



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104718263 B

(45)授权公告日 2017.11.10

(21)申请号 201380053800.3

(22)申请日 2013.10.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104718263 A

(43)申请公布日 2015.06.17

(30)优先权数据
2012-237849 2012.10.29 JP
2012-259912 2012.11.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.04.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/079120 2013.10.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/069398 JA 2014.05.08

(73)专利权人 琳得科株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 中山秀一 上村和惠 小野义友
西岛健太

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 王利波

(51)Int.Cl.

C09J 123/22(2006.01)

B32B 27/00(2006.01)

C09J 7/00(2006.01)

C09J 7/02(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

C09J 109/06(2006.01)

C09J 123/08(2006.01)

C09J 153/02(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H05B 33/04(2006.01)

(56)对比文件

US 2004/0253464 A1,2004.12.16,
JP 特开平9-221649 A,1997.08.26,

CN 101495589 A,2009.07.29,

US 2004/0253464 A1,2004.12.16,

CN 1537897 A,2004.10.20,

US 2011/0306677 A1,2011.12.15,

审查员 张国栋

权利要求书1页 说明书28页 附图3页

(54)发明名称

粘合剂组合物及粘合片

(57)摘要

本发明涉及一种粘合片,其具有由粘合剂组合物形成的粘合剂层,所述粘合剂组合物含有重均分子量为2万以上的聚异丁烯类树脂(A)、苯乙烯类共聚物(B)、和软化点为135℃以下的增粘剂(C),所述成分(B)为选自苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-嵌-(乙烯-共-丁烯)-嵌-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)、及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)中的一种以上。该粘合片具有优异的粘合力、抑制水分侵入的效果优异、且透明性良好。

1. 一种粘合片,其具有由下述粘合剂组合物形成的粘合剂层,
所述粘合剂组合物含有:
重均分子量为14万~45万的聚异丁烯类树脂(A);
选自下组中的一种以上苯乙烯类共聚物(B):苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-嵌-(乙烯-共-丁烯)-嵌-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)、及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS);以及
软化点为90℃以上且135℃以下的增粘剂(C),
相对于100质量份的成分(A),成分(B)的含量为8~95质量份,
该粘合片在23℃、相对湿度50%的环境下粘贴在玻璃上后放置24小时之后的具有厚度20μm的粘合剂层的所述粘合片的粘合力为9.0N/25mm以上,且该粘合片的总光线透射率为90%以上。
2. 根据权利要求1所述的粘合片,其中,成分(C)包含脂肪族类烃树脂。
3. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,成分(B)的软化点为80~200℃。
4. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,相对于100质量份的成分(A),成分(B)的含量为9~88质量份。
5. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,相对于成分(A)和成分(B)的总计100质量份,成分(C)的含量为5~60质量份。
6. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,成分(A)包含重均分子量为31万~45万的聚异丁烯类树脂(α)和重均分子量为14万~22万的聚异丁烯类树脂(B)。
7. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,成分(A)包含异丁烯-异戊二烯共聚物(A1),所述异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)具有来源于异丁烯的结构单元(a1)和来源于异戊二烯的结构单元(a2),
在异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)中,相对于成分(A1)的全部结构单元,结构单元(a2)的含量为0.1~30摩尔%。
8. 根据权利要求1或2所述的粘合片,其中,成分(B)的重均分子量为1万~40万。
9. 根据权利要求1所述的粘合片,该粘合片在23℃、相对湿度50%的环境下粘贴在玻璃上后放置24小时之后的具有厚度20μm的粘合剂层的所述粘合片的粘合力为12.0N/25mm以上。
10. 根据权利要求1所述的粘合片,其具有由两个剥离片夹持所述粘合剂层的结构。
11. 根据权利要求1所述的粘合片,其具有基体材料和所述粘合剂层。
12. 根据权利要求11所述的粘合片,其中,所述基体材料为具有阻气用基体材料和阻气层的阻气膜。
13. 根据权利要求1所述的粘合片,其中,所述粘合剂层在40℃、相对湿度90%的环境下的水蒸气透过率为10.0g/m²/天以下。
14. 根据权利要求1所述的粘合片,其用于有机EL元件的密封用途。

粘合剂组合物及粘合片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粘合剂组合物及粘合片,更详细而言,涉及适用于例如利用了有机材料的电致发光(electroluminescence,以下简称“EL”)的有机EL元件等的显示器件等电子器件的密封的粘合剂组合物及粘合片。

背景技术

[0002] 近年来,有机电子技术作为利用涂布或印刷工艺在柔性塑料基板上以接近室温的低温形成显示器、电路、电池等的技术而引起关注,正在开展针对有机器件、液晶显示器、电子纸、薄膜晶体管等的各种各样的研究开发。

[0003] 例如,有机器件中使用的有机EL元件在阳极和阴极之间设置有将有机电子传输层及有机发光层叠层而成的有机层,作为能够通过低电压直流驱动而高亮度发光的发光元件受到了关注。另外,通过使用塑料膜作为基板,有机EL元件还可以期待制成实现了薄型化、轻量化、柔性化等的显示器。

[0004] 然而,在驱动了一定时间的情况下,有机EL元件存在发光亮度、发光效率、发光均匀性等发光特性比初期变差的问题。作为该问题的原因,可以认为有侵入有机EL元件内的氧气、水蒸气等导致的电极氧化、有机物变质、以及驱动时的热导致的有机材料的氧化、分解等。

[0005] 另外,由于氧气、水分(水蒸气)的影响、以及驱动时发热、驱动时暴露于高温下,各构成要素的热膨胀系数的差异导致有机EL元件中结构体的界面处产生应力,有时会有结构体界面剥离的情况。这样的结构体的机械性变差也被认为是发光特性变差的原因。

[0006] 为了防止这样的问题,对有机EL元件进行密封来抑制与氧气及水分(水蒸气)的接触,例如,提出了以下专利文献1~4所述的技术。

[0007] 在专利文献1中公开了如下的方法:用具有耐湿性的光硬化性树脂对形成在玻璃基板上的有机EL层进行包覆,并且使透水性小的基板粘固在光硬化性树脂层的上部。

[0008] 在专利文献2中公开了将对置的透明基板用由釉玻璃形成的密封材料进行密封的方法。

[0009] 在专利文献3中公开了在由基板和密封材料形成气密空间时用阳离子固化型的紫外线固化型环氧树脂粘接剂将两者粘接的方法。

[0010] 在专利文献4中公开了将由防湿性高分子膜和粘接层形成的密封膜包覆于有机EL元件外表面上的方法。

[0011] 但是,对于上述的现有技术而言,有在密封工序中因加热而使有机发光层及电子传输层劣化的情况;以及在使用了光固化性树脂粘接剂时,为了固化而需要照射大量的紫外线,因此存在有机发光层及电子传输层劣化的情况。另外,如果密封材料为固化物,则在使用产品时产生的冲击和振动的作用下容易产生裂缝等,从而存在导致元件特性变差的情况。再有,对于专利文献4而言,仅作为密封材料使用的粘合力及保持力不足,不能满足耐湿性和防湿性等的要求水准。

[0012] 对于专利文献5而言,以解决上述问题为目的,公开了一种用于有机EL元件密封的粘接性密封用组合物、以及使用了该组合物的粘接膜,所述粘接性密封用组合物含有氢化环状烯烃类聚合物和重均分子量为50万以上的聚异丁烯类树脂。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开平5-182759号公报

[0016] 专利文献2:日本特开平10-74583号公报

[0017] 专利文献3:日本特开平10-233283号公报

[0018] 专利文献4:日本特开平5-101884号公报

[0019] 专利文献5:日本特表2009-524705号公报

发明内容

[0020] 发明要解决的课题

[0021] 但是,作为有机EL元件等的密封用途,使用了专利文献5所述的粘接性密封组合物的粘接膜抑制水分(水蒸气)等侵入的效果不充分,并且粘合力与保持力的平衡较差。另外,该粘接膜不耐高温环境和紫外线照射,由于长时间驱动或根据驱动环境而将上述有机EL元件和器件暴露于高温环境下或紫外线照射下,有可能导致粘接膜的由上述粘接性密封组合物构成的层中的树脂成分劣化。其结果,专利文献5所述的粘接膜会引起粘合力及抑制水分侵入的效果等性能降低,与此相伴,存在引起有机EL元件劣化的问题。

[0022] 另外,用于有机EL元件等的密封的粘合片也要求透明性等特性。

[0023] 本发明的目的在于提供一种粘合剂组合物及粘合片,所述粘合剂组合物具有优异的粘合力,对水分侵入的抑制效果优异,能够形成透明性良好的粘合片的粘合剂层。

[0024] 解决课题的方法

[0025] 本发明人等发现,下述粘合剂组合物能够解决上述课题,所述粘合剂组合物含有特定重均分子量的聚异丁烯类树脂、具有特定单元的苯乙烯类共聚物、以及具有特定软化点的增粘剂。

[0026] 即,本发明提供以下的(1)~(15)。

[0027] (1)一种粘合剂组合物,其含有:重均分子量为2万以上的聚异丁烯类树脂(A);选自下组中的一种以上苯乙烯类共聚物(B):苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-嵌-(乙烯-共-丁烯)-嵌-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)、及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS);以及软化点为135℃以下的增粘剂(C)。

[0028] (2)上述(1)所述的粘合剂组合物,其中,成分(C)包含脂肪族类烃树脂。

[0029] (3)上述(1)或(2)所述的粘合剂组合物,其中,成分(B)的软化点为80~200℃。

[0030] (4)上述(1)~(3)中任一项所述的粘合剂组合物,其中,相对于100质量份的成分(A),成分(B)的含量为5~200质量份。

[0031] (5)上述(1)~(4)中任一项所述的粘合剂组合物,其中,相对于成分(A)和成分(B)的总计100质量份,成分(C)的含量为5~60质量份。

[0032] (6)上述(1)~(5)中任一项所述的粘合剂组合物,其中,成分(A)包含异丁烯-异戊

二烯共聚物(A1),所述异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)具有来源于异丁烯的结构单元(a1)和来源于异戊二烯的结构单元(a2)。

[0033] (7)上述(6)所述的粘合剂组合物,其中,在异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)中,相对于成分(A1)的全部结构单元,结构单元(a2)的含量为0.1~30摩尔%。

[0034] (8)上述(1)~(7)中任一项所述的粘合剂组合物,其中,成分(B)的重均分子量为1万~40万。

[0035] (9)一种粘合片,其具有由上述(1)~(8)中任一项所述的粘合剂组合物形成的粘合剂层。

[0036] (10)上述(9)所述的粘合片,其具有由两个剥离片夹持所述粘合剂层的结构。

[0037] (11)上述(9)所述的粘合片,其具有基体材料和所述粘合剂层。

[0038] (12)上述(11)所述的粘合片,其中,所述基体材料为具有阻气用基体材料和阻气层的阻气膜。

[0039] (13)上述(9)~(12)中任一项所述的粘合片,其总光线透射率为90%以上。

[0040] (14)上述(9)~(13)中任一项所述的粘合片,其中,所述粘合剂层在40℃、相对湿度90%的环境下的水蒸气透过率为10.0g/m²/天以下。

[0041] (15)上述(9)~(14)中任一项所述的粘合片,其用于有机EL元件的密封用途。

[0042] 发明的效果

[0043] 包含由本发明的粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片具有优异的粘合力、对水分侵入的抑制效果优异、透明性良好。因此,将该粘合片用于有机EL元件等的密封时,能够抑制水分侵入到元件内部,从而能够抑制有机EL元件的特性变差。

附图说明

[0044] [图1]是示出本发明的粘合片的结构的一个例子的图。

[0045] [图2]是示出具备本发明的粘合片的有机器件的一个例子的图。

[0046] [图3]是示出用本发明的粘合片或玻璃密封的有机EL元件的电压与亮度的关系的图。

[0047] [图4]是示出用于进行在本实施例中制作的粘合片的水分侵入试验而制作的试验用叠层体,(a)为俯视图,(b)为主视图(剖面图)。

[0048] 符号说明

[0049] 1、1a、1b、1c、1d 粘合片

[0050] 11 基体材料

[0051] 12、12a、12b 粘合剂层

[0052] 13、13a、13b 剥离片

[0053] 20 有机EL元件

[0054] 21 玻璃基板

[0055] 22 结构体

[0056] 23 阻气膜

[0057] 23a 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜

[0058] 23b 铝层

- [0059] 50 试验用叠层体
 [0060] 51 玻璃基板
 [0061] 52 钙层

具体实施方式

[0062] 在本发明中，“重均分子量(Mw)”是采用凝胶渗透色谱(GPC)法测定、并换算为标准聚苯乙烯的值，具体而言，是基于实施例中所述的方法测定的值。

[0063] 另外，“软化点”是按照JIS K 2531测定的值。

[0064] (粘合剂组合物)

[0065] 本发明的粘合剂组合物含有：重均分子量为2万以上的聚异丁烯类树脂(A)；选自下组中的一种以上苯乙烯类共聚物(B)：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-嵌-(乙烯-共-丁烯)-嵌-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)、及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)；以及软化点为135℃以下的增粘剂(C)。

[0066] 在不损害本发明效果的范围内，发明的粘合剂组合物还可以包含其它添加剂、成分(A)～(C)以外的其它树脂。以下对本发明的粘合剂组合物所含的各成分进行详细说明。

[0067] <聚异丁烯类树脂(A)>

[0068] 本发明的粘合剂组合物中所含有的聚异丁烯类树脂(A)为重均分子量2万以上的聚异丁烯类树脂。

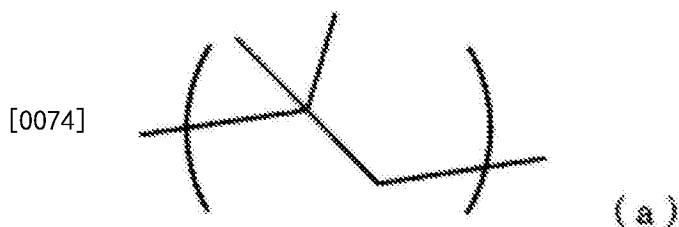
[0069] 成分(A)的重均分子量小于2万时，不能得到足够的粘合剂组合物的凝聚力，无法充分提高粘合性。另外，使用了粘合剂组合物的粘合片用于密封用途时，粘合片的粘合力不足，而且，粘合片对水分侵入的抑制效果也不够。此外，还存在污染被粘附物的情况。

[0070] 需要说明的是，基本上成分(A)的重均分子量越高，就越能提高使用了得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力，在该粘合片用于密封用途时，对水分侵入的抑制效果也有提高的倾向。

[0071] 成分(A)的重均分子量为2万以上，但从上述观点、以及对被粘附物的润湿性和在溶剂中的溶解性的观点考虑，优选为3万～100万，更优选为5万～80万，进一步优选为7万～60万，更进一步优选为14万～45万。

[0072] 本发明中，聚异丁烯类树脂(A)的结构为主链或支链具有聚异丁烯骨架的树脂，具体而言，是具有下述结构单元(a)的树脂。

[0073] [化学式1]



[0075] 作为聚异丁烯类树脂，可以列举例如：作为异丁烯均聚物的聚异丁烯、异丁烯与异戊二烯的共聚物、异丁烯与正丁烯的共聚物、异丁烯与丁二烯的共聚物、以及这些共聚物经溴化或氯化等而得到的卤代丁基橡胶等。

[0076] 这些聚异丁烯类树脂可以单独使用或组合使用两种以上。

[0077] 需要说明的是,上述聚异丁烯类树脂为共聚物的情况下,在构成该聚异丁烯类树脂的全部结构单元中,来源于异丁烯的结构单元含量最多。

[0078] 相对于成分(A)的全部结构单元,来源于异丁烯的结构单元的含量优选为60摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,更优选为80摩尔%以上,进一步优选为90摩尔%以上,更进一步优选为95摩尔%以上。

[0079] 另外,在作为成分(A)含有的上述聚异丁烯类树脂为共聚物的情况下,该共聚物不包含来源于苯乙烯的结构单元,与成分(B)有区别。

[0080] 作为聚异丁烯类树脂的合成方法,可以列举在氯化铝、三氟化硼等路易斯酸催化剂的存在下将异丁烯等单体成分聚合的方法。

[0081] 另外,作为成分(A),可以使用Vistanex(Exxon Chemical Co.制)、Hycar(Goodrich公司制)、Oppanol(BASF公司制)等市售品。

[0082] 从提高粘合力且使水分侵入的抑制效果良好的观点考虑,相对于本发明的粘合剂组合物总量,成分(A)的含量优选为20~90质量%,更优选为25~85质量%,进一步优选为30~80质量%,更进一步优选为35~75质量%。

[0083] 从将由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率的值抑制得较低而得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片的观点考虑,作为成分(A),优选包含异丁烯-异戊二烯共聚物(A1),所述异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)具有来源于异丁烯的结构单元(a1)和来源于异戊二烯的结构单元(a2)。

[0084] 从上述观点考虑,成分(A)中异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)的含量优选为50~100质量%,更优选为65~100质量%,进一步优选为80~100质量%,更进一步优选为90~100质量%。

[0085] 从将由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率的值抑制得较低而得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片的观点考虑,异丁烯-异戊二烯共聚物(A1)中,来源于异戊二烯的结构单元(a2)的含量相对于成分(A1)的全部结构单元优选为0.1~30.0摩尔%,更优选为0.5~20.0摩尔%,进一步优选为0.8~15.0摩尔%,更进一步优选为1.3~10.0摩尔%。

[0086] 另外,来源于异丁烯的结构单元(a1)的含量相对于成分(A1)的全部结构单元优选为70.0~99.9摩尔%,更优选为80.0~99.5摩尔%,进一步优选为85.0~99.2摩尔%,更进一步优选为90.0~98.7摩尔%。

[0087] 成分(A1)的 ρ 重均分子量(Mw)为2万以上,优选为3万~100万,更优选为5万~80万,再优选为7万~60万,进一步优选为14万~45万,更进一步优选为18万~35万。

[0088] 另外,作为成分(A),从提高使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力、耐久性、耐候性、润湿性的观点考虑,优选将重均分子量高的聚异丁烯类树脂和重均分子量低的聚异丁烯类树脂组合使用,优选含有重均分子量为27万~60万的聚异丁烯类树脂(α) (以下,也称为“树脂(α)”)和重均分子量为5万~25万的聚异丁烯类树脂(β) (以下,也称为“树脂(β)”)。

[0089] 通过含有重均分子量高的树脂(α),有助于提高由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的耐久性、耐候性及粘合力,在使用了该粘合剂组合物的粘合片用于密封用途时,

有助于提高水分侵入的抑制效果。

[0090] 另外,通过含有重均分子量低的树脂(β),能够与树脂(α)良好地相容而适度地对树脂(α)增塑,由此,可提高由粘合剂组合物形成的粘合剂层对被粘附物的润湿性,从而可以提高粘合的物性、柔软性等。

[0091] 树脂(α)的重均分子量(M_w)优选为27万~60万,更优选为29万~48万,进一步优选为31万~45万,更进一步优选为32万~40万。

[0092] 树脂(α)的M_w为27万以上时,能够充分提高所得到的粘合剂组合物的凝聚力,能够提高使用了该粘合剂组合物的粘合片的粘合力及水分侵入的抑制效果。另外,可以消除对被粘附物污染的隐患。

[0093] 另一方面,树脂(α)的M_w为60万以下时,可以避免由于所得到的粘合剂组合物的凝聚力过高而导致柔软性和流动性降低的弊端,可以使由该粘合剂组合物形成的粘合剂层与被粘附物良好地润湿。另外,将粘合剂组合物制成溶液的形态时,能够使其对溶剂有良好的溶解性。

[0094] 树脂(β)的重均分子量(M_w)优选为5万~25万,更优选为8万~23万,进一步优选为14万~22万,更进一步优选为18万~21万。

[0095] 树脂(β)的M_w为5万以上时,在由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层中,树脂(β)作为低分子成分分离而析出到粘合剂层表面,可以防止污染被粘附物的弊端。而且,可以避免在高温下产生的脱气产生量增加等对物性的影响。

[0096] 另一方面,树脂(β)的M_w为25万以下时,能使树脂(A1)充分地增塑,可以使由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层与被粘附物良好地润湿。

[0097] 需要说明的是,上述树脂(α)和(β)可以分别单独使用或者组合使用两种以上。

[0098] 相对于100质量份的树脂(α),树脂(β)的含量比例优选为5~55质量份,更优选为6~40质量份,进一步优选为7~30质量份,更进一步优选为8~20质量份。

[0099] 只要树脂(β)的含量比例为5质量份以上,就可以使树脂(α)充分地增塑,能够使由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层与被粘附物良好地润湿,而且能够提高粘合力。

[0100] 另一方面,只要树脂(β)的含量比例为55质量份以下,就可以充分地提高所得到的粘合剂组合物的凝聚力,因此可以对使用了该粘合剂组合物的粘合片赋予优异的粘合力及耐久性。

[0101] <苯乙烯类共聚物(B)>

[0102] 本发明的粘合剂组合物包含选自下组中的一种以上苯乙烯类共聚物(B):苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-嵌-(乙烯-共-丁烯)-嵌-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物(SIB)、及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIBS)。

[0103] 通过在粘合剂组合物中含有选自上组中的一种以上苯乙烯类共聚物作为成分(B),可以对使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的水分侵入起到良好的抑制效果,而且能够提高该粘合片的粘合力。

[0104] 在成分(B)中,从提高使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力的观点考虑,优选从SBS和SEBS中选择一种以上。另外,从提高该粘合片的水分侵入的抑制效果的观点考虑,优选从SIB和SIBS中选择一种以上。

[0105] 从对使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的水分侵入起到良好的抑制效果,而且提高该粘合片的粘合力的观点考虑,成分(B)的重均分子量(Mw)优选为1万~40万,更优选为2万~30万,进一步优选为2.5万~20万,更进一步优选为3万~9万。

[0106] 成分(B)的Mw为1万以上时,可以提高使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力。另一方面,成分(B)的Mw为40万以下时,可以使使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力保持良好,而且可以使由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率值较小,从而能够提高粘合片的水分侵入的抑制效果。

[0107] 在使用了该粘合剂组合物的粘合片用于有机EL元件等的密封用途时,从提高该粘合片的水分侵入的抑制效果的观点、以及提高该粘合片的粘合力的观点考虑,成分(B)的软化点优选为80~200℃,更优选为90~160℃,进一步优选为100~140℃,更进一步优选为105~135℃。

[0108] 成分(B)的苯乙烯类共聚物所含的苯乙烯的比例优选为5~50质量%,更优选为10~40质量%,进一步优选为15~35质量%。

[0109] 相对于100质量份的成分(A),成分(B)的含量优选为5~200质量份,更优选为6~140质量份,更优选为7~120质量份,进一步优选为8~95质量份,更进一步优选为9~88质量份。

[0110] 成分(B)的含量为5质量份以上时,在使用了该粘合剂组合物的粘合片用于有机EL元件等的密封用途的情况下,可以有效地抑制水分侵入,能够抑制有机EL元件特性的变差。另外,还可以提高该粘合片的粘合力。

[0111] 另一方面,成分(B)的含量为200质量份以下时,能够充分提高使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力,降低由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率值,可以使粘合片的水分侵入的抑制效果变得良好。

[0112] 成分(A)和成分(B)的含量比(A)/(B)优选为40/60~95/5,更优选为45/55~92/8,再优选为50/50~90/10,进一步优选为55/45~88/12,再进一步优选为60/40~85/15,更进一步优选为65/35~82/15。

[0113] 该含量比在上述范围内时,可以提高使用了所得到的粘合剂组合物的粘合片的粘合力,而且可以降低由该粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率值,可以使粘合片的水分侵入的抑制效果变得良好。

[0114] 从提高相容性及水分侵入的抑制效果的观点考虑,相对于本发明的粘合剂组合物的总量,成分(B)的含量优选为2~60质量%,更优选为4~55质量%,进一步优选为6~50质量%,更进一步优选为8~47质量%。

[0115] <增粘剂(C)>

[0116] 本发明的粘合剂组合物含有软化点为135℃以下的增粘剂(C)。

[0117] 在本发明中,增粘剂是指能够与上述成分(A)、成分(B)及其它树脂成分混合、具有使这些树脂成分的粘合性能提高的功能、且具有低聚物范围分子量的化合物。

[0118] 增粘剂的数均分子量通常为100~18000,优选为100~10000。

[0119] 本发明中,增粘剂(C)的软化点为135℃以下。

[0120] 增粘剂(C)的软化点超过135℃时,由于含有成分(A)和(B)的粘合剂组合物的粘合性显著降低,因此不优选。另外,使用该粘合剂组合物的粘合片在剥离时有发生咯吱咯吱声

(zipping)的隐患。

[0121] 增粘剂(C)的软化点为135℃以下,从上述观点考虑,优选为132℃以下,更优选为128℃以下,再优选为120℃以下,进一步优选为110℃以下,更进一步优选为105℃以下。

[0122] 另一方面,从提高所得到的粘合剂组合物的凝聚力,得到表现出优异粘合性的粘合剂组合物的观点考虑,增粘剂(C)的软化点优选为60℃以上,更优选为70℃以上,进一步优选为80℃以上,更进一步优选为90℃以上。

[0123] 在本发明中,可以组合两种以上软化点不同的增粘剂(C)。在使用多种增粘剂时,这些增粘剂的软化点的加权平均只要在上述范围内即可。因此,在本发明中,粘合剂组合物中也可以含有软化点超过135℃的增粘剂,只要使得多种增粘剂的软化点的加权平均为135℃以下(只要属于上述范围内)。

[0124] 软化点超过135℃的增粘剂的含量相对于粘合剂组合物中所含增粘剂(C)的总量优选为10质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.01质量%以下。

[0125] 作为增粘剂(C),可以列举例如下述树脂中软化点为135℃以下的树脂:脂肪族类烃树脂、松香树脂、松香酚醛树脂、松香酯树脂等松香类树脂,将这些松香类树脂氢化而得到的氢化松香类树脂,萜烯类树脂、萜烯酚醛类树脂、芳香族改性萜烯类树脂等萜烯类树脂,将这些萜烯类树脂氢化而得到的氢化萜烯类树脂等生物来源的树脂;C5系石油树脂及该C5系石油树脂的氢化石油树脂,C9馏分共聚得到的C9系石油树脂及该C9系石油树脂的氢化石油树脂等来源于石油的树脂等。

[0126] 上述增粘剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0127] 这里,上述“C5馏分”是指由石脑油热解而生成的戊烯、异戊二烯、间戊二烯(ヒペリン)、1,3-戊二烯等碳原子数为5的不饱和烃,“C5系石油树脂”是指该C5馏分共聚而得到的以C5馏分为主成分(至少含有20质量%以上)的树脂。

[0128] 另外,上述“C9馏分”是指由石脑油热解而生成的茚、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯或 β -甲基苯乙烯等碳原子数为9的不饱和烃,“C9系石油树脂”是指该C9馏分共聚而得到的以C9馏分为主成分(至少含有20质量%)的树脂。

[0129] 需要说明的是,上述“氢化而得到的树脂”不仅包括完全氢化而得到的完全氢化树脂,也包括部分被氢化的部分氢化树脂。

[0130] 从由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率的值小,得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片的观点考虑,这些增粘剂中,优选脂肪族类烃树脂。

[0131] 需要说明的是,在本发明中,“脂肪族类烃树脂”是来源于石油的树脂,是不具有芳香环和脂环结构的来源于石油的树脂。即,“脂肪族类烃树脂”与具有芳香环的“芳香族类烃树脂”、双环戊二烯类树脂等“脂环族类烃树脂”有明确的区别。

[0132] 脂肪族类烃树脂是数均分子量为100~18000(优选为100~10000)的低聚物范围的化合物,优选为选自碳原子数4或5的烯烃和二烯烃中的一种以上脂肪族烃的聚合物。

[0133] 上述烯烃可以列举例如:1-丁烯、异丁烯、1-戊烯等。

[0134] 另外,上述二烯烃可以列举例如:丁二烯、1,3-戊二烯、异戊二烯等。

[0135] 另外,该脂肪族烃树脂可以是完全氢化的完全氢化树脂,也可以是部分被氢化的部分水素化树脂。

[0136] 上述脂肪族类烃树脂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0137] 从由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率的值小、得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片的观点考虑,在上述脂肪族类烃树脂中,优选以C5馏分为主原料(至少含有20质量%以上)制造的脂肪族类烃树脂,更优选为以C5馏分的二烯烃为主原料制造的脂肪族类烃树脂,进一步优选为以1,3-戊二烯为主原料制造的脂肪族类烃树脂。

[0138] 相对于本发明的粘合剂组合物中所含的增粘剂(C)的总量,脂肪族类烃树脂的含量优选为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%。

[0139] 需要说明的是,从由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层的水蒸气透过率的值小、得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片的观点考虑,本发明的粘合剂组合物中,优选不含有芳香族类烃树脂或脂环族类烃树脂。

[0140] 从上述观点考虑,相对于本发明的粘合剂组合物中所含的增粘剂(C)的总量,芳香族类烃树脂和脂环族类烃树脂的含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.01质量%以下。

[0141] 相对于成分(A)和成分(B)的总计100质量份,成分(C)的含量优选为5~60质量份,更优选为8~50质量份,进一步优选为10~45质量份,更进一步优选为15~42质量份。

[0142] 成分(C)的含量为5质量份以上时,对于由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层而言,能够充分地得到与被粘附物的润湿性,能够提高粘合力,而且该粘合剂层的水蒸气透过率值较小,能够得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片。

[0143] 另一方面,成分(C)的含量为60质量份以下时,对于由所得到的粘合剂组合物形成的粘合剂层而言,无论被粘附物如何都能表现出优异的粘合力,可以抑制咯吱咯吱声的产生。而且,该粘合剂层的水蒸气透过率值较小,能够得到水分侵入的抑制效果优异的粘合片。

[0144] 从上述观点考虑,相对于本发明的粘合剂组合物的总量,成分(C)的含量优选为3~50质量%,更优选为5~40质量%,进一步优选为8~35质量%,更进一步优选为12~30质量%。

[0145] <其它添加剂>

[0146] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的粘合剂组合物还可以含有其它添加剂。

[0147] 作为其它添加剂,可以列举例如:光稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、树脂稳定剂、填充剂、颜料、增量剂、软化剂等。这些添加剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0148] 相对于100质量份的成分(A),这些其它成分各自的含量优选为0.01~5质量份,更优选为0.01~2质量份。

[0149] 光稳定剂可以列举例如:受阻胺类、二苯甲酮类、苯并三唑类光稳定剂等。

[0150] 抗氧剂可以列举例如磷酸酯类化合物等。

[0151] 紫外线吸收剂可以列举例如:苯并三唑类化合物、噻唑酮酰胺化合物、二苯甲酮类化合物等。

[0152] 树脂稳定剂可以列举例如:咪唑类树脂稳定剂、二硫代氨基甲酸盐类树脂稳定剂、膦类树脂稳定剂、硫酯类树脂稳定剂等。

[0153] <成分(A)~(C)以外的其它树脂成分>

[0154] 需要说明的是,在不损害本发明的效果的范围内,本发明的粘合剂组合物还可以含有上述成分(A)~(C)以外的其它树脂成分,但优选实际上不含有其它树脂成分。

[0155] 成分(A)~(C)以外的其它树脂成分的含量相对于粘合剂组合物的总量优选为小于50质量%,更优选为20质量%以下,进一步优选为5质量%以下,更进一步优选为1质量%以下。

[0156] 需要说明的是,成分(A)~(C)以外的其它树脂可以列举例如不属于成分(B)的苯乙烯类共聚物。

[0157] 作为不属于成分(B)的苯乙烯类共聚物,可以列举例如:苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-嵌-(丁二烯-共-异戊二烯)-嵌二嵌段共聚物、苯乙烯-嵌-(丁二烯-共-异戊二烯)-嵌-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-嵌-(乙烯-共-丁烯)-嵌二嵌段共聚物(SEB)、羧基改性的上述苯乙烯共聚物、苯乙烯与 α -甲基苯乙烯等芳香族类乙烯基化合物的共聚物等。

[0158] (粘合片)

[0159] 本发明的粘合片只要具有由含有上述成分的本发明的粘合剂组合物形成的粘合剂层即可,没有特别限定。

[0160] 作为本发明的粘合片的结构,可以列举例如:如图1(a)那样的在基体材料11上具有粘合剂层12的粘合片1a。

[0161] 此外,也可以是如图1(b)那样的在基体材料11的两面形成了粘合剂层12a、12b的粘合片1b,还可以是如图1(c)那样的在形成于基体材料11上的粘合剂层12上进一步形成能够剥离的剥离片13的粘合片1c。需要说明的是,粘合片1b也可以在粘合剂层12a、12b上进一步具有剥离片。

[0162] 此外,还可以是如图1(d)那样不使用基体材料,由两个剥离片13a、13b夹持粘合剂层12而成的粘合片1d。需要说明的是,在粘合片1d中,剥离片13a、13b可以是相同种类,也可以是不同种类,优选适当选择所使用的剥离片,使得剥离片13a与剥离片13b的剥离力不同。

[0163] 此外,还可以是卷成卷状结构的粘合片,所述粘合片在表面经过剥离处理的剥离片的一面上设置了粘合剂层。

[0164] 需要说明的是,本发明的粘合片的形状没有特别限制,可以列举例如片状、辊状等。在例如用作电子器件用构件时,优选为片状。

[0165] 本发明的粘合片即使在粘合剂层本身厚度较薄的情况下也能表现出优异的粘合力,而且,无论被粘附物的种类如何,都具有较高的粘合力。

[0166] 具体而言,对于在23℃、50%RH(相对湿度)的环境下粘贴在被粘附物上后放置24小时之后的具有厚度20 μ m的粘合剂层的粘合片的粘合力而言,当被粘附物是玻璃时,优选为9.0N/25mm以上,更优选为10.0N/25mm以上,进一步优选为12.0N/25mm以上,当被粘附物是不锈钢时,优选为9.0N/25mm以上,更优选为10.0N/25mm以上,进一步优选为12.0N/25mm以上。

[0167] 只要粘合力在上述范围内,就具有足够的粘合力,即使在有机EL元件驱动时的发热和驱动时暴露于高温下的情况下,也可以抑制因各结构要素的热膨胀系数不同而在有机EL元件中结构体的界面处产生的应力的作用下所导致的界面分离。

[0168] 另外,本发明的粘合片为如图1(d)的粘合片1d那样的无基体材料粘合片的形态的情况下,优选将背面贴有厚度50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯时的粘合力调整为上述范围内。

[0169] 需要说明的是,上述粘合片的粘合力是通过实施例所述的方法测定的值。

[0170] 本发明的粘合片所具有的粘合剂层有优异的透明性。

[0171] 从应用于有机EL元件等的密封用途的观点考虑,优选本发明的粘合片的总光线透射率为90%以上。

[0172] 另外,本发明的粘合片的雾度优选为1.20以下,更优选为1.00以下,进一步优选为0.90以下。

[0173] 另外,上述粘合片的总光线透射率的值是按照JIS K 7361-1测定的值,雾度的值是按照JIS K 7136测定的值,具体而言,均是通过实施例所述的方法测定的值。

[0174] 以下,对本发明的粘合片的各结构进行说明。

[0175] <粘合剂层>

[0176] 粘合片的粘合剂层的厚度可以根据用途等适当选定,优选为0.5~100 μm ,更优选为1~60 μm ,进一步优选为3~40 μm 。

[0177] 粘合剂层的厚度为0.5 μm 以上时,能够得到对被粘附物的良好的粘合力。

[0178] 另一方面,粘合剂层的厚度为100 μm 以下时,从生产率方面考虑是有利的,能够得到易于操作的粘合片。

[0179] 本发明的粘合片所具有的厚度为60 μm 的粘合剂层在40 $^{\circ}\text{C}$ 、90%RH(相对湿度)的环境下的水蒸气透过率优选为10.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下,更优选为7.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下,进一步优选为5.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下,更进一步优选为4.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下。

[0180] 该粘合剂层的水蒸气透过率为10 $\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 以下时,本发明的粘合片对水分侵入的抑制效果优异,在用于有机EL元件等的密封用途的情况下,可以抑制水分向元件内部的侵入,从而能够抑制有机EL元件的特性变差。

[0181] 需要说明的是,粘合剂层的水蒸气透过率的值是按照实施例所述的方法测定的值。

[0182] 本发明的粘合片所具有的粘合剂层有优异的透明性。

[0183] 优选粘合剂层的总光线透射率为90%以上。另外,优选粘合剂层的波长550nm的可见光透射率为90%以上。

[0184] 该粘合剂层的总光线透射率或可见光透射率为90%以上时,本发明的粘合片能够适用于有机EL元件等的密封用途。

[0185] 另外,粘合剂层的雾度优选为1.20以下,更优选为1.00以下,进一步优选为0.90以下。

[0186] 需要说明的是,上述总光线透射率的值是按照JIS K 7361-1测定的值,雾度的值是按照JIS K 7136测定的值,具体而言,均是通过实施例所述的方法测定的值。

[0187] 另外,上述可见光透射率的值是通过实施例所述的方法测定的值。

[0188] 对本发明的粘合片所具有的粘合剂层而言,能够由该粘合剂层产生的脱气产生量少。本发明中,脱气产生量通过正癸烷换算值的比较进行评价。

[0189] 厚度20 μm 的粘合剂层在120 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热30分钟时的脱气产生量以正癸烷换算

值计优选为小于 $1.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$,更优选为 $0.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下。

[0190] 该脱气产生量小于 $1.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,粘合剂层不会腐蚀被粘附物。因此,例如在将本发明的粘合用于对精密仪器的粘贴用途时,能显著降低造成精密电子构件误动作的可能性。

[0191] 需要说明的是,粘合剂层的脱气产生量的值是通过实施例所述的方法测定的值。

[0192] <基体材料>

[0193] 基体材料只要是片状即可,没有特别限定,可以根据本发明的粘合片的使用目的适当选定。可以列举例如:高级纸、铜版纸、涂料纸、玻璃纸等、在这些纸质基体材料上层压了聚乙烯等热塑性树脂的层压纸等各种纸类、各种合成纸,铝箔、铜箔、铁箔等金属箔,无纺布等多孔材料,以及聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等聚烯烃树脂,聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂等聚酯树脂,乙酸酯树脂、ABS树脂、聚苯乙烯树脂、氯乙烯树脂等的塑料膜或片以及由这些树脂的混合物或叠层物形成的塑料膜、片等。塑料膜、片等片状基体材料可以未经拉伸,也可以在纵向或横向等单轴方向或双轴方向上进行延伸。

[0194] 作为密封用构件使用的情况下,所使用的基体材料无论是否着色,均优选紫外线能够充分透射,进一步更优选在可见光范围为无色透明者。

[0195] 另外,在本发明的粘合片中,也可以使用具有阻气用基体材料和阻气层的阻气膜作为基体材料来代替由上述材料形成的基体材料。阻气膜的详细情况如下所述。

[0196] 基体材料的厚度没有特别限制,从易于操作的观点考虑,优选为 $10\sim 250\mu\text{m}$,更优选为 $15\sim 200\mu\text{m}$,进一步优选为 $20\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0197] 需要说明的是,基体材料中可以含有紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧剂、防静电剂、滑爽剂、防结块剂、着色剂等。

[0198] 基体材料为塑料类材料的情况下,从提高基体材料与粘合剂层的密合性的观点考虑,优选根据需要采用氧化法、凹凸化法等对基体材料表面实施表面处理。

[0199] 作为氧化法,没有特别限定,可以列举例如:电晕放电处理法、等离子体处理法、铬酸氧化(湿法)、火焰处理、热风处理、臭氧/紫外线照射处理等。另外,作为凹凸化法,没有特别限定,可以列举例如:喷砂法、溶剂处理法等。

[0200] 这些表面处理可以根据基体材料的种类适当选定,从与粘合剂层的密合性的提高效果和操作性的观点考虑,优选电晕放电处理法。另外,也可以实施底涂处理。

[0201] 根据基体材料的种类,可以在基体材料与粘合剂层之间根据需要设置填料层。该填料层不仅可以防止粘合剂组合物或粘合剂组合物溶液向基体材料浸透,而且可以进一步提高基体材料与粘合剂层的密合性,或者,当基体材料为纸类而过于柔软时,该填料层可赋予其刚性。

[0202] 作为这样的填料层,没有特别限定,可以列举例如:以苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯酸类树脂、聚酯类树脂、聚氨酯类树脂、聚苯乙烯类树脂等为主成分(至少含有20质量%以上),并根据需要添加粘土、二氧化硅、碳酸钙、氧化钛、氧化锌等填料等而得到的层。

[0203] 该填料层的厚度没有特别限制,通常为 $0.1\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0204] <阻气膜>

[0205] 作为本发明的粘合片的基体材料,优选使用具有阻气用基体材料和阻气层的阻气膜。该阻气膜在阻气膜用基体材料的至少一个面具有阻气层即可。需要说明的是,阻气层可

以是单层也可以是多层。

[0206] (阻气膜用基体材料)

[0207] 作为阻气膜用基体材料,没有特别限制,可以列举由例如以下树脂形成的片材:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯,聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、全芳香族聚酰胺、尼龙6、尼龙66、尼龙共聚物等聚酰胺,降冰片烯类聚合物、单环的环状烯烃类聚合物、环状共轭二烯类聚合物、乙烯基脂环烃聚合物、及它们的氢化物等环烯烃类聚合物等,聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚芳酯。

[0208] 上述当中,从透明性优异及通用性的观点考虑,优选聚酯、聚酰胺或环烯烃类聚合物,更优选聚酯或环烯烃类聚合物。

[0209] 阻气膜用基体材料的厚度没有特别限制,从易于操作的观点考虑,优选为2~200 μ m,更优选为10~150 μ m,进一步优选为20~100 μ m。

[0210] (阻气层)

[0211] 作为形成阻气层的材料,只要是能够阻止氧和水蒸气透过的材料即可,没有特别限制,可以列举例如:铝、镁、锌、锡等金属,氮化硅、氧化硅、氮氧化硅、聚硅氮烷化合物、聚碳硅烷化合物、聚硅烷化合物、聚有机硅氧烷化合物、四有机硅烷化合物等硅化合物,氧化铝、氮氧化铝等铝化合物,氧化镁、氧化锌、氧化铟、氧化锡等无机氧化物,聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚三氟氯乙烯等树脂等。

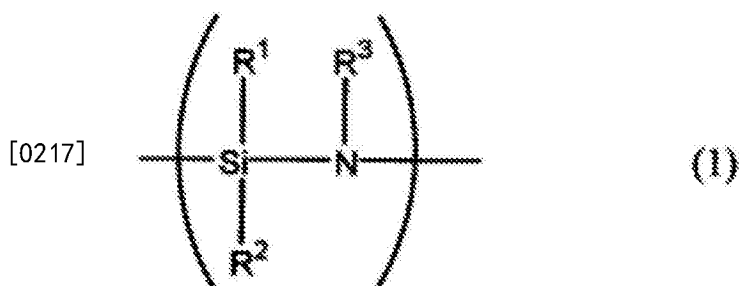
[0212] 上述当中,从提高阻气性的观点考虑,优选铝、镁、锌、锡等金属,氮化硅、氧化硅、氮氧化硅、聚硅氮烷化合物、聚碳硅烷化合物、聚硅烷化合物、聚有机硅氧烷化合物、四有机硅烷化合物等硅化合物,氧化铝、氮氧化铝等铝化合物,氧化镁、氧化锌、氧化铟、氧化锡等无机氧化物,从透明性的观点考虑,更优选(1)聚硅氮烷化合物、(2)聚碳硅烷化合物、(3)聚硅烷化合物、(4)聚有机硅氧烷化合物、以及(5)四有机硅烷化合物。

[0213] 以下,对上述的化合物(1)~(5)的详细情况进行说明。

[0214] ((1)聚硅氮烷化合物)

[0215] 聚硅氮烷化合物是分子内具有包含(-Si-N-)键的重复单元的高分子,可以列举具有下述式(1)所示的重复单元的化合物。

[0216] [化学式2]



[0218] 式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示氢原子、未取代或具有取代基的烷基、未取代或具有取代基的环烷基、未取代或具有取代基的链烯基、未取代或具有取代基的芳基或烷基甲硅烷基等非水解性基团。

[0219] 其中,作为 R^1 ~ R^3 ,优选为氢原子、碳原子数1~6的烷基及苯基中的任意基团,更优选为氢原子。

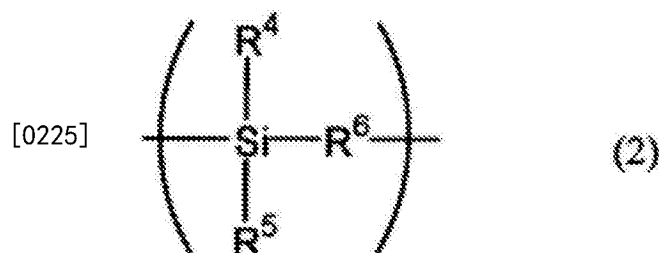
[0220] 作为具有式(1)所示的重复单元的聚硅氮烷化合物,从获取的容易性及能够形成具有优异阻气性的层的观点考虑,优选 $R^1 \sim R^3$ 均为氢原子的无机聚硅氮烷、或者 $R^1 \sim R^3$ 中的至少一个不是氢原子的有机聚硅氮烷,更优选无机聚硅氮烷,进一步优选为全氢聚硅氮烷。

[0221] 聚硅氮烷化合物的数均分子量没有特别限定,优选为100~50000。

[0222] (2) 聚碳硅烷化合物

[0223] 聚碳硅烷化合物是分子内的主链具有包含(-Si-C-)键的重复单元的高分子化合物,可以列举具有下述式(2)所示的重复单元的化合物。

[0224] [化学式3]



[0226] 式(2)中, R^4 、 R^5 各自独立地表示氢原子、羟基、烷基、芳基、芳烷基、链烯基或一价的杂环基团。 R^4 、 R^5 可以相同,也可以各自不同。

[0227] 另外, R^6 表示亚烷基、亚芳基或二价的杂环基团。

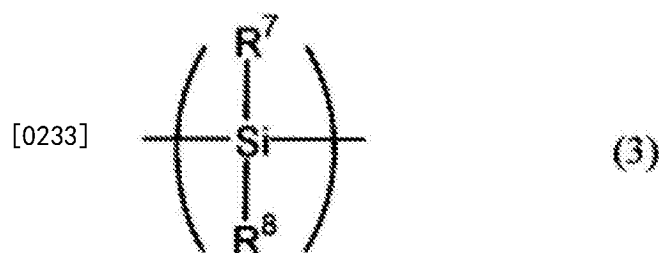
[0228] 作为具有式(2)所示的重复单元的聚碳硅烷化合物,优选 R^4 、 R^5 各自独立地为氢原子、烷基或芳基, R^6 为亚烷基或亚芳基;更优选 R^4 、 R^5 各自独立地为氢原子或烷基, R^6 为亚烷基;进一步优选 R^4 、 R^5 各自独立地为氢原子或碳原子数1~4的烷基, R^6 为碳原子数1~6的亚烷基。

[0229] 聚碳硅烷化合物的重均分子量通常为400~12000。

[0230] (3) 聚硅烷化合物

[0231] 聚硅烷化合物是分子内具有包含(-Si-Si-)键的重复单元的高分子化合物。这样的聚硅烷化合物可以列举具有下述式(3)所示的重复单元的化合物。

[0232] [化学式4]



[0234] 式(3)中, R^7 、 R^8 各自独立地表示氢原子、羟基、烷基、环烷基、链烯基、环烯基、芳基、烷氧基、环烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、任选具有取代基的氨基、甲硅烷基、或卤原子。

[0235] 作为具有式(3)所示的重复单元的聚硅烷化合物,优选 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子、烷基、芳基、羟基、烷氧基、氨基或甲硅烷基,更优选 R^7 和 R^8 各自独立地为氢原子、烷基或芳基,进一步优选 R^7 和 R^8 各自独立地为碳原子数1~4的烷基或芳基。

[0236] 聚硅烷化合物的形式没有特别限制,可以是直链聚硅烷、支链聚硅烷、网状聚硅烷等非环状聚硅烷、及环状聚硅烷等的均聚物,也可以是无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚

物、梳型共聚物等共聚物。

[0237] 聚硅烷化合物为非环状聚硅烷时,聚硅烷化合物的末端基团(末端取代基)可以是氢原子,也可以是氯原子等卤原子、烷基、羟基、烷氧基、甲硅烷基等。

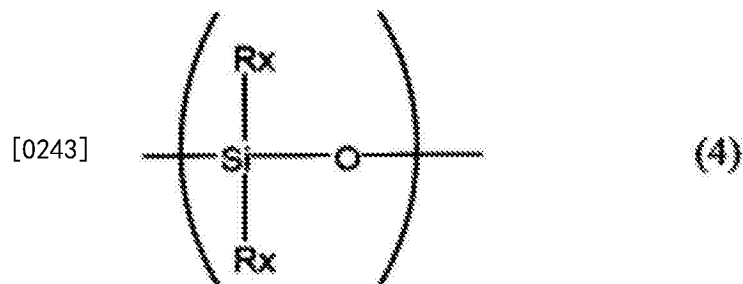
[0238] 聚硅烷化合物的重均分子量没有特别限定,优选为300~100000,更优选为400~50000,进一步优选为500~30000。

[0239] ((4) 聚有机硅氧烷化合物)

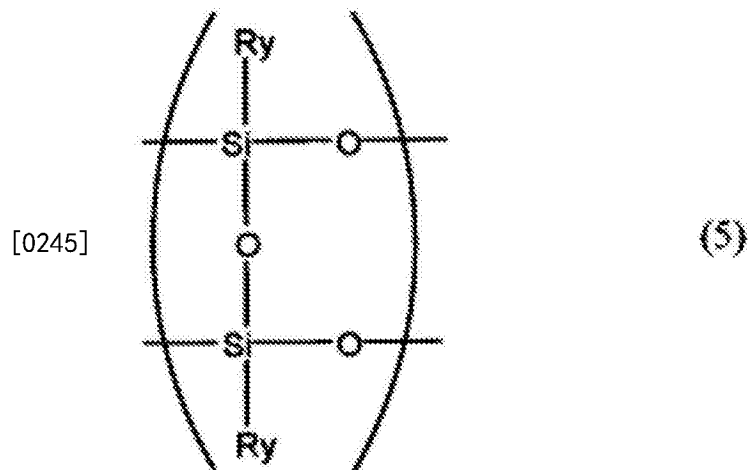
[0240] 聚有机硅氧烷化合物所具有的主链结构没有限制,可以是具有直链状、梯状、笼状中的任意结构的化合物。

[0241] 例如,作为具有直链状主链结构的化合物,可以列举具有下述式(4)所示的重复单元的化合物;作为具有梯状主链结构的化合物,可以列举具有下述式(5)所示的重复单元的化合物;作为具有笼状主链结构的化合物,可以列举具有下述式(6)所示的重复单元的化合物。

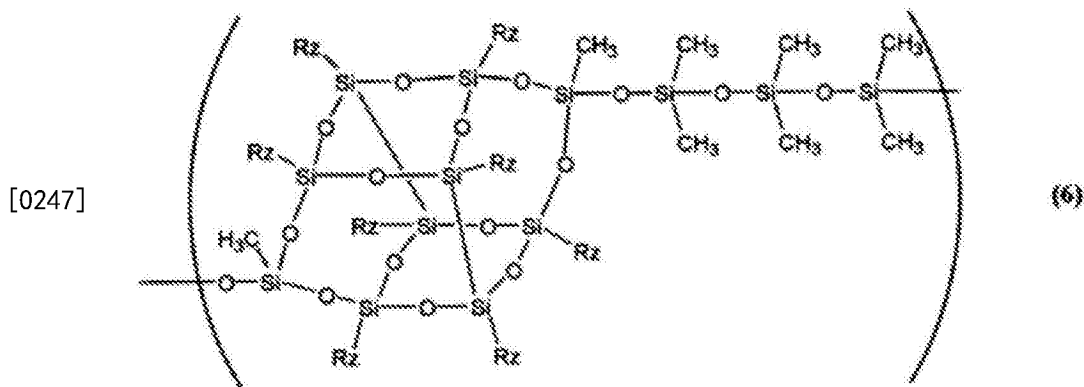
[0242] [化学式5]



[0244] [化学式6]



[0246] [化学式7]



[0248] 式(4)~(6)中, R_x 、 R_y 、 R_z 分别表示选自氢原子、未取代或具有取代基的烷基、未取代或具有取代基的链烯基、未取代或具有取代基的芳基等中的非水解性基团。式中的 R_x 、 R_y 、 R_z 可以相同也可以各自不同,式(4)中的两个 R_x 不都是氢原子。

[0249] 这些当中,作为 R_x 、 R_y 、 R_z ,优选各自独立地为未取代或具有取代基的碳原子数1~6的烷基或苯基,更优选为甲基、乙基、丙基、3-环氧丙氧基丙基、或苯基。

[0250] (5)四有机硅烷化合物

[0251] 四有机硅烷化合物是硅元素上键合了四个水解性基团的化合物,具体而言,是式(7): SiX_4 所示的化合物。

[0252] 在式(7): SiX_4 中, X 表示水解取代基,可以相同也可以互不相同。

[0253] 作为 X ,可以列举式(8): OR (R 表示碳原子数1~10的烃基、或烷氧基)所示的基团、式(9): $OSi(R^a)(R^b)(R^c)$ 所示的基团(R^a 、 R^b 、 R^c 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~10的烷基、或苯基)、氯原子、溴原子等卤原子等。

[0254] 作为四有机硅烷化合物,可以列举例如:四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等四(C1~C10)烷氧基硅烷;三甲氧基一氯硅烷、三乙氧基一氯硅烷、三丙氧基一氯硅烷等三(C1~C10)烷氧基卤代硅烷;二甲氧基二氯硅烷、二乙氧基二氯硅烷、二丙氧基二氯硅烷等二(C1~C10)烷氧基二卤代硅烷;甲氧基三氯硅烷、乙氧基三氯硅烷、丙氧基三氯硅烷等单(C1~C10)烷氧基三卤代硅烷;四氯硅烷、四溴硅烷等四卤代硅烷。这里,“(C1~C10)”表示碳原子数为1~10。

[0255] 这些四有机硅烷化合物可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0256] 上述当中,从操作性优异、能够提高阻气性的观点考虑,优选四(C1~C10)烷氧基硅烷。需要说明的是,这些四有机硅烷化合物优选在适当的溶剂中、在水及根据需要在催化剂存在下使其水解、脱水缩合。

[0257] 四有机硅烷化合物的水解产物或脱水缩合物的重均分子量没有特别限定,但从能够形成机械强度优异的阻气层的观点考虑,优选为200~50000,更优选为200~30000,进一步优选为200~10000。重均分子量为200以上时,具有足够的被膜形成能力,重均分子量为50000以下时,能够形成具有足够机械强度的膜。

[0258] 作为形成阻气层的方法,没有特别限定,可以列举例如下述方法:将上述材料溶解在有机溶剂中,将所得到的溶液涂布在上述基材材料上,再将所得到的涂膜适当干燥而形成阻气层的方法。作为涂布方法,没有特别限定,可以列举: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、凹版涂布法等公知的涂布方法。

[0259] 另外,作为其它的形成方法,可以列举利用蒸镀法、溅射法、离子镀法、热CVD法、等离子体CVD法等,在基体材料上形成上述材料的方法。

[0260] 从阻气性能和操作性的观点考虑,要形成的阻气层的厚度优选为20nm~100 μ m,更优选为30~500nm,进一步优选为40~200nm。需要说明的是,在本发明中,阻气层即使为纳米级,也能构制成具有足够阻气性能的粘合片。

[0261] 另外,从得到水蒸气透过率的值较小、对水分侵入的抑制效果优异的粘合片的观点考虑,优选阻气层是对含有上述聚硅氮烷化合物的层的表面实施了转化处理的层。

[0262] 作为转化处理,可以列举:离子注入处理、等离子体处理、紫外线照射处理、热处理等,这些当中,优选注入离子。通过注入离子,可以在具有高透明性的同时提高阻气性能。作为注入离子的工序,没有特别限定,可以列举例如在基体材料上形成阻气层后向该阻气层注入离子的方法。

[0263] 作为要注入的离子,可以列举例如:氦、氩、氖、氪、氙等稀有气体;碳氟化合物、氢、氮、氧、二氧化碳、氯、氟、硫等的离子;金、银、铜、铂、镍、钯、铬、钛、钼、铌、钽、钨、铝等金属的离子等。

[0264] 这些当中,从能够更简便地注入、得到具有特别优异的阻气性能和透明性的粘合片的观点考虑,优选选自氢、氮、氧、氦、氩、氖、氪及氙中的至少一种离子。

[0265] 需要说明的是,离子的注入量可以考虑到必要的阻气性、透明性等粘合片的使用目的等来适当选择。

[0266] 作为注入离子的方法,可以列举:照射由电场加速的离子(离子束)的方法、注入等离子体中的离子的方法(等离子体离子注入法)等。其中,从简便地得到具有优异的阻气性等的粘合片的观点考虑,优选等离子体离子注入法。

[0267] 等离子体离子注入法例如可如下进行:在包含等离子体生成气体的气体氛围下产生等离子体,对阻气层施加负的高电压脉冲,从而将该等离子体中的离子(阳离子)注入阻气层的表面部分。

[0268] 注入离子的部分的厚度可以根据离子的种类、施加电压、处理时间等注入条件来进行控制,可以根据阻气层的厚度、粘合片的使用目的等来决定,但通常为10~1000nm,优选为10~200nm。

[0269] 这样得到的阻气膜的水蒸气透过率在40 $^{\circ}$ C、90%RH(相对湿度)下优选为0.5g/m²/天以下,更优选为0.05g/m²/天以下。

[0270] 需要说明的是,阻气膜的水蒸气等的透过率可以使用公知的气体透过率测定装置来测定。

[0271] <剥离片>

[0272] 作为剥离片,可使用进行了两面剥离处理的剥离片、进行了单面剥离处理的剥离片等,可以列举在剥离片用基体材料上涂布剥离剂而得到的剥离片等。

[0273] 作为剥离片用基体材料,可以列举例如:玻璃纸、涂料纸、高级纸等纸基体材料,在这些纸基体材料上层压聚乙烯等热塑性树脂而得到的层压纸,或者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等聚酯树脂膜,聚丙烯树脂、聚乙烯树脂等聚烯烃树脂膜等塑料膜等。

[0274] 剥离剂可以列举例如:聚硅氧烷类树脂、烯炔类树脂、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。

[0275] 剥离片的厚度没有特别限制,优选为20~200 μm ,更优选为25~150 μm 。

[0276] (本发明的粘合片的制造方法)

[0277] 作为本发明的粘合片的制造方法,没有特别限制,可以通过公知的方法制造。可以列举例如:通过公知的涂布方法涂布在上述粘合剂组合物中加入有机溶剂的粘合剂组合物溶液来进行制造的方法。

[0278] 本发明的粘合剂组合物还可以配合甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮等有机溶剂而制成粘合剂组合物的溶液。

[0279] 配合有机溶剂时,粘合剂组合物溶液的固体成分浓度优选为10~60质量%,更优选为10~45质量%,进一步优选为15~30质量%。固体成分浓度为10质量%以上时,作为有机溶媒的使用量是充分的,固体成分浓度为60质量%以下时,得到适度的粘度,可以得到具有优异的涂布操作性的溶液。

[0280] 作为涂布方法,可以列举例如:旋涂法、喷涂法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、辊刀涂布法、刮板涂布法、模涂法、凹版涂布法等。

[0281] 作为具体的制造方法,根据粘合片的结构可以列举以下的方法。

[0282] 对于图1(a)那样的在基体材料的一面具有粘合剂层的粘合片1a而言,例如,可以在基体材料11的一个面上直接涂布上述粘合剂组合物的溶液而形成粘合剂层12来制作。另外,也可以在基体材料11的一个面上贴合将图1(d)那样的双面粘合片1d的两个剥离片除去而露出的粘合剂层来制作。

[0283] 对于图1(b)那样的在基体材料的两面具有粘合剂层的粘合片1b而言,例如可以在基体材料11的两面直接涂布粘合剂组合物的溶液而形成粘合剂层12a、12b来制作。另外,也可以在基体材料11的一个面上贴合将图1(d)那样的双面粘合片1d的两个剥离片除去而露出的粘合剂层、并在基体材料11的另一个面上直接涂布粘合剂组合物溶液来制作。

[0284] 对于图1(c)那样的在基体材料上依次具有粘合剂层和剥离片的粘合片1c而言,例如可以在如上所述得到的粘合片1a的粘合剂面上层压剥离片13来制作。另外,可以将剥离片13的剥离处理面上直接涂布上述粘合剂组合物的溶液而形成的粘合剂层12与基体材料11贴合来制作。

[0285] 对于图1(d)那样的不使用基体材料、具有由两个剥离片夹持粘合剂层12而成的结构的粘合片1d而言,例如可以将剥离片13a的剥离处理面上直接涂布上述粘合剂组合物的溶液而形成的粘合剂层12与剥离片13b贴合来制作。另外,也可以在两面经过剥离处理的剥离片的一面直接涂布上述粘合剂组合物的溶液并卷成卷状,从而制作成单层带状的无基体材料的双面粘性胶带。需要说明的是,如上所述,优选将剥离片13a与剥离片13b的剥离力调整为不同。

[0286] (本发明的粘合片的用途)

[0287] 具有由本发明的粘合剂组合物形成的粘合剂层的粘合片具有优异的粘合力,对水分侵入的抑制效果优异,透明性良好,能够抑制脱气产生量。

[0288] 因此,本发明的粘合片适用于有机EL元件等的密封用构件,将本发明的粘合片用作密封用构件的情况下,可以抑制由于水分侵入、有机EL元件驱动时发热所导致的粘合片剥离,能够抑制有机EL元件的特性变差。

[0289] 具体而言,本发明的粘合片可以作为例如有机晶体管、有机存储器、有机EL元件等有机器件;液晶显示器;电子纸;薄膜晶体管;电致变色器件;电化学发光器件;触摸面板;太阳能电池;热电转换器件;压电转换器件;蓄电器件等电子器件的密封用构件使用。

[0290] 其中,本发明的粘合片优选用于有机EL元件的密封用途。

[0291] 用本发明的粘合片密封的有机EL元件的例子如图2所示。需要说明的是,以下对有机EL元件密封进行说明,但本发明粘合片不限于有机EL元件等有机器件,可以适用于上述各种电子器件的密封用途。

[0292] 有机EL元件20在玻璃基板21上形成有结构体22。结构体22是将透明电极、空穴输送层、发光层和背面电极等叠层而成的。然后,在该结构体22和玻璃基板21上叠层本发明的粘合片1,再将阻气膜23粘固在该粘合片1上。通过将本发明的粘合片1的粘合剂层与结构体22及玻璃基板21密合并粘固,制成密封的有机EL元件20。如果使用本发明的粘合片,则不需要高温加热、紫外线照射等处理而简便地对有机EL元件进行密封。

[0293] 另外,使用图3对于用本发明的粘合片密封的有机EL元件的特性进行说明。图3是示出用本发明的粘合片或玻璃密封的有机EL元件的电压与发光亮度的关系的图。对于用玻璃密封的有机EL元件而言,随着电压的上升,有机EL元件的结构体产生热,在该热的作用下元件被破坏,从而可看到发光亮度下降。另一方面,对于本发明的粘合片而言,由结构体产生的热能够散发到外部,因此即使提高电压,也能够抑制发光亮度的降低。

[0294] 实施例

[0295] 以下的实施例和比较例中使用的成分的重均分子量(Mw)及软化点是通过以下所示的方法测定的值。

[0296] <重均分子量(Mw)>

[0297] 使用凝胶渗透色谱装置(东曹株式会社制造,产品名“HLC-8020”)在下述条件下测定、并换算成标准聚苯乙烯的值。

[0298] (测定条件)

[0299] • 色谱柱:“TSK guard column HXL-H”“TSK gel GMHXL(×2)”“TSK gel G2000HXL”(均为东曹株式会社制造)

[0300] • 柱温:40℃

[0301] • 洗脱溶剂:四氢呋喃

[0302] • 流速:1.0mL/min

[0303] <软化点>

[0304] 使用了按照JISK2531测定的值。

[0305] 使用以下所示的实施例及比较例中制作的带有基体材料的粘合片或无基体材料的粘合片测定的粘合片的各种物性及特性基于下述方法进行测定和评价。

[0306] <粘合力>

[0307] 将实施例和比较例中制作的带有基体材料的粘合片裁成25mm×300mm的大小,在23℃、50%RH(相对湿度)的环境下剥下轻剥离片,粘贴在下述被粘附物上。在粘贴时,将粘合片粘贴在被粘附物上后,用2kg重的辊在该粘合片上往复一次,将被粘附物与粘合片预压粘,再使用层压装置在80℃下进行层压。

[0308] 然后,在23℃、50%RH的环境下,在粘贴后静置24小时,然后在相同环境下使用拉

伸试验机 (ORIENTEC公司制造, 产品名“TENSILON”)以剥离速度300mm/分、剥离角度180°的条件对各被粘附物测定了粘合力(N/25mm)。

[0309] 粘合力的测定时使用的被粘附物如下所示(()中为后述表中的简称)。

[0310] • 钠钙玻璃(玻璃):NSG Precision公司制造, 产品名“Corning Glass EAGLE XG”, 150mm×70mm×2mm。

[0311] • 不锈钢板(SUS):SUS304钢板, 360号研磨。

[0312] <可见光透射率>

[0313] 将实施例和比较例中制作的无基体材料粘合片的轻剥离片剥离, 将露出的粘合剂层与玻璃板(NSG Precision公司制造, 产品名“Corning Glass EAGLE XG”, 150mm×70mm×2mm)粘贴。然后, 剥离无基体材料粘合片的重剥离片, 得到了粘合剂层露出的带有玻璃板的粘合片。

[0314] 使用可见光透射率测定装置(株式会社岛津制作所制造, 产品名“UV-3101PC”)测定该带有玻璃板的粘合片的粘合剂层在波长550nm下的可见光透射率。

[0315] <脱气产生量>

[0316] 将实施例和比较例中制作的无基体材料粘合片裁成20cm²的大小。

[0317] 然后, 除去轻剥离片和重剥离片, 将两面露出的粘合片的粘合剂层密封入安瓿瓶中, 使用吹扫捕集气相色谱-质谱(Purge&Trap GC Mass)(日本电子工业株式会社制造, 产品名“JHS-100A”), 将该安瓿瓶在120℃下加热30分钟, 收集产生的气体。

[0318] 然后, 通过气相色谱-质谱(GC Mass)(PERKIN ELMER公司制造, 产品名“Turbo Mass”), 由使用正癸烷制成的标准曲线算出将产生的气体量换算成正癸烷的量(μg/cm²)。

[0319] <水分侵入试验>

[0320] 图4是示出在粘合片的水分侵入试验中所使用的试验用叠层体的(a)俯视图和(b)主视图(剖面图)。

[0321] 首先, 在图4(a)所示大小的玻璃基板51上, 利用真空蒸镀法形成纵32mm、横40mm、且膜厚为100nm的钙层52。

[0322] 接着, 另外准备了使用粘接剂将铝层23b粘贴在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜23a上而成的阻气膜23(Asia Aluminum公司制, 商品名“Alpet 7×38”, 铝层:7μm, PET膜:38μm)。

[0323] 在23℃、50%RH(相对湿度)的环境下, 将在实施例和比较例中制作的无基体材料粘合片的轻剥离片剥离而露出的粘合剂层12与上述阻气膜23的铝层23b粘贴。

[0324] 然后, 使用加热层压装置(加热温度:80℃), 在氮气氛围下将粘合剂层12与玻璃基板51和钙层52粘贴, 所述粘合剂层12是将无基体材料粘合片的重剥离片剥离而露出的粘合剂层。这样一来, 制作了钙层52被粘合剂层12密封而成的试验用叠层体50(参照图4(b))。

[0325] 将制作的试验用叠层体50在60℃、90%RH(相对湿度)的环境下静置24小时、72小时、100小时、170小时后, 通过肉眼观察确认水分侵入引起的钙层变色的比例(水分侵入的比例), 按照下述标准进行了评价。

[0326] 需要说明的是, 在静置了上述各时间的过程中, 评价为C的情况下不再进行后续的评价而结束。

[0327] • A:水分侵入而变色的钙层的面积小于整体的20%。

[0328] • B:水分侵入而变色的钙层的面积为整体的20%以上且小于60%。

[0329] • C:水分侵入而变色的钙层的面积为整体的60%以上。

[0330] <水蒸气透过率>

[0331] 如下所述,使用3个实施例和比较例制作的无基体材料粘合片,按照以下方式制作了试验样品。

[0332] 首先,在实施例和比较例中制作的第1个无基体材料粘合片的轻剥离片剥离而露出的粘合剂层的面上层压了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(三菱树脂株式会社制造,厚度:6 μ m)。

[0333] 接着,将第1个无基体材料粘合片的重剥离片剥离而露出的粘合剂层与实施例和比较例中制作的第2个无基体材料粘合片的轻剥离片剥离而露出的粘合剂层贴合。

[0334] 然后,将第2个无基体材料粘合片的重剥离片剥离而露出的粘合剂层与实施例和比较例中制作的第3个无基体材料粘合片的轻剥离片剥离而露出的粘合剂层贴合,使3个厚度20 μ m的粘合剂层叠合。

[0335] 最后,将第3个无基体材料粘合片的重剥离片剥离而露出的粘合剂层与PET膜(三菱树脂株式会社制造,厚度:6 μ m)贴合并进行层压,制作了厚度60 μ m的粘合剂层被2个PET膜夹持而成的水蒸气透过率测定用试验样品。

[0336] 然后,使用透过率测定器(LYSSY公司制,产品名“L89-500”)、在40 $^{\circ}$ C、90%RH(相对湿度)的环境下对制作的水蒸气透过率测定用试验样品的水蒸气透过率进行了测定。

[0337] 需要说明的是,层压所使用的2个PET膜的水蒸气透过率为43g/m²/天。即,如果粘合剂层完全没有水蒸气阻隔性,则测定的试验样品的水蒸气透过率为43g/m²/day左右的值。该值越低,则粘合剂层的水蒸气阻隔性越优异。

[0338] <总光线透射率、雾度>

[0339] 将实施例和比较例中制作的无基体材料粘合片的轻剥离片剥离而露出的粘合剂层与玻璃板(NSG Precision公司制造,产品名“Corning Glass EAGLE XG”,150mm \times 70mm \times 2mm)粘帖。然后,剥离无基体材料粘合片的重剥离片,得到了粘合剂层露出的带有玻璃板的粘合片。

[0340] 然后,使用雾度仪(日本电色工业株式会社制造,产品名“NDH-2000”)、按照JIS K 7361-1测定了带有玻璃板的粘合片的总光线透射率。

[0341] 另外,使用上述雾度仪、按照JIS K 7136测定了带有玻璃板的粘合片的雾度。

[0342] [实施例1A~5A]

[0343] (1) 粘合剂组合物溶液的制备

[0344] 按照表1所示的种类和配合量(固体成分比)添加成分(A)~(C)并用甲苯溶解,制备了固体成分浓度为20质量%的粘合剂组合物溶液。

[0345] 需要说明的是,实施例1A~5A所使用的表1所示的成分(A)~(C)的详细情况如下所述。

[0346] <成分(A)>

[0347] • “Oppanol B50”(商品名,BASF公司制造):重均分子量34万。

[0348] • “Oppanol B30”(商品名,BASF公司制造):重均分子量20万。

[0349] <成分(B)>

- [0350] • “P-907Y” (商品名, TOYO ADL CORPORATION公司制造)
- [0351] 含有SEBS和SEB的混合树脂, SEBS和SEB的含量=30质量%, 软化点=112℃。
- [0352] • “P-907NA” (商品名, TOYO ADL CORPORATION公司制造)
- [0353] 含有SEBS和SEB的混合树脂, SEBS和SEB的含量=20质量%, 软化点=128℃。
- [0354] 需要说明的是, 表1中成分(B)的含量表示的是P-907Y或P-907NA中含有的SEBS和SEB相对于成分(A) 100质量份的总含量(固体成分比)。
- [0355] 成分(C)
- [0356] • “ARKON P-125” (商品名, 荒川化学工业株式会社制造)
- [0357] 氢化石油树脂(脂环族类饱和烃树脂), 软化点为125℃。
- [0358] (2) 带有基体材料的粘合片的制作
- [0359] 将上述制备好的粘合剂组合物溶液涂布在作为基体材料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“COSMOSHINE A4100”, 厚度为50μm)上, 形成涂布膜, 并使其干燥后的厚度为20μm, 将该涂布膜在120℃下干燥2分钟, 形成了厚度为20μm的粘合剂层。
- [0360] 然后, 将作为轻剥离片的表面经过聚硅氧烷剥离处理的PET膜(琳得科株式会社制造, 产品名“SP-PET381130”, 厚度为38μm)的剥离处理面粘帖在所形成的粘合剂层表面上, 制作了与图1(c)的粘合片1c具有相同结构的带有基体材料的粘合片。
- [0361] (3) 无基体材料的粘合片的制作
- [0362] 将上述制备好的粘合剂组合物溶液涂布在作为重剥离片的表面经过聚硅氧烷剥离处理的PET膜(琳得科株式会社制造, 产品名“SP-PET38T103-1”, 厚度为38μm)的剥离处理面上, 形成涂布膜, 并使其干燥后的厚度为20μm, 将该涂布膜在120℃下干燥2分钟, 形成了厚度为20μm的粘合剂层。
- [0363] 然后, 将作为轻剥离片的表面经过聚硅氧烷剥离处理的PET膜(琳得科株式会社制造, 产品名“SP-PET381130”, 厚度为38μm)的剥离处理面粘帖在所形成的粘合剂层表面上, 制作了被2个剥离片夹持的具有与图1(d)的粘合片1d相同结构的无基体材料粘合片。
- [0364] [比较例1A]
- [0365] 将苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SIS)(日本瑞翁株式会社制造, 商品名“Quintac3421”, 苯乙烯含量:14质量%, Mw:12万)100质量份(固体成分)溶解在甲苯中, 制备了固体成分浓度20质量%的粘合剂组合物溶液。
- [0366] 使用该制备好的粘合剂组合物溶液, 与实施例1A~5A同样地制作了带有基体材料的粘合片和无基体材料的粘合片。
- [0367] [比较例2A]
- [0368] 向反应器中加入作为单体成分的丙烯酸丁酯90质量份和丙烯酸10质量份、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈0.2质量份并进行了混合。然后, 用氮气进行4小时脱气, 逐渐升温至60℃后, 一边搅拌一边进行聚合反应24小时, 得到了含有丙烯酸类共聚物(Mw:65万)的乙酸乙酯溶液(固体成分浓度33质量%)。
- [0369] 相对于所得到的丙烯酸类共聚物的乙酸乙酯溶液100质量份(固体成分), 添加异氰酸酯类交联剂(日本聚氨酯工业株式会社制造, 产品名“Coronate L”、三羟甲基丙烷改性甲苯二异氰酸酯的乙酸乙酯溶液, 固体成分75质量%)1.5质量份(固体成分比), 将其溶解

在甲苯中,制备了固体成分浓度20质量%的粘合剂组合物溶液。

[0370] 然后,使用该制备好的粘合剂组合物溶液,与实施例1A~5A同样地制作了带有基体材料的粘合片和无基体材料的粘合片。

[0371] 使用实施例1A~5A和比较例1A~2A中制作的带有基体材料的粘合片或无基体材料的粘合片,基于上述方法对粘合片的粘合力、可见光透射率、脱气产生量、以及水分侵入试验进行了测定和评价。将这些结果示于表1。

[0372] [表1]

[0373]

		Mw 或软化点	实施例 1A	实施例 2A	实施例 3A	实施例 4A	实施例 5A	比较例 1A	比较例 2A
成分(A)*1	Oppanol B50	Mw: 34 万	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9	SIS 共聚物	丙烯酸 类共聚 物
	Oppanol B30	Mw: 20 万	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1		
成分(B)*1,2	P-907Y	软化点: 112℃	10.2	40.9	81.7	-	-		
	P-907NA	软化点: 128℃	-	-	-	11.8	23.6		
成分(C)*1	ARKON P-125	软化点: 125℃	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2		
P-907Y、P-907NA 中所含的 成分(A)~(C)以外的其它树脂			23.8	95.3	190.6	47.3	94.5		
粘合力 (N/25mm)	23℃、50%RH	SUS	20.6	22.0	23.2	19.8	20.2	13.6	11.6
		玻璃	20.8	22.3	23.2	21.5	21.2	9.3	15.2
可见光透射率(%)			91	91	91	91	91	90	91
脱气产生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2
水分侵入试验		24 小时后	A	A	A	A	A	B	B
		70 小时后	A	A	A	A	A	C	C
		100 小时后	A	A	A	A	A	(*3)	(*3)
		170 小时后	A	A	A	A	A	(*3)	(*3)

[0374] *1:各成分的配合量表示的是以固体成分为标准的“质量份”。

[0375] *2:成分(B)的含量表示的是P-907Y或P-907NA的市售品中所含的SEBS和SEB的总含量(固体成分比)。

[0376] *3:70小时后的评价为“C”,因此未进行后续试验而结束。

[0377] 其结果为:实施例1A~5A的粘合片具有优异的粘合力,可见光透射率高,脱气产生量非常低。另外,从水分侵入试验的结果可认为,水分侵入的抑制效果好,能够抑制粘合片的剥离,可以抑制有机EL元件等的特性劣化。

[0378] 另一方面,从水分侵入试验的结果可知,比较例1A和2A的粘合片与实施例的粘合片相比,水分侵入的抑制效果不足。

[0379] [实施例1B~9B、比较例1B~5B]

[0380] 按照表2所示的种类和配合量(固体成分比)添加成分(A)~(C)并将其溶解在甲苯中,制备了固体成分浓度20质量%的粘合剂组合物溶液。

[0381] 然后,使用这些制备好的粘合剂组合物溶液,与上述实施例1A~5A同样地制作了带有基体材料的粘合片和无基体材料的粘合片。

[0382] 需要说明的是,表2中的成分(A)~(C)的详细情况如下所述。

[0383] <成分(A)>

[0384] • “PIB树脂混合物”:含有下述比例的聚异丁烯类树脂混合物“Oppanol B50(商品名,BASF公司制,Mw:34万的聚异丁烯类树脂)”/“Oppanol B30(商品名,BASF公司制,Mw:20万的聚异丁烯类树脂)”=10/1(质量比)。

[0385] <(B)成分>

[0386] • “KratonG1726”(商品名,Kraton Polymers公司制造):含有下述比例的苯乙烯类共聚物混合物

[0387] SEBS(Mw:7万)/SEB(Mw:3.5万)=30/70(质量比),苯乙烯含量:30质量%。

[0388] <成分(C)>

[0389] • “Quinton R-100”(商品名,日本瑞翁株式会社制造)

[0390] 脂肪族类烃树脂(以从C5馏分中提取的高纯度1,3-戊二烯为主要原料制造的石油树脂),软化点:96℃。

[0391] 使用上述实施例1B~9B和比较例1B~5B、以及上述比较例1A~2A中制作的带有基体材料的粘合片或无基体材料的粘合片,基于上述方法对粘合片的粘合力、水蒸气透过率、总光线透射率、以及雾度进行了测定。将这些结果示于表2。

[0392] [表2]

[0393]

	粘合剂组合物(质量份(固体成分比))			评价项目				
	成分(A)	成分(B)	成分(C)	粘合力(N/25mm)		水蒸气透过率 (g/m ² /天) [40℃、90%RH]	总光线透射率(%)	雾度(%)
	PIB类树脂混合物(*)	Kraton G1726	Quinton R100 (软化点: 96℃)	玻璃	SUS			
实施例 1B	90	10	10	13.5	13.7	3.8	91.4	0.63
实施例 2B	90	10	30	18.2	17.9	4.2	91.4	0.58
实施例 3B	90	10	50	23.0	22.4	4.4	91.4	0.57
实施例 4B	80	20	10	13.2	12.9	4.1	91.4	0.67
实施例 5B	80	20	30	17.3	17.3	4.5	91.4	0.60
实施例 6B	80	20	50	19.2	21.9	4.8	91.4	0.61
实施例 7B	70	30	10	16.5	12.8	4.3	91.4	0.71
实施例 8B	70	30	30	14.4	18.6	4.4	91.8	0.69
实施例 9B	75	25	40	22.7	23.6	3.8	91.3	0.53
比较例 1B	100	-	-	8.2	8.3	2.1	91.4	0.69
比较例 2B	-	100	-	0.1	0.04	13.7	91.3	1.54
比较例 3B	-	100	10	12.6	0.2	12.9	91.3	1.33
比较例 4B	-	100	30	17.0	13.2	12.0	91.3	0.78
比较例 5B	-	100	50	18.5	18.3	11.5	91.3	0.74
比较例 1A	SIS			9.3	13.6	41.0	91.1	1.45
比较例 2A	丙烯酸类共聚物			15.2	11.6	20.1	91.8	0.51

[0394] (*) Oppanol B50(PIB类树脂、Mw:34万)/Oppanol B50(PIB类树脂、Mw:20万)=10/1的PIB类树脂混合物

[0395] 实施例1B~9B的粘合片具有优异的粘合力,而且总光线透射率高、雾度低,因此透明性良好。另外,对实施例1B~9B的粘合片而言,粘合剂层的水蒸气透过率抑制在较低,因

此可认为水分侵入的抑制效果优异,能够抑制有机EL元件等的特性劣化。

[0396] 另一方面,比较例1B的粘合片的结果如下:虽然水蒸气透过率抑制在较低,但与本实施例1B~9B的粘合片相比粘合力较差。

[0397] 另外,结果表明,比较例2B~5B和比较例1A~2A的粘合片所具有的粘合剂层与实施例1B~9B的粘合片所具有的粘合剂层相比,水蒸气透过率高,因此可认为,即使这些粘合片用于有机EL元件等的密封用途,水分侵入的抑制效果也不足,因此难以抑制有机EL元件等的特性劣化。

[0398] [实施例1C~26C、比较例1C~11C]

[0399] 按照表3-1或表3-2所示的种类和配合量(固体成分比)添加成分(A)~(C)、增粘剂并将它们溶解在甲苯中,制备了固体成分浓度20质量%的粘合剂组合物溶液。

[0400] 然后,使用这些制备好的粘合剂组合物溶液,与上述实施例1A~5A同样地制作了带有基体材料的粘合片和无基体材料的粘合片。

[0401] 需要说明的是,表3-1和表3-2中的成分(A)~(C)、增粘剂的详细情况如下所述。

[0402] <成分(A)>

[0403] • “异丁烯-异戊二烯共聚物”

[0404] Japan Butyl公司制造,商品名“Exxon Butyl 268”,Mw:26万,来源于异丁烯的结构单元的含量:98.3摩尔%,来源于异戊二烯的结构单元的含量:1.7摩尔%。

[0405] <(B)成分>

[0406] • “KratonG1726”(商品名,Kraton Polymers公司制造)

[0407] 含有下述比例的苯乙烯类共聚物混合物:SEBS(Mw:7万)/SEB(Mw:3.5万)=30/70(质量比),苯乙烯含量:30质量%。

[0408] • “SIBSTAR 103T”(商品名,钟化株式会社制造)

[0409] SIBS,Mw:10万,苯乙烯含量:30质量%。

[0410] • “SIBSTAR 062M”(商品名,钟化株式会社制造)

[0411] SIBS,Mw:6万,苯乙烯含量:20质量%,软化点:96℃。

[0412] <成分(C)>

[0413] • “Quinton A-100”(商品名,日本瑞翁株式会社制造)

[0414] 脂肪族类烃树脂,软化点:100℃。

[0415] <增粘剂>

[0416] • “I-MARV P-140”(商品名,出光兴产株式会社制造)

[0417] 双环戊二烯与芳香族乙烯单体的共聚树脂,软化点:140℃。

[0418] 使用在上述实施例1C~26C及比较例1C~11C中制作的带有基体材料的粘合片和无基体材料的粘合片,基于上述方法对粘合片的粘合力、水蒸气透过率、总光线透射率、以及雾度进行了测定。将这些结果示于表3-1和表3-2。

[0419] [表3-1]

[0420]

	粘合剂组合物(质量份(固体成分比))			评价项目				
	成分(A)	成分(B)	成分(C)	粘合力(N/25mm)		水蒸气透过率 (g/m ² /天) [40℃、90%RH]	总光线 透射率 (%)	雾度 (%)
	异丁烯-异戊 二烯共聚物	Kraton G1726	Quinton A100 (软化点: 100℃)	玻璃	SUS			
实施例 1C	70	30	10	13.2	12.8	3.3	91.3	0.70
实施例 2C	70	30	20	14.4	12.9	3.3	91.6	0.86
实施例 3C	60	40	10	12.2	12.2	3.6	91.3	0.85
实施例 4C	60	40	20	16.5	12.8	3.5	91.4	0.85
实施例 5C	50	50	10	11.5	11.4	4.3	91.4	0.85
实施例 6C	50	50	20	15.8	11.6	4.4	91.3	0.86
比较例 1C	70	30	-	0.2	0.1	3.2	91.1	1.30
比较例 2C	60	40	-	0.2	0.2	3.2	91.1	1.40
比较例 3C	50	50	-	0.1	0.1	4.3	91.1	1.40

[0421] [表3-2]

[0422]

	粘合剂组合物(质量份(固体成分比))					评价项目			
	成分(A)	成分(B)		成分(C)	增粘剂	粘合力	水蒸气透过率 (g/m ² /天) [40℃, 90%RH]	总光线透射率 (%)	雾度 (%)
	异丁烯- 异戊二烯 共聚物	SIBSTAR 103T Mw:30万 苯乙烯:30 质量%	SIBSTAR 062M Mw:6万 苯乙烯:20 质量%	Quinton A100 软化点: 100℃	I-MARV P-140 软化点: 140℃				
实施例 7C	90	10	-	10	-	11.5	3.3	91.3	0.99
实施例 8C	90	10	-	30	-	11.2	3.2	91.6	0.67
实施例 9C	80	20	-	10	-	12.9	3.2	91.7	0.79
实施例 10C	80	20	-	30	-	12.3	3.1	91.3	0.69
实施例 11C	70	30	-	10	-	12.8	3.3	91.3	0.70
实施例 12C	70	30	-	30	-	12.6	3.2	91.7	0.70
实施例 13C	60	40	-	10	-	12.8	3.3	91.7	0.86
实施例 14C	60	40	-	30	-	12.2	3.3	91.3	0.98
实施例 15C	50	50	-	10	-	12.4	3.4	91.7	1.22
实施例 16C	50	50	-	30	-	13.5	3.2	91.3	1.01
实施例 17C	90	-	10	10	-	11.9	3.0	91.6	0.67
实施例 18C	90	-	10	30	-	12.1	3.0	91.6	0.81
实施例 19C	80	-	20	10	-	10.6	3.0	91.6	0.67
实施例 20C	80	-	20	30	-	13.5	2.9	91.4	0.71
实施例 21C	70	-	30	10	-	10.4	2.9	91.1	0.78
实施例 22C	70	-	30	30	-	13.1	2.9	91.1	0.81
实施例 23C	60	-	40	10	-	9.8	2.8	91.8	0.93
实施例 24C	60	-	40	30	-	16.3	2.8	91.7	0.93
实施例 25C	50	-	50	10	-	9.5	2.8	91.7	1.28
实施例 26C	50	-	50	30	-	16.6	2.8	91.6	1.14
比较例 4C	-	100	-	-	-	0.6	5.5	91.6	1.25
比较例 5C	-	100	-	10	-	10.6	5.8	91.3	1.36
比较例 6C	-	100	-	30	-	10.2	5.2	91.2	1.39
比较例 7C	-	-	100	-	-	0.6	5.3	91.1	1.29
比较例 8C	-	-	100	10	-	14.6	5.5	91.5	1.34
比较例 9C	-	-	100	30	-	15.8	5.3	91.4	1.41
比较例 10C	-	-	100	-	30	8.8	5.3	91.4	1.41
比较例 11C	70	-	30	-	30	7.5	2.9	91.1	0.80

[0423] 实施例1C~26C的粘合片具有优异的粘合力,而且总光线透射率高、雾度低,因此透明性良好。另外,由于实施例1C~26C的粘合片的粘合剂层的水蒸气透过率抑制在较低,因此可认为其水分侵入的抑制效果优异,能够抑制有机EL元件等的特性劣化。

[0424] 另一方面,比较例1C~3C、11C的粘合片的结果为:虽然水蒸气透过率抑制在较低,但与本实施例1C~26C的粘合片相比粘合力较差。

[0425] 另外,结果表明,比较例4C~10C的粘合片所具有的粘合剂层与实施例7C~26C的

粘合片所具有的粘合剂层相比,水蒸气透过率高,因此可认为,即使这些粘合片用于有机EL元件等的密封用途,水分侵入的抑制效果也不足,难以抑制有机EL元件等的特性劣化。此外,结果表明,比较例4C、7C、10C的粘合片不仅水蒸气透过率高,而且粘合力也不足。

[0426] 工业实用性

[0427] 本发明的粘合片优选适用于例如有机晶体管、有机存储器、有机EL等有机器件;液晶显示器;电子纸;薄膜晶体管;电致变色器件;电化学发光器件;触摸面板;太阳能电池;热电转换器件;压电转换器件;蓄电器件等电子器件的密封用构件。

[0428] 另外,本发明的粘合片也适于作为预固定用粘合片的用途,用于在电子器件的制造工序中进行蚀刻处理、清洗处理、热处理、曝光处理、能量线照射处理等处理之前将具有氮化硅膜、氧化硅膜等阻气膜、导电膜的电子材料与玻璃板、基板等临时固定。

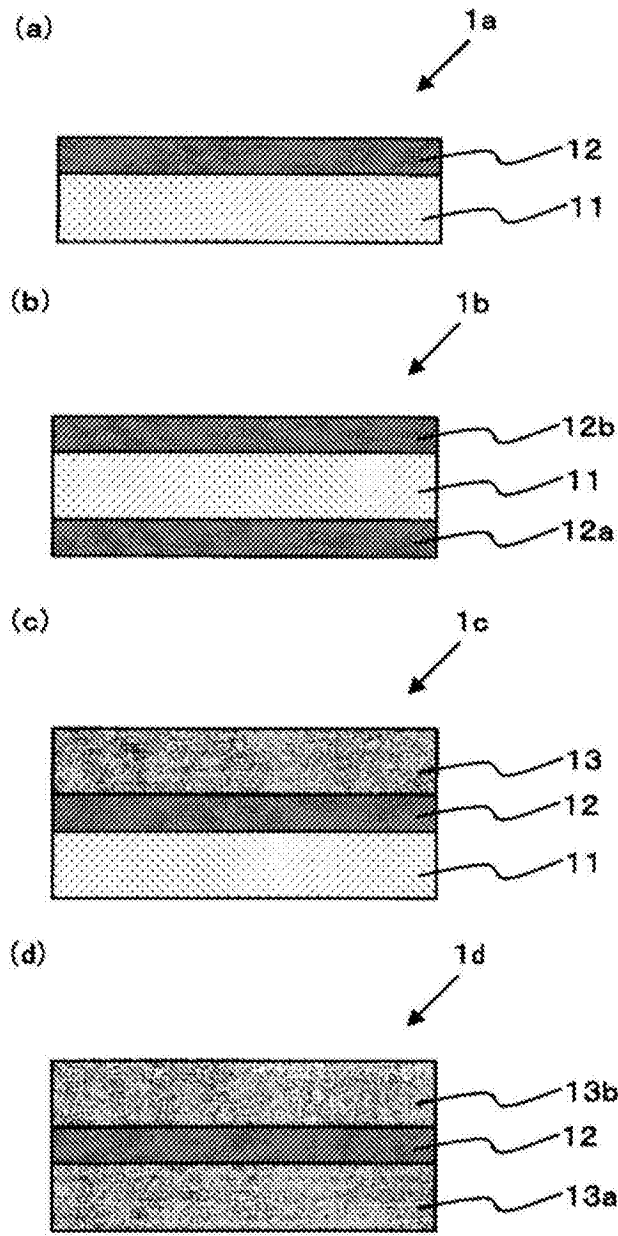


图1

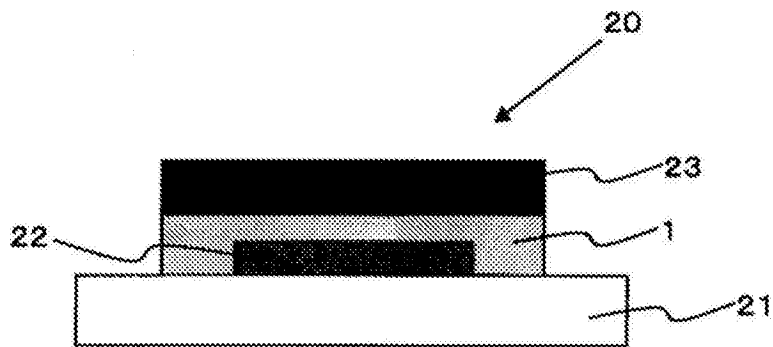


图2

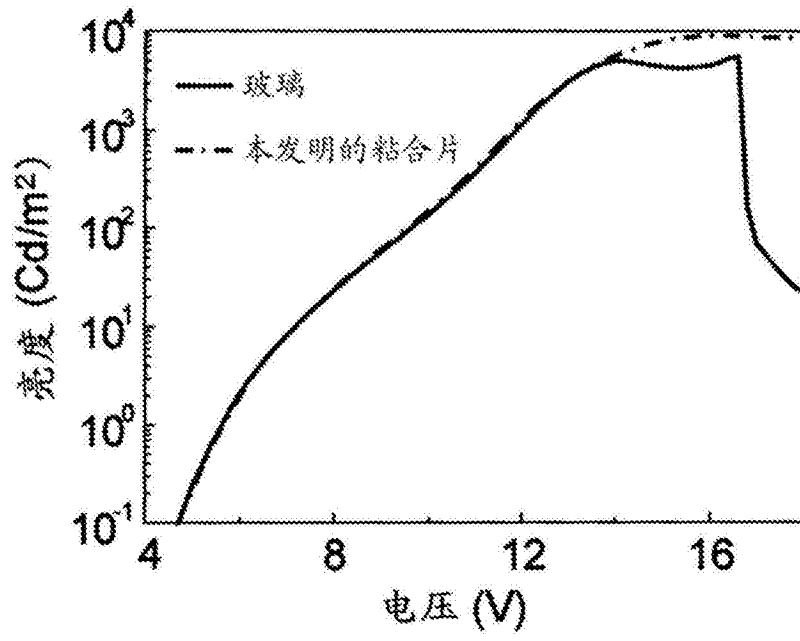


图3

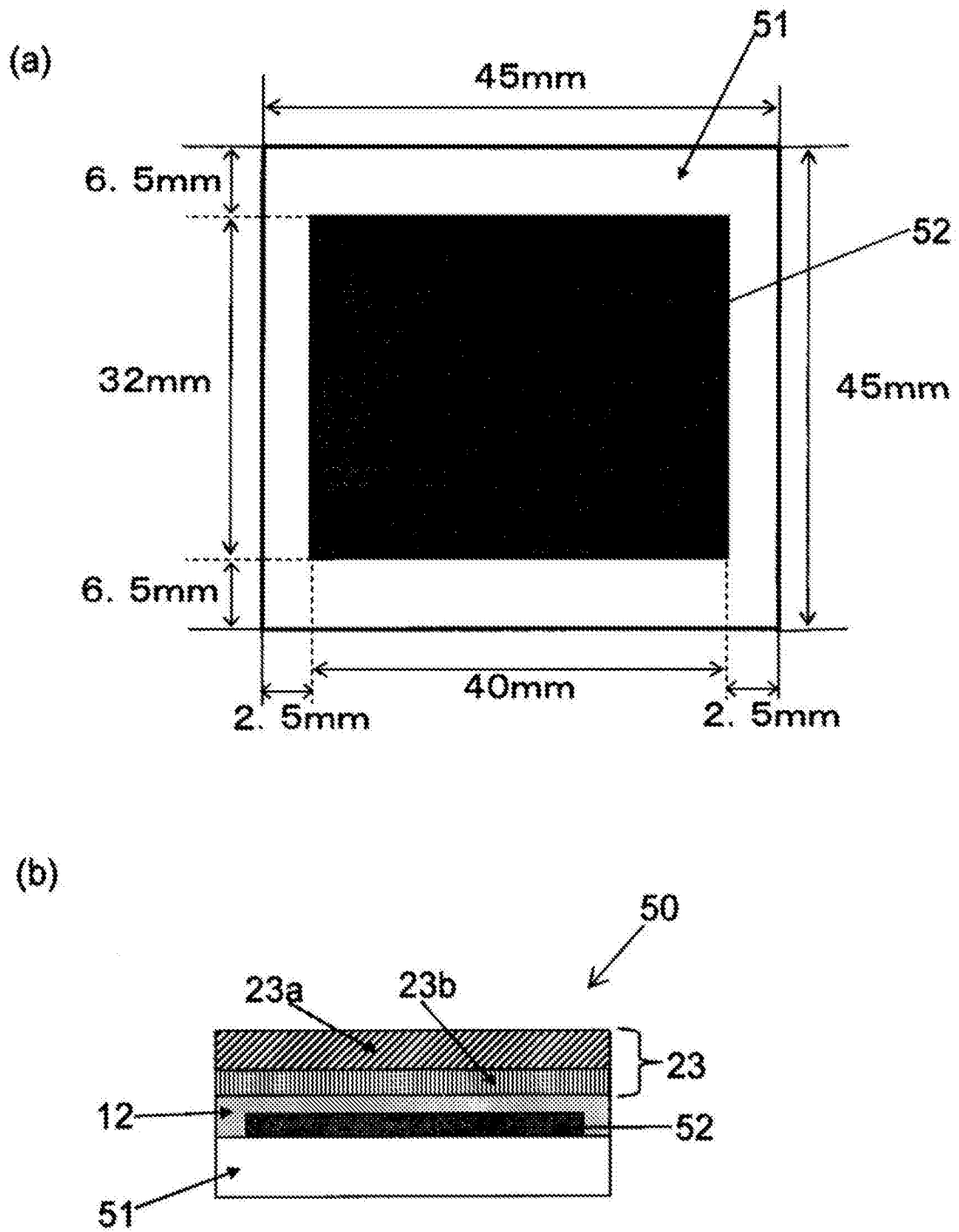


图4