



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103329624 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201180066009. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 21

H05B 33/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H05B 33/22 (2006. 01)

102010061963. 9 2010. 11. 25 DE

C08G 18/79 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/070555 2011. 11. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/069411 DE 2012. 05. 31

(71) 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 J·瓦格纳 S·德尔 T·伯纳特

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 吴晓萍 钟守期

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

包括含具有封端异氰酸酯基团的交联体系的
颜料层的 EL 元件

(57) 摘要

本发明涉及用于制备电致发光元件的制剂，
所述发光元件由基底、至少部分透明的前电极、至
少一个颜料层、任选的介电层、背电极和用于接触
电极的母线、任选的覆盖层或层压材料。本发明还
涉及制备电致发光元件的方法，优选使用丝网印
刷进行。制备颜料层和介电层的制剂包含作为粘
合剂的与异氰酸酯反应的组分和封端异氰酸酯和
/ 或封端二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯。

1. EL 元件,其包括:

基底、前电极和背电极以及颜料层,其中颜料层包括:

a) 粘合剂体系,包括:

具有热可逆封端的异氰酸酯基团的组分 aa)

和一种或多种与异氰酸酯反应的组分 ab) 和

b) 在电场中发光的颜料或晶体。

2. 权利要求 1 的 EL 元件,其中粘合剂体系包括以下作为组分 aa):

脂族、环脂族、芳脂族和 / 或芳族二异氰酸酯或三异氰酸酯及其与亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲、噁二嗪三酮、噁唑啉酮、酰基脲和 / 或包含两个或更多个游离 NCO 基团的碳二亚胺结构的更高分子量的次生产物,以及以下作为组分 ab): 酚、酞如丁酮酞、丙酮酞或环己酮酞、内酰胺如 ϵ -己内酰胺、胺如 N-叔丁基苄胺或二异丙胺、3,5-二甲基吡唑、三唑、含有可脱质子基团的酯如马来酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯或其混合物和 / 或与其他封端剂的混合物。

3. 权利要求 2 的 EL 元件,其中组分 aa) 为选自下列的至少一种:四亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯和环己烷-1,4-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮-二异氰酸酯,IPDI)、亚甲基-二-(4-异氰酸酯基环己烷)、四甲基亚二甲苯基-二异氰酸酯(TMXDI)、三异氰酸酯基壬烷、甲代亚苯基-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和 / 或 4,4'-二异氰酸酯(MDI)、三苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、4-异氰酸酯基甲基-1,8-辛烷-二异氰酸酯(壬烷-三异氰酸酯,三异氰酸酯基壬烷,TIN) 和 1,6,11-十一烷-三异氰酸酯。

4. 权利要求 2 的 EL 元件,其中组分 ab) 为选自下列的至少一种:丁酮酞、丙酮酞、3,5-二甲基吡唑、马来酸二丁酯和乙酰乙酸乙酯。

5. 权利要求 1 的 EL 元件,其中异氰酸酯基团 aa) 具有 0.5 至 60 重量 % 的异氰酸酯含量(基于组分 aa 计)。

6. 权利要求 1 的 EL 元件,包括选自介电层和覆盖层的至少一种的其他层。

包括含具有封端异氰酸酯基团的交联体系的颜料层的 EL 元件

[0001] 本发明涉及用于制备电致发光膜元件(下文简称为 EL 元件)的制剂以及制备本发明膜元件的方法,例如通过丝网印刷方法,使用包含封端异氰酸酯作为粘合剂的固化剂组分的制剂和膏剂进行制备。

[0002] 现有技术中已充分知晓二维 EL 元件,但是也已提出了三维形状 EL 元件。

[0003] DE-A4430907 涉及用于形成曲面或侧面发光的三维电致发光显示的装置。

[0004] DE-A10234031 涉及电致发光的发光区域,其包括提供有信息的载体层,该载体层由可以自由成型的膜材料制备或由具有三维形状表面的硬质材料制成。电致发光的发光区域通过首先印刷具有信息的载体层然后向该载体层提供第一导电层、颜料层、绝缘和反射层、背电极和任选的封端层而制备。该专利没有提及聚氨酯作为粘合剂用于各种层。

[0005] W003/037039 涉及包括主体和电致发光器件的三维电致发光显示器。电致发光显示器的主体由合适的塑料制成,其可以有利地在注射成型方法中加工。为制备三维电致发光显示器,首先制造电致发光器件。然后使电致发光器件成型。成型(热成型)后,电致发光器件可以进行例如嵌入成型。其中也没有记载聚氨酯作为粘合剂用于制备电致发光器件层的制剂。

[0006] 为制造三维形状的 EL 元件,优选提供具有 EL 层结构的聚碳酸酯膜并且然后优选在高压成型方法(HPF)中进行热成型,其记载于例如 W02009/043539。

[0007] 在现有技术中已经提出了特定的二组分聚氨酯作为优选的膏剂粘合剂以制造 EL 元件,所述 EL 元件还可三维成型。因此,

[0008] W02008/071412 记载了柔性 3D-EL-HPF 元件、其制备方法及其用途。

[0009] W02008/068016 记载了包括半透明金属箔的 EL 元件、其制备及其用途。所记载的 EL 元件同样使用二组分聚氨酯制备。

[0010] 二组分聚氨酯的一种组分为二异氰酸酯或多异氰酸酯,另一种组分为与异氰酸酯反应的组分,例如多胺,或优选地为二醇和多元醇。

[0011] 上述文件记载了聚氨酯用于制备 EL 元件的用途,但是没有记载封端异氰酸酯的用途及其优点。

[0012] 为制备 EL 元件,通过在其上印刷或用制剂、油墨、膏剂、印刷油墨或漆涂覆——优选中间干燥和/或交联——以连续施用所述的层。施用所述层的合适的方法原则上为本领域技术人员已知的所有涂覆和印刷方法,例如刀涂、漆旋涂、浸涂、喷涂、狭缝模涂、幕涂、凸版印刷、平板印刷、丝网印刷、弹性凸版印刷、凹版印刷(gravure printing)、凹版印刷(intaglio printing)、移动印刷、胶版印刷、数字印刷和热转移印刷。优选地,丝网印刷方法用作本发明的方法。制剂、油墨、膏剂、印刷油墨或漆在下文中总称为制剂。

[0013] 基于二组分聚氨酯的粘合剂的确具有成型所需的柔性。然而,所述二组分聚氨酯体系的局限性在于制剂的贮存期有限。这在制备方法中可能是不利的,因为制剂的粘度随加工时间的增加而提高。特别是在丝网印刷中,对 EL 元件不利的影响可以导致如在样品内由第一层至最后一层的层厚不恒定。因此,样品中各个灯的亮度也不同,这是因为 EL 元件

的光随颜料层和介电层厚提高而变暗。此外,处理制剂是困难的,因为制剂在制备后连续聚合——即使是在密闭的容器中也是如此,因此粘度升高。因此,如果制备过程暂停,则当配制的批料(batch)超过贮存期时必须将其丢弃且必须制备新的批料。当使用这些聚氨酯时,这将不利地影响方法的收益率。此外,当使用二组分聚氨酯时,专门清洗丝网印刷方法中的丝网织物将更加困难。

[0014] 贮存期是从制剂制备至其加工性终点的时间的术语。在丝网印刷中,当印刷层中出现质量损失时,例如形成条纹、印刷层厚提高或筛孔堵塞,在喷涂的情况下,例如喷枪堵塞和所施用层的层厚提高,以及在刀涂的情况下,例如所施用层的层厚提高时,膏剂不再能够被加工(达到了加工性终点)。仍可接受的层厚必须与制备方法相适应并进行限定。如果超过了这些限定的界限,则应当丢弃制剂,因为其超过了其贮存期。

[0015] 本发明的目的在于提供一种技术,其使用二组分聚氨酯作为制剂粘合剂以制备 EL 元件,然而,所述二组分聚氨酯不具有所述缺点,例如贮存期有限,并且在加工过程中,例如如果加工中断,将尽可能不显示出粘度升高。

[0016] 令本领域技术人员惊讶的是,现已发现封端二异氰酸酯和封端多异氰酸酯还适于制备可用于制备 EL 元件的制剂。因为封端异氰酸酯 / 二异氰酸酯或多异氰酸酯不和与异氰酸酯反应的组分(例如多元醇)反应,而是仅在封端基团被脱去后反应,所以延长了贮存期。所述贮存期不是几小时,而是例如超过三个月。结果,原则上可以提供具有长期稳定性的单组分体系以制备特定的层。因此制剂的粘度也不再升高,这是由于在施用过程中化学交联,并且只有所加入的任意溶剂蒸发才可以稍微提高粘度。然而,现有技术中已加入溶剂的所有制剂均是如此。通过使用较高沸点的溶剂如乙酸甲氧基丙基酯(沸程:145 - 147°C)或乙酸乙氧基丙基酯(沸程:158 - 160°C),可使溶剂的蒸发最小化。因此在印刷过程中可以实现稳定的层厚。仅在高温干燥过程中——例如在带式干燥器中和 / 或干燥箱中——封端基团才被脱去,并且异氰酸酯与多元醇反应。本发明上下文中封端基团为异氰酸酯上的化学基团,其通过异氰酸酯与封端剂反应而键合至异氰酸酯基团上并且再加热异氰酸酯时热脱去并且剩余如与封端剂反应前存在的异氰酸酯。封端异氰酸酯与和异氰酸酯反应的化合物的反应还可以以协同方式与脱封端反应同时进行。本发明上下文中的封端基团还可以为在固化过程中没有脱去但是通过其他反应(例如在丙二酸酯封端的多异氰酸酯与多元醇反应的情况下的酯交换反应)导致支化或交联的异氰酸酯上的化学基团。异氰酸酯基团的封端剂是本领域技术人员已知的。

[0017] 然而如果使用二组分聚氨酯体系,已经制备的制剂在使用后不能再使用,对于具有封端二异氰酸酯和多异氰酸酯的二组分体系,未使用的残留物可以储存于密闭的容器中并用于其它用途。这提高了收益率,因为在颜料层中使用的所有发光颜料的成本都较高。

[0018] EL 元件具有载体或基底 (1)、至少部分透明的前电极 (2)、包括在电场中发光的晶体的层 (3)、任选的提高层结构的介电强度并且具有尽可能高的介电常数的介电层 (4)、另外的电极层 (5)、任选的银放大器、用于电极的所谓银母线(busbar) (6) 和任选的覆盖层 (7)。此外,该 EL 元件可以任选地被层压以保护其免受外部影响。

[0019] 因此,本发明提供了一种 EL 元件,包括基底、前电极和背电极以及颜料层,其中颜料层包括:

[0020] a) 粘合剂体系,包括:

[0021] 具有热可逆封端的异氰酸酯基团的组分 aa)

[0022] 和一种或多种与异氰酸酯反应的组分 ab) 和

[0023] b) 在电场中发光的颜料或晶体。

[0024] 所述层结构是指灯泡通过基底 (1) (常规结构) 发光。然而, 还可以排列层以使灯泡向远离基底的一面 (层结构, 例如 (1)、(5)、(4)、(3)、(2)、(6)) 发光。则覆盖层 (6) 或保护性封端层压材料必须是至少部分透明的。该排列称为逆向的。此外 EL 元件还可以在两个方向发光。该排列称为双面的。至少部分透明的覆盖层或至少部分透明的封端层压材料应理解为是指入射光透过至少 1% 的覆盖层或保护层压材料。

[0025] 各个层和组分的说明

[0026] 基底 (1)

[0027] 许多材料可以用作 EL 元件的基底。EL 元件通常通过基底 (常规结构) 发光。因此至少部分透明的材料如玻璃、塑料或塑料膜特别适于作为基底。所有已知的材料适于作为塑料膜的材料。大量的电致发光元件包括聚酯膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯膜, 所述膜在例如溅射方法中气相沉积的导电的、非常透明的层上作为载体材料。此外, 该 EL 元件一般包括其他层, 例如保护层。因为在现有技术中用于制备 EL 元件使用的这些层通常具有脆性或不耐受高温成型过程, 所以常规的 EL 元件一般结构是平的, 在例如三维形状的物体的情况下, 这可以使信号的可感知性和可操作性受到损害。特别地, 例如在称为 **Makrofol®** 和 **Bayfol®** (Bayer MaterialScience AG, D-51368Leverkusen,

[0028] www.bayermaterialscience.com) 的膜中所含的聚碳酸酯非常特别适于作为三维成型的 EL 元件。

[0029] 导电层 (2) 和 (4)

[0030] 在常规结构中, 将至少部分透明的第一导电层施用于基底, 在逆向结构中将该导电层施用于颜料层。至少部分透明的导电层是指入射光透过至少 30%, 优选大于 70%, 特别优选大于 80%。这样的层是现有技术已知的, 并且氧化铟锡 (ITO) 或氧化铟锡 (ATO) 经常用于非三维成型的 EL 元件。具有 ITO 涂层的 PET 膜市售可得自例如 Sheldahl (1150 Sheldahl Road, Northfield, Minnesota 55057)。适于制备至少部分透明的导电涂层的可丝网印刷的制剂同样可得自例如 DuPont (DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS161QD, England) 的名称为 7162E 或 7164 的 ATO 丝网印刷制剂。此外还存在导电聚合物, 如 PEDOT/PSS (聚 -3, 4- 二氧噻吩), 其可以得自 H. C. Starck (H. C. Starck GmbH, Postfach 2540, 38615 Goslar, Germany) 以商标 **Clevios®** 获得或聚苯胺, 其适于形成导电电极层。包含这些聚合的导电材料的丝网印刷膏剂为市售可得自例如 Agfa (Agfa-Gevaert NV, Septestraat 27, B-2640 Mortsel, Belgium) 的 Orgacon EL-P3000 系列或得自 Ormecon (Ormecon GmbH, Ferdinand-Harten Str. 7, D-22941 Ammersbeck, Germany) 的丝网印刷膏剂。优选地, 将得自 H. C. Starck GmbH 的 Clevios 聚 (3, 4- 乙烯二氧噻吩) 体系——其用溶剂、添加剂和聚合物分散体而配制——用作制剂导电组分以制备发光元件的至少部分透明的电极。

[0031] 在 EL 元件发光对面排列的导电层并非必须是透明的。因此, 可使用不适用于至少部分透明的导电层的其他材料。例如, 具有银填料内容物的导电丝网印刷膏剂特别适于制备背电极。此外其他金属或碳还可以用作传导电流的填料。可丝网印刷的银膏剂为例如得

自 Acheson (Acheson France S.A.S., 67152Erstein Cedex, France) 的 **Electrodag**® PF410 或 **Electrodag**® PM470 和 得 自 DuPont (DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS161QD, England) 的 9145 电致发光银导体膏剂。用于制备具有碳填料内容物的不透明电极的导电可丝网印刷膏剂为例如得自 DuPont (DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS161QD, England) 的 8144 电致发光碳导体膏剂, 或得自 Acheson (Acheson France S.A.S., 67152Erstein Cedex, France) 的 **Electrodag**® PF407A。

[0032] 覆盖层 (5)

[0033] 市售的漆或印刷油墨适于用作覆盖层, 其可从如 **Pröll** KG (Treuchtlinger Straße 29, D-91781 Weißenburg i. Bay.) 以 商 标 Noriphan HTR, Noriphan PCI, Noriphan N2K, Noricryl 或 NoriPET 获 得 或 以 Marabu GmbH & Co. KG (Asperger Straße 4, D-71732 Tamm) 的 Maraflex FX, Fujifilm Sericol Deutschland GmbH (Postfach 101555, D-46215 Bottrop) 的 Polyplast PY 市售或 Coates Screen Inks GmbH (Wiederholdplatz 1, D-90451 Nürnberg) 的丝网印刷油墨 HG、SG、CP、CX、PK、J、TL 和 YN 市售或 Nazdar (8501 Hedge Lane Terrace, Shawnee, KS 66227-3290 USA) 的 1500 系列 UV Flexiform、1600 Power Print 系列、1700 Versa Print、3200 系列、1800 Power Print plus、9700 系列、PP 系列、7200 Lacquer、7900 系列市售。制剂可以是水基、溶剂基或无溶剂结构。所述制剂可以通过 UV 辐射、热交联和 / 或干燥和 / 或 IR 交联 / 干燥而交联。

[0034] 作为覆盖漆的替代方案或除此之外, EL 元件可以与其他保护层在正面和反面层压。合适的保护层为本领域技术人员已知的适于层压的所有材料。

[0035] 银母线 (6)

[0036] 为接触电极, 通常使用银母线, 这是因为电极材料会导致接触位置上较高的接触电阻。银母线是由银导电膏剂印刷并且通常将电流由触点传导至较大面积的结构术语。现有技术中使用许多合适的银膏剂, 例如得自 Acheson (Acheson France S.A.S., 67152Erstein Cedex, France) 的 **Electrodag**® PF410 或 **Electrodag**® PM470、得 自 DuPont (DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS161QD, England) 的 9145 电致发光银导体或 5028 银导体或得自 Electra Polymers Ltd. (Roughway Mill, Tonbridge, Kent, TN11 9SG, England) 的 ELX30 银导电膏剂。

[0037] 如果 EL 元件的背电极已经由具有银填料内容物的层制成, 则通常不需要具有银母线的放大器。

[0038] 颜料层 (3)

[0039] 颜料层包括

[0040] a) 粘合剂体系, 包括至少

[0041] 一种具有热可逆封端的异氰酸酯基团的组分 aa)

[0042] 和一种或多种与异氰酸酯反应的组分 ab)

[0043] b) 在电场中发光的颜料或晶体,

[0044] c) 任选的溶剂

[0045] d) 任选的添加剂和额外的物质。

[0046] a) 粘合剂体系

[0047] 用于制备本发明 EL 元件印刷层的丝网印刷膏剂包括具有封端异氰酸酯和至少一种与异氰酸酯反应的组分, 优选多元醇。

[0048] 优选选择反应配伍的用量比以使与异氰酸酯反应的基团的当量与异氰酸酯的比例为 1:0.2 至 1:3, 优选 1:0.5 至 1:1.5 并且非常特别优选为 1。

[0049] 本领域技术人员已知的具有优选为 2 或更大的官能度的 NCO- 官能化合物可以作为合适的聚异氰酸酯用于制备组分 aa)。这些化合物通常为脂族、环脂族、芳脂族和 / 或芳族二异氰酸酯或三异氰酸酯及其与亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯、脲二酮、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲、噁二嗪三酮、噁唑啉酮、酰基脲和 / 或含有两个或更多游离 NCO 基团的碳二亚胺结构的更高分子量的次生产物。

[0050] 所述二异氰酸酯或三异氰酸酯的实例为四亚甲基二异氰酸酯、环己烷 -1,3- 二异氰酸酯和环己烷 1,4- 二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、1- 异氰酸酯基 -3,3,5- 三甲基 -5- 异氰酸酯基甲基环己烷 (异佛尔酮 - 二异氰酸酯, IPDI)、亚甲基 - 二 - (4- 异氰酸酯基环己烷)、四甲基亚二甲苯基 - 二异氰酸酯 (TMXDI)、三异氰酸酯基壬烷、甲代亚苯基 - 二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷 -2,4'- 二异氰酸酯和 / 或 4,4'- 二异氰酸酯 (MDI)、三苯基甲烷 -4,4'- 二异氰酸酯、萘 -1,5- 二异氰酸酯、4- 异氰酸酯基甲基 -1,8- 辛烷 - 二异氰酸酯 (壬烷 - 三异氰酸酯, 三异氰酸酯基壬烷, TIN) 和 / 或 1,6,11- 十一烷 - 三异氰酸酯及其任何所需的混合物以及任选的其他二异氰酸酯、三异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯的混合物。

[0051] 该多异氰酸酯通常具有 0.5 至 60 重量 %, 优选 3 至 30 重量 %, 特别优选 5 至 25 重量 % 的异氰酸酯含量。

[0052] 优选地, 将具有异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮、噁二嗪三酮和 / 或脲二酮基团并且基于脂族和 / 或环脂族二异氰酸酯的较高分子量化合物用于本发明的方法。

[0053] 特别优选地, 将具有缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮、异氰脲酸酯和 / 或脲二酮基团并且基于六亚甲基 - 二异氰酸酯、异佛尔酮 - 二异氰酸酯和 / 或 4,4'- 二异氰酸酯基二环己基甲烷的化合物在用于本发明方法中的组分 aa)。

[0054] 非常特别优选地, 使用具有异氰脲酸酯结构并且基于六亚甲基 - 二异氰酸酯和 / 或异佛尔酮 - 二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0055] 将可以通过加热脱去并且本身为本技术领域已知的单官能封端剂用作组分 aa) 异氰酸酯基团的封端剂。实例为酚、肟 (如丁酮肟、丙酮肟或环己酮肟)、内酰胺 (如 ϵ - 己内酰胺)、胺 (如 N- 叔丁基苄胺或二异丙胺)、3,5- 二甲基吡唑、三唑、含有可脱质子基团的酯 (如马来酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯或其混合物) 和 / 或其他封端剂的混合物。优选为丁酮肟、丙酮肟、3,5- 二甲基吡唑、马来酸二乙酯、乙酰乙酸乙酯和 / 或其混合物, 并且特别优选为 3,5- 二甲基吡唑。

[0056] 组分 aa) 的制备和 / 或用途可以在溶剂中进行, 并且实例为 N- 甲基吡咯烷酮、N- 乙基吡咯烷酮、二甲苯、溶剂油 (solvent naphtha)、甲苯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、丙酮或甲基乙基酮。可以在异氰酸酯基团反应后加入溶剂。其中还可以使用用于例如使溶液

稳定或改进漆特性的质子溶剂,如醇。还可以是任何所需的溶剂混合物。一般而言溶剂的用量为产生 20 至 99 重量 % 强度,优选 50 至 90 重量 % 强度的量。还可以为无溶剂体系的制备。

[0057] 还可以加入催化剂以加速交联。合适的催化剂例如叔胺、锡化合物、锌化合物或铋化合物,或碱性盐。优选为二丁基锡二月桂酸酯和二辛酸锡。

[0058] 与异氰酸酯反应的组分 ab) 的合适的化合物,例如多羟基化合物本身就此类烤漆的制备和用途而言是本领域技术人员已知的。所述化合物优选为本身已知的基于多羟基-聚酯、多羟基-聚氨酯、多羟基-聚醚、聚碳酸酯二醇或基于本身已知的含有羟基的聚合物,如多羟基-聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯-聚氨酯和 / 或聚氨酯-聚丙烯酸酯的粘合剂。

[0059] b) 掺杂铜或掺杂镁的硫化锌晶体优选用作在电场中发光的颜料。这些晶体用无机层例如氧化铝封装,这是因为未封装的颜料在操作过程中对水分敏感。封装颜料是本领域技术人员已知的现有技术并且可由例如 GTP (Global Tungsten&Powders Corp, Hawes Street, Towanda, PA18848, USA) 市售可得。

[0060] c) 可用的溶剂原则上为本领域技术人员已知的适用于所述聚氨酯的所有溶剂,例如乙酸乙氧基丙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲苯、二甲苯、溶剂油 100 或两种或多种所述溶剂的任何所需的混合物,其用量优选为 1 至 50 重量 %, 优选 2 至 30 重量 %, 特别优选 5 至 15 重量 %, 在每种情况下基于总膏剂组合物计。

[0061] d) 此外,可以存在 0.1 至 2 重量 % 的用于改进流动特性和流量的添加剂。助流剂的实例为得自 Cytec Surface Specialties Germany GmbH & Co KG (D-65203 Wiesbaden, www.cytec.com) 的 Butoxyl 中的 Additol XL480, 其混合比为 40:60 至 60:40。可以存在 0.01 至 10 重量 %, 优选 0.05 至 5 重量 %, 特别优选 0.1 至 2 重量 % 的流变添加剂作为另外的添加剂, 所述流变添加剂降低制剂中颜料和填料的沉淀特性, 例如 BYK410、BYK411、BYK430、BYK431 (BYK-Chemie, 46483 Wesel, Germany) 或其任何所需的混合物, 每种情况下基于总膏剂组合物计。

[0062] 介电层 (4)

[0063] 通常, 在背电极和颜料层之间还存在绝缘层或介电层。其改进了操作过程中用作电容器极板的两个电极层之间的介电强度。

[0064] 介电层包括

[0065] a) 粘合剂体系, 包括至少

[0066] aa) 异氰酸酯组分

[0067] ab) 与异氰酸酯反应的组分

[0068] b) 任选的填料, 优选无机填料, 其具有可能的最高介电常数

[0069] c) 任选的溶剂

[0070] d) 任选的添加剂。

[0071] 介电层中包含的粘合剂体系 a) 相当于颜料层中包含且于其中描述的粘合剂体系。

[0072] b) 用于制备绝缘介电层的制剂可优选包含钛酸钡作为填料。此外可以使用其他填料, 例如锆钛酸铅或二氧化钛。用于制备介电层的制剂的其他填料材料是本领域技术

人员由文献已知的,例如:BaTiO₃、SrTiO₃、KNbO₃、PbTiO₃、LaTaO₃、LiNbO₃、GeTe、Mg₂TiO₄、Bi₂(TiO₃)₃、NiTiO₃、CaTiO₃、ZnTiO₃、Zn₂TiO₄、BaSnO₃、Bi(SnO₃)₃、CaSnO₃、PbSnO₃、MgSnO₃、SrSnO₃、ZnSnO₃、BaZrO₃、CaZrO₃、PbZrO₃、MgZrO₃、SrZrO₃、ZnZrO₃或两种或多种这些填料的混合物。本发明优选将BaTiO₃或PbZrO₃或其混合物——优选填料量为5至80重量%,优选10至75重量%,特别优选40至70重量%,每种情况下基于膏剂总重量计——作为制备介电层的膏剂中的填料。

[0073] c) 可用的溶剂原则上为本领域技术人员已知的适合用于所述聚氨酯的所有溶剂,例如乙酸乙氧基丙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、甲苯、二甲苯、溶剂油100或两种或多种这些溶剂的任何所需的混合物,其用量优选为1至50重量%,优选2至30重量%,特别优选5至15重量%,每种情况下基于总膏剂组合物计。

[0074] d) 此外,可以存在0.1至2重量%的用于改进流动特性和流量的添加剂。助流剂的实例为得自Cytec Surface Specialties Germany GmbH&Co KG(D-65203Wiesbaden, www.cytec.com)的Butoxyl中的Additol XL480,其混合比为40:60至60:40。可以存在0.01至10重量%,优选0.05至5重量%,特别优选0.1至2重量%的流变添加剂作为另外的添加剂,所述流变添加剂降低制剂中颜料和填料的沉淀特性,例如BYK410、BYK411、BYK430、BYK431(BYK-Chemie, 46483Wesel, Germany)或其任何所需的混合物,每种情况下基于总膏剂组合物计。

[0075] 本发明的制剂和膏剂适于通过等静高压成型而制备的二维EL元件和三维成型EL元件。在本文中,设定膜元件的三维成型以将一种或多种凹陷或突起成型至平的膜元件内。此外,所述制剂还适于制备可进行嵌入成型的EL元件。为此,通过施用和干燥和/或交联本发明的制剂而制备的层在成型过程和嵌入成型过程中必须耐受温度和压力。

附图说明

[0076] 1 - 膜基底

[0077] 2 - 前电极

[0078] 3 - 颜料层

[0079] 4 - 介电层

[0080] 5 - 背电极

[0081] 图1示出了常规结构的EL元件。光通过基底散发。

[0082] 图2示出了逆向结构的EL元件。光向远离基底的面散发。

实施例

[0083] 本文给出的实施例意在说明本发明并且使其可以实施,但是其并非是将本发明限制至实施例中所用的信息。

[0084] **Desmodur®** BL3475BA/SN是具有封端异氰酸酯基团的脂族交联烘烤氨基甲酸酯树脂,基于HDI/IPDI,交付形式为在**Solventnaphtha®** 100/乙酸乙酯(1:1)中为约75%强度,封端NCO含量为约8.2%,Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

[0085] **Desmophen®** 670BA 为含有羟基的低支化聚酯, 交付形式为在乙酸丁酯中约 80% 强度, 羟基含量为 $3.5 \pm 0.3\%$ (DIN53240/2), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

[0086] **Desmophen®** 1800 是含有 OH 基团且几乎无交联的无溶剂聚酯, 羟基含量为 $1.82 \pm 0.09\%$ (ISO6796), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

[0087] 实施例 1 :

[0088] 为制备本发明的颜料层, 制剂包含以下配方 :

[0089] 表 1

[0090]

	配方 P1	配方 P2
物质	重量, 以 重量%计	重量, 以 重量%计
Desmodur BL3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	22.6	20.12
Desmophen 670 (Bayer MaterialScience AG)	13.1	15.58
乙酸乙氧基丙酯	3.3	3.30
Butoxyl 中的 Additol 480 XL (Cytec) (50:50)	2.5	2.50
Pigment (GTP, Towanda, PA, USA)	58.5	58.50

[0091] 为制备本发明的介电层, 制剂包含以下配方 :

[0092] 表 2

[0093]

	配方 D1	配方 D2
物质	重量, 以 重量%计	重量, 以 重量%计
Desmodur BL3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	25.1	22.37
Desmophen 670 (Bayer MaterialScience AG)	14.6	17.33
乙酸乙氧基丙酯	3.6	3.60
Butoxyl 中的 Additol 480 XL (50:50)	2.7	2.70
Barium titanate (例如 Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com)	54.0	54.00

[0094] 实施例 2 :

[0095] 为制备本发明的颜料层, 制剂包含以下配方 :

[0096] 表 3

[0097]

	配方 P3	配方 P4
物质	重量, 以 重量%计	重量, 以 重量%计
Desmodur BL3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	12.6	11.62
Desmophen 1800 (Bayer Material Science)	23.1	21.59
Pigment (GTP, Towanda, PA, USA)	58.5	59.04
乙酸乙氧基丙酯	3.3	0
Dipropylene glycol dimethyl ether	0	7.38
Butoxyl 中的 Additol 480 XL (50:50)	2.5	0
Borchi Gol LA200 (OMG Borchers GmbH, D-40764 Langenfeld, Germany)	0	0.37

[0098] 为制备本发明的介电层, 制剂包含以下配方:

[0099] 表 4

	配方 D3
物质	重量, 以 重量%计
Desmodur BL3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	14.0
Desmophen 1800 (Bayer MaterialScience AG)	25.7
乙酸乙氧基丙酯	3.6
中的 Butoxyl Additol 480 XL (50:50)	2.7
Barium titanate (Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com)	54.0

[0101] 通过使用包含封端异氰酸酯的制剂以丝网印刷制备 EL 元件的实施例:

[0102] 实施例中描述的所有层均使用 ATMACE 丝网印刷机 (ESC Europa-Siebdruck maschinen-Centrum Verwaltungsges. mbH, 32108 Bad Salzuflen, Germany) 印刷。将 W02008/071412 第 21 页表格左栏, 对比表 5 中记载的第一导电层印刷至聚碳酸酯膜上 (Bayfol CR1-4250 μ m, Bayer MaterialScience AG):

[0103] 表 5. 制备导电层的制剂的组成, 记载于 W02008/071412 第 21 页表格左栏。

物质	重量, 以重量%计
Clevios P HS (formerly Baytron P HS; H.C. Starck)	33.0
Silquest A187 (OSI Specialties)	0.4
[0104] N-甲基吡咯烷酮	23.7
二乙二醇	26.3
Proglyde / DMM	12.6
Bayderm Finish 85 UD (Lanxess)	4.0

[0105] 导电层干燥后(在 110℃下 30 分钟),湿法(wet-in-wet)印刷颜料层(根据表 1,配方 1)。颜料层在带式干燥器中于 110℃下干燥 5 分钟,然后在干燥箱中于 110℃下再干燥 10 分钟。然后湿法印刷介电层(根据表 2,制剂物 D1)并且同样在带式干燥器中在 110℃下干燥 5 分钟然后在干燥箱中干燥 10 分钟。选择这些温度是因为所用的基底在干燥箱中的较高温度下会起皱并且使用的封端异氰酸酯在较低温度下不再脱封端。然后印刷第二导电层,对其使用与第一导电层相同的制剂。干燥该导电层后(在干燥箱中于 110℃下 30 分钟),通过印刷银母线(Acheson Electrodag PM-470)以放大电极的电导率以完成 EL 元件。

[0106] 已经使用的颜料膏剂可在印刷后从丝网除去。在丝网框架尺寸为 1,150mm x 1,350mm 的情况下,还需要约 1 至 1.5kg 制剂的溢流量。过量制备的溢流量和残留物均可以在密闭的塑料桶中储存数周并于任何时候再次使用。对于对比实施例(配方 P2)中制备的膏剂,其不可能再使用,这是因为膏剂在几小时内由于粘合剂交联而使粘度显著提高,不能在不产生缺陷的情况下再用于印刷。

[0107] 为证明具有封端异氰酸酯的体系提供的优点,在制备后和数小时后测定粘度。所使用的体系是实施例中提及的粘合剂 Desmodur3475BA/SN 与 Desmophen670,以及 W02008068016(包含半透明金属箔的 EL 元件以及制备方法和用途)中记载的体系(Desmodur N75MPA 和 Desmophen670),其用作对比体系。未使用助流剂和填料测量粘度,这是因为在此仅监测异氰酸酯与多元醇的反应。粘度测量的目的在于监测反应。在本发明中,发现具有未封端的异氰酸酯的混合物(Desmodur N75MPA)的粘度由于粘合剂的交联而提高,而具有封端异氰酸酯的混合物不发生反应并且粘度仅稍有变化。因此粘度变化显然不是其绝对值。这本身取决于溶剂的用量,该用量在两批料中不相同。

[0108] 制备以下批料用于粘度测定:

[0109] 对比实施例(未封端的异氰酸酯):

物质	含量/重量%
Desmophen 670	35.6
[0110] 乙酸乙氧基丙酯	37.3
BYK 410	0.5
Desmodur N75 MPA	26.6

[0111] 本发明实施例(具有封端异氰酸酯的制剂):

	物质	含量/重量%
	Desmophen 670	33.0
[0112]	乙酸乙氧基丙酯	8.3
	BYK 410	0.4
	Desmodur 3475 BA/SN	58.3

[0113] 在制备后、4 至 5 小时后,和约 24 小时后测量这些制剂的粘度。

[0114] 未封端体系 (Desmodur N75MPA)—对比实施例—在首个 5 小时内仅示出粘度略微升高(在剪切速率 10s^{-1} 下为 $0.388\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $0.451\text{mPa}\cdot\text{s}$),但是在总计 17 小时后粘度加倍(在 10s^{-1} 下为 $0.953\text{mPa}\cdot\text{s}$)。

[0115] 封端体系 (Desmodur3475)—本发明实施例—的粘度:制剂制备后 4.5 小时后在 10s^{-1} 下为 $1.98\text{mPa}\cdot\text{s}$,制剂制备后 4 个半小时后在 10s^{-1} 下为 $1.93\text{mPa}\cdot\text{s}$,27 小时后在 10s^{-1} 下为 $2.00\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。因此该粘度没有升高。

[0116] 制剂制备后三天,未封端体系为固体(不可再测量),而封端的体系没有变化并且可继续使用。

[0117] 粘度测量在得自 Anton Paar GmbH(8054Graz,Austria) 的 Physica MCR301 上进行。对于所有的测量,温度设定为 25.0°C 。使用锥/盘装置,所述锥的直径为 49.966mm 并且锥角为 1.994° 。

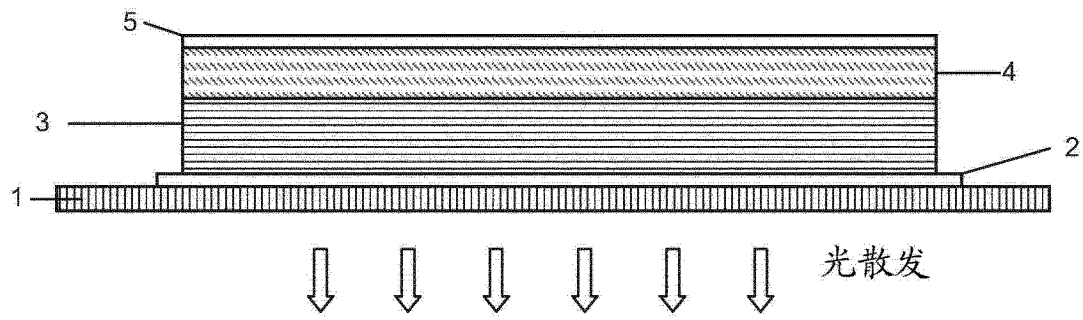


图 1

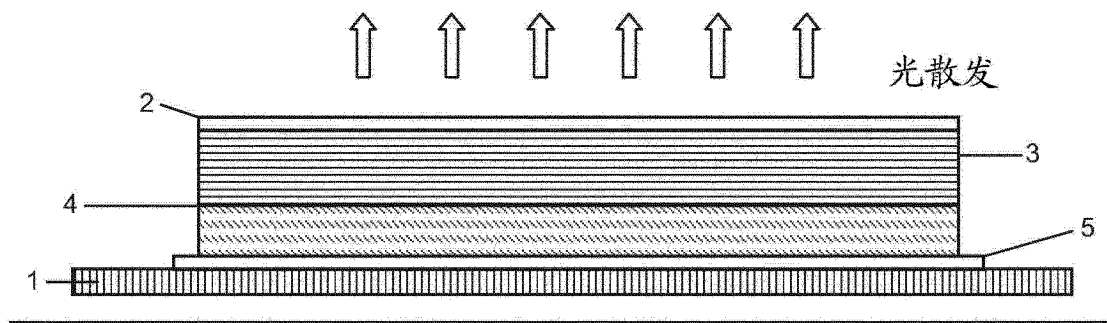


图 2