有机电致发光元件密封用透明树脂组合物、有机电致发光元件密封用树脂片、及图像显示装置		
公开(公告)号	CN104885562B	公开(公告)日	2017-03-01
申请号	CN201380068119.6	申请日	2013-12-20
申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	古河电气工业株式会社		
[标]发明人	石黑邦彦 三枝哲也 斋藤惠司 青山真沙美 中村俊光 三原尚明 浅沼匠		
发明人	石黑邦彦 三枝哲也 斋藤惠司 青山真沙美 中村俊光 三原尚明 浅沼匠		
IPC分类号	H05B33/04 C08K5/057 C08K5/101 C08L53/00 C08L57/02 G09F9/30 H01L27/32 H01L51/50		
CPC分类号	C09D125/08 C08K5/0091 C08K5/01 C08K5/057 C08K5/07 C08K5/56 C08L53/025 C08L57/02 C09D109/06 C09D123/22 C09D193/04 H01L51/524		
审查员(译)	梁明明		
优先权	2012281397 2012-12-25 JP		
其他公开文献	CN104885562A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种具有充分的水分阻断效果、柔软性优异的有机EL元件密封用透明树脂组合物、有机EL元件密封用树脂片、及图像显示装置。本发明的有机EL元件密封用透明树脂组合物的特征在于含有热塑性树脂、增粘树脂和以下述化学式表示的有机金属化合物作为必要成分，在0.1 mm厚度时对550nm波长的透光率为85%以上，且将除去有机金属化合物后的酸值设为A，将有机金属化合物的重均分子量设为M，将相对于树脂成分100重量份的重量比设为Y时，具有 $AM/Y < 162$ 的关系，且热塑性树脂包含苯乙烯系A-B-A型三嵌段体的氢化物，(式中，R1~R4表示含有碳数1个以上且8个以下的烷基、芳基、烷氧基、环烷基、酰基的有机基团，M表示3价金属原子，需要说明的是，R1~R4可以分别为相同的有机基团也可不同的有机基团)。

