



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109790427 B

(45) 授权公告日 2021.08.20

(21) 申请号 201780054682.6

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2017.09.06

11105

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 王利波

申请公布号 CN 109790427 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2019.05.21

C09J 123/26 (2006.01)

(30) 优先权数据

B32B 27/00 (2006.01)

2016-174661 2016.09.07 JP

B32B 27/32 (2006.01)

2016-174662 2016.09.07 JP

B32B 27/38 (2006.01)

2017-108518 2017.05.31 JP

C09J 7/30 (2018.01)

2017-107482 2017.05.31 JP

C09J 7/10 (2018.01)

2017-107484 2017.05.31 JP

C09J 11/06 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 11/08 (2006.01)

2019.03.06

C09J 163/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G02F 1/1339 (2006.01)

PCT/JP2017/032138 2017.09.06

H01L 27/32 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

H01L 31/048 (2014.01)

W02018/047868 JA 2018.03.15

H01L 51/50 (2006.01)

(73) 专利权人 琳得科株式会社

H05B 33/04 (2006.01)

地址 日本东京都

(56) 对比文件

CN 108291125 A, 2018.07.17

(72) 发明人 西岛健太 长谷川树 檀尾干广

CN 108291124 A, 2018.07.17

WO 2016031342 A1, 2016.03.03

JP 2013120804 A, 2013.06.17

审查员 胡清慧

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

粘接剂组合物、密封片、以及密封体

(57) 摘要

本发明提供一种粘接剂组合物，其含有改性聚烯烃类树脂(A)及多官能环氧化合物(B)，其中，由所述粘接剂组合物形成的片状物满足下述条件(I)及(II)。条件(I)：所述片状物在80℃下的储能模量G'为0.3MPa以下。条件(II)：将所述片状物在120℃的环境下静置20分钟时，每1cm³所述片状物产生的排气量为20mg/cm³以下。

1. 一种粘接剂组合物, 其含有改性聚烯烃类树脂(A)、多官能环氧化合物(B)及硅烷偶联剂(E), 其中,

相对于所述粘接剂组合物的有效成分的总量, 成分(A)的含量为15~70质量%,

由所述粘接剂组合物形成的片状物满足下述条件(I)及(II):

• 条件(I): 所述片状物在80℃下的储能模量G'为0.3MPa以下;

• 条件(II): 将所述片状物在120℃的环境下静置20分钟时, 每1cm³所述片状物产生的排气量为20mg/cm³以下。

2. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物, 其中, 成分(A)为酸改性聚烯烃类树脂。

3. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物, 其中, 成分(B)为选自多官能脂环族环氧化合物及多官能脂肪族环氧化合物中的1种以上。

4. 根据权利要求2所述的粘接剂组合物, 其中, 成分(B)为选自多官能脂环族环氧化合物及多官能脂肪族环氧化合物中的1种以上。

5. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(B)的含量为25~200质量份。

6. 根据权利要求2所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(B)的含量为25~200质量份。

7. 根据权利要求3所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(B)的含量为25~200质量份。

8. 根据权利要求4所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(B)的含量为25~200质量份。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘接剂组合物, 其还含有增粘剂(C)。

10. 根据权利要求9所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(C)的含量为1~200质量份。

11. 根据权利要求1~8中任一项所述的粘接剂组合物, 其还含有咪唑类固化催化剂(D)。

12. 根据权利要求9所述的粘接剂组合物, 其还含有咪唑类固化催化剂(D)。

13. 根据权利要求10所述的粘接剂组合物, 其还含有咪唑类固化催化剂(D)。

14. 根据权利要求11所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(D)的含量为0.1~10质量份。

15. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物, 其中, 相对于成分(A)100质量份, 成分(E)的含量为0.01~10质量份。

16. 一种密封片, 其具有由权利要求1~15中任一项所述的粘接剂组合物形成的粘接剂层。

17. 根据权利要求16所述的密封片, 其还具有阻气膜, 该阻气膜具备基材层和阻气层。

18. 根据权利要求17所述的密封片, 其为所述阻气膜的阻气层和所述粘接剂层直接层叠而成的结构。

19. 根据权利要求17或18所述的密封片, 其中, 所述阻气层是包含高分子化合物且实施了改性处理的高分子层。

20. 一种密封体, 其是用权利要求16~19中任一项所述的密封片将有机EL元件、有机EL

显示元件、液晶显示元件或太阳能电池元件密封而成的。

粘接剂组合物、密封片、以及密封体

技术领域

[0001] 本发明涉及粘接剂组合物、具有由该粘接剂组合物形成的粘接剂层的密封片、以及用上述密封片将被密封物密封而成的密封体。

背景技术

[0002] 近年来,有机EL元件作为能够通过低电压直流驱动进行高亮度发光的发光元件而备受关注。

[0003] 然而,有机EL元件存在随着时间的经过而发光亮度、发光效率、发光均匀性等发光特性容易降低的问题。

[0004] 作为该发光特性降低的问题的原因,可以认为是氧、水分等进入有机EL元件的内部而使电极、有机层劣化,因此,用密封材料对有机EL元件进行密封来防止氧、水分的进入。

[0005] 在使用密封材料对有机EL元件进行密封时,如果由密封材料产生排气,则会使有机EL元件劣化,因此,进行了低排气性密封材料的开发。

[0006] 例如,在专利文献1中记载了一种有机EL元件密封用组合物,其含有特定的阳离子固化性化合物、阳离子光聚合引发剂及唑类化合物。

[0007] 专利文献1中记载的主旨在于,通过制成使用了用作固化延迟剂的唑类化合物的密封用组合物,可以形成具有低排气性及防湿性的固化物。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:W02015/111525号

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,在用密封材料对有机EL元件进行密封时,由于有机EL元件具有凹凸形状,因此在与密封材料之间容易产生微小的间隙。由于氧、水分从该微小的间隙进入,因此容易引起有机EL元件的发光特性降低。因此,对有机EL元件的密封材料还要求凹凸跟随性。

[0013] 在专利文献1中,对于记载的密封用组合物没有进行凹凸跟随性的研究。

[0014] 另外,根据本发明人等的研究可知,密封材料的排气量不仅因固化延迟剂而变化,而且还会因组合物中所含的各成分的种类、含量等而变化。

[0015] 因此,要求具有低排气性、且抑制被密封物劣化的效果高的密封材料。

[0016] 另外,通常,当形成在阻气膜所具有的阻气层上直接层叠含有树脂的树脂层的结构时,由于阻气层与树脂的亲和性低,因此,有时阻气层与树脂层的层间密合性会发生问题。特别是在使用包含高分子化合物、且实施了改性处理的阻气层时,多数情况下该阻气层与树脂层的层间密合性差。

[0017] 因此,对粘接剂组合物还要求作为与阻气层的层间密合性优异的层的形成材料的特性。

[0018] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,其目的在于提供一种粘接剂组合物、具有由该粘接剂组合物形成的粘接剂层的密封片、以及用该密封片密封被密封物而成的密封体,所述粘接剂组合物具有优异的低排气性及凹凸跟随性,能够形成抑制被密封物劣化的效果高的密封材料,且适于作为与阻气层的层间密合性优异的粘接剂层的形成材料。

[0019] 用于解决问题的方法

[0020] 本发明人等发现,含有改性聚烯烃类树脂及多官能环氧化合物的粘接剂组合物可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明涉及下述[1]~[16]。

[0022] [1]一种粘接剂组合物,其含有改性聚烯烃类树脂(A)及多官能环氧化合物(B),其中,

[0023] 由所述粘接剂组合物形成的片状物满足下述条件(I)及(II):

[0024] • 条件(I):所述片状物在80℃下的储能模量G'为0.3MPa以下;

[0025] • 条件(II):将所述片状物在120℃的环境下静置20分钟时,每1cm³所述片状物产生的排气量为20mg/cm³以下。

[0026] [2]根据上述[1]所述的粘接剂组合物,其中,成分(A)为酸改性聚烯烃类树脂。

[0027] [3]根据上述[1]或[2]所述的粘接剂组合物,其中,相对于上述粘接剂组合物的有效成分的总量,成分(A)的含量为15~70质量%。

[0028] [4]根据上述[1]~[3]中的任一项所述的粘接剂组合物,其中,成分(B)为选自多官能脂环族环氧化合物及多官能脂肪族环氧化合物中的1种以上。

[0029] [5]根据上述[1]~[4]中的任一项所述的粘接剂组合物,其中,相对于成分(A)100质量份,成分(B)的含量为25~200质量份。

[0030] [6]根据上述[1]~[5]中的任一项所述的粘接剂组合物,其还含有增粘剂(C)。

[0031] [7]根据上述[6]所述的粘接剂组合物,其中,相对于成分(A)100质量份,成分(C)的含量为1~200质量份。

[0032] [8]根据上述[1]~[7]中的任一项所述的粘接剂组合物,其还含有咪唑类固化催化剂(D)。

[0033] [9]根据上述[8]所述的粘接剂组合物,其中,相对于成分(A)100质量份,成分(D)的含量为0.1~10质量份。

[0034] [10]根据上述[1]~[9]中的任一项所述的粘接剂组合物,其还含有硅烷偶联剂(E)。

[0035] [11]根据上述[10]所述的粘接剂组合物,其中,相对于成分(A)100质量份,成分(E)的含量为0.01~10质量份。

[0036] [12]一种密封片,其具有由上述[1]~[11]中的任一项所述的粘接剂组合物形成的粘接剂层。

[0037] [13]根据上述[12]所述的密封片,其还具有阻气膜,该阻气膜具备基材层和阻气层。

[0038] [14]根据上述[13]所述的密封片,其为上述阻气膜的阻气层和上述粘接剂层直接层叠而成的结构。

[0039] [15]根据上述[13]或[14]所述的密封片,其中,上述阻气层是包含高分子化合物

且实施了改性处理的高分子层。

[0040] [16]一种密封体,其是用上述[12]~[15]中任一项所述的密封片将有机EL元件、有机EL显示元件、液晶显示元件或太阳能电池元件密封而成的。

[0041] 发明的效果

[0042] 本发明的粘接用组合物具有优异的低排气性及凹凸跟随性,因此能够形成抑制被密封物劣化的效果高的密封材料。另外,由该粘接剂组合物形成的粘接剂层与阻气层的层间密合性也优异。

具体实施方式

[0043] 在本说明书中,对于优选的数值范围(例如,含量等的范围),阶段性地记载的下限值及上限值可以各自独立地进行组合。例如,根据“优选为10~90,更优选为30~60”的记载,可以使“优选的下限值(10)”与“更优选的上限值(60)”进行组合而设定为“10~60”。

[0044] (粘接剂组合物)

[0045] 本发明的粘接剂组合物含有改性聚烯烃类树脂(A)及多官能环氧化合物(B),且由该粘接剂组合物形成的片状物满足下述条件(I)及(II)。

[0046] • 条件(I):上述片状物在80℃下的储能模量G'为0.3MPa以下。

[0047] • 条件(II):将上述片状物在120℃的环境下静置20分钟时,每1cm³上述片状物产生的排气量为20mg/cm³以下。

[0048] 如条件(I)所限定,上述片状物在80℃下的储能模量G'为0.3MPa以下,因此,本发明的粘接剂组合物可以形成凹凸跟随性优异的密封材料。

[0049] 另外,如条件(II)所限定,每1cm³上述片状物能够产生的排气量为20mg/cm³以下,因此,可以认为本发明的粘接剂组合物是具有低排气性的密封材料。

[0050] 即,本发明的粘接剂组合物是以满足上述条件(I)及(II)的方式而制备的,因此,具有优异的低排气性及凹凸跟随性,且可以形成抑制被密封物劣化的效果高的密封材料。

[0051] 在本发明的粘接剂组合物中,作为条件(I)所限定的上述片状物在80℃下的储能模量G',从形成凹凸跟随性更优异的密封材料的观点考虑,优选为0.2MPa以下、更优选为0.1MPa以下、进一步优选为0.09MPa以下,另外,从操作性的观点考虑,通常为0.001MPa以上、优选为0.005MPa以上、更优选为0.01MPa以上。

[0052] 需要说明的是,在本说明书中,条件(I)所限定的上述片状物的储能模量G'是指通过实施例中记载的方法测得的值。

[0053] 另外,在本发明的粘接剂组合物中,作为条件(II)所限定的将上述片状物在120℃的环境下静置20分钟时每1cm³上述片状物产生的排气量,从具有优异的低排气性、且形成抑制被密封物劣化的效果高的密封材料的观点考虑,优选为18mg/cm³以下、更优选为15mg/cm³以下、进一步优选为10mg/cm³以下、更进一步优选为8mg/cm³以下,另外,通常为0.1mg/cm³以上。

[0054] 需要说明的是,在本说明书中,条件(II)所限定的上述片状物的排气量是指通过实施例中记载的方法测得的值。

[0055] 另外,对于本发明的粘接剂组合物而言,优选由该粘接剂组合物形成的片状物在满足上述条件(I)及(II)的同时进一步满足下述条件(III)。

[0056] • 条件 (III) : 上述片状物的雾度为 2.0% 以下。

[0057] 对于用于密封有机EL元件等光学元件的密封材料, 要求具有高透明性。

[0058] 如条件 (III) 所限定, 在上述片状物的雾度为 2.0% 以下时, 该粘接剂组合物可以适于用作密封有机EL元件等光学元件的密封材料。

[0059] 从上述观点考虑, 在本发明的粘接剂组合物中, 作为条件 (III) 所限定的上述片状物的雾度, 优选为 2.0% 以下、更优选为 1.5% 以下、进一步优选为 1.0% 以下。

[0060] 需要说明的是, 在本说明书中, 条件 (III) 所限定的上述片状物的雾度是指通过实施例中记载的方法测得的值。

[0061] 本发明的粘接剂组合物通过组合改性聚烯烃类树脂 (A) 和多官能环氧化合物 (B) 而含有, 制备为满足上述条件 (I) 及 (II)。

[0062] 用于制备满足上述条件 (I) ~ (III) 的粘接剂组合物的更具体的方法, 如关于以下详细说明的各成分的记载所述。

[0063] 本发明的粘接剂组合物满足上述条件 (I) 及 (II), 且在不损害本发明效果的范围, 可以含有除成分 (A) 及 (B) 以外的其它成分。

[0064] 作为这样的成分, 本发明的粘接剂组合物优选进一步含有选自增粘剂 (C)、咪唑类固化催化剂 (D)、以及硅烷偶联剂 (E) 中的 1 种以上, 另外, 更优选含有成分 (C)、(D) 及 (E)。

[0065] 在本发明的粘接剂组合物中, 作为成分 (A) 及 (B) 的总含量, 相对于该粘接剂组合物的有效成分的总量 (100 质量%), 优选为 30 质量% 以上、更优选为 50 质量% 以上、进一步优选为 60 质量% 以上、更进一步优选为 65 质量% 以上、特别优选为 70 质量%, 另外, 通常为 100 质量% 以下、优选为 99.9 质量% 以下。

[0066] 在本发明的粘接剂组合物中, 作为成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及 (E) 的总含量, 相对于该粘接剂组合物的有效成分的总量 (100 质量%), 优选为 60~100 质量%、更优选为 70~100 质量%、进一步优选为 80~100 质量%、更进一步优选为 90~100 质量%。

[0067] 需要说明的是, 在本说明书中, 粘接剂组合物的有效成分是指粘接剂组合物中所含的去除与物性无关的稀释溶剂以外的成分。

[0068] <成分 (A) : 改性聚烯烃类树脂>

[0069] 本发明的粘接剂组合物含有改性聚烯烃类树脂 (A)。

[0070] 本发明的粘接剂组合物通过含有改性聚烯烃类树脂 (A), 可以形成粘接强度优异的组合物, 而且可以使膜厚较薄的片状物 (粘接剂层) 的形成性良好。

[0071] 需要说明的是, 改性聚烯烃类树脂 (A) 可以单独使用, 也可以组合 2 种以上使用。

[0072] 在本发明中, 改性聚烯烃类树脂是指, 使用具有官能团的改性剂对作为前体的聚烯烃树脂实施改性处理而得到的具有官能团的聚烯烃树脂。

[0073] 另外, 聚烯烃树脂是指具有来自于烯烃类单体的重复单元的聚合物。

[0074] 需要说明的是, 在本发明中, 该聚烯烃树脂可以是仅由来自于烯烃类单体的重复单元构成的聚合物, 也可以是同时具有来自于烯烃类单体的重复单元和来自于除烯烃类单体以外的单体的重复单元的共聚物。

[0075] 作为上述烯烃类单体, 优选为碳原子数 2~8 的 α - 烯烃, 更优选为乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯或 1-己烯, 进一步优选为乙烯或丙烯。

[0076] 作为除烯烃类单体以外的单体, 可举出例如: 乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸酯、苯乙

烯等。

[0077] 作为聚烯烃树脂,可举出例如:超低密度聚乙烯(VLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、直链状低密度聚乙烯、聚丙烯(PP)、乙烯-丙烯共聚物、烯烃类弹性体(TPO)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等。

[0078] 聚烯烃树脂的改性处理所使用的改性剂只要是分子内具有官能团、即具有能够有助于后述的交联反应的基团的化合物即可。

[0079] 作为官能团,可举出:羧基、来自于酸酐的基团、羧酸酯基、羟基、环氧基、酰胺基、氨基、腈基、氨基、酰亚胺基、异氰酸酯基、乙酰基、硫醇基、醚基、硫醚基、砜基、磷基、硝基、氨基甲酸酯基、卤原子等。

[0080] 其中,优选为羧基、来自于酸酐的基团、羧酸酯基、羟基、氨基、酰亚胺基或异氰酸酯基,更优选为来自于酸酐的基团或烷氧基甲硅烷基,进一步优选为来自于酸酐的基团。

[0081] 使用的改性剂可以是分子内具有2种以上官能团的化合物。

[0082] 作为改性聚烯烃类树脂(A),从形成满足上述条件(I)及(II)的粘接剂组合物的观点考虑,优选为酸改性聚烯烃类树脂或硅烷改性聚烯烃类树脂,更优选为酸改性聚烯烃类树脂。

[0083] 在本发明中,酸改性聚烯烃类树脂是指,利用作为改性剂的具有官能团的酸对聚烯烃树脂进行接枝改性而得到的酸改性聚烯烃类树脂。可举出例如:使不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酸酐与聚烯烃树脂反应,从而导入羧基和/或来自于酸酐的基团(接枝改性)的聚烯烃树脂。

[0084] 作为与聚烯烃树脂反应的不饱和羧酸及不饱和羧酸的酸酐,可举出例如:马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、戊烯二酸、四氢邻苯二甲酸、乌头酸、马来酸酐、衣康酸酐、戊烯二酸酐、柠康酸酐、乌头酸酐、降冰片烯二酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。

[0085] 这些不饱和羧酸及不饱和羧酸的酸酐可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0086] 其中,从形成进一步提高粘接强度、并且满足上述条件(I)及(II)的粘接剂组合物的观点考虑,优选为马来酸酐。

[0087] 对于与聚烯烃树脂反应的不饱和羧酸和/或不饱和羧酸的酸酐的配用量而言,从形成进一步提高粘接强度、并且满足上述条件(I)及(II)的粘接剂组合物的观点考虑,相对于改性前的聚烯烃树脂100质量份,优选为0.1~5质量份、更优选为0.2~3质量份、进一步优选为0.2~1.0质量份。

[0088] 在本发明中,酸改性聚烯烃类树脂可以使用市售品。

[0089] 作为市售品的酸改性聚烯烃类树脂,可举出例如:Admar(注册商标)(三井化学株式会社制造)、Unistole(注册商标)(三井化学株式会社制造)、BondyRam(Polyram公司制造)、orevac(注册商标)(ARKEMA公司制造)、Modic(注册商标)(三菱化学株式会社制造)等。

[0090] 另外,在本发明中,硅烷改性聚烯烃类树脂是指,利用作为改性剂的不饱和硅烷化合物对聚烯烃树脂进行接枝改性而得到的硅烷改性聚烯烃类树脂。即,硅烷改性聚烯烃类树脂具有在作为主链的聚烯烃树脂上接枝共聚有作为侧链的不饱和硅烷化合物的结构。

[0091] 作为与聚烯烃树脂反应的不饱和硅烷化合物,优选为乙烯基硅烷化合物,可举出

例如:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三丁氧基硅烷、乙烯基三戊氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三苄基氧基硅烷、乙烯基三亚甲基二氧基硅烷、乙烯基三亚乙基二氧基硅烷、乙烯基丙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三羧基硅烷等。

[0092] 这些不饱和硅烷化合物可以单独使用,或者组合2种以上使用。

[0093] 需要说明的是,使不饱和硅烷化合物接枝聚合于作为主链的聚烯烃树脂时的条件可以采用公知的接枝聚合的常用方法。

[0094] 对于与聚烯烃树脂反应的不饱和硅烷化合物的配用量而言,从形成进一步提高粘接强度、并且满足上述条件(I)及(II)的粘接剂组合物的观点考虑,相对于改性前的聚烯烃树脂100质量份,优选为0.1~10质量份、更优选为0.3~7质量份、进一步优选为0.5~5质量份。

[0095] 作为具体的硅烷改性聚烯烃类树脂,可举出例如:硅烷改性聚乙烯树脂、及硅烷改性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,优选为硅烷改性低密度聚乙烯、硅烷改性超低密度聚乙烯、硅烷改性直链状低密度聚乙烯等硅烷改性聚乙烯树脂。

[0096] 在本发明中,硅烷改性聚烯烃类树脂可以使用市售品。

[0097] 作为市售品的硅烷改性聚烯烃类树脂,可举出例如:Linklon(注册商标)(三菱化学株式会社制造)等,优选为低密度聚乙烯类的Linklon、直链状低密度聚乙烯类的Linklon、超低密度聚乙烯类的Linklon、以及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物类的Linklon。

[0098] 作为改性聚烯烃类树脂(A)的重均分子量(M_w),从形成进一步提高粘接强度、并且满足上述条件(I)及(II)的粘接剂组合物的观点、以及提高将该粘接剂组合物形成片状时的形状保持性的观点考虑,优选为10,000~2,000,000、更优选为20,000~1,500,000、进一步优选为25,000~250,000、更进一步优选为30,000~150,000。

[0099] 通过使改性聚烯烃类树脂(A)的重均分子量为上述范围,在粘接剂组合物中的改性聚烯烃类树脂(A)的含量多的情况下,由该粘接剂组合物形成片状时,其形状的形状保持性也变得良好。

[0100] 需要说明的是,在本说明书中,重均分子量(M_w)是通过使用了四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法测定的换算为标准聚苯乙烯的值,具体而言,是基于实施例中记载的方法测得的值。以下相同。

[0101] 从提高将该粘接剂组合物形成片状时的形状保持性的观点考虑,优选改性聚烯烃类树脂(A)在常温(25℃)下为固体。

[0102] 在本发明的粘接剂组合物中,相对于该粘接剂组合物的有效成分的总量(100质量%),成分(A)的含量优选为15~70质量%、更优选为23~60质量%、进一步优选为30~50质量%。

[0103] <成分(B):多官能环氧化合物>

[0104] 本发明的粘接剂组合物含有多官能环氧化合物(B)。

[0105] 本发明的粘接剂组合物通过含有多官能环氧化合物(B),可以形成水蒸气阻隔性优异的密封材料。

[0106] 需要说明的是,多官能环氧化合物(B)可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0107] 在本发明中,多官能环氧化合物是指分子内至少具有2个以上环氧基的化合物。

[0108] 作为成分(B),从形成满足上述条件(I)及(II)的粘接剂组合物的观点考虑,优选为具有2个环氧基的2官能环氧化合物。

[0109] 作为2官能环氧化合物,可举出:双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚S二缩水甘油醚、溴代双酚A二缩水甘油醚、溴代双酚F二缩水甘油醚、溴代双酚S二缩水甘油醚、酚醛清漆型环氧树脂(例如苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、溴代苯酚酚醛清漆型环氧树脂)等芳香族环氧化合物;氢化双酚A二缩水甘油醚、氢化双酚F二缩水甘油醚、氢化双酚S二缩水甘油醚等脂环族环氧化合物;季戊四醇聚缩水甘油醚、1,6-己烷二醇二缩水甘油醚、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、新戊二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、2,2-双(3-缩水甘油基-4-缩水甘油基苯基)丙烷、二羟甲基三环癸烷二缩水甘油醚等脂肪族环氧化合物。

[0110] 其中,从形成满足条件(III)的粘接剂组合物的观点考虑,多官能环氧化合物(B)优选为选自多官能脂环族环氧化合物及多官能脂肪族环氧化合物中的1种以上。

[0111] 需要说明的是,由包含芳香族环氧化合物的粘接剂组合物形成的密封材料有雾度增高的倾向。因此,从形成满足条件(III)的粘接剂组合物的观点考虑,优选芳香族环氧化合物的含量尽量少。

[0112] 从上述观点考虑,相对于成分(B)的总量(100质量%),芳香族环氧化合物的含量优选为0~50质量%、更优选为0~20质量%、进一步优选为0~10质量%、更进一步优选为0~2质量%。

[0113] 本发明的粘接剂组合物优选含有25℃下为液体的多官能环氧化合物(B1)作为(B)成分。在粘接剂组合物达到高温时,(B1)成分具有使粘接剂组合物的储能模量降低的效果(以下,有时称为“降低储能模量的效果”)。因此,通过使本发明的粘接剂组合物含有这样的(B1)成分,能够高效地形成凹凸跟随性优异的粘接剂层。

[0114] 作为25℃下为液体的多官能环氧化合物(B1)的重均分子量(Mw),从形成满足条件(II)的粘接剂组合物的观点考虑,优选为1,000以上、更优选为1,200以上、进一步优选为1,500以上、更进一步优选为1,800以上、特别优选为2,100以上。

[0115] 另外,从形成满足条件(I)的粘接剂组合物的观点考虑,25℃下为液体的多官能环氧化合物(B1)的重均分子量(Mw)优选为4,000以下、更优选为3,700以下、进一步优选为3,400以下。

[0116] 25℃下为液体的多官能环氧化合物(B1)的环氧当量优选为100~500g/eq、更优选为120~400g/eq、进一步优选为150~300g/eq。

[0117] 本发明的粘接剂组合物优选含有25℃下为固体的多官能环氧化合物(B2)作为(B)成分。

[0118] (B2)成分的多官能环氧化合物与(B1)成分的多官能环氧化合物不同,可认为其基本上不具有降低储能模量的效果。另一方面,通过使粘接剂组合物含有(B2)成分,可提高粘接剂层保持片状的性能。

[0119] 存在这样的倾向的结果是,在(B2)成分与(B1)成分组合使用的情况下,能够进一步提高(B1)成分所具有的降低储能模量的效果。通过存在(B2)成分,可以确保粘接剂层保持片状的性能,并且增加粘接剂组合物中的(B)成分的含量。因此,在由粘接剂组合物中的(A)成分和(B)成分形成的相分离结构中,(B)成分的连续相区域的比例增加。在对由这样的

粘接剂组合物形成的粘接剂层升温时, (B) 成分的连续相的区域发生软化, 因此可表现出很高的降低储能模量的效果。

[0120] 因此, 更优选本发明的粘接剂组合物含有 (B1) 成分和 (B2) 成分两者。

[0121] 作为25℃下为固体的多官能环氧化合物 (B2) 的重均分子量 (Mw) , 优选为3,800以上、更优选为4,000以上。通过使用多官能环氧化合物 (B2) 的重均分子量 (Mw) 为3,800以上的粘接剂组合物, 保持粘接剂层的片状变得更容易。

[0122] 另外, 25℃下为固体的多官能环氧化合物 (B2) 的重均分子量 (Mw) 优选为8,000以下、更优选为7,000以下。

[0123] 25℃下为固体的多官能环氧化合物 (B2) 的环氧当量优选为600~6,000g/eq、更优选为700~5,500g/eq。通过使用多官能环氧化合物 (B2) 的环氧当量为600~6,000g/eq的粘接剂组合物, 保持粘接剂层的片状变得更容易。

[0124] 在本发明的粘接剂组合物中, 从形成满足条件 (I) 及 (II) 的粘接剂组合物的观点考虑, 相对于成分 (A) 100质量份, 成分 (B) 的含量优选为25~200质量份、更优选为30~180质量份、进一步优选为50~150质量份、更进一步优选为65~120质量份。

[0125] 在本发明的粘接剂组合物含有 (B1) 成分及 (B2) 成分两者的情况下, (B1) 成分与 (B2) 成分的含有比例 (质量比) 优选为 (B1) 成分:(B2) 成分=100:1~1:1、更优选为10:1~2:1。

[0126] 随着 (B2) 成分相对于 (B1) 成分的量的增加, 在将粘接剂组合物成型为片状时, 存在易于保持一定形状的倾向。

[0127] <成分 (C) : 增粘剂 >

[0128] 从使形成的密封材料的形状保持性更加良好的观点考虑, 优选本发明的粘接剂组合物还含有增粘剂 (C) 。

[0129] 作为增粘剂 (C) , 可举出例如: 聚合松香、聚合松香酯、松香衍生物等松香类树脂; 聚萜烯树脂、芳香族改性萜烯树脂及其氢化物、萜烯酚树脂等萜烯类树脂; 香豆酮-茚树脂; 脂肪族石油类树脂、芳香族类石油树脂及其氢化物、脂肪族/芳香族共聚物石油树脂等石油树脂; 苯乙烯或取代苯乙烯聚合物; α -甲基苯乙烯均聚物类树脂、 α -甲基苯乙烯与苯乙烯的共聚物、苯乙烯类单体与脂肪族类单体的共聚物、苯乙烯类单体、 α -甲基苯乙烯和脂肪族类单体的共聚物、由苯乙烯类单体形成的均聚物、苯乙烯类单体与芳香族类单体的共聚物等苯乙烯类树脂; 等。

[0130] 这些增粘剂 (C) 可以单独使用, 也可以组合2种以上使用。

[0131] 其中, 作为成分 (C) , 优选为苯乙烯类树脂, 更优选为苯乙烯类单体与脂肪族类单体的共聚物。

[0132] 从制成进一步提高形成的密封材料的形状保持性、并且在高温环境下也能够表现出优异的粘接性的粘接剂组合物的观点考虑, 增粘剂 (C) 的软化点优选为80℃以上、更优选为85~170℃、进一步优选为90~150℃。

[0133] 需要说明的是, 在本说明书中, 软化点是指按照JIS K 5902基准测定得到的值。

[0134] 在使用2种以上的多种增粘剂的情况下, 优选这些多种增粘剂的软化点的加权平均值属于上述范围。

[0135] 在本发明的粘接剂组合物中, 从制成使形成的密封材料的形状保持性变得更加良

好的粘接剂组合物的观点考虑,相对于成分(A)100质量份,成分(C)的含量优选为1~200质量份、更优选为10~150质量份、进一步优选为15~100质量份、更进一步优选为20~80质量份。

[0136] <成分(D):咪唑类固化催化剂>

[0137] 从形成在高温环境下也能够表现出优异的粘接性的粘接剂组合物的观点考虑,优选本发明的粘接剂组合物还含有咪唑类固化催化剂(D)。

[0138] 作为咪唑类固化催化剂(D),可举出:2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑等。

[0139] 这些咪唑类固化催化剂(D)可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0140] 其中,作为成分(D),优选为2-乙基-4-甲基咪唑。

[0141] 在本发明的粘接剂组合物中,从形成在高温环境下也能够表现出优异的粘接性的粘接剂组合物的观点考虑,相对于成分(A)成分100质量份,成分(D)的含量优选为0.1~10质量份、更优选为0.2~5质量份、进一步优选为0.3~2.5质量份。

[0142] <成分(E):硅烷偶联剂>

[0143] 从在常温及高温环境下均可制成能够形成具有优异的粘接强度的密封体的粘接剂组合物的观点考虑,优选本发明的粘接剂组合物还含有硅烷偶联剂(E)。

[0144] 作为硅烷偶联剂(E),从上述观点考虑,优选为分子内具有至少1个烷氧基甲硅烷基的有机硅化合物。

[0145] 作为具体的硅烷偶联剂(E),可举出例如:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等含聚合性不饱和基团的硅化合物;3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等具有环氧结构的硅化合物;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-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等含氨基的硅化合物;3-氯丙基三甲氧基硅烷;3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷;等。

[0146] 这些硅烷偶联剂(E)可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0147] 在本发明的粘接剂组合物中,从在常温及高温环境下均可制成能够形成具有优异的粘接强度的密封体的粘接剂组合物的观点考虑,相对于成分(A)100质量份,成分(E)的含量优选为0.01~10质量份、更优选为0.02~5质量份、进一步优选为0.05~2质量份。

[0148] <其它添加剂>

[0149] 在不损害本发明效果的范围内,本发明的粘接剂组合物可以含有除上述成分(A)~(E)以外的其它添加剂。

[0150] 作为其它添加剂,可根据用途而适当选择,可举出例如:紫外线吸收剂、抗静电剂、光稳定剂、抗氧剂、树脂稳定剂、填充剂、颜料、增量剂、软化剂等添加剂。

[0151] 这些添加剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0152] 需要说明的是,从形成满足条件(III)的粘接剂组合物的观点考虑,优选填充剂及颜料的含量尽量少。

[0153] 从上述观点考虑,作为填充剂及颜料的总含量,相对于上述粘接剂组合物的有效成分的总量(100质量%),优选为0~10质量%、更优选为0~5质量%、进一步优选为0~1质

量%、更进一步优选为0~0.001质量%。

[0154] 另外,从使成型性良好的观点考虑,本发明的粘接剂组合物可以进一步含有稀释溶剂。

[0155] 作为稀释溶剂,可以从有机溶剂中适当选择,具体而言,可举出:苯、甲苯等芳香烃类溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类溶剂;丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂;正戊烷、正己烷、正庚烷等脂肪烃类溶剂;环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂环烃类溶剂;等。

[0156] 这些溶剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0157] 需要说明的是,可以考虑涂布性等来适当设定溶剂的含量。

[0158] (密封片)

[0159] 本发明的密封片具有由上述粘接剂组合物形成的粘接剂层。

[0160] 粘接剂层的厚度可根据用途来适当设定,优选为2~50μm、更优选为5~25μm、进一步优选为10~20μm。

[0161] 另外,本发明的密封片所具有的粘接剂层的雾度优选为2.0%以下、更优选为1.5%以下、进一步优选为1.0%以下。

[0162] 需要说明的是,本发明的密封片所具有的粘接剂层与上述条件(I)~(II)所限定的上述片状物相同。

[0163] 因此,关于本发明的密封片所具有的粘接剂层在80℃下的储能模量G'及排气量的优选范围,分别与上述条件(I)及(II)的限定范围相同。

[0164] 优选本发明的密封片所具有的粘接剂层具有热固化性。这样的粘接剂层在固化后粘接强度极其优异。

[0165] 使粘接剂层热固化时的条件没有特别限制,加热温度通常为80~200℃(优选为90~150℃),加热时间通常为30分钟~12小时(优选为1~6小时)。

[0166] 作为本发明的密封片的具体方式,可举出下述的密封片(a)及密封片(b)。

[0167] • 密封片(a):具有用2片剥离膜夹住由本发明的粘接剂组合物形成的粘接剂层而成的结构的密封片。

[0168] • 密封片(b):具有阻气膜和由本发明的粘接剂组合物形成的粘接剂层的密封片,所述阻气膜具有基材层及阻气层。需要说明的是,在密封片(b)中,可以进一步在粘接剂层上层叠剥离膜。

[0169] 需要说明的是,这些密封片表显出使用前的状态,在使用本发明的密封片时,通常剥离去除剥离膜。

[0170] 对于构成密封片(a)的剥离膜而言,在密封片(a)的制造工序中作为支撑体发挥作用,并且在使用密封片(a)之前的期间,作为粘接剂层的保护片发挥作用。

[0171] 作为剥离膜,可以利用现有公知的剥离膜。可举出例如在剥离膜用基材上具有利用剥离剂进行了剥离处理的剥离膜。

[0172] 作为剥离膜用基材,可举出例如:玻璃纸、涂布纸、全化浆纸等纸基材;在这些纸基材上层压聚乙烯等热塑性树脂而成的层压纸;由聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚丙烯树脂、聚乙烯树脂等形成的塑料膜;等。

[0173] 作为剥离剂,可举出例如:有机硅类树脂、烯烃类树脂、异戊二烯类树脂、丁二烯类树脂等橡胶类弹性体、长链烷基类树脂、醇酸类树脂、含氟类树脂等。

[0174] 密封片(α)所具有的2片剥离膜可以相同,也可以相互不同,优选为具有相互不同的剥离力的剥离膜。

[0175] 密封片(α)的制造方法没有特别限制,例如,可举出如下方法:在剥离膜的剥离处理面上涂布本发明的粘接剂组合物而形成涂膜,使该涂膜干燥而形成粘接剂层。通过在形成的粘接剂层上再层叠1片剥离膜,可以得到密封片(α)。

[0176] 作为粘接剂组合物的涂布方法,可举出例如:旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0177] 另外,从使涂布性良好的观点考虑,优选在粘接剂组合物中加入上述稀释溶剂而制成溶液的形态。

[0178] 作为使涂膜干燥时的干燥条件,例如,通常优选在80~150℃下实施30秒钟~5分钟的干燥处理。

[0179] 密封片(β)所具有的阻气膜具备基材层和阻气层。该阻气膜可以是基材层和阻气层直接层叠而成的结构,也可以是在基材层和阻气层之间设有底涂层以提高与两层的密合性的结构。

[0180] 另外,对于密封片(β)而言,优选为阻气膜的阻气层和粘接剂层直接层叠而成的结构。

[0181] 特别是在阻气层为如后所述的包含高分子化合物、且实施了改性处理的高分子层的情况下,通常的粘接剂层与该阻气层之间的层间密合性有时差。

[0182] 然而,通过使由本发明的粘接剂组合物形成的粘接剂层同时含有改性聚烯烃树脂(A)和多官能环氧树脂(B),可以使其与作为这样的高分子层的阻气层的层间密合性变得优异。

[0183] 密封片(β)在温度40℃、90%RH(相对湿度)的环境下的水蒸气透过率优选为0.1g/m²/天以下、更优选为0.05g/m²/天以下、进一步优选为0.005g/m²/天以下。

[0184] 在密封片(β)的水蒸气透过率为0.1g/m²/天以下时,可抑制氧、水分等进入形成于透明基板上的有机EL元件等元件内部,可以有效地抑制电极、有机层发生劣化。

[0185] 需要说明的是,在本说明书中,水蒸气透过率可以使用通常的气体透过率测定装置来进行测定。作为该气体透过率测定装置,可举出例如mocon公司制造的产品名“PERMATRAN”等。

[0186] 另外,密封片(β)的上述水蒸气透过率是在将密封片(β)供于使用状态下测得的值,即,例如,在密封片(β)具备剥离膜的情况下,是去除该剥离膜后测得的值。

[0187] 这里,对于密封片(β)所具有的剥离膜及粘接剂层,可举出与上述密封片(α)所具有的剥离膜及粘接剂层相同的剥离膜及粘接剂层。

[0188] 作为阻气膜所具有的基材层,优选为包含树脂成分的树脂膜。

[0189] 作为该树脂成分,可举出:聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯醚、聚醚酮、聚醚酮酮、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚芳酯、丙烯酸类树脂、环烯烃类聚合物、芳香族类聚合物、聚氨酯类聚合物等。

[0190] 这些树脂成分可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0191] 阻气膜所具有的基材层的厚度没有特别限制,从操作容易性的观点考虑,优选为0.5~500μm、更优选为1~200μm、进一步优选为5~100μm。

[0192] 对于阻气膜所具有的阻气层而言,从可以使阻气膜的厚度变薄、且具有优异的阻气性的观点考虑,优选为无机膜、或者包含高分子化合物、且实施了改性处理的高分子层,更优选为该高分子层。

[0193] 由于包含高分子化合物、且实施了改性处理的高分子层的柔软性优异,因此,通过使阻气层为该高分子层,可以制成对弯曲的耐性优异的阻气性层叠体。

[0194] 作为高分子层中包含的高分子化合物,可举出例如:聚有机硅氧烷、聚硅氮烷类化合物等含硅高分子化合物、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚芳酯、丙烯酸类树脂、环烯烃类聚合物、芳香族类聚合物等。

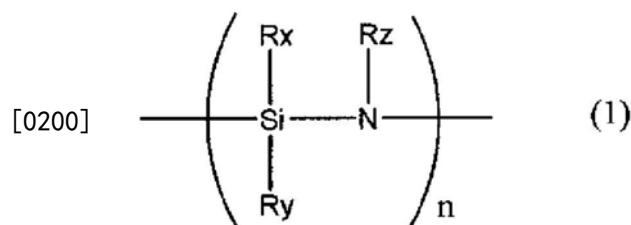
[0195] 这些高分子化合物可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0196] 其中,从可以形成具有优异的阻气性的阻气层的观点考虑,作为高分子层中包含的高分子化合物,优选为含硅高分子化合物,更优选为聚硅氮烷类化合物。

[0197] 作为聚硅氮烷类化合物的数均分子量,优选为100~50,000。

[0198] 聚硅氮烷类化合物是分子内具有包含-Si-N-键(硅氮烷键)的重复单元的聚合物,具体而言,优选为具有下述通式(1)所示的重复单元的聚合物。

[0199] [化学式1]



[0201] 上述通式(1)中,n表示重复单元数,且表示1以上的整数。

[0202] Rx、Ry、Rz分别独立地表示氢原子、无取代或具有取代基的烷基、无取代或具有取代基的环烷基、无取代或具有取代基的烯基、无取代或具有取代基的芳基或烷基甲硅烷基。

[0203] 其中,作为Rx、Ry、Rz,优选为氢原子、碳原子数1~6的烷基、或苯基,更优选为氢原子。

[0204] 需要说明的是,作为阻气层中包含的高分子化合物,可以是上述通式(1)中的Rx、Ry、Rz全部为氢原子的无机聚硅氮烷,也可以是Rx、Ry、Rz中的至少1者为除氢原子以外的基团的有机聚硅氮烷。

[0205] 聚硅氮烷类化合物可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0206] 另外,作为聚硅氮烷类化合物,可以使用聚硅氮烷改性物,另外,也可以使用市售品。

[0207] 对于上述高分子层而言,除了含有上述的高分子化合物以外,在不损害本发明效果的范围内,还可以进一步含有其它成分。

[0208] 作为其它成分,可举出例如:固化剂、其它高分子、抗老化剂、光稳定剂、阻燃剂等。

[0209] 从形成具有更优异的阻气性的阻气层的观点考虑,相对于高分子层中的成分的总量(100质量%),上述高分子层中的高分子化合物的含量优选为50~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为80~100质量%。

[0210] 另外,阻气膜所具有的高分子层的厚度优选为50~300nm、更优选为50~200nm。

[0211] 在本发明中,即使高分子层的厚度为纳米级,也能够得到具有足够阻气性的密封片。

[0212] 作为形成高分子层的方法,例如,可举出如下方法:使用旋涂机、刮刀涂布机、凹版涂布机等公知的装置涂布含有高分子化合物的至少1种、根据需要的其它成分、及溶剂等的高分子层形成用溶液,形成涂膜,将该涂膜干燥而形成高分子层。

[0213] 作为高分子层的改性处理,可举出:离子注入处理、等离子体处理、放射线照射处理、热处理等,优选为使高分子层的键合结构发生变化的处理。这些处理可以单独进行1种,也可以组合2种以上来进行。

[0214] 如后所述,离子注入处理是在高分子层中注入离子而对高分子层进行改性的方法。

[0215] 等离子体处理是将高分子层暴露于等离子体中而对高分子层进行改性的方法。例如,可以按照日本特开2012-106421号公报中记载的方法来进行等离子体处理。

[0216] 放射线照射处理是对高分子层照射放射线而对高分子层进行改性的方法。放射线优选为使高分子层的键合结构变化的效果高的短波长的放射线,优选使用紫外线、特别是真空紫外光。例如,可以按照日本特开2013-226757号公报中记载的方法进行真空紫外光改性处理。

[0217] 其中,从高效地改性至高分子层的内部而不破坏高分子层的表面、且可以形成阻气性更优异的阻气层的观点考虑,作为高分子层的改性处理,优选为离子注入处理。

[0218] 在离子注入处理时,作为被注入高分子层的离子,可举出例如:氩、氦、氖、氪、氙等稀有气体的离子;碳氟化合物、氢、氮、氧、二氧化碳、氯、氟、硫等的离子;甲烷、乙烷等烷烃系气体类的离子;乙烯、丙烯等烯烃系气体类的离子;戊二烯、丁二烯等二烯烃系气体类的离子;乙炔等炔烃系气体类的离子;苯、甲苯等芳香烃系气体类的离子;环丙烷等环烷烃系气体类的离子;环戊烯等环烯烃系气体类的离子;金属离子;有机硅化合物的离子;等。

[0219] 这些离子可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0220] 其中,从能够更简便地注入离子、且可得到具有特别优异的阻气性的阻气层的观点考虑,优选为氩、氦、氖、氪、氙等稀有气体的离子,更优选为氩离子。

[0221] 作为注入离子的方法,没有特别限制。可举出例如:照射通过电场进行了加速的离子(离子射束)的方法、注入等离子体中的离子(产生等离子体的气体的离子)的方法等,从可简便地得到阻气层的观点考虑,优选为注入等离子体中的离子的方法(以下有时称为“等离子体离子注入法”)。

[0222] 等离子体离子注入法可以如下进行,例如,在包含产生等离子体的气体的气体氛围下使其产生等离子体,并对待注入离子的层施加负的高电压脉冲,由此向待注入离子的层的表面部注入该等离子体中的离子(阳离子)。

[0223] 密封片(β)的制造方法没有特别限制。例如,可以通过在以上说明的密封片(α)的制造方法中将1片剥离膜替换成阻气膜来制造密封片(β)。

[0224] 另外,也可以通过在制造了密封片(α)后,剥离密封片(α)所具有的2片剥离膜中的1片,并将露出的粘接剂层与阻气膜的阻气层贴合,从而制造密封片(β)。此时,在密封片(α)具备2片具有不同剥离力的剥离膜的情况下,从操作性的观点考虑,优选将剥离力小的剥离膜剥离。

[0225] 需要说明的是,作为本发明的密封片的其它方式,可以制成具有如下结构的密封片:将密封片(β)所具有的基材层替换成剥离膜,并用2片剥离膜夹住阻气层及粘接剂层。

[0226] 对于该密封片而言,优选制成将阻气层和粘接剂层直接层叠而成的结构。

[0227] (密封体)

[0228] 本发明的密封体是用本发明的密封片将被密封物密封而成的。

[0229] 作为本发明的密封体,例如,可举出如下密封体:具备透明基板、形成于该透明基板上的元件(被密封物)、以及用于密封该元件的密封材料,且上述密封材料为本发明的密封片的粘接剂层。

[0230] 透明基板没有特别限制,可以使用各种基板材料。特别优选使用可见光的透射率高的基板材料。另外,优选为阻止想要从元件外部进入的水分、气体的阻隔性能高、且耐溶剂性、耐候性优异的材料。

[0231] 具体可以列举:石英、玻璃等透明无机材料;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚、聚偏氟乙烯、乙酸纤维素、溴化苯氧基树脂、芳族聚酰胺类、聚酰亚胺类、聚苯乙烯类、聚芳酯类、聚砜类、聚烯烃类等透明塑料、上述的阻气膜。

[0232] 透明基板的厚度没有特别限制,可以考虑到光的透射率、阻隔元件内外的性能来适当选择。

[0233] 作为被密封物,可举出:有机EL元件、有机EL显示器元件、液晶显示器元件、太阳能电池元件等。

[0234] 即,本发明的密封体优选为用本发明的密封片将有机EL元件、有机EL显示器元件、液晶显示器元件或太阳能电池元件进行密封而成的密封体。

[0235] 本发明的密封体的制造方法没有特别限制。例如,将本发明的密封片的粘接剂层叠合在被密封物上,然后进行加热,由此使密封片的粘接剂层与被密封物粘接。

[0236] 接着,通过使该粘接剂层固化,可以制造本发明的密封体。

[0237] 使密封片的粘接剂层与被密封物粘接时的粘接条件没有特别限制。粘接温度例如为23~100℃、优选为40~80℃。该粘接处理可以一边加压一边进行。作为使粘接剂层固化时的固化条件,可以利用先前说明的条件。

[0238] 实施例

[0239] 下面,举出实施例进一步详细地对本发明进行说明。但本发明并不受以下实施例的任何限定。

[0240] 需要说明的是,改性聚烯烃类树脂及多官能环氧化合物的重均分子量(Mw)是通过以下方法测得的值。

[0241] <改性聚烯烃类树脂的重均分子量(Mw)>

[0242] 对于改性聚烯烃类树脂的重均分子量(Mw)而言,使用凝胶渗透色谱(GPC)装置(东曹株式会社制造、产品名“HLC-8320”)在下述条件下进行测定,使用换算成标准聚苯乙烯的重均分子量的值。

[0243] (测定条件)

[0244] • 测定试样:样品浓度1质量%的四氢呋喃溶液

[0245] • 色谱柱:将2根“TSK gel Super HM-H”和1根“TSK gel Super H2000”(均为东曹

株式会社制造)依次连接而成的色谱柱

[0246] • 柱温:40℃

[0247] • 洗脱溶剂:四氢呋喃

[0248] • 流速:0.60mL/分

[0249] <多官能环氧化合物的重均分子量 (Mw) >

[0250] 对于多官能环氧化合物的重均分子量 (Mw) 而言, 使用上述的凝胶渗透色谱 (GPC) 装置在上述条件下进行测定, 并换算成与观察到的多个峰中面积最大的峰的峰顶的保持时间对应的标准聚苯乙烯的重均分子量。

[0251] 实施例1~3、比较例1~2

[0252] (1) 粘接剂组合物的制备

[0253] 以表1中记载的配合量(有效成分比)添加以下所示的各成分, 用甲乙酮进行稀释, 在实施例1~2及比较例1~2中, 分别制备有效成分浓度为30质量%的粘接剂组合物, 在实施例3中, 制备有效成分浓度为25质量%的粘接剂组合物。

[0254] 使用的各成分的详细情况如下所述。

[0255] • 改性聚烯烃类树脂:三井化学株式会社制造, 产品名“Unistole H-200”、酸改性 α -烯烃聚合物, 在25℃下为固体, 重均分子量 (Mw) = 52,000。

[0256] • 多官能环氧化合物(1):三菱化学株式会社制造, 产品名“YX8034”, 氢化双酚A二缩水甘油醚, 环氧当量=270g/eq, 在25℃下为液体, 重均分子量 (Mw) = 3,200。

[0257] • 多官能环氧化合物(2):三菱化学株式会社制造、产品名“YL980”, 双酚A二缩水甘油醚, 在25℃下为液体, 环氧当量=180~190g/eq, 重均分子量 (Mw) = 2,400。

[0258] • 多官能环氧化合物(3):共荣社化学株式会社制造, 产品名“Epolight4000”, 氢化双酚A二缩水甘油醚, 在25℃下为液体, 环氧当量=215~245g/eq, 重均分子量 (Mw) = 800。

[0259] • 多官能环氧化合物(4):三菱化学株式会社制造, 产品名“YX8000”, 氢化双酚A二缩水甘油醚, 在25℃下为液体, 环氧当量=205g/eq, 重均分子量 (Mw) = 1,400。

[0260] • 多官能环氧化合物(5):三菱化学株式会社制造, 产品名“YX8040”, 氢化双酚A二缩水甘油醚, 在25℃下为固体, 环氧当量=1100g/eq, 重均分子量 (Mw) = 4,200。

[0261] • 增粘剂:三井化学株式会社制造, 产品名“FTR6100”, 苯乙烯类单体与脂肪族类单体的共聚物, 软化点=95℃。

[0262] • 咪唑类固化催化剂:四国化成工业株式会社制造, 产品名“Curezo12E4MZ”, 2-乙基-4-甲基咪唑。

[0263] • 硅烷偶联剂:信越化学工业株式会社制造, 产品名“KBM-4803”, 环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷。

[0264] (2) 片状物(粘接剂层)的形成

[0265] 在剥离膜(琳得科株式会社制造, 产品名“SP-PET382150”)的剥离处理面上涂布制备的粘接剂组合物, 形成涂膜, 将该涂膜在100℃下干燥2分钟, 形成厚度12μm的片状物(粘接剂层), 得到了由剥离膜及片状物(粘接剂层)形成的层叠体。

[0266] (3) 带有基材的密封片的制作

[0267] 另外, 在作为与上述(2)的步骤同样地制作的层叠体的片状物的粘接剂层的表面

上,层叠厚度25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(三菱化学株式会社制造,产品名“T600E”),得到了将剥离膜、粘接剂层及基材依次层叠而成的带有基材的密封片。

[0268] 使用实施例及比较例中制作的上述的层叠体及带有基材的密封片进行了以下的物性值的测定及评价。将这些结果示于表1。

[0269] [片状物的储能模量G']

[0270] 将多个从实施例或比较例中制作的层叠体上去除了剥离膜而得到的片状物(粘接剂层)叠合,使用加热层压机在60℃下进行加热压缩,得到了厚度1mm的层叠体。

[0271] 以该层叠体作为试验样品,使用粘弹性测定装置(Anton Paar公司制造,产品名“Physica MCR301”)在频率1Hz的条件下,测定了温度范围23~150℃时固化前的该层叠体的储能模量G'。将测得的80℃下的储能模量G'的值示于表1。

[0272] [片状物的排气量]

[0273] 将实施例或比较例中制作的层叠体的片状物的表面静置于玻璃板的平坦面,使用加热层压机在60℃下进行粘接,去除层叠体的剥离膜,得到了试验样品。

[0274] 使用下述装置测定了将该试验样品在120℃的环境下静置20分钟时由片状物产生的排气量。

[0275] • 装置:气相色谱-质谱仪(株式会社岛津制作所制造,产品名“GCMSQP2010”)。

[0276] • 色谱柱:5MS系色谱柱(株式会社岛津制作所制造,产品名“SH-Rtx(注册商标)-5MS”、5%联苯/95%二甲基聚硅氧烷)。

[0277] • 校准曲线:甲苯。

[0278] [片状物的雾度]

[0279] 将上述的“片状物的排气量”的测定中使用的上述试验样品在100℃的环境下静置2小时,使片状物固化,然后按照JIS K7136基准测定了该固化后的片状物的雾度。

[0280] [片状物的凹凸跟随性评价]

[0281] 将厚度10μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯的小片静置在玻璃基板上,作为模拟器件。然后,去除实施例及比较例中制作的带有基材的密封片的剥离膜,以使玻璃基板上的模拟器件完全被覆盖的方式将露出的粘接剂层层叠在玻璃基板及模拟器件上,使用加热层压机在80℃下进行密封,接着,在80℃、0.5MPa的条件下实施了20分钟的加压处理。然后,在100℃的环境下加热2小时,使粘接剂层固化。

[0282] 使用光学显微镜,以俯视观察模拟器件与固化后的粘接剂层的交界部分,如下所述,根据在模拟器件与粘接剂层之间是否存在间隙,评价了片状物的凹凸跟随性。

[0283] A:由于在模拟器件与粘接剂层之间没有间隙,因此凹凸跟随性良好。

[0284] F:由于在模拟器件与粘接剂层之间可确认到间隙,因此凹凸跟随性差。

[0285] [密封片的密封性评价]

[0286] (i) 有机EL元件的制作

[0287] 使用成膜有作为阳极的氧化铟锡(ITO)膜(厚度:100nm、片电阻:50Ω/□)的玻璃基板,通过以下方法制作了有机EL元件。

[0288] 在上述玻璃基板的ITO膜上以速度0.1~0.2nm/分的速度蒸镀N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺(Luminescence Technology公司制造),形成了厚度50nm的空穴传输层。

[0289] 然后,在形成的空穴传输层上以0.1~0.2nm/分的速度蒸镀三(8-羟基喹啉)铝(Luminescence Technology公司制造),形成了厚度50nm的发光层。

[0290] 进而,在形成的发光层上以0.1nm/分的速度蒸镀氟化锂(LiF)(高纯度化学研究所株式会社制造),形成了厚度4nm的电子注入层。

[0291] 最后,在形成的电子注入层上以0.1nm/分的速度蒸镀铝(Al)(高纯度化学研究所株式会社制造),形成厚度100nm的阴极,得到了有机EL元件。

[0292] 需要说明的是,蒸镀时的真空度均为 1×10^{-4} Pa以下。

[0293] (ii) 电子器件的制作

[0294] 将实施例及比较例中制作的层叠体的粘接剂层的表面叠合于金属箔膜,使用加热层压机在40℃下进行了粘接。

[0295] 然后,去除该层叠体的剥离膜,以覆盖形成于玻璃基板上的有机EL元件的方式层叠露出的粘接剂层,使用加热层压机在40℃下进行粘接,接着,在100℃下加热2小时,使粘接剂层固化,得到了作为将有机EL元件密封而成的密封体的底部发射(bottom emission)型的电子器件。

[0296] (iii) 密封性评价

[0297] 将制作的电子设备在85℃、85%RH(相对湿度)的环境下静置240小时,然后,启动电子器件,测定了有机EL元件的暗点(非发光部位)的面积S₁。

[0298] 对静置于上述环境下之前的有机EL元件的暗点的面积S₀也预先进行了测定,由下述式(1)计算出暗点的扩大率,基于以下基准,评价了密封片的密封性。

[0299] [暗点的扩大率(%)]= $(S_1/S_0) \times 100 \cdots \cdots (1)$

[0300] A:暗点的扩大率低于150%。

[0301] F:暗点的扩大率为150%以上。

[0302] 需要说明的是,暗点的扩大率的值越大,表示电极、有机层的劣化越严重。

[0303] [表1]

			实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	
[0304]	各成分的配合量							
	成分(A)	改性聚烯烃类树脂	质量份	100	100	100	100	100
	成分(B)	多官能环氧化合物(1)	质量份	100	-	-	-	-
		多官能环氧化合物(2)	质量份	-	100	-	-	-
		多官能环氧化合物(3)	质量份	-	-	-	25	100
		多官能环氧化合物(4)	质量份			100		
		多官能环氧化合物(5)	质量份			25		
	成分(C)	增粘剂	质量份	50	50	-	-	50
	成分(D)	咪唑类固化催化剂	质量份	1	1	1	0.25	1
	成分(E)	硅烷偶联剂	质量份	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
相对于粘接剂组合物的有效成分的总量(100%)的含量								
[0305]	成分(A)	改性聚烯烃类树脂	质量%	39.82	39.82	44.23	79.78	39.82
	成分(B)	多官能环氧化合物(1)	质量%	39.82	-	-	-	-
		多官能环氧化合物(2)	质量%	-	39.82	-	-	-
		多官能环氧化合物(3)	质量%	-	-	-	19.94	39.82
		多官能环氧化合物(4)	质量%			44.23		
		多官能环氧化合物(5)	质量%			11.06		
	成分(C)	增粘剂	质量%	19.91	19.91	-	-	19.91
	成分(D)	咪唑类固化催化剂	质量%	0.40	0.40	0.44	0.20	0.40
	成分(E)	硅烷偶联剂	质量%	0.04	0.04	0.04	0.08	0.04
	总计		质量%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
[0306]	80℃下的储能模量G'		MPa	0.09	0.10	0.006	0.46	0.03
	排气量		mg/cm ³	3.7	3.5	0.67	3.6	21.7
	雾度		%	0.6	3.4	0.7	未测定	未测定
[0307]	凹凸跟随性		-	A	A	A	F	A
	密封性		-	A	A	A	A	F

[0305] 由实施例1～3的粘接剂组合物形成的片状物(粘接剂层)产生的排气量少、且具有优异的凹凸跟随性,密封性的评价也良好。因此,可以认为,具有由该粘接剂组合物形成的粘接剂层的密封片是抑制被密封物劣化的效果高的密封材料。

[0306] 另一方面,由比较例1的粘接剂组合物形成的片状物(粘接剂层)的结果是,80℃下的储能模量G'较高、凹凸跟随性差。

[0307] 另外,由比较例2的粘接剂组合物形成的片状物(粘接剂层)的结果是,产生的排气量较多、密封性也差。

[0308] 制造例1(阻气膜的制作)

[0309] 使用麦勒棒涂布器(Mayer bar)在对两面实施了易粘接处理的厚度50μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(东洋纺株式会社制造、产品名“PET50A4300”)上涂布紫外线固化型丙烯酸酯树脂组合物(JSR公司制造、产品名“Opstar Z7530”),形成涂膜,在70℃下使该涂膜干燥1分钟。然后,使用无电极UV灯系统(Heraeus公司制造)以照度250mW/cm²、光量170mJ/cm²照射紫外线,使该涂膜固化,形成了厚度1000nm的底涂层。

[0310] 然后,使用旋涂机(Mikasa公司制造、产品名“MS-A200”)在转速3000rpm、旋转时间30秒钟的条件下在形成的上述底涂层上涂布以全氢聚硅氮烷为主成分的固体成分浓度为10质量%的涂布剂(Merck Performance Materials公司制造、产品名“Aquamica NL110-20”、溶剂:二甲苯),形成涂膜。然后,在120℃下使该涂膜干燥2分钟,在上述底涂层上形成了厚度150nm的由聚硅氮烷构成的聚硅氮烷层。

[0311] 接着,使用等离子体离子注入装置在下述条件下对于形成的上述聚硅氮烷层的表

面实施利用等离子体离子注入法进行的改性处理,由此形成了厚度150nm的阻气层。由此,制作了具有PET膜及阻气层的阻气膜。

[0312] (等离子体离子注入的处理条件)

[0313] • 室内压力:0.2Pa

[0314] • 产生等离子体的气体:氩

[0315] • 气体流量:100sccm

[0316] • RF输出功率:1000W

[0317] • RF频率:1000Hz

[0318] • RF脉冲宽度:50μ秒

[0319] • RF delay:25n秒

[0320] • DC电压:-6kV

[0321] • DC频率:1000Hz

[0322] • DC脉冲宽度:5μ秒

[0323] • DC delay:50μ秒

[0324] • Duty比:0.5%

[0325] • 处理时间:200秒

[0326] 实施例4

[0327] 使用加热层压机将实施例1中制作的层叠体的剥离膜上的厚度12μm的粘接剂层的表面与制造例1中制作的阻气膜的厚度150nm的阻气层的表面在60℃下贴合,制作了阻气层叠体(1)。

[0328] 比较例3

[0329] 仅将上述的改性聚烯烃类树脂(三井化学株式会社制造、产品名“Unistole H-200”,酸改性α-烯烃聚合物,重均分子量(M_w)=52,000)用甲乙酮进行稀释,制备了有效成分浓度为30质量%的粘接剂组合物。

[0330] 然后,在与上述相同的剥离膜的剥离处理面上涂布制备的上述粘接剂组合物,形成涂膜,在100℃下将该涂膜干燥2分钟,形成了厚度12μm的粘接剂层。

[0331] 接着,使用加热层压机将该粘接剂层的表面与制造例1中制作的阻气膜的厚度150nm的阻气层的表面在60℃下贴合,制作了阻气层叠体(2)。

[0332] 使用实施例4及比较例3中得到的上述阻气层叠体进行了以下的层间密合性的评价。

[0333] [层间密合性]

[0334] 将实施例4及比较例3中制作的阻气层叠体裁剪成长25mm×宽300mm的大小,去除剥离膜,将露出的粘接剂层的表面粘贴于玻璃板,使用加热层压机在60℃下进行压接,制作了试验样品。然后,将该试验样品在100℃下加热2小时,使粘接剂层固化,然后,在23℃、相对湿度50%的环境下静置24小时。

[0335] 进而,在温度85℃、85%RH(相对湿度)的环境下静置168小时,然后,在剥离角度为180°的条件下将阻气层叠体从玻璃板上剥离,确认此时有无粘接剂层转移至玻璃板。

[0336] 上述确认的结果是,对于实施例4的阻气层叠体(1)而言,未确认到粘接剂层转移至玻璃板,粘接剂层与阻气层的层间密合性良好。

[0337] 另一方面,对于比较例3的阻气层叠体(2)而言,确认到了粘接剂层转移至玻璃板,因此结果是粘接剂层与阻气层的层间密合性存在问题。