



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118451124 A

(43) 申请公布日 2024.08.06

(21) 申请号 202380015731.0

(22) 申请日 2023.02.07

(30) 优先权数据

2022-017939 2022.02.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003928 2023.02.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/153387 JA 2023.08.17

(71) 申请人 三井化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 馆野航太郎

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 钟海胜 胡玉美

(51) Int.Cl.

*C08G 59/68* (2006.01)

*C08G 65/18* (2006.01)

*C08K 5/17* (2006.01)

*C08K 5/3435* (2006.01)

*C08L 63/00* (2006.01)

*C08L 71/02* (2006.01)

*C09K 3/10* (2006.01)

*H05B 33/04* (2006.01)

*H10K 50/844* (2006.01)

*H10K 59/10* (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

聚合性组合物、密封材料、图像显示装置和图像显示装置的制造方法

(57) 摘要

聚合性组合物包含阳离子聚合性化合物、光阳离子聚合引发剂和叔胺。叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上。

1. 一种聚合性组合物,其包含:  
阳离子聚合性化合物、  
光阳离子聚合引发剂、以及  
叔胺,  
所述叔胺的配合比例相对于所述光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上。
2. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,使用E型粘度计以25°C、100rpm的条件测定的粘度为100mPa·s以上。
3. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,所述叔胺具有受阻结构。
4. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,所述叔胺为二官能的叔胺。
5. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,所述叔胺具有N-O键。
6. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,所述叔胺具有N-O-C键。
7. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,由下述试验测定的性状为液态,  
试验:对聚合性组合物使用棒涂机No6,在0.7mm厚的无碱玻璃上制作厚度10 $\mu$ m的涂膜;将该涂膜一边进行氮冲洗一边在室温(25°C)放置3分钟;然后,对该涂膜以累积光量1500mJ/cm<sup>2</sup>照射作为波长395nm的UV-LED的紫外线;接着,将经涂布的无碱玻璃倾斜70度,等待5分钟,将涂膜从无碱玻璃下端垂落者判断为液态。
8. 根据权利要求1所述的聚合性组合物,其进一步包含敏化剂。
9. 一种密封材料,其包含权利要求1所述的聚合性组合物的固化物。
10. 一种图像显示装置,其具备:光学元件、以及将所述光学元件密封的权利要求9所述的密封材料。
11. 一种图像显示装置的制造方法,其具备:  
准备光学元件的第1工序;以及  
利用权利要求9所述的密封材料将所述光学元件密封的第2工序。

## 聚合性组合物、密封材料、图像显示装置和图像显示装置的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚合性组合物、密封材料、图像显示装置和图像显示装置的制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,作为具备光学元件的图像显示装置,已知例如有机EL显示器。这样的图像显示装置中,为了抑制光学元件因大气中的水分等而劣化,将光学元件利用密封材料进行密封。

[0003] 密封材料大多使用通过利用喷墨印刷进行涂布并利用紫外线固化进行固化的方式来进行密封的方法。但是,为了应用该方式,必须利用FMM(精细金属掩模)方式将RGB精密地分涂,从而大面积化,所以其存在精度的课题。因此,在制造大面积的OLED显示器时,通常的方式是蒸镀白色的OLED并利用彩色滤光片进行颜色转换。

[0004] 在贴合彩色滤光片时,将密封剂利用分配器等封入并使其固化,但由于利用彩色滤光片进行贴合,因此在结构上较难在贴合后照射紫外线使其固化。因此,已知在贴合前照射紫外线,由光引发剂生成反应引发成分后,再进行贴合,并利用加热使反应完成的方式(例如参照专利文献1)。

[0005] 另外,作为这样的密封用组合物,例如提出了包含固化性树脂、阳离子聚合引发剂以及作为光固化延迟剂的胺化合物的面内密封剂(例如参照专利文献1)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开2013/157059号小册子

[0009] 专利文献2:国际公开2020/149359号小册子

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 另一方面,专利文献1中,由于通过在100°C加热而使面内密封剂固化,因此有可能存在光学元件因加热而损伤这样的不良情况。为了抑制这样的损伤,对密封用组合物要求低温固化性。

[0012] 另外,对这样的密封用组合物要求紫外线照射后的可使用时间。具体而言,对面内密封剂照射紫外线后,例如利用彩色滤光片等进行贴合,然后利用加热使其固化,但如果在贴合时粘度变得足够高,则会导致面内密封剂的流动性降低,因此无法以正确尺寸进行贴合。因此,在紫外线照射后必须保持粘度以某种程度低的状态。

[0013] 本发明提供聚合性组合物、包含该聚合性组合物的固化物的密封材料、具备该密封材料的图像显示装置以及图像显示装置的制造方法,该聚合性组合物通过使用叔胺作为固化延迟剂,从而可在保持光照射后的活性种捕捉性能的状态下利用加热使酸容易地脱离,由此实现低温固化性和光照射后的低增粘性的兼顾。

[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 本发明[1]为一种聚合性组合物,其包含阳离子聚合性化合物、光阳离子聚合引发剂以及叔胺,上述叔胺的配合比例相对于上述光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上。

[0016] 本发明[2]包含上述[1]所记载的聚合性组合物,使用E型粘度计以25°C、100rpm的条件测定的粘度为100mPa·s以上。

[0017] 本发明[3]包含上述[1]或[2]所记载的聚合性组合物,上述叔胺具有受阻结构。

[0018] 本发明[4]包含上述[1]~[3]中任一项所记载的聚合性组合物,上述叔胺为二官能的叔胺。

[0019] 本发明[5]包含上述[1]~[4]中任一项所记载的聚合性组合物,上述叔胺具有N-O键。

[0020] 本发明[6]包含上述[1]~[5]中任一项所记载的聚合性组合物,上述叔胺具有N-O-C键。

[0021] 本发明[7]包含上述[1]~[6]中任一项所记载的聚合性组合物,由下述试验测定的性状为液态。

[0022] 试验:对聚合性组合物使用棒涂机No6,在0.7mm厚的无碱玻璃上制作厚度10 $\mu$ m的涂膜。将该涂膜一边进行氮冲洗一边在室温(25°C)放置3分钟。然后,对该涂膜照射紫外线(波长395nm的UV-LED、累积光量1500mJ/cm<sup>2</sup>)。接着,将经涂布的无碱玻璃倾斜70度,等待5分钟,将涂膜从无碱玻璃下端垂落者判断为液态。

[0023] 本发明[8]包含上述[1]~[7]中任一项所记载的聚合性组合物,其进一步包含敏化剂。

[0024] 本发明[9]包含一种密封材料,其包含上述[1]~[8]中任一项所记载的聚合性组合物的固化物。

[0025] 本发明[10]包含一种图像显示装置,其具备:光学元件、以及将上述光学元件进行密封的上述[9]所记载的密封材料。

[0026] 本发明[11]包含一种图像显示装置的制造方法,其具备:准备光学元件的第1工序;以及利用上述[9]所记载的密封材料将上述光学元件进行密封的第2工序。

[0027] 发明效果

[0028] 本发明的聚合性组合物包含阳离子聚合性化合物、光阳离子聚合引发剂、以及叔胺。另外,叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上。

[0029] 如果对这样的聚合性组合物首先照射光,则会从光阳离子聚合引发剂产生酸。接着,该酸会被足量的叔胺捕捉。然后,如果将该聚合性组合物进行低温加热,则上述酸会脱离,聚合性组合物进行聚合(固化)。因此,该聚合性组合物的低温固化性优异。

[0030] 另外,由于聚合性组合物因足量的叔胺而抑制了由光照射引起的聚合(固化),因此光照射后的低增粘性优异。

## 具体实施方式

[0031] 聚合性组合物包含阳离子聚合性化合物、光阳离子聚合引发剂、以及叔胺。

[0032] <阳离子聚合性化合物>

[0033] 作为阳离子聚合性化合物,例如可列举环氧化合物和氧杂环丁烷化合物。优选并用环氧化合物与氧杂环丁烷化合物作为阳离子聚合性化合物。更优选阳离子聚合性化合物由环氧化合物和氧杂环丁烷化合物构成。

[0034] [环氧化合物]

[0035] 作为环氧化合物,例如可列举脂肪族环氧树脂、脂环式环氧树脂和芳香族环氧树脂,优选可列举脂环式环氧树脂。

[0036] 脂环式环氧树脂为具有环氧基和脂肪族环(脂环骨架)且不具有芳香族环的固化性树脂(光固化性树脂、优选为紫外线固化性树脂)。

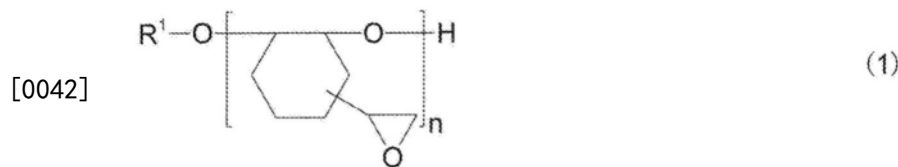
[0037] 作为脂环式环氧树脂,例如可列举含缩水甘油基的脂环式环氧树脂、含缩水甘油醚基的脂环式环氧树脂和含环氧环结构的环氧树脂。

[0038] (含缩水甘油基的脂环式环氧树脂)

[0039] 含缩水甘油基的脂环式环氧树脂例如具有结合于脂肪族环的缩水甘油基。这样的含缩水甘油基的脂环式环氧树脂例如由下述通式(1)表示。

[0040] [化1]

[0041] 化1



[0043] 式(1)中, $R^1$ 表示一价有机基, $n$ 表示聚合度。另外,在构成环己烷环的碳原子上也可结合烷基等取代基。

[0044] 作为上述通式(1)所表示的含缩水甘油基的脂环式环氧树脂,具体而言,例如可列举2,2-双(羟甲基)-1-丁醇的1,2-环氧基-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物。

[0045] 上述通式(1)所表示的含缩水甘油基的脂环式环氧树脂也可使用市售品。作为上述通式(1)所表示的含缩水甘油基的脂环式环氧树脂的市售品,例如可列举EHPE3150(环氧当量170~190g/eq.、DAICEL公司制)。

[0046] (含缩水甘油醚基的脂环式环氧树脂)

[0047] 含缩水甘油醚基的脂环式环氧树脂具有结合于脂肪族环的缩水甘油醚单元。优选含缩水甘油醚基的脂环式环氧树脂为具有结合于脂肪族环的多个缩水甘油醚单元的含聚缩水甘油醚的脂环式环氧树脂。

[0048] 作为含缩水甘油醚的脂环式环氧树脂,例如可列举二官能型含缩水甘油醚的脂环式环氧树脂。作为二官能型含缩水甘油醚的脂环式环氧树脂,例如可列举氢化双酚A二缩水甘油醚、氢化双酚F二缩水甘油醚和六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯。

[0049] (含环氧环结构的环氧树脂)

[0050] 含环氧环结构的环氧树脂具有环氧环结构,该环氧环结构具有环氧基,该环氧基由形成脂肪族环的邻接的2个碳原子和与这2个碳原子结合的1个氧原子构成。

[0051] 作为含环氧环结构的环氧树脂,例如可列举含环氧环己烷结构的环氧树脂(以下设为含ECH结构的环氧树脂)。

[0052] 作为含ECH结构的环氧树脂,例如可列举下述化学式(2)所表示的含有1个ECH结构

的环氧树脂、下述化学式(3)所表示的含有1个ECH结构的环氧树脂、下述通式(4)所表示的含有2个ECH结构的环氧树脂和它们的改性物。

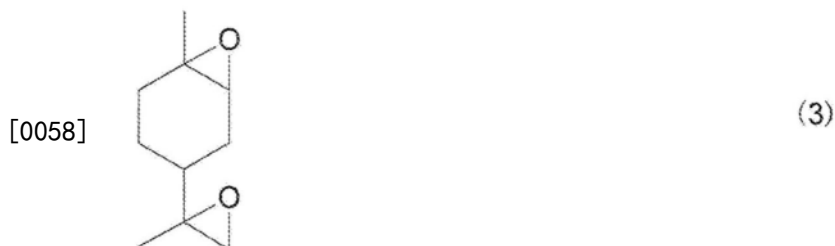
[0053] [化2]

[0054] 化2



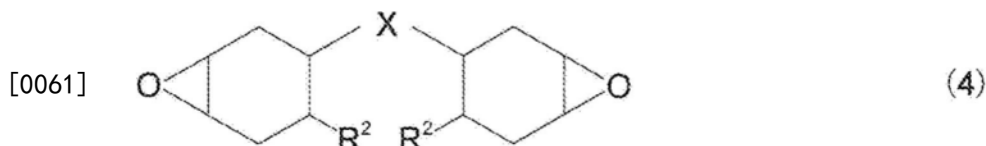
[0056] [化3]

[0057] 化3



[0059] [化4]

[0060] 化4



[0062] 式(4)中,X表示连接基(具有1个以上原子的二价基)。R<sup>2</sup>表示选自由氢原子、氟原子、烷基、氟烷基、芳基、呋喃基和噻吩基组成的组中的1个原子或取代基。式(4)中的2个R<sup>2</sup>可以相互相同也可以相互不同。

[0063] 上述通式(4)所表示的含有2个ECH结构的环氧树脂(以下设为通式(4)所表示的含ECH结构的环氧树脂)在分子两末端具有ECH结构(环氧环己基),且2个环氧环己基经由连接基相结合。需要说明的是,环氧环己基为包含环己烷环以及由形成环己烷环的邻接的2个碳原子和与这2个碳原子结合的1个氧原子构成的环氧基的官能团。

[0064] 上述通式(4)中,作为R<sup>2</sup>所示的烷基,例如可列举碳原子数1~6的直链或支链状的烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等)等。

[0065] 上述通式(4)中,作为R<sup>2</sup>所示的氟烷基,例如可列举碳原子数1~6的直链或支链状的氟烷基(例如全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基等)等。

[0066] 上述通式(4)中,作为R<sup>2</sup>所示的芳基,例如可列举碳原子数6~18的芳基(例如苯基、萘基等)等。

[0067] 上述通式(4)中,作为X所示的连接基,例如可列举氧原子、硫原子、二价烃基、聚氧亚烷基、羰基、醚基、硫醚基、酯基、碳酸酯基、酰胺基和它们连结所得的基团等。

[0068] 作为二价烃基,例如可列举碳原子数1~20的直链或支链状的亚烷基(例如亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、亚丁基等)、碳原子数1~20的直链或支链状的不饱和烃基(例如亚丙烯基、甲基亚丙烯基、亚丁烯基等)等。

[0069] 作为聚氧亚烷基,例如可列举碳原子数1~120的直链或支链状的聚氧亚烷基(例如聚氧亚乙基、聚氧亚丙基等)等。

[0070] 作为通式(4)所表示的含ECH结构的环氧树脂,具体而言,例如可列举双(3,4-环氧环己基甲基)醚、1,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)乙烷、2,2-双(3,4-环氧环己烷-1-基)丙烷、3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧基)环己烷羧酸酯和 $\epsilon$ -己内酯改性3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯,优选可列举3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧基)环己烷羧酸酯。

[0071] 另外,上述通式(4)所表示的含ECH结构的环氧树脂也可使用市售品。作为上述通式(4)所表示的含ECH结构的环氧树脂的市售品,例如可列举Celloxide 8010、Celloxide 2021P(环氧当量128~145g/eq.)和Celloxide 2081(以上为DAICEL公司制)。

[0072] 作为含ECH结构的环氧树脂,优选可列举上述通式(4)所表示的含ECH结构的环氧树脂。

[0073] 并且,作为脂环式环氧树脂,优选可列举含缩水甘油基的脂环式环氧树脂和含环氧环结构的环氧树脂,优选可列举:单独使用含环氧环结构的环氧树脂、以及并用含缩水甘油基的脂环式环氧树脂与含环氧环结构的环氧树脂。

[0074] 并用含缩水甘油基的脂环式环氧树脂与含环氧环结构的环氧树脂的情况下,含缩水甘油基的脂环式环氧树脂的配合比例相对于含缩水甘油基的脂环式环氧树脂与含环氧环结构的环氧树脂的总量100质量份例如为1质量份以上、优选为5质量份以上,另外例如为20质量份以下、优选为10质量份以下。另外,含缩水甘油基的脂环式环氧树脂的配合比例相对于阳离子聚合性化合物例如为1质量%以上、优选为3质量%以上,另外例如为15质量%以下、优选为8质量%以下。

[0075] 另外,含环氧环结构的环氧树脂的配合比例相对于含缩水甘油基的脂环式环氧树脂与含环氧环结构的环氧树脂总量100质量份例如为80质量份以上、优选为90质量份以上,另外例如为99质量份以下、优选为95质量份以下。另外,含环氧环结构的环氧树脂的配合比例相对于阳离子聚合性化合物例如为60质量%以上、优选为70质量%以上,另外例如为90质量%以下、优选为80质量%以下。

[0076] 脂环式环氧树脂的重均分子量例如为200以上,且例如为1000以下,优选为500以下。重均分子量(Mw)可以通过以聚苯乙烯为标准物质的凝胶渗透色谱(GPC)来求出。

[0077] 另外,脂环式环氧树脂的环氧当量例如为90g/eq.以上、优选为100g/eq.以上,并且例如为250g/eq.以下、优选为190g/eq.以下。环氧当量可以根据JIS K7236:2001进行测定。

[0078] 环氧化合物可以单独使用或并用两种以上。

[0079] 并且,环氧化合物的配合比例相对于阳离子聚合性化合物例如为65质量%以上、优选为75质量%以上,另外例如为95质量%以下、优选为85质量%以下。

[0080] [氧杂环丁烷化合物]

[0081] 氧杂环丁烷化合物例如含有1个以上且5个以下的氧杂环丁烷环。

[0082] 作为氧杂环丁烷化合物,例如可列举具有1个氧杂环丁烷环的单官能氧杂环丁烷化合物、具有2个氧杂环丁烷环的二官能氧杂环丁烷化合物、以及具有3个以上氧杂环丁烷环的三官能以上的氧杂环丁烷化合物。

[0083] 作为单官能氧杂环丁烷化合物,例如可列举3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-(甲

基)烯丙氧基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基苯、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、乙基二乙二醇(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚和3-环己基甲基-3-乙基-氧杂环丁烷。

[0084] 作为二官能氧杂环丁烷化合物,例如可列举1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]甲基}苯、3,3'-(氧基双亚甲基)双(3-乙基氧杂环丁烷)、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]苯、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲氧基]苯、3,7-双(3-氧杂环丁烷基)-5-氧杂壬烷、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚和双环戊烯基双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,优选可列举3,3'-(氧基双亚甲基)双(3-乙基氧杂环丁烷)。

[0085] 作为三官能以上的氧杂环丁烷化合物,例如可列举三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚和二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚。

[0086] 氧杂环丁烷化合物也可使用市售品。作为氧杂环丁烷化合物的市售品,例如可列举Aron Oxetane OXT-221(3,3'-(氧基双亚甲基)双(3-乙基氧杂环丁烷))、Aron Oxetane OXT-121(以上为东亚合成化学公司制)。

[0087] 作为氧杂环丁烷化合物,优选可列举二官能氧杂环丁烷化合物。

[0088] 氧杂环丁烷化合物可以单独使用或并用两种以上。

[0089] 氧杂环丁烷化合物的配合比例相对于阳离子聚合性化合物例如为5质量%以上、优选为15质量%以上,另外,例如为60质量%以下、优选为50质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为35质量%以下、尤其优选为25质量%以下。

[0090] 另外,阳离子聚合性化合物的配合比例相对于聚合性组合物例如为80质量%以上、优选为85质量%以上、更优选为90质量%以上,另外,例如为98质量%以下。

[0091] <光阳离子聚合引发剂>

[0092] 光阳离子聚合引发剂例如为通过光照射会产生酸的光产酸剂。

[0093] 光阳离子聚合引发剂没有特别限制,可使用公知的光阳离子聚合引发剂。

[0094] 作为光阳离子聚合引发剂,具体而言,例如可列举芳香族铊盐、芳香族碘铊盐、芳香族重氮铊盐和芳香族铵盐。这些盐的阴离子部分例如为 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、或 $\text{BY}^{4-}$ (Y为被至少2个以上的氟或三氟甲基取代的苯基)。

[0095] 作为芳香族铊盐,例如可列举双[4-(二苯基铊基)苯基]硫醚双六氟磷酸盐、双[4-(二苯基铊基)苯基]硫醚双六氟铊酸盐、双[4-(二苯基铊基)苯基]硫醚双四氟硼酸盐、双[4-(二苯基铊基)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)苯基铊六氟铊酸盐和二苯基-4-(苯硫基)苯基铊四氟硼酸盐。

[0096] 作为芳香族碘铊盐,例如可列举二苯基碘铊六氟磷酸盐、二苯基碘铊六氟铊酸盐、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)碘铊六氟铊酸盐、双(十二烷基苯基)碘铊四氟硼酸盐和双(十二烷基苯基)碘铊四(五氟苯基)硼酸盐。

[0097] 作为芳香族重氮铊盐,例如可列举苯基重氮铊六氟磷酸盐、苯基重氮铊六氟铊酸盐、苯基重氮铊四氟硼酸盐和苯基重氮铊四(五氟苯基)硼酸盐。

[0098] 作为芳香族铵盐,例如可列举1-苄基-2-氰基吡啶鎓六氟磷酸盐和1-苄基-2-氰基吡啶鎓六氟锑酸盐。

[0099] 另外,也可使用光阳离子聚合引发剂的市售品。具体而言,可列举Irgacure250、Irgacure270、Irgacure290(以上为BASF公司制);CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-310B、CPI-400PG(以上为SAN-APRO公司制);SP-150、SP-170、SP-171、SP-056、SP-066、SP-130、SP-140、SP-601、SP-606、SP-701(以上为ADEKA公司制)。

[0100] 光阳离子聚合引发剂可以单独使用或并用两种以上。

[0101] 光阳离子聚合引发剂的配合比例相对于阳离子聚合性化合物100质量份例如为0.25质量份以上、优选为0.5质量份以上、更优选为0.8质量份以上、进一步优选为1.0质量份以上、尤其优选为1.3质量份以上,另外例如为5.0质量份以下、优选为4.0质量份以下、更优选为3.0质量份以下、进一步优选为2.5质量份以下、尤其优选为2.0质量份以下。

[0102] <叔胺>

[0103] 叔胺捕捉通过光照射从光阳离子聚合引发剂生成的酸。

[0104] 作为叔胺,例如可列举具有1个氨基的单官能叔胺、具有2个氨基的二官能叔胺、以及具有3个以上氨基的三官能以上的叔胺,从酸捕捉效率高的观点考虑,优选可列举二官能叔胺和三官能以上的叔胺,从可与环氧化合物保持良好相容性的观点考虑,更优选可列举二官能叔胺,从加热时的酸脱离容易度的观点考虑,进一步优选可列举具有N-O键的二官能叔胺、尤其优选为具有N-O-C键的二官能叔胺。

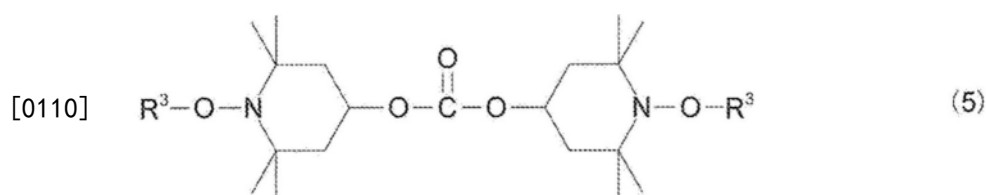
[0105] 另外,叔胺优选具有受阻结构。作为受阻结构,例如可列举2,2,6,6-四甲基哌啶等具有空间位阻的结构。

[0106] 叔胺优选为具有受阻结构的二官能叔胺。即,叔胺优选具有2个2,2,6,6-四甲基哌啶结构。

[0107] 作为这样的叔胺,例如可列举下述通式(5)所表示的化合物和下述通式(6)所表示的化合物。

[0108] [化5]

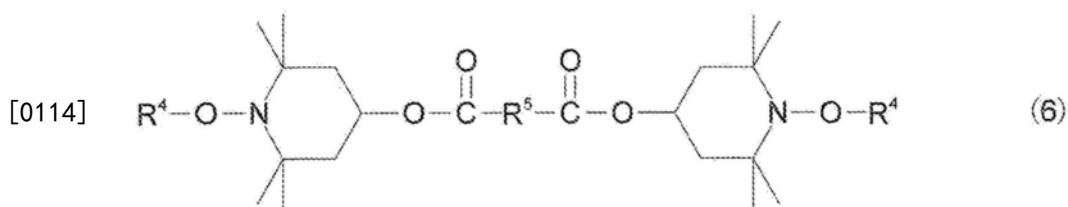
[0109] 化5



[0111] 式(5)中, $R^3$ 表示碳原子数1~20的烷基。作为碳原子数1~20的直链或支链状的烷基,例如可列举丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和二十烷基。式(5)中的2个 $R^3$ 可以相互相同也可以相互不同。

[0112] [化6]

[0113] 化6

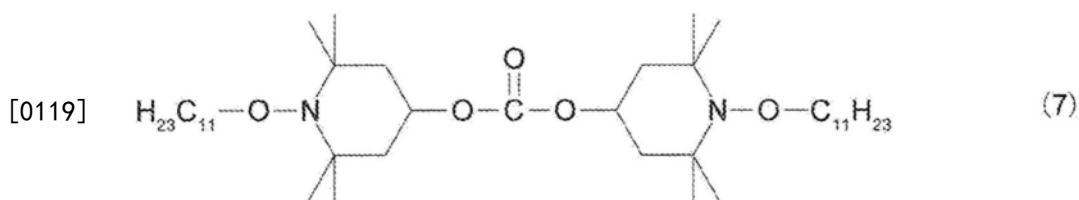


[0115] 式(6)中, $R^4$ 表示碳原子数1~20的直链或支链状的烷基。作为碳原子数4~20的直链或支链状的烷基,例如可列举丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和二十烷基。式(5)中的2个 $R^4$ 可以相互相同也可以相互不同。 $R^5$ 表示碳原子数1~8的亚烷基。作为碳原子数1~8的亚烷基,例如可列举亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基和亚辛基。

[0116] 作为上述通式(5)所表示的化合物,优选可列举下述通式(7)所表示的化合物(上述通式(5)中, $R^3$ 表示十一烷基)。

[0117] [化7]

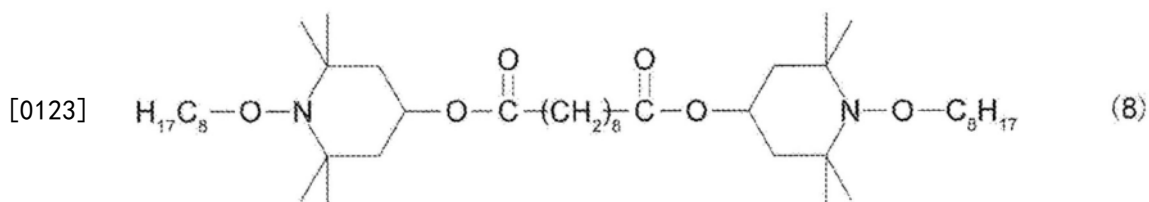
[0118] 化7



[0120] 另外,作为上述通式(6)所表示的化合物,优选可列举下述通式(8)所表示的化合物(上述通式(6)中, $R^4$ 表示辛基, $R^5$ 表示亚辛基)。

[0121] [化8]

[0122] 化8



[0124] 叔胺也可使用市售品。作为叔胺的市售品,例如可列举ADKSTAB LA-81(上述通式(7)所表示的化合物、ADEKA株式会社制)和Tinuvin 123(上述通式(8)所表示的化合物、BASF日本株式会社制)。

[0125] 从对由光阳离子聚合引发剂产生的酸的捕捉性的观点考虑,叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上、优选为70质量份以上、更优选为80质量份以上、进一步优选为90质量份以上、尤其优选为100质量份以上。

[0126] 叔胺可以单独使用或并用两种以上。

[0127] 另外,叔胺的配合比例相对于阳离子聚合性化合物100质量份例如为1质量份以上、优选为1.3质量份以上,另外例如为10质量份以下、优选为5质量份以下、更优选为3质量份以下、进一步优选为2质量份以下。

[0128] 另外,叔胺的配合比例相对于聚合性组合物例如为0.6质量%以上、优选为1质量%以上,另外例如为10质量%以下、优选为5质量%以下。

[0129] <聚合性组合物的调制>

[0130] 在调制聚合性组合物时,将阳离子聚合性化合物、光阳离子聚合引发剂、以及叔胺进行混合。由此调制聚合性组合物。

[0131] [敏化剂]

[0132] 在上述调制中,优选配合敏化剂。即,聚合性组合物优选包含敏化剂。

[0133] 作为敏化剂,例如可列举咪唑类、苯乙酮类、二苯甲酮类、萘类、酚类、双乙酰(biacetyl)、曙红、孟加拉国玫红、芪类、葱类(例如9,10-二(辛酰氧基)葱)、以及吩噻嗪类,优选可列举葱类。

[0134] 敏化剂的配合比例相对于阳离子聚合性化合物100质量份例如为0.1质量份以上、优选为0.5质量份以上,另外例如为5质量份以下、优选为2质量份以下、更优选为1质量份以下。

[0135] 另外,敏化剂的配合比例相对于聚合性组合物例如为0.1质量%以上、优选为0.2质量%以上、更优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上,另外例如为5质量%以下、优选为2质量%以下、更优选为1质量%以下。

[0136] 敏化剂可以单独使用或并用两种以上。

[0137] [增粘剂]

[0138] 在上述调制中,根据需要也可配合增粘剂。即,聚合性组合物也可包含增粘剂。

[0139] 作为增粘剂,例如可列举天然松香、改性松香、聚萘烯系树脂、合成石油树脂、香豆酮系树脂、酚系树脂、二甲苯系树脂、苯乙烯系树脂(例如苯乙烯聚合物)和异戊二烯系树脂,优选可列举苯乙烯系树脂。

[0140] 增粘剂的配合比例相对于阳离子聚合性化合物100质量份例如为1质量份以上、优选为3质量份以上,另外例如为10质量份以下。

[0141] 另外,增粘剂的配合比例相对于聚合性组合物例如为1质量%以上、优选为3质量%以上,另外例如为10质量%以下。

[0142] 增粘剂可以单独使用或并用两种以上。

[0143] [其他成分]

[0144] 在上述调制中,根据需要也可配合添加剂。即,聚合性组合物也可包含添加剂。

[0145] 作为添加剂,例如可列举抗氧化剂、聚合引发助剂、抗老化剂、润湿性改良剂、表面活性剂、增塑剂、紫外线吸收剂、防腐剂和抗菌剂。

[0146] 添加剂的配合比例可根据用途和目的适当设定。

[0147] 添加剂可以单独使用或并用两种以上。

[0148] 另外,也可利用公知的有机溶剂将聚合性组合物稀释。

[0149] <聚合性组合物的物性>

[0150] 聚合性组合物的使用E型粘度计以25℃、100rpm的条件测定的粘度例如为101mPa·s以上、优选为106mPa·s以上、更优选为111mPa·s以上、进一步优选为116mPa·s以上。

[0151] 如果上述粘度在上述下限以上,则涂布时的形状保持性优异。

[0152] 另外,上述粘度例如为500mPa·s以下、优选为400mPa·s以下、更优选为300mPa·s以下、进一步优选为250mPa·s以下、尤其优选为200mPa·s以下。

[0153] 如果上述粘度在上述上限以下,则聚合性组合物的贴合时的流动性优异。

[0154] 另外,聚合性组合物的性状优选为液态。聚合性组合物的性状确认方法在后述的实施例中的光照射后的低增粘性评价中详述。

[0155] 另外,聚合性组合物的固化物优选具有透明性。具体而言,聚合性组合物的固化物的全光线透过率(根据JIS K 7361-1)例如为80%以上、优选为85%以上、更优选为90%以上,另外例如为100%以下。

[0156] <作用效果>

[0157] 聚合性组合合物包含阳离子聚合性化合物、光阳离子聚合引发剂以及叔胺。另外,叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上。

[0158] 对这样的聚合性组合合物首先照射光时,由光阳离子聚合引发剂产生酸。接着,该酸被足量(叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上)的叔胺捕捉。然后,将该聚合性组合合物进行低温加热(例如为90°C以下、优选为85°C以下,另外,例如为40°C以上、优选为60°C以上)时,上述酸脱离,聚合性组合合物进行聚合(固化)。因此,该聚合性组合合物的低温固化性优异。其结果是,例如在将该聚合性组合合物用于密封具备光学元件的图像显示装置中的光学元件的情况下,能够抑制光学元件因热而损伤。

[0159] 另外,由于聚合性组合合物因足量的叔胺而抑制了由光照射造成的聚合(固化),因此光照射后的低增粘性优异。

[0160] <密封材料>

[0161] 密封材料包含上述聚合性组合合物的固化物。由于密封材料包含上述聚合性组合合物的固化物,因此低温固化性优异。

[0162] <图像显示装置>

[0163] 图像显示装置具备光学元件以及将光学元件进行密封的上述密封材料。在图像显示装置中,光学元件被上述密封材料密封,因此能够确实地抑制光学元件因热而损伤。

[0164] <图像显示装置的制造方法>

[0165] 图像显示装置的制造方法具备:准备光学元件的第1工序、以及利用上述密封材料将光学元件进行密封的第2工序。

[0166] 在第1工序中,准备光学元件。

[0167] 在第2工序中,利用密封材料将光学元件进行密封。具体而言,例如通过喷墨印刷,以密封光学元件的方式涂布上述聚合性组合合物,然后使聚合性组合合物固化。由此,利用密封材料将光学元件进行密封。

[0168] 实施例

[0169] 接下来,基于实施例和比较例对本发明进行说明,但本发明不限于下述实施例。需要说明的是,只要没有特别说明,“份”和“%”为质量基准。另外,以下记载中使用的配合比例(含有比例)、物性值、参数等具体数值可替代为在上述“具体实施方式”中记载的对应于它们的配合比例(含有比例)、物性值、参数等相应记载的上限值(定义为“以下”、“小于”的数值)或下限值(定义为“以上”、“超过”的数值)。

[0170] <成分的详情>

[0171] 以下对各实施例和各比较例中使用的成分的商品名和简称进行详述。

[0172] EHPE3150:2,2-双(羟甲基)-1-丁醇的1,2-环氧基-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成

物、上述通式(1)所表示的含缩水甘油基的脂环式环氧树脂、环氧当量170~190g/eq.、DAICEL公司制

[0173] CEL2021P:3,4-环氧环己基甲基(3,4-环氧基)环己烷羧酸酯、上述通式(4)所表示的含ECH结构的环氧树脂、商品名“Celloxide 2021P”、分子量:252.3、环氧当量:128~145g/eq.、DAICEL公司制

[0174] OXT221:3,3'-(氧基双亚甲基)双(3-乙基氧杂环丁烷)、商品名“Aron Oxetane OXT-221”、东亚合成化学公司制

[0175] LA-81:上述通式(7)所表示的化合物、商品名“ADKSTAB LA-81”、ADEKA株式会社制

[0176] Tinuvin 123:上述通式(8)所表示的化合物、商品名“Tinuvin 123”、BASF日本株式会社制

[0177] UVS581:9,10-二(辛酰氧基)蒽、商品名“ANTHRACURE UVS-581”、川崎化成工业(株)制

[0178] BHT:二丁基羟甲苯

[0179] <聚合性组合物的调制>

[0180] 实施例1~实施例8和比较例1~比较例4

[0181] 基于表1所记载的配方来配合各成分,调制聚合性组合物。

[0182] <评价>

[0183] [粘度]

[0184] 测定各实施例和各比较例的聚合性组合物的粘度。具体而言,使用E型粘度计(TVE-35L型粘度计、东机产业公司制、转子名称:3°×R9.7),根据JIS K5600-2-3(2014年)的锥板粘度计法,测定25°C的粘度。测定时的锥板转速设为100rpm。

[0185] [光照射后的低增粘性]

[0186] 针对各实施例和各比较例的聚合性组合物,使用棒涂机No6,在0.7mm厚的无碱玻璃上制作厚度10μm的涂膜。将该涂膜一边进行氮冲洗一边在室温(25°C)放置3分钟。然后,对该涂膜照射紫外线(波长395nm的UV-LED、累积光量1500mJ/cm<sup>2</sup>)。接着,将经涂布的无碱玻璃倾斜70度,等待5分钟,判断涂膜是否从无碱玻璃的下端垂落。

[0187] (基准)

[0188] A:涂膜从下端垂落(聚合性组合物为液态)。

[0189] B:涂膜虽然向无碱玻璃的下端移动,但没有垂落。

[0190] C:涂膜并未垂落,也无法确认到涂膜移动。

[0191] [低温固化性]

[0192] 针对各实施例和各比较例的聚合性组合物,使用棒涂机No6,在0.7mm厚的无碱玻璃上制作厚度10μm的涂膜。将该涂膜一边进行氮冲洗一边在室温(25°C)放置3分钟。然后,在N<sub>2</sub>冲洗箱中对该涂膜照射紫外线(1000mW、1500mJ/cm<sup>2</sup>)。接着,将该涂膜的涂膜面朝上,以80°C加热30分钟。接着,利用穿戴了保护用具的手碰触加热后的涂膜,确认粘性。针对低温固化性,基于以下基准进行评价。将其结果示于表1。

[0193] (基准)

[0194] A:没有观察到粘性。

[0195] B:虽然整体已固化,但确认到粘性。

[0196] C:为液态,如果碰触会粘到液体。

[0197] [元件损伤性]

[0198] (层叠体的制造)

[0199] 准备在玻璃基板的厚度方向的另一面上形成ITO电极膜而得的基材。接着,针对该基材,对玻璃基板侧使用UV-臭氧处理装置(SEN特殊光源公司制、PL21-200(S)/UVE-200J)进行处理,然后使用碱水溶液、纯水、丙酮和异丙醇分别实施15分钟的超声波清洗,最后使用丙酮实施10分钟的超声波清洗。

[0200] 接着,将该基材固定于真空蒸镀装置的基板固定架。另外在一个素胚坩埚(第1坩埚)中放入二吡嗪并[2,3-f:2',3'-h]喹啉啉-2,3,6,7,10,11-六甲腈(HAT-CN)200mg,另外在另一素胚坩埚(第2坩埚)中放入9-苯基-3,6-双(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-9H-咔唑(Tris-PCz)200mg。然后,将真空蒸镀装置的真空腔内减压至 $1 \times 10^{-4}$ Pa。

[0201] 接下来,加热第1坩埚,以蒸镀速度 $0.4 \text{ \AA}/\text{秒}$ 使HAT-CN沉积于基板上。由此,在基材厚度方向的另一面(ITO电极侧)上形成HAT-CN膜(膜厚100nm)。

[0202] 接下来,加热第2坩埚,以蒸镀速度 $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 使Tris-PCz沉积于基板上。由此,在基材厚度方向的另一面(HAT-CN膜侧)上形成Tris-PCz膜(膜厚400nm)。

[0203] 接着,另行准备素胚坩埚(第3坩埚),在其中放入三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )200mg,将真空腔内再次减压至 $1 \times 10^{-4}$ Pa。然后,加热第3坩埚,以蒸镀速度 $0.5 \text{ \AA}/\text{秒}$ 使 $\text{Alq}_3$ 沉积于基板上。由此,在基材厚度方向的另一面(Tris-PCz膜侧)上形成 $\text{Alq}_3$ 膜(膜厚700nm)。

[0204] 接下来,准备一个钨制电阻加热舟(第1加热舟),在其中放入氟化锂200mg,再次将真空腔内减压至 $1 \times 10^{-4}$ Pa。然后,加热第1加热舟,以蒸镀速度 $0.03 \text{ \AA}/\text{秒}$ 使氟化锂沉积于基板上。由此,在基材厚度方向的另一面( $\text{Alq}_3$ 膜侧)上形成氟化锂膜(膜厚5nm)。

[0205] 接下来,准备另一钨制电阻加热舟(第2加热舟),在其中放入镁1g和银200mg,将真空腔内再次减压至 $1 \times 10^{-4}$ Pa。然后,加热第2加热舟,将镁的蒸镀速度设为 $0.9 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以及将银的蒸镀速度设为 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ ,从而以镁/银=9/1的比率的方式使镁和银沉积于基板上。由此,在基材厚度方向的另一面(氟化锂膜侧)上形成由镁和银构成的膜(膜厚150nm)。由此获得具有 $8\text{mm} \times 8\text{mm}$ 有机发光材料层的层叠体。

[0206] 将该层叠体利用各实施例和各比较例的聚合性组合物进行密封。具体而言,在层叠体厚度方向的另一面(由镁和银构成的膜侧)上滴下各实施例和各比较例的聚合性组合物30mg,以395nm、1500mW照射后,利用加热板以 $80^\circ\text{C}$ 加热30分钟,使聚合性组合物固化。由此制造有机EL显示元件。

[0207] 接下来,将该有机EL显示元件在温度 $85^\circ\text{C}$ 的环境下暴露500小时后,施加3V电压,目视确认有机EL显示元件的发光状态。针对元件损伤性,基于以下基准进行评价。将其结果示于表1。

[0208] A:有机EL显示元件没有观察到损伤。

[0209] B:有一部分产生了黑点。

[0210] C:大部分产生了黑点。

[0211] <考察>

[0212] 不包含叔胺但包含伯胺的比较例1和比较例2中,低温固化性降低。即,在比较例1和比较例2中,虽然首先伯胺会捕捉因光照射而由光阳离子聚合引发剂生成的酸,但无法通过之后的低温加热(85°C)使上述酸脱离。因此,可知低温固化性降低。

[0213] 另外,叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份小于60质量份的比较例3和比较例4中,光照射后的低增粘性降低。即,在比较例3和比较例4中,由于用于捕捉因光照射而由光阳离子聚合引发剂生成的酸的叔胺量较少,因此无法确实地捕捉上述酸。因此可知,由于通过光照射使聚合性组合物进行聚合(固化)而导致粘度急剧提高,因此无法确保用于贴合的可使用时间。

[0214] 相对于此,包含叔胺且叔胺的配合比例相对于光阳离子聚合引发剂100质量份为60质量份以上的实施例1~实施例8中,光照射后的低增粘性和低温固化性优异。

[0215] 即,实施例1~实施例8中,由于包含足量的叔胺,因此能够确实地捕捉因光照射而由光阳离子聚合引发剂生成的酸。因此,光照射后的低增粘性优异。另外,上述酸通过低温加热(85°C)而可脱离。因此,低温固化性优异。

[0216] [表1]

[0217]

实施例 · 比较例No.		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	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
阳离子 聚合性 化合物	含缩水甘油基的 脂环式环氧树脂	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5	-	5
	含环氧环结构的 环氧树脂	80	80	80	80	80	80	80	75	75	70	80	75
氧杂环丁烷化合物		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
光阳离子聚合引发剂		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1.5	1.5	1.5	1.5
叔胺		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5
		-	-	0.2	-	2.5	2	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-
伯胺		1.5	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
敏化剂		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
抗氧化剂		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
增粘剂		-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
叔胺相对于阳离子聚合引发剂100质量份的 配合比例(质量份)		-	-	13	-	167	133	100	150	100	100	100	100
粘度(mPa·s)		117	120	115	115	120	120	120	125	125	145	120	125
评价		A	A	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A
		C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

[0218] 需要说明的是,上述发明是作为本发明的例示实施方式提供的,但其只不过是简单的例示,并不做限定性解释。本领域技术人员所了解的本发明的变形例包含在后述的权

项范围内。

[0219] 产业上的可利用性

[0220] 本发明的聚合性组合物、密封材料、图像显示装置和图像显示装置的制造方法例如可适用于有机EL显示器的制造中。