



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201236505 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100143048

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : H05B33/20 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

C09J175/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/25 德國

10 2010 061 963.9

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：華格 尤沃金 WAGNER, JOACHIM (DE)；杜爾 沙貝斯第安 DOERR,
SEBASTIAN (DE)；貝爾奈爾 湯瑪士 BERNERT, THOMAS (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 32 頁

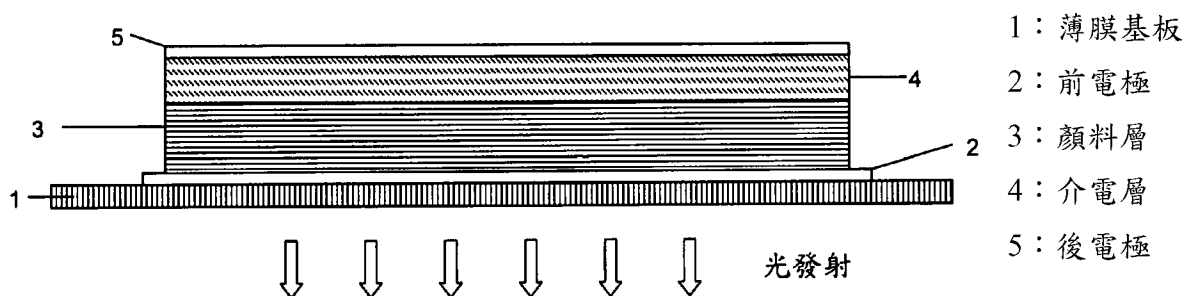
(54)名稱

含有具封端異氰酸酯基的交聯系統之顏料層的 EL 元件

EL ELEMENTS COMPRISING A PIGMENT LAYER WITH CROSSLINKING SYSTEMS WITH
BLOCKED ISOCYANATE GROUPS

(57)摘要

本發明係關於用以製造電致發光元件的調配物及電致發光元件的製造方法，較佳為藉由網版印刷製造，該電致發光元件包含基板、至少部分透明的前電極、至少一顏料層、選擇性的介電層、後電極及與上述電極接觸的匯流排、選擇性的覆蓋層或積層。用以製造顏料與介電層的調配物包含作為黏結劑之對異氰酸酯有反應性的成分及封端異氰酸酯及/或封端二異氰酸酯及/或封端聚異氰酸酯。



(21)申請案號：100143048

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : H05B33/20 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

C09J175/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/25 德國

10 2010 061 963.9

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國(72)發明人：華格 尤沃金 WAGNER, JOACHIM (DE)；杜爾 沙貝斯第安 DOERR,
SEBASTIAN (DE)；貝爾奈爾 湯瑪士 BERNERT, THOMAS (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 32 頁

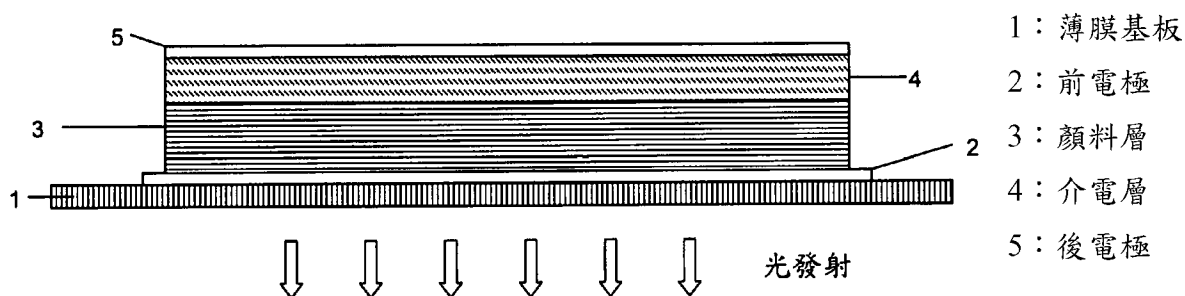
(54)名稱

含有具封端異氰酸酯基的交聯系統之顏料層的 EL 元件

EL ELEMENTS COMPRISING A PIGMENT LAYER WITH CROSSLINKING SYSTEMS WITH
BLOCKED ISOCYANATE GROUPS

(57)摘要

本發明係關於用以製造電致發光元件的調配物及電致發光元件的製造方法，較佳為藉由網版印刷製造，該電致發光元件包含基板、至少部分透明的前電極、至少一顏料層、選擇性的介電層、後電極及與上述電極接觸的匯流排、選擇性的覆蓋層或積層。用以製造顏料與介電層的調配物包含作為黏結劑之對異氰酸酯有反應性的成分及封端異氰酸酯及/或封端二異氰酸酯及/或封端聚異氰酸酯。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用以製造電致發光薄膜元件(此後簡稱為 EL 元件)的調配物及根據本發明之薄膜元件的製造方法，此製造方法例如是使用包含作為黏結劑之固化劑成分之封端異氰酸酯的調配物及糊狀物並藉由網版印刷來達成。

【先前技術】

先前技術已對於二維的 EL 元件有適當的瞭解，但先前技術也揭露了三維形狀的 EL 元件。

DE-A 44 30 907 係關於用以形成三維電致發光顯示器的結構，其中彎曲或具有輪廓的表面會發光。

DE-A 102 34 031 係關於一包含載層之電致發光的發光區域，此載層具有資訊且自可自由塑形之薄膜材料或自具有三維形狀表面的硬材料所製成。該電致發光的發光區域係由下列方式所製成：先將資訊印刷至該載層，接著對該載層提供第一導電層、絕緣層與反射層、後電極及選擇性的保護層。其未提及利用聚胺基甲酸酯來作為各種膜層的黏結劑。

WO 03/037039 係關於包含主體與電致發光元件的三維電致發光顯示器。電致發光顯示器的主體係由可有利地以射出成形方法所處理的適合塑膠所製成。為了製造三維的電致發光顯示器，先製造電致發光元件。接著

使電致發光元件成形。在成形(熱成形)後，可對電致發光元件例如進行嵌入射出成形(insert moulding)。此文獻亦未提及利用聚胺基甲酸酯來作為製造電致發光元件之膜層之調配物的黏結劑。

為了製造三維成形的 EL 元件，例如如 WO 2009/043539 中所述，較佳地對聚碳酸酯薄膜提供 EL 層結構，接著較佳地，在高壓成形處理(HPF)中對其進行熱成形。

在先前技術中曾建議，利用特定的二成分聚胺基甲酸酯來作為製造 EL 元件之糊的較佳黏結劑，此 EL 元件亦可以三維方式成形。因此，WO 2008/071412 揭露了撓性 3D-EL-HPF 元件、製造方法及其用途。

WO 2008/068016 揭露了包含半透明金屬箔的 EL 元件及其製造及其用途。其所揭露的 EL 元件亦類似地用二成分聚胺基甲酸酯所製造。

二成分聚胺基甲酸酯中一成分為二異氰酸酯或聚異氰酸酯，而另一成分為對異氰酸酯有反應性的成分如聚胺或較佳地為二元醇與多元醇。

上述文獻揭露了聚胺基甲酸酯用來製造 EL 元件的用途，但並未揭露封端異氰酸酯的用途與其優點。

為了製造 EL 元件，較佳地藉由調配物、墨水、糊、印刷墨水或漆的印刷或塗佈及中間乾燥及/或交聯，相繼地施加上述膜層。理論上此些膜層的適當施加方法為熟知此項技藝者所已知的所有塗佈與印刷方法如刮

塗、漆旋塗、浸塗、噴塗、槽口模具塗佈、簾幕式塗佈、凸版印刷、平版印刷、網版印刷、柔版印刷、凹版印刷 (gravure printing)、凹版印刷(intaglio printing)、移印(pad printing)、膠版印刷(offset printing)、數位印刷及熱轉印。較佳地使用網版印刷法作為施加方法。在下文中會將調配物、墨水、糊、印刷墨水或漆統稱為調配物。

以二成分聚胺基甲酸酯為基質的黏結劑確實會有成形所需要的可撓性。但是，上述之二成分聚胺基甲酸酯系統具有調配物之可操作期間有限的限制。由於調配物的黏度會隨著處理時間的推進而增加，因此不利於製造過程。尤其在網版印刷中可對 EL 元件產生不利的效應，例如在一樣本中從第一薄片至最後薄片間的膜層厚度不固定。由於顏料層與介電層的厚度愈厚會使得 EL 元件的冷光愈暗，因此在一樣本中各個燈具的亮度亦會有變異。此外，由於即便是在封閉的容器中，調配物在備製後也會持續地聚合因而使黏度增加，因此難以處理調配物。因此當製造過程有所延誤時，若配方批次超過可操作期間就必須被丟棄而備製新的批次。當使用此些聚胺基甲酸酯時，這會不利地影響到製造方法的獲利能力。又，當使用二成分聚胺基甲酸酯時，更難以在網版印刷過程中清理尤其是絲網織物。

可操作期間(pot life)是用以定義自調配物之備製後至其可處理性終結為止的這一段時間的名詞。在下列情況下便無法再處理糊狀物了(到達可處理性的終點)：在

使用網版印刷的情況下，當印刷層中發生品質折損如形成條紋、印刷層的厚度增加或阻塞絲網孔時；在使用噴塗的情況下，當噴槍受到阻塞且所施加之膜層的膜層厚度增加時；例如在刮塗的情況下，所施加之膜層的膜層厚度增加時。必須要調整仍在裕度範圍內的膜層厚度，使其適合製造方法及規格。若超出了此些規格限制，則調配物會因為超過了其可操作期間而被丟棄。

【發明內容】

本發明的目的在於提供一種技術，其可作為製造 EL 元件之調配物的黏結劑，然而這種二成分聚胺基甲酸酯並不具有上述的缺點如受限的可操作期間且在處理期間若處理被中斷也盡可能地不會表現出黏度增加的特性。

令熟知此項技術者驚訝地，已發現封端二異氰酸酯及封端聚異氰酸酯亦適合用來備製可製造 EL 元件的調配物。由於封端異氰酸酯/二異氰酸酯或聚異氰酸酯不會與對異氰酸酯有反應性的成分如多元醇反應但只會在封端基團分離後與其反應，所以能延長可操作期間。延長的時間不僅僅是幾小時而是例如三個月以上。因此在理論上可提供具有長期穩定性的單一成分系統以製造特殊層。由於施加過程期間的化學交聯，因此調配物的黏度亦不會增加，只有任何加入之溶劑的蒸發才可能會稍微地增加黏度。然而，先前技術中所有添加有溶劑

的調配物無疑地皆屬於此情況。藉著使用具有相對高沸點的溶劑如甲氧基醋酸丙酯(沸點範圍 145-147 °C)或乙氧基醋酸丙酯(沸點範圍 158-160 °C)可使溶劑的蒸發得最少。因而在印刷期間可達到穩定的膜層厚度。只有在例如帶式乾燥設備及/或乾燥櫃中於高溫下進行乾燥時封端基團才會分離，使異氰酸酯與多元醇反應。在本發明文義中，封端基團是異氰酸酯上的一個化學基團，其藉由異氰酸酯與封端劑的反應而鍵結至異氰酸酯基團，當加熱異氰酸酯時會使其熱分離並留下以與封端劑反應前之狀態存在的異氰酸酯。封端異氰酸酯與對異氰酸酯有反應性之化合物的反應亦可與去封端化同時協調地進行。在本發明之文義中的封端基團亦可以是異氰酸酯上的一個化學基團，其在固化期間不會分離但會藉由其他反應而導致分支或交聯(例如在以丙二酸酯封端之聚異氰酸酯與多元醇之反應情況下的轉酯化)。異氰酸酯基團用的封端劑為熟知此項技藝者所已知。

雖然使用二成分聚胺基甲酸酯系統時，已備製好的調配物在使用後便無法再被使用，但在具有封端二異氰酸酯與聚異氰酸酯之二成分系統的情況下，尚未被使用的剩餘調配物可被儲存在封閉容器中供後續使用。由於用在顏料層中之發光顏料的所有上述成分的成本不貲，故這增加了獲利性。

EL 元件具有載板或基板(1)、至少部分透明的前電極(2)、包含了在電場中會發光之晶體的膜層(3)、增加

膜層結構之介電強度並具有盡可能地高之介電常數的選擇性介電層(4)、另一電極層(5)、電極用的選擇性銀放大器亦被稱為銀匯流排(6)及選擇性的覆蓋層(7)。更可選擇性地堆疊 EL 元件以保護其不受外部影響。

因此本發明提供一種包含基板、前電極與後電極及顏料層的 EL 元件，其中該顏料層包含：

a) 黏結系統，包含

具有熱可回復之封端異氰酸酯基團的成分 aa)

及一或多種對異氰酸酯具有反應性的成分 ab) 及

b) 在電場中會發光的顏料或晶體。

上述的膜層結構代表燈會發光穿透基板(1) (傳統結構)。然而，亦可配置該些膜層，俾使光射向面離基板之側(膜層結構例如是(1)、(5)、(4)、(3)、(2)、(6))。則覆蓋層(6)或保護積層必須要是至少部分透明的。此配置被稱為是「反置(reverse)」。EL 元件更可在兩個方向上皆發光。這種配置被稱為是「雙側(double sided)」。至少部分透明的覆蓋層或至少部分透明的保護積層應被認為是具有至少 1 個百分比之入射光穿透率的覆蓋層或保護積層。

各別膜層與成分的說明

基板(1)

許多材料都可以被用來作為 EL 元件的基板。習知的 EL 元件會發光穿透基板(傳統結構)。因此至少部分透明的材料如玻璃、塑膠或塑膠薄膜尤其適合作為基

板。所有已知的材料皆適合作為塑膠薄膜的材料。許多的電致發光元件在導電、高度透明的氣相沈積(例如是濺鍍法)膜層上包含了作為載材的聚酯薄膜或聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。此外，此類 EL 元件通常包含其他膜層如保護膜層。由於在製造 EL 元件之先前技術中所用的此些膜層常常會具有易碎的特性或無法耐受高溫的成形處理，因此傳統的 EL 元件通常具有扁平的結構，例如在三維幾何形狀物體的情況下扁平結構會造成資訊接收不良及操作困難。尤其是聚碳酸酯如被稱為 Makrofol®^{ea} Bayfol®(Bayer MaterialScience AG, D51368 Leverkusen, [www. Bayermaterialsscience.com](http://www.Bayermaterialsscience.com))之薄膜所獲得的聚碳酸酯尤其適合用於三維成形的 EL 元件。

導電膜層(2)與(4)

在傳統結構中會將至少部分透明的第一導電膜層施加至基板，在反置結構中會將此類導電層施加至顏料層。至少部分透明的導電層代表入射光穿透該層的穿透率至少有 30%，較佳地大於 70%，尤其較佳地大於 80%。此類膜層為先前技術所已知，氧化銦錫(ITO)或氧化銻錫(ATO)為非三維成形之 EL 元件所常用者。具有 ITO 塗膜的 PET 薄膜為市售產品，例如來自 Sheldahl (1150 Sheldahl Road, Northfield, Minnesota 55057)。適合用於製造至少部分透明之導電塗膜的可網版印刷調配物亦可自市面購得，例如來自 DuPont (DuPont (UK)

Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS16 1QD, England)標示為 7162E 或 7164 的 ATO 網版印刷糊。還有其他適合用來形成導電電極層的導電聚合物，例如可自 H.C. Starck(H.C. Starck GmbH, Postfach 2542, 38615 Goslar, Germany) 商品名為 Clevios® 所獲得的 PEDOT/PSS(聚-3,4-二氧噻吩)或聚苯胺。包含此些聚合導電材料的網版印刷糊可自市面上購得，例如來自 Agfa(Agfa-Gevaert NV, Septestraat 27, B-2640 Mortsel, Belgium) 之 Orgacon EL-P3000 系統或來自 Ormecon(Ormecon GmbH, Ferdinand-Harten Str. 7, D22941 Ammersbeck, Germany)之網版印刷糊。較佳地使用來自 H.C. Starck GmbH 之 Clevios 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)系統來作為用以製造電致發光元件之至少部分透明電極的導電成分調配物，此調配物具有溶劑、添加物及聚合物分散液。

被設置在 EL 元件之發光相反側上的導電膜層不必是透明的。因此可使用不適合用於至少部分透明導電膜層中的其他材料。例如，具有銀填充物含量的導電網版印刷糊尤其適合用於製造後電極。更可使用能導通電流的其他金屬或碳來作為填充物。網版印刷銀糊例如是來自 Acheson(Acheson France S.A.S., 67152 Erstein Cedex, France)的 Electrodag® PF 410 或 Electrodag® PM 470 及來自 DuPont(DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS16 1QD, England)之 9145 電致發光

銀導體糊。用於製造具有碳填充物含量之非透明電極的導電可網版印刷糊例如是來自 DuPont(DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS16 1QD, England) 之 8144 電致發光碳導體糊或來自 Acheson(Acheson France S.A.S., 67152 Erstein Cedex, France)的 Electrodag® PF 407 A。

覆蓋層(5)

適合作為覆蓋層的市售漆或印刷墨水例如是下列者：來自 Pröll KG(Treuchtlinger Straße 29, D-91781 Weißenburg i. Bay.)品牌名為 Noriphan HTR、Noriphan PCI、Noriphan N2K、Noricryl 或 NoriPET 者；或 Marabu GmbH & Co. KG(Asperger Straße 4, D-71732 Tamm)以 Maraflex FX 行銷者；Fujifilm Sericol Deutschland GmbH (Postfach 10 15 55, D-46215 Bottrop)之 Polyplast PY；或 Coates Screen Inks GmbH(Wiederholdplatz 1, D-90451 Nürnberg)之網版印刷墨水 HG、SG、CP、CX、PK、J、TL 與 YN；或 Nazdar(8501 Hedge Lane Terrace, Shawnee, KS 66227-3290 USA)之 1500 Series UV Flexiform、1600 Power Print Series、1700 Versa Print、3200 Series、1800 Power Print plus、9700 Series、PP Series、7200 Lacquer、7900 Series。在結構中的調配物可以是水性基質的、溶劑基質的或無溶劑的。調配物可藉 UV 輻射交聯、熱交聯及/或乾燥及/或 IR 交聯/乾燥。

EL 元件的前側與後側可與另一保護層疊合以代替

覆蓋漆或除了覆蓋漆外額外與另一保護層疊合。適合的保護層為熟知此項技藝者所知之所有適合堆疊的材料。

銀匯流排(6)

為了與電極接觸，由於電極材料在接觸位置會導致高接觸電阻，因此通常會使用銀匯流排。銀匯流排一詞代表一種結構，其係由銀導電糊所印刷且通常會將來自接觸件的電流導通進入相對大塊的區域。在先前技術中使用了許多適合的銀糊，例如來自 Acheson (Acheson France S.A.S., 67152 Erstein Cedex, France) 之 Electrodag® PF 410 或 Electrodag® PM 470、來自 DuPont(DuPont (UK) Limited, Coldharbour Lane, Frenchay, Bristol BS16 1QD, England)之 9145 電致發光銀導體或 5028 銀導體或來自 Electra Polymers Ltd. (Roughway Mill, Tonbridge, Kent, TN11 9SG, England)之 ELX30 銀導電糊。

若 EL 元件之後電極已經是由具有銀填充物含量的膜層所製成，則通常毋需利用銀匯流排來進行放大。

顏料層(3)

顏料層包含

a) 黏結劑系統，至少包含

具有熱可回復之封端異氰酸酯基團的成分 aa)

及一或多種對異氰酸酯具有反應性的成分 ab)

b) 在電場中會發光的顏料或晶體，

c) 選擇性的溶劑

d) 選擇性的添加物與額外物質。

a) 黏結劑系統

用以製造根據本發明之 EL 元件之印刷膜層的網版印刷糊包含一黏結劑，此黏結劑具有封端異氰酸酯及至少一對異氰酸酯具有反應性的成分較佳地為多元醇。

較佳地選擇參與反應之成分的量比，俾使對異氰酸酯具有反應性之基團對異氰酸酯基團的當量比為 1:0.2 至 1:3 較佳地為 1:0.5 至 1:1.5 尤其較佳地為 1。

熟知此項技藝者皆知 NCO 官能化合物較佳地具有 2 或更高的官能度，其可適合用來作為備製成分 aa) 的聚異氰酸酯。此些化合物通常是脂肪族、環脂族、芳脂族及/或芳香族二異氰酸酯或三異氰酸酯及其與包含兩或更多自由 NCO 基團之亞胺基、脲二吡啶二酮、異氰脲酸酯、脲二酮、聚胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、尿素、脲二吡啶三酮、脲唑烷酮、鹽基脲及/或碳二亞胺結構所反應出的更高分子量二級產物。

此類二異氰酸酯或三異氰酸酯的實例為四亞甲基二異氰酸酯、環己烷-1,3-二異氰酸酯及環己烷-1,4-二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、1-異氰酸-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲基-環己烷(異佛爾酮-二異氰酸酯(IPDI))、亞甲基-二-(4-異氰酸環己

烷)、四甲基二甲苯二異氰酸酯 (TMXDI)、三異氰酸壬酯、甲苯二異氰酸酯(TDI)、2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 (MDI)、4,4'-三苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-二異氰酸萘、4-異氰酸甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(壬烷三異氰酸酯, 三異氰酸壬酯, TIN)、及/或 1,6,11-十一烷-三異氰酸酯以及上述者的任何期望混合物及選擇性的其他二異氰酸酯、三異氰酸酯及/或聚異氰酸酯的混合物。

此類聚異氰酸酯通常具有自 0.5 至 60 重量%較佳地自 3 至 30 重量%尤其較佳地自 5 至 25 重量%的異氰酸酯含量。

較佳地,在根據本發明的方法中使用具有下列基團且以脂肪族及/或環脂族二異氰酸酯為基質的較高分子量化合物:異氰脲酸酯、聚胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、胺基喹二吡二酮、喹二吡三酮及/或脲二酮。

尤其較佳地,在根據本發明之方法中的成分 aa)使用具有縮二脲、胺基喹二吡二酮、異氰脲酸酯及/或脲二酮基團且以六亞甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯及/或 4,4'-二異氰酸二環己基甲酯為基質的化合物。

尤其較佳地,使用具有異氰酸酯含構且以六亞甲基二異氰酸酯及/或異佛爾酮二異氰酸酯為基質的聚異氰酸酯。

使用技術領域中已知能藉由熱分離之單官能基封端劑來作為成分 aa) 之異氰酸酯基團的封端劑。實例為酚類、肟類如丁酮肟、丙酮肟或環己酮肟、內鹽胺類如 ϵ -己內鹽胺、胺類如 N-第三丁基苯甲胺或二異丙基胺、3,5-二甲基吡唑、三唑、包含可去質子化之基團的酯類如丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯或其混合物及/或其與其他封端劑的混合物。較佳的是丁酮肟、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯或其混合物，尤其較佳的是 3,5-二甲基吡唑。

可在溶劑中進行成分 aa) 的備製及/或使用，溶劑例如是 N-甲基吡咯酮、N-乙基吡咯、二甲苯、溶劑石腦油、甲苯、乙酸丁酯、甲氧基乙酸丙酯、丙酮或甲基乙基酮。可在異氰酸酯基團已反應後才添加溶劑。在此亦可使用質子溶劑例如具有穩定溶液或改善漆特性之效果的醇類。亦可使用溶劑的任何期望混合物。溶劑的量大致上會得到 20 至 99 重量%濃度較佳地 50 至 90 重量%濃度的溶液。亦可備製無溶劑系統。

亦可添加催化劑以加速交聯。適合的催化劑例如是第三級胺、錫、鋅或鈹的化合物或鹼性鹽類。較佳的是二月桂酸二丁基錫及二辛酸錫。

對異氰酸酯有反應性的成分 ab) 的適合化合物例如聚脲基化合物是熟知備製及使用此類烤漆之

領域者所已知。這些較佳地為本身已知且以下列者為基質的黏結劑：聚羥-聚酯、聚羥-聚胺基甲酸酯、聚羥-聚醚、聚碳酸二元醇或本身已知之包含羥基團的聚合物如聚羥-聚丙烯酸酯、聚丙烯酸酯-聚胺基甲酸酯及/或聚胺基甲酸酯-聚丙烯酸酯。

- b) 較佳地使用摻雜有銅或錳的硫化物晶體來作為會在電場中發光的顏料。由於未經封裝的顏料在操作期間對於水氣敏感，故此些顏料會利用無機層如氧化鋁來加以封裝。經封裝的顏料為熟知此項技藝者所已知的先前技術且可自例如 GTP(Global Tungsten & Powders Corp, Hawes Street, Towanda, PA 18848, USA)購得市售產品。
- c) 理論上可用的溶劑為熟知此項技藝者已知適合用於上述聚胺基甲酸酯的所有溶劑，例如乙氧基乙酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲氧基乙酸丙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、甲苯、二甲苯、溶劑石腦油 100 或此些溶劑之兩或更多者的任意期望混合物，在每一情況下其量係較佳地佔總糊組成的 1 至 50 重量%更較佳地 2 至 30 重量%尤其較佳地 5 至 15 重量%。
- d) 更可以存在 0.1 至 2 重量%之用以改善流動特性與流動的添加物。助流劑的實例為來自 Cytec Surface Specialties Germany GmbH & Co KG

(D-65203 Wiesbaden, www.cytec.com)在甲氧基乙酸丁酯(Butoxyl)中的 Additol XL480，其混合比例係自 40:60 至 60:40，在每一情況下其量係佔總糊組成的 0.01 至 10 重量%較佳地 0.05 至 5 重量%尤其較佳地 0.1 至 2 重量%。流變添加物可存在作為其他添加物，能減少調配物中顏料與填充物之沈澱特性，其例如是 BYK 410、BYK 411、BYK 430、BYK 431 (BYK-Chemie, 46483 Wesel, Germany)或其任意期望之混合物。

介電層(4)

一般而言在後電極與顏料層之間亦存在著絕緣或介電層。藉著在操作期間作為電容板，其可以改善兩電極層之間的介電強度。

介電層包含

- a) 黏結劑系統，包含至少
 - aa) 異氰酸酯成分
 - ab) 對異氰酸酯有反應性的成分
- b) 選擇性的填充物較佳地為無機填充物，其具有最高的可能介電常數，
- c) 選擇性的溶劑
- d) 選擇性的添加物。

介電層中所包含的黏結劑系統 a)係與顏料層中所包含的黏結劑系統相同，因此如前所述。

- b) 用以製造絕緣、介電層的調配物可較佳地包含

鈦酸鋇作為填充物。更可使用其他材料如鋇酸鈦酸鉛或二氧化鈦。其他用以製造介電層之調配物所用的填充物材料為熟知此項技藝者自文獻已知，例如： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 KNbO_3 、 PbTiO_3 、 LaTaO_3 、 LiNbO_3 、 GeTe 、 Mg_2TiO_4 、 $\text{Bi}_2(\text{TiO}_3)_3$ 、 NiTiO_3 、 CaTiO_3 、 ZnTiO_3 、 Zn_2TiO_4 、 BaSnO_3 、 $\text{Bi}(\text{SnO}_3)_3$ 、 CaSnO_3 、 PbSnO_3 、 MgSnO_3 、 SrSnO_3 、 ZnSnO_3 、 BaZrO_3 、 CaZrO_3 、 PbZrO_3 、 MgZrO_3 、 SrZrO_3 、 ZnZrO_3 或此些填充物之兩或更多者的混合物。根據本發明較佳地作為製造介電層之糊中之填充物的是 BaTiO_3 或 PbZrO_3 或其混合物，此填充物較佳地佔糊總重的 5 至 80 重量%更較佳地 10 至 75 重量%尤其較佳地 40 至 70 重量%。

c) 理論上可用的溶劑為熟知此項技藝者已知適合用於上述聚胺基甲酸酯的所有溶劑，例如

乙氧基乙酸丙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲氧基乙酸丙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、甲苯、二甲苯、溶劑石腦油 100 或此些溶劑之兩或更多者的任意期望混合物，在每一情況下其量係較佳地佔總糊組成的 1 至 50 重量%更較佳地 2 至 30 重量%尤其較佳地 5 至 15 重量%。

d) 更可以存在 0.1 至 2 重量%之用以改善流動特性與流動的添加物。助流劑的實例為來自 Cytec Surface Specialties Germany GmbH & Co KG (D-65203 Wiesbaden, www.cytec.com) 在甲氧基乙酸丁酯(Butoxyl)

中的 Additol XL480，其混合比例係自 40:60 至 60:40，在每一情況下其量係佔總糊組成的 0.01 至 10 重量%較佳地 0.05 至 5 重量%尤其較佳地 0.1 至 2 重量%。流變添加物可存在作為其他添加物，能減少調配物中顏料與填充物之沈澱特性，其例如是 BYK 410、BYK 411、BYK 430、BYK 431 (BYK-Chemie, 46483 Wesel, Germany) 或其任意期望之混合物。

根據本發明的調配物與糊適合用來製造二維 EL 元件及藉由高均壓成形所成形的三維 EL 元件兩者。在本文文義下，利用薄膜元件的三維成形俾使一或多個凹輪廓或凸輪廓被成形為平坦薄膜元件。調配物亦適合用於製造可受到嵌入射出成形(insert moulding)的 EL 元件。為此，藉著施加與乾燥及/或交聯根據本發明之調配物所製造出的膜層必須能耐受成形處理及嵌入射出成形(insert moulding)過程中的溫度與壓力。

【實施方式】

實例

此處的實例旨在說明本發明使其合理易瞭解，但本發明並不限於實例中所用的資訊。

Desmodur® BL 3475 BA/SN 為一種脂肪族交聯烘烤式聚胺基甲酸酯樹脂，其具有以 HDI/IPDI 為基質的封端聚異氰酸酯基團，其運送形式為在 Solventnaphtha® 100/乙酸丁酯(1:1)中約有 75%濃度，封端 NCO 含量約

為 8.2%，來自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

Desmophen® 670 BA 為包含羥基團之稍微分支的聚酯，其運送形式為在乙酸丁酯中約有 80%濃度，羥基含量為 $3.5\pm0.3\%$ (DIN 53 240/2)，來自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

Desmophen® 1800 為包含 OH 基團、微交聯且無溶劑之聚酯，羥基含量為 $1.82\pm0.09\%$ (ISO 6796)，來自 Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE。

實例 1：

為了製造根據本發明之顏料層，調配物包含下列配方：

表 1

	配方 P1	配方 P2
物質	重量%	重量%
Desmodur BL 3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	22.6	20.12
Desmophen 670 (Bayer MaterialScience AG)	13.1	15.58
乙氧基乙酸丙酯	3.3	3.30
甲氧基乙酸丁酯(Butoxyl)中之 Additol 480 XL (Cytec) (50:50)	2.5	2.50
顏料 (GTP, Towanda, PA, USA)	58.5	25.50

為了製造根據本發明之介電層，調配物包含下列配方：

表 2

	配方 D1	配方 D2
--	-------	-------

物質	重量%	重量%
Desmodur BL 3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	25.1	22.37
Desmophen 670 (Bayer MaterialScience AG)	14.6	17.33
乙氧基乙酸丙酯	3.6	3.60
甲氧基乙酸丁酯(Butoxyl)中之 Additol 480 XL (50:50)	2.7	2.70
鈦酸鋇(例如 Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com)	54.0	54.00

實例 2：

為了製造根據本發明之顏料層，調配物包含下列配方：

表 3

	配方 P3	配方 P4
物質	重量%	重量%
Desmodur BL 3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	12.6	11.62
Desmophen 1800 (Bayer MaterialScience AG)	23.1	21.59
顏料 (GTP, Towanda, PA, USA)	58.5	59.04
乙氧基乙酸丙酯	3.3	0
二丙二醇二甲醚	0	7.38
甲氧基乙酸丁酯(Butoxyl)中之 Additol 480 XL (Cytec) (50:50)	2.5	0
Borch Gol LA200 (OMG Borchers GmbH, D-40764 Langenfeld, Germany)	0	0.37

為了製造根據本發明之介電層，調配物包含下列配方：

表 4

	配方 D3
物質	重量%
Desmodur BL 3475 BA/SN (Bayer MaterialScience AG)	14.0
Desmophen 1800 (Bayer MaterialScience AG)	25.7
乙氧基乙酸丙酯	3.6
甲氧基乙酸丁酯(Butoxyl)中之 Additol 480 XL (50:50)	2.7
鈦酸鋇 (例如 Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com)	54.0

使用包含了封端異氰酸酯之調配物藉由網版印刷來製造 EL 元件的實例：

利用 ATMACE 網版印刷設備 (ESC Europa-Siebdruckmaschinen-Centrum Verwaltungsges. mbH, 32108 Bad Salzuflen, Germany) 印刷實例中所述的所有膜層。將 WO 2008/071412 第 21 頁左手邊欄位比較表 5 中所述的第一導電層印刷至聚碳酸酯薄膜 (Bayfol CR 1-4 250 μm , Bayer MaterialScience AG)上：

表 5. WO 2008/071412 第 21 頁左手邊欄位之表中所述的，用以製造導電層的配方組成

物質	重量%
Clevios P HS (之前的 Baytron P HS; H.C. Starck)	33.0
Silquest A187 (OSI Specialties)	0.4
N-甲基吡咯酮	23.7
二丙二醇	26.3

Proglyde/ DMM	12.6
Bayderm Finish 85 UD (Lanxess)	4.0

在乾燥導電層(110 °C, 30 分鐘)後，以濕中濕(wet-in-wet)方式將顏料層(根據表 1, 配方 P1)印刷上去。在帶式乾燥設備中於 110 °C 下乾燥顏料層 5 分鐘，接著在乾燥櫃中於 110 °C 下再乾燥 10 分鐘。接著以濕中濕方式將介電層(根據表 2, 配方 D1)印刷上去，並以類似方式於 110 °C 下在帶式乾燥設備中乾燥 5 分鐘接著在乾燥櫃中再乾燥 10 分鐘。由於所用的基板在乾燥櫃中於較高溫度下會起皺而所用的封端異氰酸酯在較低的溫度下不再是封端狀態，因此選擇上述之溫度。接著將第二導電層印刷上去，此時所用的配方係與第一導電層所用的配方相同。在乾燥此導電層(在乾燥櫃中於 110 °C 下 30 分鐘)後，藉著印刷能放大電極導電率的銀匯流排而完成 EL 元件。

在印刷後可自網版移除已用過的顏料糊。在框架尺寸為長 1150 mm 且寬 1350 mm 之網版的情況下，更需要約一對一的覆墨量(flooding amount)及半公斤的調配物。多準備的覆墨量及剩餘量可儲存在封閉塑膠容器中數個禮拜直至再次使用。在比較實例(配方 P2)中所備製的糊的情況下，由於糊在數小時內會因為黏結劑交聯而使黏度大幅增加，因此無法用於印刷而不產生瑕疵，故無法再被使用。

為了記錄具有封端異氰酸酯之系統所提供的優

點，在備製後及數小時後測定黏度。所用的系統為使用 Desmophen 670 中之實例中所述及的 Desmodur 3475 BA/SN 以及使用 WO 2008068016(包含半透明金屬箔之 EL 元件及其製造方法與用途)中所述及的系統 (Desmodur N75 MPA 及 Desmophen 670)作為比較系統。針對黏度測量並未使用助流添加物及填充物，因為此處只考慮異氰酸酯與多元醇的反應。黏度量測的目的在於監測反應。在此文義下發現，具有非封端異氰酸酯的混合物(Desmodur N75 MPA)的黏度會因為黏結劑的交聯而增加，但具有封端異氰酸酯的混合物並不會發生反應因而黏度僅微幅改變。因此決定黏度變化並非是其絕對數值。這尤其取決於溶劑的量，在兩個批次中溶劑量不同。

針對黏度測定來備製下列批次：

比較實例(非封端異氰酸酯)：

基材	含量/重量%
Desmophen 670	35.6
乙氧基乙酸丙酯	37.3
BKY 410	0.5
Desmodur N75 MPA	26.6

根據本發明的實例(具有封端異氰酸酯的調配物)：

基材	含量/重量%
Desmophen 670	33.0
乙氧基乙酸丙酯	8.3

BKY 410	0.4
Desmodur 3475 BA/SN	58.3

在備製後、4 至 5 小時後及約 24 小時後量測此些調配物的黏度。

非封端系統(Desmodur N75 MPA)-比較實例-在 5 小時內只展現微量的黏度增加(在 10s^{-1} 剪切變率下，0.388 mPa.s 至 0.451 mPa.s)，但在總共 17 個小時後黏度加倍(在 10s^{-1} 剪切變率下，0.953 mPa.s)。

封端系統(Desmodur 3475)-根據本發明之實例-在調配物備製後於 10s^{-1} 剪切變率下具有 1.98 mPa.s 的黏度，在備製調配物後的 4 個半小時後於 10s^{-1} 剪切變率下具有 1.93 mPa.s 的黏度，在 27 個小時後於 10s^{-1} 剪切變率下具有 2.00 mPa.s 的黏度。因此黏度並未增加。

在備製調配物後的三天後，非封端系統為固態(無法量測)，但封端系統並未改變且可繼續使用。

黏度測量係於來自 Anton Paar GmbH (8054 Graz, Austria)的 Physica MCR 301 上進行。在量測全程期間將溫度設定在 25°C 。使用錐/板配置，該錐具有 49.966 mm 之直徑且錐角度為 1.994° 。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示了傳統結構的 EL 元件。發出的光會穿過基板。

圖 2 顯示了反置結構的 EL 元件。發出的光會射向

面離基板之側。

【主要元件符號說明】

1：薄膜基板

2：前電極

3：顏料層

4：介電層

5：後電極

6：銀匯流排

7：覆蓋層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100/43048

※ 申請日：100.11.24

※IPC 分類：

H05B33/24 (2006.01)

H01K5/16 (2006.01)

C09J175/04 (2006.01)

一、發明名稱：

含有具封端異氰酸酯基的交聯系統之顏料層的 EL 元件
EL ELEMENTS COMPRISING A PIGMENT LAYER
WITH CROSSLINKING SYSTEMS WITH BLOCKED
ISOCYANATE GROUPS

二、中文發明摘要：

本發明係關於用以製造電致發光元件的調配物及電致發光元件的製造方法，較佳為藉由網版印刷製造，該電致發光元件包含基板、至少部分透明的前電極、至少一顏料層、選擇性的介電層、後電極及與上述電極接觸的匯流排、選擇性的覆蓋層或積層。用以製造顏料與介電層的調配物包含作為黏結劑之對異氰酸酯有反應性的成分及封端異氰酸酯及/或封端二異氰酸酯及/或封端聚異氰酸酯。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to formulations for the production of an electroluminescent element, comprising a substrate, an at least partly transparent front electrode,

at least one pigment layer, optionally a dielectric layer, a black electrode and busbars for contacting the electrodes, optionally a covering layer or a laminate, and a process for the production of an electroluminescent element, preferably by screen printing. The formulations for the production of the pigment and dielectric layer contain as binders isocyanate-reactive components and blocked isocyanates and/or blocked di- and/or polyisocyanates.

七、申請專利範圍：

1. 一種 EL 元件，包含：

基板、前電極與後電極及顏料層，其中該顏料層包含：

a) 黏結系統，包含

具有熱可回復之封端異氰酸酯基團的成分 aa)

及一或多種對異氰酸酯具有反應性的成分 ab) 及

b) 在電場中會發光的顏料或晶體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之 EL 元件，其中該黏結劑系統包含下列者作為成分 aa)：

脂肪族、環脂族、芳脂族及/或芳香族二異氰酸酯或三異氰酸酯及其與包含兩或更多自由 NCO 基團之亞胺基嘮二吡二酮、異氰脲酸酯、脲二酮、聚胺基甲酸酯、脲基甲酸酯、縮二脲、尿素、嘮二吡三酮、嘮唑烷酮、醯基脲及/或碳二亞胺結構的更高分子量二級產物；包含下列者作為成分 ab)：酚類、肟類如丁酮肟、丙酮肟或環己酮肟、內醯胺類如 ϵ -己內醯胺、胺類如 N-第三丁基苯甲胺或二異丙基胺、3,5-二甲基吡唑、三唑、包含可去質子化之基團的酯類如丙二酸二乙酯、乙醯乙酸乙酯或其混合物及/或其與其他封端劑的混合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項之 EL 元件，其中成分 aa) 為選自由下列者所構成之族群的至少一者：四亞甲

基二異氰酸酯、環己烷-1,3-二異氰酸酯及環己烷-1,4-二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、1-異氰酸-3,3,5-三甲基-5-異氰酸甲基-環己烷(異佛爾酮-二異氰酸酯(IPDI))、亞甲基-二-(4-異氰酸環己烷)、四甲基二甲苯二異氰酸酯(TMXDI)、三異氰酸壬酯、甲苯二異氰酸酯(TDI)、2,4'-及/或 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、4,4'-三苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-二異氰酸萘、4-異氰酸甲基-1,8-辛烷二異氰酸酯(壬烷三異氰酸酯，三異氰酸壬酯，TIN)及 1,6,11-十一烷-三異氰酸酯。

4. 如申請專利範圍第 2 項之 EL 元件，其中成分 ab) 為選自由下列者所構成之族群的至少一者：丁酮肟、丙酮肟、3,5-二甲基吡唑、丙二酸二乙酯與乙醯乙酸乙酯。
5. 如申請專利範圍第 2 項之 EL 元件，其中該異氰酸酯基團 aa) 具有 0.5 至 60 重量%之異氰酸酯含量(以成分 aa 為基準)。
6. 如申請專利範圍第 1 項之 EL 元件，更包含其他膜層，此其他膜層為選自由下列者所構成之族群的至少一者：介電層與覆蓋層。

八、圖式：

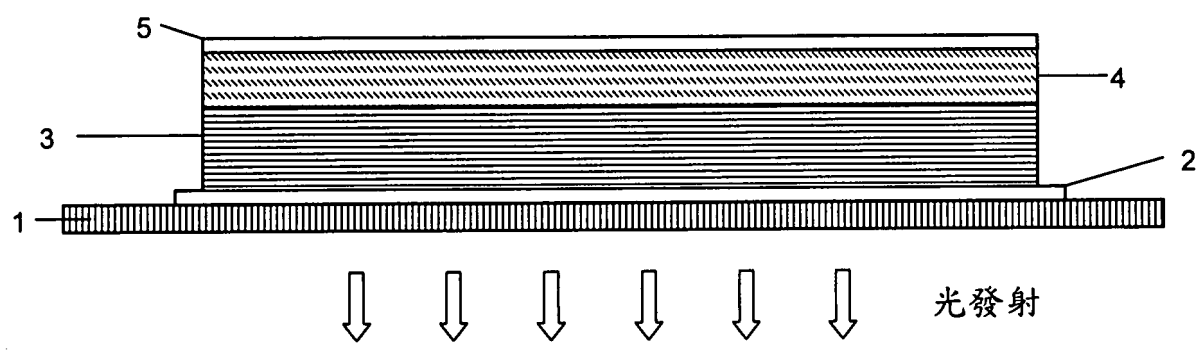


圖 1

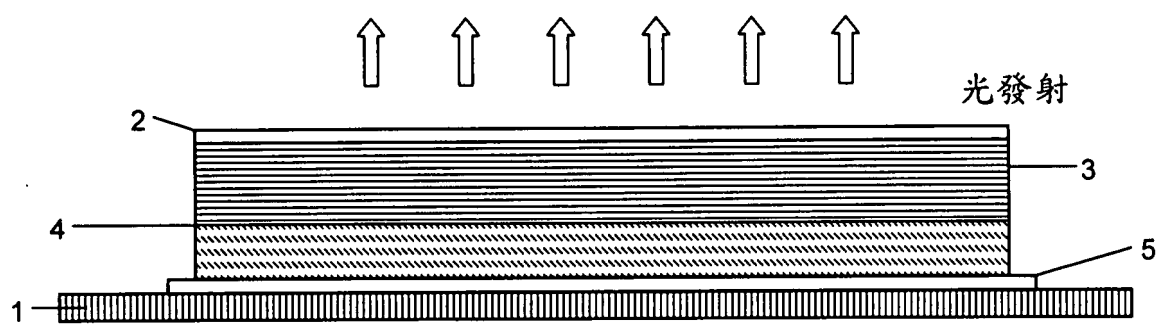


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：薄膜基板

2：前電極

3：顏料層

4：介電層

5：後電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無