

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)

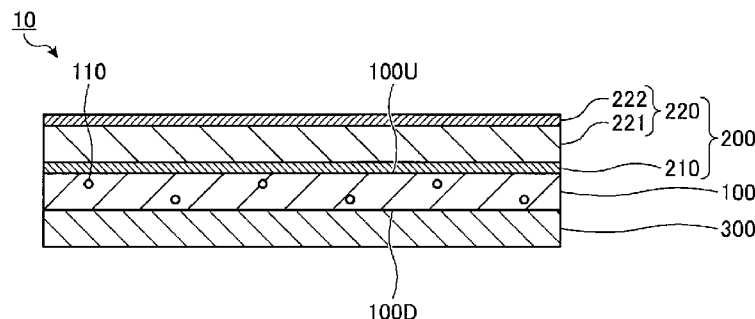


(10) 国際公開番号
WO 2017/111138 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/20 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)
B65D 81/24 (2006.01) *G02B 1/10* (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088581
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-253065 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 弘康(INOUE, Hiroyasu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所(SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE LAMINATE AND METHOD FOR STORING RESIN LAYER

(54) 発明の名称: 複合積層体、及び、樹脂層の保管方法



(57) Abstract: Provided is a composite laminate provided with a first composite layer and a resin layer containing particles in which the weight change ratio after being left to stand for 24 hours at 20°C and 90% RH is 3% or higher. The first composite layer is provided with a first release layer and a first gas barrier laminate in the stated order from the resin-layer side. The first gas barrier laminate is provided with a first substrate layer and a first inorganic layer that is provided on at least one surface of the first substrate layer.

(57) 要約: 20°C 90% RHにおいて24時間静置した場合の重量変化率が3%以上である粒子を含む樹脂層と、第一複合層を備え、前記第一複合層が、第一離型層と、第一ガスバリア積層体とを、前記樹脂層側からこの順に備え、前記第一ガスバリア積層体が、第一基材層と、前記第一基材層の少なくとも一方の面に設けられた第一無機層とを備える、複合積層体。

WO 2017/111138 A1

明 細 書

発明の名称： 複合積層体、及び、樹脂層の保管方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂層を含む複合積層体、及び、前記複合積層体を用いた樹脂層の保管方法に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス発光体（以下、適宜「有機ＥＬ発光体」ということがある。）は、一般に、電極及び発光層を備える。有機ＥＬ発光体の発光層は、有機材料を含むが、この有機材料は、通常、水によって容易に劣化する。そこで、発光体内部への水分の浸入を抑制するために、有機ＥＬ発光体には、優れたガスバリア性を有する封止部材が設けられることがある（特許文献１及び２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００９－１９０１８６号公報
特許文献２：特開２００５－３２７６８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 有機ＥＬ発光体は、フレキシブル化が可能であるという、優れた利点を有する。そこで、フレキシブルな有機ＥＬ発光体を実現するために、本発明者は、フレキシブルな封止部材として、ガスバリア性に優れる樹脂層を検討した。ところが、従来の樹脂層では、有機ＥＬ発光体に求められるほどに高度なガスバリア性を達成することが難しかった。

[0005] そこで、本発明者は、更に検討を進めて、吸湿性粒子を含む樹脂を含む樹脂層を用いることにより、十分に高いガスバリア性を実現できることを見出した。吸湿性粒子を含む樹脂層を封止部材として有機ＥＬ発光体に設けた場合、有機ＥＬ発光体に浸入しようとする水分を吸湿性粒子が吸湿できるの

で、結果として、高いガスバリア性が得られる。

[0006] ところが、吸湿性粒子を含む樹脂層では、保管されている期間に、吸湿性粒子が、空気中の水を吸湿して、吸湿機能を低下させることがある。そのため、吸湿性粒子を含む樹脂層は、通常的环境において保管されていると、ガスバリア性の低下を生じ易い。また、吸湿性粒子を含む樹脂層を、高度に乾燥した環境において保管すれば、高いガスバリア性を維持できると考えられるが、そのように高度に乾燥した環境を準備することは、高コスト化を招き易い。

[0007] 本発明は、前記の課題に鑑みて創案されたもので、吸湿性粒子を含む樹脂層を備え、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながら前記樹脂層を保管できる、複合積層体；並びに、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながら樹脂層を保管できる、樹脂層の保管方法；を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、吸湿性粒子を含む樹脂層の表面に、基材層及び無機層を備えるガスバリア積層体と離型層とを備える複合層を設けることにより、保管時における吸湿性粒子の吸湿を抑制でき、その結果、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながらの保管が可能となることを見い出して、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、下記の通りである。

[0009] 〔１〕 20℃90％Rhにおいて24時間静置した場合の重量変化率が3％以上である粒子を含む樹脂層と、第一複合層を備え、

前記第一複合層が、第一離型層と、第一ガスバリア積層体とを、前記樹脂層側からこの順に備え、

前記第一ガスバリア積層体が、第一基材層と、前記第一基材層の少なくとも一方の面に設けられた第一無機層とを備える、複合積層体。

〔２〕 前記第一基材層が、脂環式ポリオレフィン樹脂を含む、〔１〕記載の複合積層体。

〔３〕 前記粒子が、ゼオライト、酸化マグネシウム及び酸化カルシウム

からなる群より選択される１種類以上の物質を含む、〔１〕又は〔２〕記載の複合積層体。

〔４〕 前記第一複合層の水蒸気透過率が、 40°C $90\% \text{Rh}$ において、 $5.0 \times 10^{-2} \text{g/m}^2/\text{day}$ 以下である、〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載の複合積層体。

〔５〕 前記樹脂層が、粘着樹脂又は熱可塑性エラストマー樹脂を含む、〔１〕～〔４〕のいずれか一項に記載の複合積層体。

〔６〕 前記第一無機層が、金属元素を含む材料の層である、〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載の複合積層体。

〔７〕 前記第一無機層が、アルミニウム元素を含む材料の層である、〔１〕～〔６〕のいずれか一項に記載の複合積層体。

〔８〕 前記第一複合層、前記樹脂層、及び、第二複合層を、この順に備え、

前記第二複合層が、第二基材層と、前記第二基材層の少なくとも一方の面に設けられた第二無機層とを備える第二ガスバリア積層体を備える、〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載の複合積層体。

〔９〕 前記第二複合層が、前記樹脂層と前記第二ガスバリア積層体との間に、第二離型層を備える、〔８〕記載の複合積層体。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載の複合積層体を、ロール状に巻き取った状態で、密閉して保管する、樹脂層の保管方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、吸湿性粒子を含む樹脂層を備え、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながら前記樹脂層を保管できる、複合積層体；並びに、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながら樹脂層を保管できる、樹脂層の保管方法；を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、本発明の一例としての複合積層体を、その主面に垂直な平面で切った断面を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の一例としての複合積層体を、その主面に垂直な平面で切った断面を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の一例としての複合積層体を、その主面に垂直な平面で切った断面を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、本発明の一例としての複合積層体を、その主面に垂直な平面で切った断面を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、実施形態及び例示物を示して本発明について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。

[0013] 以下の説明において、「長尺」のフィルムとは、幅に対して、5倍以上の長さを有するフィルムをいい、好ましくは10倍若しくはそれ以上の長さを有し、具体的にはロール状に巻き取られて保管又は運搬される程度の長さを有するフィルムをいう。

[0014] 以下の説明において、別に断らない限り、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を包含する用語であり、「(メタ)アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」の両方を包含する用語であり、「(メタ)アクリロニトリル」は「アクリロニトリル」及び「メタクリロニトリル」の両方を包含する用語である。

[0015] 以下の説明において、別に断らない限り、湿度の単位「%R h」における表示「R h」は、その湿度が相対湿度であることを表す。

[0016] [1. 複合積層体の概要]

図1～図4は、本発明の一例としての複合積層体10、20、30及び40を、その主面に垂直な平面で切った断面を模式的に示す断面図である。

図1～図4に示す例のように、複合積層体10、20、30及び40は、樹脂層100及び第一複合層200を備える。また、第一複合層200は、第一離型層210と、第一ガスバリア積層体220とを、樹脂層100側か

らこの順に備える。さらに、第一ガスバリア積層体 220 は、第一基材層 221 及び第一無機層 222 とを備える。そして、前記の樹脂層 100 は、20℃90%Rh において 24 時間静置した場合の重量変化率が所定の範囲にある粒子 110 を含む。以下の説明において、前記の粒子 110 を、適宜「吸湿性粒子」と呼ぶことがある。また、前記の樹脂層 100 を、適宜「吸湿性樹脂層」と呼ぶことがある。水を吸湿できる吸湿性粒子 110 を含むので、吸湿性樹脂層 100 は、有機 EL 発光体に設けた場合に水の浸入を効果的に抑制する優れた封止部材として機能できる。

[0017] 第一ガスバリア積層体 220 は、吸湿性樹脂層 100 の保管時には、吸湿性樹脂層 100 へ浸入する水分をバリアするガスバリア層として機能できる。そのため、この第一ガスバリア積層体 220 を含む第一複合層 200 は、水分の透過を抑制できる。したがって、複合積層体 10、20、30 及び 40 においては、その保管時に、吸湿性樹脂層 100 に含まれる吸湿性粒子 110 の吸湿機能の低下を、抑制できる。

[0018] また、第一複合層 200 は、吸湿性樹脂層 100 を封止部材として用いる場合には、通常、剥離される。このような剥離を容易にするため、第一複合層 200 の第一離型層 210 は、通常、吸湿性樹脂層 100 の面 100U に接するように設けられている。

[0019] 吸湿性樹脂層 100 の、第一複合層 200 とは反対側の面 100D は、通常は、露出させず、任意の層を設けられる。任意の層としては、例えば図 1 に示すように、セパレータフィルム層等の、剥離可能なフィルム層 300 を設けうる。中でも、吸湿性樹脂層 100 の面 100D には、例えば図 2～4 に示すように、第二複合層 400 を設けることが好ましい。よって、複合積層体 20、30 及び 40 は、第一複合層 200、吸湿性樹脂層 100 及び第二複合層 400 を、この順に備えることが好ましい。

[0020] 第二複合層 400 は、第二基材層 421 及び第二無機層 422 を備える第二ガスバリア積層体 420 を含む。第二ガスバリア積層体 420 は、吸湿性樹脂層 100 の保管時には、吸湿性樹脂層 100 へ浸入する水分をバリアす

るガスバリア層として機能する。そのため、複合積層体 20、30 及び 40 においては、第一複合層 200 及び第二複合層 400 の両方が水分の透過を抑制するので、吸湿性樹脂層 100 に含まれる吸湿性粒子 110 の吸湿機能の低下を、特に効果的に抑制できる。

[0021] また、第二複合層 400 は、吸湿性樹脂層 100 を封止部材として用いる場合には、通常、剥離される。このような剥離を容易にするため、第二複合層 400 は、吸湿性樹脂層 100 と第二ガスバリア積層体 420 との間に、第二離型層 410 を備えることが好ましい。この第二離型層 410 は、通常、吸湿性樹脂層 100 の面 100D に接するように設けられている。

[0022] [2. 第一複合層]

第一複合層は、第一ガスバリア積層体と、第一離型層とを備える。

[0023] [2. 1. 第一ガスバリア積層体]

第一ガスバリア積層体は、第一基材層、及び、前記第一基材層の少なくとも一方の面に設けられた第一無機層を備える。第一無機層は、第一基材層の一方の面のみに設けられていてもよく、第一基材層の両方の面に設けられていてもよい。通常は、第一無機層は第一基材層の面に直接に設けられているので、第一無機層と第一基材層とは接している。但し、第一無機層のクラックの原因となりうる表面の凸部が第一基材層に多い場合等は、オーバーコート層などの有機層を、第一無機層と第一基材層との間に形成していてもよい。よって、第一無機層は、第一基材層の面に、任意の層を介して間接的に設けられていてもよい。

[0024] (2. 1. 1. 第一基材層)

第一基材層は、第一無機層を支持し、第一ガスバリア積層体の強度を維持しうる層である。第一基材層は、2 層以上を含む複層構造のフィルム層であってもよいが、通常は、1 層のみを含む単層構造のフィルム層である。このような第一基材層は、通常、樹脂を含む樹脂フィルム層である。

[0025] 第一基材層に含まれる樹脂は、水分を通し難い樹脂が好ましい。水分を通し難い樹脂としては、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリ

エチレンテレフタレート樹脂、脂環式ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。中でも、脂環式ポリオレフィン樹脂が特に好ましい。

脂環式ポリオレフィン樹脂とは、脂環式オレフィン重合体と、必要に応じてその他の任意の成分とを含む樹脂である。

脂環式ポリオレフィン樹脂は、水蒸気透過率が低い。したがって、脂環式ポリオレフィン樹脂を含む第一基材層は、高いガスバリア性を有するので、第一ガスバリア積層体のガスバリア性を高めることができる。

[0026] また、脂環式ポリオレフィン樹脂は、アウトガスの発生が少ない。したがって、第一基材層として脂環式ポリオレフィン樹脂のフィルム層を採用することにより、第一無機層を形成する、系内の減圧を含む工程（例えば、蒸着、スパッタリング等）における、フィルム層から減圧系内へのアウトガスの放出量を少なくできる。よって、良好な第一無機層を形成することができるので、その結果、第一ガスバリア積層体のガスバリア性を高めることができる。

[0027] さらに、脂環式ポリオレフィン樹脂は、吸湿が小さいので、当該脂環式ポリオレフィン樹脂を含む水分量が小さい。そのため、アウトガスとしての水蒸気を、特に少なくできる。したがって、第一基材層から放出される水蒸気を吸湿性樹脂に含まれる吸湿性粒子が吸湿することを抑制できるので、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を効果的に抑制できる。さらに、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を効果的に抑制できるので、所望のガスバリア性を達成するために用いる吸湿性粒子の量を少なくでき、その結果、吸湿性樹脂層のヘイズを小さくできる。

[0028] また、脂環式ポリオレフィン樹脂を溶融押し出しして製造したフィルム層は、通常、表面の平滑性が良好で、無機層のクラックの原因となる表面の凸が小さい。そのため、脂環式ポリオレフィン樹脂のフィルム層の表面には、表面平滑性の悪いフィルム層に比べて、薄い無機層で水蒸気透過率を小さくすることができる。したがって、脂環式ポリオレフィン樹脂のフィルム層を第一基材層として採用することにより、複合積層体の生産性および可撓性を

高めることができる。

- [0029] 脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有する熱可塑性重合体である。脂環式オレフィン重合体は、主鎖に脂環式構造を有していてもよく、側鎖に脂環式構造を有していてもよく、主鎖及び側鎖の両方に脂環式構造を有していてもよい。
- [0030] 脂環式構造としては、例えば、飽和脂環式炭化水素（シクロアルカン）構造、不飽和脂環式炭化水素（シクロアルケン、シクロアルキン）構造などが挙げられる。中でも、機械強度及び耐熱性の観点から、シクロアルカン構造及びシクロアルケン構造が好ましく、中でもシクロアルカン構造が特に好ましい。
- [0031] 脂環式構造を構成する炭素原子数は、一つの脂環式構造あたり、好ましくは4個以上、より好ましくは5個以上であり、好ましくは30個以下、より好ましくは20個以下、特に好ましくは15個以下の範囲である。脂環式構造を構成する炭素原子数をこの範囲にすることにより、樹脂の機械強度、耐熱性及び成形性が高度にバランスされる。
- [0032] 脂環式オレフィン重合体において、脂環式構造を有する構造単位の割合は、好ましくは55重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。脂環式オレフィン重合体における脂環式構造を有する構造単位の割合がこの範囲にあると、樹脂の透明性及び耐熱性が良好となる。
- [0033] 脂環式オレフィン重合体としては、例えば、ノルボルネン重合体、単環の環状オレフィン重合体、環状共役ジエン重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、及び、これらの水素化物等が挙げられる。これらの中でも、透明性と成形性が良好であるので、ノルボルネン重合体が特に好ましい。
- [0034] ノルボルネン重合体の例としては、ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体及びその水素化物；ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体及びその水素化物が挙げられる。また、ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体の例としては、ノルボルネン構造を有する1種類の単量体の開環

単独重合体、ノルボルネン構造を有する２種類以上の単量体の開環共重合体、並びに、ノルボルネン構造を有する単量体及びこれと共重合しうる任意の単量体との開環共重合体が挙げられる。さらに、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体の例としては、ノルボルネン構造を有する１種類の単量体の付加単独重合体、ノルボルネン構造を有する２種類以上の単量体の付加共重合体、並びに、ノルボルネン構造を有する単量体及びこれと共重合しうる任意の単量体との付加共重合体が挙げられる。これらの中で、ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体の水素化物は、成形性、耐熱性、低吸湿性、寸法安定性及び軽量性の観点から、特に好適である。

[0035] ノルボルネン構造を有する単量体としては、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー２－エン（慣用名：ノルボルネン）、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカー３，７－ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、７，８－ベンゾトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカー３－エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカー３－エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、およびこれらの化合物の誘導体（例えば、環に置換基を有するもの）などを挙げることができる。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、アルキレン基、極性基などを挙げることができる。これらの置換基は、同一または相異なって、複数個が環に結合していてもよい。ノルボルネン構造を有する単量体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0036] 極性基の種類としては、例えば、ヘテロ原子、またはヘテロ原子を有する原子団などが挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。極性基の具体例としては、カルボキシル基、カルボニルオキシカルボニル基、エポキシ基、ヒドロキシル基、オキシ基、エステル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン酸基などが挙げられる。

[0037] ノルボルネン構造を有する単量体と開環共重合可能な単量体としては、例

えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等のモノ環状オレフィン及びその誘導体；シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン等の環状共役ジエン及びその誘導体；などが挙げられる。ノルボルネン構造を有する単量体と開環共重合可能な単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0038] ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体は、例えば、単量体を開環重合触媒の存在下に重合又は共重合することにより製造しうる。

[0039] ノルボルネン構造を有する単量体と付加共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の炭素原子数2～20の α -オレフィン及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィン及びこれらの誘導体；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン；などが挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。また、ノルボルネン構造を有する単量体と付加共重合可能な単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0040] ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体は、例えば、単量体を付加重重合触媒の存在下に重合又は共重合することにより製造しうる。

[0041] 上述した開環重合体及び付加重合体の水素化物は、例えば、開環重合体及び付加重合体の溶液において、ニッケル、パラジウム等の遷移金属を含む水素化触媒の存在下で、炭素-炭素不飽和結合を、好ましくは90%以上水素化することによって製造しうる。

[0042] 脂環式オレフィン重合体としては、これらの重合体のうち1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。また、第一基材層は、複数種類の脂環式ポリオレフィン樹脂のそれぞれが層をなした構成であってもよい。

[0043] 脂環式オレフィン重合体の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは10,000以上、より好ましくは15,000以上、特に好ましくは20,000

0以上であり、好ましくは100, 000以下、より好ましくは80, 000以下、特に好ましくは50, 000以下である。重量平均分子量がこのような範囲にあることにより、第一基材層の機械的強度及び成型加工性が高度にバランスされる。

[0044] 脂環式オレフィン重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは1.2以上、より好ましくは1.5以上、特に好ましくは1.8以上であり、好ましくは3.5以下、より好ましくは3.0以下、特に好ましくは2.7以下である。ここで、 M_n は、数平均分子量を表す。分子量分布を前記範囲の下限值以上にするることにより、重合体の生産性を高め、製造コストを抑制できる。また、上限値以下にするることにより、低分子成分の量が小さくなるので、高温曝露時の緩和を抑制して、第一基材層の安定性を高めることができる。

[0045] 前記の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、溶媒としてシクロヘキサンを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、ポリイソプレン換算の値として測定しうる。但し、試料がシクロヘキサンの溶解しない場合には、溶媒としてトルエンを用いてもよい。溶媒がトルエンのときは、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ポリスチレン換算の値として測定しうる。

[0046] 脂環式ポリオレフィン樹脂における脂環式オレフィン重合体の量は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。脂環式オレフィン重合体の量をこのような範囲に収めることにより、脂環式ポリオレフィン樹脂の所望の物性が得られる。

[0047] 脂環式ポリオレフィン樹脂が含むうる任意の成分としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、分散剤、塩素捕捉剤、難燃剤、結晶化核剤、強化剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、離型剤、顔料、有機又は無機の充填剤、中和剤、滑剤、分解剤、金属不活性化剤、汚染防止剤、抗菌剤、脂環式オレフィン重合体以外の重合体、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、

2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0048] 第一基材層に含まれる樹脂は、高い透明性を有するものが好ましい。具体的には、第一基材層に含まれる樹脂を厚み1 mmの試験片として測定した全光線透過率は、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

[0049] 第一基材層の厚みは、好ましくは10 μ m以上、より好ましくは30 μ m以上であり、好ましくは300 μ m以下、より好ましくは250 μ m以下、さらにより好ましくは100 μ m以下である。第一基材層の厚みは、接触式膜厚計により測定しうる。具体的には、ある直線上において等間隔で厚みを10点測定し、その平均値を求め、これを厚みの測定値としうる。

[0050] 第一基材層の熱膨張率は、70 ppm/K以下であることが好ましく、50 ppm/K以下であることがより好ましく、40 ppm/K以下であることが更に好ましい。かかる熱膨張率は、第一基材層を20 mm×5 mmの試料片とし、荷重5.0 g、窒素流量100 cc/分、昇温速度0.5°C/分の条件で、30°Cから130°Cにわたり昇温した際の試料片の長さの伸びを測定することにより測定しうる。

また、第一基材層の湿度膨張率は、30 ppm/%Rh以下であることが好ましく、10 ppm/%Rh以下であることがより好ましく、1.0 ppm/%Rh以下であることが更に好ましい。かかる湿度膨張率は、第一基材層を20 mm×5 mmの試料片とし、荷重5.0 g、窒素流量100 cc/分、温度25°C、速度5.0%/分の条件で、30%Rhから80%Rhにわたり湿度を上昇した際の試料片の長さの伸びを測定することにより測定しうる。

さらに、第一基材層に含まれる樹脂のガラス転移温度は、110°C以上であることが好ましく、130°C以上であることがさらに好ましく、160°C以上であることが特に好ましい。第一基材層に含まれる樹脂が高いガラス転移温度を有することにより、高温環境などの熱履歴前後における第一基材層の熱収縮を抑えることができる。

かかる好ましい熱膨張率、湿度膨張率及びガラス転移温度を得ることにより、高温高湿の環境下におけるガスバリア性の低下が抑制された複合積層体を得ることができる。

[0051] また、第一基材層の第一無機層とは反対側の面は、ブロッキングの抑制のために、凹凸構造を有していてもよい。

[0052] 第一基材層の製造方法に特に制限は無く、熔融成形法及び溶液流延法のいずれを用いてもよい。熔融成形法は、さらに詳細には、押出成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類しうる。これらの方法の中でも、機械強度及び表面精度に優れた第一基材層を得るために、押出成形法、インフレーション成形法及びプレス成形法が好ましく、中でも効率よく簡単に第一基材層を製造できる観点から、押出成形法が特に好ましい。

[0053] 第一基材層の製造方法は、フィルムを延伸する延伸工程を含んでいてもよい。延伸工程を含む製造方法により、第一基材層として、延伸フィルムを得ることができる。第一基材層として延伸フィルムを用いた場合には、第一基材層の熱膨張率を抑制することができ、高温高湿の環境下におけるガスバリア性の劣化を更に低減することができる。

[0054] (2. 1. 2. 第一無機層)

第一無機層は、無機材料で形成された層である。この第一無機層は、第一ガスバリア積層体の表面及び裏面の一方の面から他方の面への、水分及び酸素等の成分の透過を抑制できる。したがって、第一無機層によって、吸湿性樹脂層へ浸入する水分をバリアできる。

[0055] 第一無機層に含まれる無機材料の好ましい例を挙げると、金属；金属の酸化物、窒化物、窒化酸化物；珪素の酸化物、窒化物、窒化酸化物；DLC（ダイヤモンドライクカーボン）；及びこれらの2以上が混合した材料；などが挙げられる。中でも、高いガスバリア性を達成できる点では、金属元素を含む材料（金属の単体、金属酸化物、金属窒化物、金属窒化酸化物、等）が好ましく、アルミニウム元素を含む材料が好ましい。また、第一基材層の

材料である脂環式ポリオレフィン樹脂との親和性の点では、DLCが特に好ましい。

[0056] 珪素の酸化物としては、例えば、 SiO_x が挙げられる。ここで x は、第一無機層の透明性及び水蒸気バリア性を両立させる観点から、 $1.4 < x < 2.0$ が好ましい。また、珪素の酸化物としては、 SiOC も挙げることができる。

珪素の窒化物としては、例えば、 SiN_y が挙げられる。ここで y は、第一無機層の透明性及び水蒸気バリア性を両立させる観点から、 $0.5 < y < 1.5$ が好ましい。

珪素の窒化酸化物としては、例えば、 SiO_pN_q が挙げられる。ここで、第一無機層の密着性の向上を重視する場合には、 $1 < p < 2.0$ 、 $0 < q < 1.0$ として、第一無機層を酸素リッチの膜とすることが好ましい。また、第一無機層の水蒸気バリア性の向上を重視する場合には、 $0 < p < 0.8$ 、 $0.8 < q < 1.3$ として、第一無機層を窒素リッチの膜とすることが好ましい。

[0057] アルミニウムの酸化物、窒化物及び窒化酸化物としては、例えば、 AlO_x 、 AlN_y 、及び AlO_pN_q を挙げることができる。

[0058] 第一無機層の厚みは、好ましくは50nm以上、より好ましくは80nm以上、特に好ましくは100nm以上であり、好ましくは2500nm以下、より好ましくは2000nm以下、特に好ましくは1500nm以下である。第一無機層の厚みが前記範囲の下限值以上であることにより、良好なガスバリア性を得ることができる。また、前記範囲の上限値以下であることにより、複合積層体を薄くできる。

[0059] 第一無機層は、例えば、支持体となる第一基材層の表面に、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト蒸着法、アーク放電プラズマ蒸着法、熱CVD法、プラズマCVD法等の成膜方法により形成しうる。中でも、熱CVD法、プラズマCVD法等の化学気相成長法を用いることが好ましい。化学気相成長法によれば、製膜に用いるガス成分

を調整することにより、可撓性のある第一無機層を形成できる。また、可撓性のある第一無機層を得ることで、第一基材層の変形、及び、高温高湿環境下での第一基材層の寸法変化に、第一無機層が追従することが可能になる。また、化学気相成長法によれば、低い真空度の環境で高い製膜レートで製膜可能であり、良好なガスバリア性を実現できる。第一無機層が、このように化学気相成長法によって形成される場合、第一無機層の厚みは、好ましくは300nm以上、より好ましくは500nm以上であり、好ましくは2000nm以下、より好ましくは1500nm以下である。

[0060] 第一ガスバリア積層体において、第一無機層は、第一基材層の両方の面に設けられてもよいが、通常は一方の面に設けられる。この際、第一無機層は、第一基材層の吸湿性樹脂層側の面に設けられていてもよく（図3及び図4参照）、第一基材層の吸湿性樹脂層とは反対側の面に設けられていてもよい（図1及び図2参照）。

[0061] 第一無機層が、第一基材層の吸湿性樹脂層とは反対側の面に設けられている場合、第一無機層を形成された状態での第一基材層の加工プロセスが短くなるので、第一無機層に加わる外部からの変形又は衝撃によるダメージが軽減できる。結果として、第一無機層によるガスバリア性を損なう可能性を低くできるので、有利である。また、吸湿性樹脂層から第一基材層まで積層した後に第一無機層を形成することで、第一無機層を形成する際の真空プロセスにより第一基材層及び吸湿性樹脂層の真空乾燥を実施できる。

[0062] 他方、第一無機層が、第一基材層の吸湿性樹脂層側の面に設けられている場合、第一無機層は第一基材層の内側に位置するので、外力による第一無機層の傷付きを防止できる。したがって、第一無機層にクラックが発生し難く、ガスバリア性を損なわれ難くできる。また、通常は第一無機層は第一基材層及び第一離型層の両方に対して高い接着性を有するので、第一無機層が第一基材層の吸湿性樹脂層側の面に設けられている場合には、第一ガスバリア積層体と第一離型層との接着性を高めることができる。

[0063] 第一無機層は、第一基材層の一面あたり、1層のみ設けてもよく、2層以

上設けてもよい。製造コスト及び可撓性の確保の観点からは、1層のみを設けることが好ましいが、第一無機層を2層以上設けて、よりガスバリア性を高めてもよい。第一無機層を2層以上重ねて設ける場合は、それらの合計の厚みが、前記の好ましい厚みの範囲内であることが好ましい。

[0064] (2. 1. 3. 任意の層)

第一ガスバリア積層体は、第一基材層及び第一無機層に組み合わせて、更に任意の層を備えうる。例えば、第一基材層の一方の面に2層以上の第一無機層が設けられている場合、第一ガスバリア積層体は、前記の2層以上の第一無機層の間に、有機層を備えていてもよい。

[0065] [2. 2. 第一離型層]

第一離型層は、離型性を有する層である。ここで、離型性とは、剥離し易い性質をいう。よって、第一離型層を備える第一複合層は、第一離型層を備えない場合に比べ、吸湿性樹脂層から剥離し易くなっている。

[0066] 第一離型層は、離型性を有する材料によって形成しうる。離型性を有する材料としては、硬化型シリコーン樹脂を含む離型剤を硬化させて得られるものが好ましい。ここで、離型剤は、硬化型シリコーン樹脂を主成分とするタイプでもよく、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等の重合反応によって変性しうる変性シリコーンタイプでもよい。

[0067] 硬化型シリコーン樹脂としては、付加型、縮合型、紫外線硬化型、電子線硬化型、無溶剤型等、何れの硬化反応タイプを用いてもよい。硬化型シリコーン樹脂の具体例を挙げると、信越化学工業社製KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-847、KS-847T、KS-856、X-62-2422、X-62-2461；ダウ・コーニング・アジア社製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210；東芝シリコーン社製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721；東レ・ダウ・コーニング社製SD7220、SD7226、SD7229；が挙げられる。

また、これらの離型剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0068] さらに、第一離型層の剥離性を調整するために、離型剤に組み合わせて剥離コントロール剤を用いてもよい。また、通常は、離型剤に組み合わせて、触媒を用いる。

[0069] 第一離型層は、例えば、離型性を付与したい面に離型剤を塗工し、硬化させることにより、形成しうる。よって、例えば、第一離型層は、第一ガスバリア積層体を得た後で、その第一ガスバリア積層体の表面に離型剤を塗工し、硬化させることによって、形成してもよい。また、例えば、第一離型層は、第一ガスバリア積層体を得る前に、第一基材層及び第一無機層等の、第一ガスバリア積層体を構成する層の表面に離型剤を塗工し、硬化させることによって、形成してもよい。離型剤の塗工方法としては、例えば、ロールコート法、ダイコート法、グラビアコート法、バーコート法、ドクターブレードコート法などが挙げられる。

[0070] 離型層の厚みは、特段の制限は無いが、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ である。

[0071] [2. 3. 第一複合層の水蒸気透過率]

第一複合層の水蒸気透過率は、温度 40°C 、湿度 $90\%\text{Rh}$ の環境において、好ましくは $5.0 \times 10^{-2}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^{-3}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、特に好ましくは $5.0 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である。ここで、前記の単位「 $\text{g/m}^2/\text{day}$ 」は、1日に第一複合層を透過する水蒸気の単位面積当たりの重量を表す。前記の水蒸気透過率で表されるように優れたガスバリア性を、第一複合層が有することにより、吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子の吸湿機能の低下を効果的に抑制できる。水蒸気透過率の下限は、 $0\text{ g/m}^2/\text{day}$ であることが望ましいが、それ以上の値であっても、上記上限以下の範囲内であれば、好適に使用しうる。

[0072] ここで、あるフィルムの水蒸気透過率は、下記の方法によって測定しうる。

測定対象としてのフィルムを、適切な大きさに打ち抜いて、サンプルを得る。直径 8 c m の円形の測定領域を有する差圧式測定装置を用い、4 0 ° C 9 0 % R h 相当の水蒸気による圧力をサンプルの両側で形成して、水蒸気透過率を測定しうる。

[0073] [3 . 吸湿性樹脂層]

吸湿性樹脂層は、吸湿性粒子を含む樹脂の層であって、通常は、第一複合層に接して設けられている。吸湿性粒子は、吸湿性を有するので、水分を吸湿できる。よって、この吸湿性樹脂層を有機 E L 発光体に設けることにより、有機 E L 発光体を適切に封止して、有機 E L 発光体内の有機成分の水による劣化を効果的に抑制できる。

[0074] [3 . 1 . 吸湿性粒子]

吸湿性粒子は、2 0 ° C 9 0 % R h において 2 4 時間静置した場合の重量変化率が所定の範囲に収まる粒子である。重量変化率の具体的な範囲は、通常 3 % 以上、好ましくは 1 0 % 以上、より好ましくは 1 5 % 以上である。重量変化率の上限に特段の制限は無いが、好ましくは 1 0 0 % 以下である。このように高い吸湿性を有する吸湿性粒子を用いることにより、高いガスバリア性を有する吸湿性樹脂層を実現できる。

[0075] 前記の重量変化率は、下記の式 (A 1) によって計算しうる。下記の式 (A 1) において、W 1 は、2 0 ° C 9 0 % R h の環境に静置する前の粒子の重量を表し、W 2 は、2 0 ° C 9 0 % R h の環境に 2 4 時間静置した後の粒子の重量を表す。

$$\text{重量変化率} = (W 2 - W 1) / W 1 \times 1 0 0 \quad (A 1)$$

[0076] 吸湿性粒子に含まれる材料としては、例えば、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム等の、無機金属酸化物；特開 2 0 0 5 - 2 9 8 5 9 8 号公報に記載の、有機金属化合物；ゼオライト、シリカゲル、活性アルミナ等の、水分を物理的に吸着しうる物質；などが挙げられる。これらの中でも、吸湿性粒子の材料としては、ゼオライト、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムからなる群より選択される 1 種類以上の物質

を含むのが好ましい。ゼオライト、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムは、特に高い吸湿能力を有し、例えば、 20°C 90% R hにおいて24時間静置した場合に $10\% \sim 30\%$ といった高い重量変化率を容易に実現できる。また、ゼオライトは、乾燥によって水を放出するので、再利用が可能である。さらに、酸化マグネシウムは、吸湿すると水酸化マグネシウムに変わるものであり、吸湿性は比較的緩やかであるが、分散性が良好である。また、酸化カルシウムは、吸湿性及び分散性の両方に優れる。前記のような吸湿性粒子の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0077] 吸湿性粒子の平均分散粒子径は、好ましくは 3 nm 以上、より好ましくは 5 nm 以上、特に好ましくは 10 nm 以上であり、好ましくは $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、より好ましくは 150 nm 以下、特に好ましくは 30 nm 以下である。吸湿性粒子の平均分散粒子径が、前記範囲の下限值以上であることにより、吸湿性樹脂層中での吸湿性粒子の分散性を高めることができ、また、前記範囲の上限値以下であることにより、吸湿性樹脂層の厚さを均一にすることができる。さらに、吸湿性粒子の平均分散粒子径が 30 nm 以下であれば、ヘイズ値を小さくして、吸湿性樹脂層の透明性を高めることができる。

[0078] 別に断らない限り、粒子の平均分散粒子径とは、体積平均粒子径を表す。また、複数個の粒子が凝集して凝集粒子を形成している場合、前記の平均分散粒子径とは、その凝集粒子の体積平均粒子径を表す。粒子の体積平均粒子径は、粒子をスラリー状態にして測定しうる。また、粒子径がナノオーダーの粒子の測定装置としては、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計「UPA-EX」（日機装株式会社製）を用いる。さらに、粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{ m} \sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の粒子の測定装置としては、マイクロトラック粒度分布測定装置「9320-HRA」（日機装株式会社製）を用いる。

[0079] 吸湿性樹脂層における吸湿性粒子の量は、好ましくは $0.1\text{ g}/\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ g}/\text{m}^2$ 以上、特に好ましくは $1\text{ g}/\text{m}^2$ 以上であり、好ましくは $40\text{ g}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $25\text{ g}/\text{m}^2$ 以下、特に好まし

くは 15 g/m^2 以下である。ここで、前記の単位「 g/m^2 」は、吸湿性樹脂層の単位面積当たりの吸湿性粒子の重量を表す。吸湿性粒子の量が、前記範囲の下限值以上であることにより、吸湿性樹脂層のガスバリア性を効果的に高めることができる。また、前記範囲の上限値以下であることにより、吸湿性樹脂層の透明性、柔軟性及び加工性を高めることができる。

[0080] また、吸湿性樹脂層における吸湿性粒子の割合は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは2重量%以上、特に好ましくは4重量%以上であり、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、特に好ましくは35重量%以下である。吸湿性粒子の割合が、前記範囲の下限值以上であることにより、吸湿性樹脂層のガスバリア性を効果的に高めることができる。また、前記範囲の上限値以下であることにより、吸湿性樹脂層の透明性、粘着性、柔軟性及び加工性を高めることができる。さらに、前記範囲の上限値以下であることにより、吸湿性粒子が吸湿したときの屈折率及び粘着性の変化を抑制することができる。

[0081] (3. 2. 吸湿性樹脂層が含むうる吸湿性粒子以外の成分)

吸湿性樹脂層は、吸湿性粒子及び重合体を含む樹脂の層である。吸湿性樹脂層に含まれる樹脂としては、吸湿性粒子及び重合体を含む広範な範囲の樹脂を用いるが、粘着樹脂及び熱可塑性エラストマー樹脂が好ましい。粘着樹脂及び熱可塑性エラストマー樹脂は、吸湿性粒子の分散が容易である。また、粘着樹脂及び熱可塑性エラストマー樹脂で形成された吸湿性樹脂層は、当該吸湿性樹脂層を用いて有機EL発光体を封止する場合に、発光体にダメージを与える可能性のある紫外線照射等の処理が不要であるので、封止の操作を容易に行うことができる。

[0082] (3. 2. 1. 粘着樹脂)

粘着樹脂は、粘着性重合体を含む樹脂である。粘着性重合体は、粘着樹脂の粘着性を発現しうる重合体である。このような粘着性重合体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

- [0083] 粘着性重合体としては、例えば、カルボキシル基及び／又は水酸基を官能基として有する重合体が挙げられ、中でも、水酸基を主官能基として有する重合体が好ましい。
- [0084] ここで、水酸基を主官能基として有する重合体とは、カルボキシル基及び／又は水酸基が含まれた重合体であって、カルボキシル基及び水酸基の合計に対する水酸基の割合が、通常50%以上、好ましくは60%以上である重合体をいう。重合体中の水酸基の割合は、滴定分析によって測定しうる。
- [0085] 粘着性重合体としては、例えば、アクリル系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリアクリルアミド系粘着剤等の粘着剤に含まれる、アクリル系重合体が挙げられる。
- [0086] 粘着性重合体のガラス転移温度は、通常40℃以下、好ましくは0℃以下である。ガラス転移温度の下限は、通常−80℃以上、好ましくは−60℃以上である。粘着性重合体のガラス転移温度が、この範囲であることで、粒子を含有している系でも、被着体への糊残りを抑制でき、また適度の粘着性を有するという利点がある。ここで「糊残り」とは、粘着性樹脂層を任意の被着体に貼り合わせた後で当該粘着性樹脂層を被着体から剥がした場合に、被着体に粘着樹脂が残留する現象をいう。
- [0087] アクリル系重合体とは、アクリル系モノマーに由来する構造単位を含む重合体であり、例えば、アクリル系モノマーを重合してなる重合体；アクリル系モノマー及びこれと共重合しうるモノマーを共重合してなる重合体；などが挙げられる。
- [0088] アクリル系モノマーの例としては、アルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の平均炭素数は、1～12であることが好ましく、3～8であることがより好ましい。アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、及びイソオクチル（メタ）アクリレートが挙げられる。これらのアルキル（メタ）アクリレートは、1種類を単独で用いても

よく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0089] アクリル系モノマーと共重合しうるモノマーとしては、例えば、官能基を有するモノマー、窒素原子含有モノマー、及び改質モノマーを好ましく挙げることができる。

[0090] 官能基を有するモノマーの例としては、カルボキシル基を有するモノマー、水酸基を有するモノマー、及びエポキシ基を有するモノマーが挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、及びイタコン酸が挙げられる。水酸基を有するモノマーの例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、及びN-メチロール（メタ）アクリルアミドが挙げられる。エポキシ基を有するモノマーとの例としては、グリシジル（メタ）アクリレートが挙げられる。アクリル系モノマーと官能基を有するモノマーとを組み合わせる場合、アクリル系モノマー及び官能基を有するモノマーの合計を100重量%として、アクリル系モノマーが90重量%～99.8重量%で、官能基を有するモノマーが10重量%～0.2重量%であることが好ましい。

[0091] 窒素原子含有モノマーの例としては、（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリロニトリル、ビニルピロリドン、N-シクロヘキシルマレイミド、イタコンイミド、及びN，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。アクリル系モノマーと窒素原子含有モノマーとを組み合わせる場合、アクリル系モノマー及び窒素原子含有モノマーの合計を100重量%として、アクリル系モノマーが90重量%～99.8重量%で、窒素原子含有モノマーが10重量%～0.2重量%であることが好ましい。

[0092] 改質モノマーの例としては、酢酸ビニル及びスチレンを挙げることができる。アクリル系モノマーと改質モノマーとを組み合わせる場合、アクリル系モノマー及び改質モノマーの合計を100重量%として、アクリル系

モノマーが90重量%～99.8重量%で、改質モノマーが10重量%～0.2重量%であることが好ましい。

[0093] アクリル系モノマーと共重合しうるモノマーは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。粘着性重合体として特に好適なのは、主重合体構成がアクリル酸ブチル及びアクリル酸メチルである粘着性重合体である。

[0094] 粘着性重合体としては、市販の粘着剤に含まれるものを用いてもよい。当該市販の粘着剤には、溶媒及び添加剤などが含まれる場合もあるが、それをそのまま含んだ状態で、粘着樹脂の製造に用いてもよい。アクリル系重合体を含む市販の接着剤の例としては、商品名「X-311033S」（サイデン化学株式会社製、溶媒：酢酸エチル、固形分含有割合35%）、商品名「OC3496」（サイデン化学株式会社製）が挙げられる。

[0095] 粘着樹脂は、任意の成分として、吸湿性粒子以外の無機粒子を含んでいてもよい。無機粒子としては、金属酸化物を含む粒子が好ましい。その中でも、金属酸化物と、その表面を修飾する、反応性官能基を有する有機物とを含む粒子が好ましい。より具体的には、金属酸化物の粒子と、当該粒子の表面を修飾する、反応性官能基を有する有機物とを含む被覆粒子（以下、適宜「反応性修飾金属酸化物粒子」ということがある。）が好ましい。反応性官能基は、金属酸化物と、水素結合等の相互作用を有した状態にあってもよいし、そのような状態になく別物質と相互作用できる状態にあってもよい。

[0096] 金属酸化物の例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、リンドープ酸化錫（PTO）、アンチモン酸亜鉛（AZO）、インジウムドープ酸化亜鉛（IZO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化アルミニウム、及び酸化錫を挙げることができる。また、これらの金属酸化物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0097] 反応性官能基を有する有機物における反応性官能基の例としては、水酸基、リン酸基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、イソシアネート基、酸ハライド、酸無水物、グリシジル基、クロロシラン基、及びアルコキシシラン基が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0098] 反応性官能基を有する有機物としては、特にイソシアネート基を有する有機物が、金属酸化物と周囲の物質との安定性を向上させうるために好ましい。イソシアネート基を有する有機物の例としては、アクリロキシメチルイソシアネート、メタクリロキシメチルイソシアネート、アクリロキシエチルイソシアネート、メタクリロキシエチルイソシアネート、アクリロキシプロピルイソシアネート、メタクリロキシプロピルイソシアネート、1, 1-ビス（アクリロキシメチル）エチルイソシアネートが挙げられる。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0099] 反応性修飾金属酸化物粒子において、反応性官能基を有する有機物の含有割合は、金属酸化物100重量部に対して、1重量部～40重量部としうる。

[0100] 反応性修飾金属酸化物粒子は、例えば、金属酸化物の粒子、反応性官能基を有する有機物、有機溶媒及び必要に応じて任意の添加剤を、混合し、さらに得られた混合物に必要なに応じて超音波処理等の処理を施すことにより、有機溶媒中に粒子が分散した懸濁液として得ることができる。

[0101] 有機溶媒の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等のケトン溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、i s o-ブタノール等のアルコール溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエー

テル溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル溶媒；ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド溶媒；が挙げられる。有機溶剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0102] 任意の添加剤の例としては、金属キレート剤を挙げることができる。また、添加剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0103] 反応性修飾金属酸化物粒子を、有機溶媒中に粒子が分散した懸濁液として得る場合、当該懸濁液をそのまま粘着樹脂の製造に供することが、製造の簡便性の観点から好ましい。この場合、前記の懸濁液は、溶媒の量などの条件を調整することにより、反応性修飾金属酸化物粒子を1重量%～50重量%で含むように調整されていることが好ましい。

[0104] 混合の際には、ビーズミル等の混合機を用いることが好ましい。かかる混合により、二次粒子又はそれ以上の高次粒子を一次粒子レベルに粉砕し、一次粒子の状態では表面を処理することができ、その結果、均一な表面処理を行うことができる。

[0105] さらに、混合物には、必要に応じて超音波処理を施すことが好ましい。超音波処理は、例えば、超音波洗浄機、超音波ホモジナイザー、超音波分散機等の装置を用いて行いうる。かかる処理により、良好な懸濁液を得ることができる。

[0106] 反応性修飾金属酸化物粒子としては、市販の粒子をそのまま用いてもよい。当該市販の粒子は、溶媒及び添加剤等の成分を含むスラリーとして提供される場合もあるが、かかる成分をそのまま含んだスラリーの状態では、粘着樹脂の材料として用いうる。金属酸化物として ZrO_2 を含む反応性修飾金属酸化物粒子のスラリーの例としては、商品名「NANON5 ZR-010」（ソーラー社製、溶媒：メチルエチルケトン、粒子含有割合30%、表面を

修飾する反応性官能基を有する有機物：重合性官能基を有するイソシアネート、体積平均粒子径15nm)を挙げることができる。金属酸化物としてTiO₂を含む反応性修飾金属酸化物粒子のスラリーの例としては、商品名「NOD-742GTF」(ナガセケムテックス社製、溶媒：ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、粒子含有割合30%、体積平均粒子径48nm)を挙げることができる。

[0107] また、前記の無機粒子は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0108] 無機粒子の体積平均粒子径は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、通常50nm以下、好ましくは20nm以下である。無機粒子の体積平均粒子径が前記範囲の上限以下であることにより、着色が少なく光透過率の高い吸湿性樹脂層を得ることができ、且つ、粒子の分散が容易となる。無機粒子が凝集して二次粒子又はそれ以上の高次粒子を構成する場合、前記体積平均粒子径の範囲は、一次粒子径の範囲としうる。当該体積平均粒子径は、動的光散乱式粒度分布分析装置(日機装社製「Nanotracer Wave-EX150」)を用い、体積を粒子径基準にすることにより測定しうる。

[0109] 粘着樹脂における無機粒子の量は、粘着性重合体100重量部に対して、好ましくは130重量部以上、より好ましくは138重量部以上、特に好ましくは150重量部以上であり、好ましくは220重量部以下、より好ましくは212重量部以下、特に好ましくは195重量部以下である。無機粒子の量が、前記範囲の下限值以上であることにより、吸湿性樹脂層の屈折率を高めることができ、また、前記範囲の上限値以下であることにより、吸湿性樹脂層が高い粘着性を有することができる。

[0110] 粘着樹脂は、任意の成分として、可塑剤を含んでもよい。可塑剤により、粘着樹脂の粘度を下げ、粘着性を高く保持することができる。具体的には、粘着樹脂は、吸湿性粒子及び無機粒子等の粒子を含む場合、粘着性が低下する可能性があるが、可塑剤を含むことにより、粒子を含んでも高い

粘着性を保持することができる。

[0111] 可塑剤の融点は、好ましくは 0°C 以下、さらに好ましくは -10°C 以下であり、好ましくは -70°C 以上、より好ましくは -60°C 以上である。可塑剤の融点が、この範囲内であると、相溶性に優れ、かつ被着体への糊残りもなく、また適度の粘着性を有するという利点がある。

[0112] 可塑剤の例としては、ポリブテン、ビニルエーテル化合物、ポリエーテル化合物（ポリアルキレンオキシドおよび官能化ポリアルキレンオキシドを含む）、エステル化合物、ポリオール化合物（例えば、グリセリン）、石油樹脂、水添石油樹脂、及びスチレン系化合物（例えば α -メチルスチレン）が挙げられる。中でも、粘着性重合体との混和性が良好で、且つ、屈折率が比較的高いことから、エステル化合物が好ましく、特に、安息香酸系、フタル酸系などの、芳香族環を含有するエステル化合物が好適である。

[0113] 可塑剤に用いる安息香酸エステルの例としては、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ベンジルベンゾエート、及び1,4-シクロヘキサジメタノールジベンゾエートが挙げられる。中でも、特に好ましいものとしては、ジプロピレングリコールジベンゾエート、及びベンジルベンゾエートが挙げられる。

[0114] 可塑剤に用いるフタル酸エステルの例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、及びエチルフタリルエチルグリコレートが挙げられる。

市販の可塑剤の例としては、商品名「BENZOFLEX 9-88SG」（イーストマン社製）、商品名「 α -メチルスチレン」（三菱化学社製）を挙げることができる。

また、可塑剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0115] 可塑剤の量は、粘着性重合体100重量部に対して、好ましくは5重量部以上、より好ましくは10重量部以上であり、好ましくは20重量部以下、

より好ましくは15重量部以下である。

[0116] 粘着樹脂は、任意の成分として、シランカップリング剤を含んでいてもよい。シランカップリング剤の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、及び3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

市販のシランカップリング剤の例としては、商品名「KBM-803」(信越化学工業社製)を挙げることができる。

シランカップリング剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0117] シランカップリング剤の量は、粘着性重合体100重量部に対して、好ましくは0.05重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下である。

[0118] 粘着樹脂は、任意の成分として、硬化剤を含んでいてもよい。硬化剤の例としては、イソシアネート系の化合物を挙げることができる。具体例としては、ジイソシアン酸イソホロンを含むイソシアネートの付加重合体（例えば、商品名「NY-260A」、三菱化学社製）を挙げることができる。また、硬化剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせ用いてもよい。

[0119] 硬化剤の量は、粘着性重合体100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは1重量部以下である。

[0120] 粘着樹脂は、任意の成分として、上述した吸湿性粒子及び無機粒子以外に、光散乱粒子を含んでいてもよい。光拡散粒子を構成する有機系の材料の例としては、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、及びポリスチレン樹脂を挙げることができる。光拡散粒子の粒子径は、好ましくは0.2 μm 以上、より好ましくは0.5 μm 以上であり、好ましくは5 μm 以下、より好ましくは3 μm 以下である。

[0121] シリコーン樹脂を材料とする市販の光拡散粒子の例としては、商品名「XC-99」（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、体積平均粒子径0.7 μm ）を挙げることができる。アクリル樹脂を材料とする市販の光拡散粒子の例としては、商品名「MPシリーズ」（綜研化学社製、体積平均粒子径0.8 μm ）を挙げることができる。ポリスチレン樹脂を材料とする市販の光拡散粒子の例としては、商品名「SXシリーズ」（綜研化学社製、体積平均粒子径3.5 μm ）を挙げることができる。

[0122] （3. 2. 2. 熱可塑性エラストマー樹脂）

熱可塑性エラストマー樹脂は、熱可塑性エラストマーを含む樹脂である。熱可塑性エラストマーとは、加硫処理を施さなくても室温でゴム弾性を有する重合体である。ここで室温とは、通常、25℃をいう。熱可塑性エラストマー樹脂は、高温では通常の熱可塑性樹脂と同じく、既存の成形機を使用して成形可能である。よって、熱可塑性エラストマー樹脂は、一般に、残留溶

媒を含まないか、含むとしてもその量は少ない。したがって、熱可塑性エラストマー樹脂を含む吸湿性樹脂層は、アウトガスを少なくできるので、高いガスバリア性を達成できる。

[0123] 熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。中でも、スチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。スチレン系熱可塑性エラストマーは、その分子の構造単位として、芳香族ビニル化合物単位を有する熱可塑性エラストマーである。ここで芳香族ビニル化合物単位とは、スチレン等の芳香族ビニル化合物を重合して形成される構造を有する構造単位のことをいう。熱可塑性エラストマーは、一般に、弾性を有するゴム成分（即ちソフトセグメント）と、塑性変形を防止するための分子拘束成分（即ちハードセグメント）とを分子中に有している。スチレン系熱可塑性エラストマーは、通常、ハードセグメントとして前記の芳香族ビニル化合物単位を有している。

[0124] スチレン系熱可塑性エラストマーの好ましい例としては、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体及びその水素化物が挙げられる。ここで、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体とは、芳香族ビニル化合物単位を含む重合体ブロック〔A〕と、鎖状共役ジエン化合物単位を含む重合体ブロック〔B〕とを有するブロック共重合体のことをいう。また、鎖状共役ジエン化合物単位とは、鎖状共役ジエン化合物を重合して形成される構造を有する構造単位のことをいう。これらのブロック共重合体及びその水素化物は、例えばアルコキシシラン、カルボン酸、カルボン酸無水物等で変性されていていてもよい。

[0125] 中でも、芳香族ビニル化合物としてスチレンを用いた芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体（以下、適宜「スチレンー共役ジエンブロック共重合体」ということがある。）及びその水素化物が好ましく、スチレンー共役ジエンブロック共重合体の水素化物が特に好ましい。以下、芳香族ビ

ニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体及びその水素化物について、具体的に説明する。

- [0126] 前記の通り、重合体ブロック [A] は、芳香族ビニル化合物単位を含む。この芳香族ビニル化合物単位に対応する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、4-モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、4-モノフルオロスチレン、4-フェニルスチレンなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。中でも、吸湿性の面で極性基を含有しないものが好ましい。更に、工業的入手のし易さ、耐衝撃性の観点から、スチレンが特に好ましい。
- [0127] 重合体ブロック [A] において、芳香族ビニル化合物単位は、通常、主成分となっている。具体的には、重合体ブロック [A] における芳香族ビニル化合物単位の含有率は、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上、特に好ましくは99重量%以上である。重合体ブロック [A] において芳香族ビニル化合物単位の量が前記のように多いことにより、吸湿性樹脂層の耐熱性を高めることができる。
- [0128] 重合体ブロック [A] は、芳香族ビニル化合物単位以外に、任意の構造単位を含んでいてもよい。任意の構造単位としては、例えば、鎖状共役ジエン化合物単位、芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物を重合して形成される構造を有する構造単位、などが挙げられる。
- [0129] 鎖状共役ジエン化合物単位に対応する鎖状共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。中でも、吸湿性の面で極性基を含有しないものが好ましく、具体的には1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。

- [0130] 芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物としては、例えば、鎖状ビニル化合物；環状ビニル化合物；ニトリル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、又はハロゲン基を有するビニル化合物；不飽和の環状酸無水物；不飽和イミド化合物などが挙げられる。好ましい例を挙げると、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン等の鎖状オレフィン；ビニルシクロヘキサン等の環状オレフィン；などの、極性基を含有しないものが吸湿性の面で好ましい。中でも、鎖状オレフィンがより好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。
- [0131] 重合体ブロック [A] における任意の構造単位の含有率は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。
- [0132] 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体における重合体ブロック [A] の数は、好ましくは2個以上であり、好ましくは5個以下、より好ましくは4個以下、特に好ましくは3個以下である。複数個ある重合体ブロック [A] は、互いに同じであってもよく、異なってもよい。
- [0133] 1分子の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体に、異なる重合体ブロック [A] が複数存在する場合、重合体ブロック [A] の中で、重量平均分子量が最大の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(A1)$ とし、重量平均分子量が最少の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(A2)$ とする。このとき、 $M_w(A1)$ と $M_w(A2)$ との比「 $M_w(A1)/M_w(A2)$ 」は、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.2以下である。これにより、各種物性値のばらつきを小さく抑えることができる。
- [0134] 前記の通り、重合体ブロック [B] は、鎖状共役ジエン化合物単位を含む

。この鎖状共役ジエン化合物単位としては、例えば、重合体ブロック [A] に含まれていてもよいものとして例示したものが、同様に挙げられる。

[0135] 重合体ブロック [B] において、鎖状共役ジエン化合物単位は、通常、主成分となっている。具体的には、重合体ブロック [B] における鎖状共役ジエン化合物単位の含有率は、好ましくは 90 重量%以上、より好ましくは 95 重量%以上、特に好ましくは 99 重量%以上である。重合体ブロック [B] において鎖状共役ジエン化合物単位の量を前記のように多くすることにより、吸湿性樹脂層の低温での耐衝撃性を向上させることができる。

[0136] 重合体ブロック [B] は、鎖状共役ジエン化合物単位以外に、任意の構造単位を含んでいてもよい。任意の構造単位としては、例えば、芳香族ビニル化合物単位、並びに、芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物を重合して形成される構造を有する構造単位などが挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物単位、並びに、芳香族ビニル化合物以外のビニル化合物を重合して形成される構造を有する構造単位は、例えば、重合体ブロック [A] に含まれていてもよいものとして例示したものが、同様に挙げられる。

[0137] 重合体ブロック [B] における任意の構造単位の含有率は、好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下、特に好ましくは 1 重量%以下である。特に、重合体ブロック [B] における芳香族ビニル化合物単位の含有率を低くすることにより、吸湿性樹脂層の低温での柔軟性を向上させて、低温での耐衝撃性を向上させることができる。

[0138] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体における重合体ブロック [B] の数は、通常 1 個以上であるが、2 個以上であってもよい。芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体における重合体ブロック [B] の数が 2 個以上である場合、重合体ブロック [B] は、互いに同じでもよく、異なってもよい。

[0139] また、1 分子の芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体に、異なる重合体ブロック [B] が複数存在する場合、重合体ブロック [B] の中で、重量平均分子量が最大の重合体ブロックの重量平均分子量を M_w (B 1

）とし、重量平均分子量が最少の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(B2)$ とする。このとき、 $M_w(B1)$ と $M_w(B2)$ との比「 $M_w(B1) / M_w(B2)$ 」は、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.5 以下、特に好ましくは 1.2 以下である。これにより、各種物性値のばらつきを小さく抑えることができる。

[0140] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体のブロックの形態は、鎖状型ブロックでもよく、ラジアル型ブロックでもよい。中でも、鎖状型ブロックが、機械的強度に優れ、好ましい。芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体が鎖状型ブロックの形態を有する場合、その両端が重合体ブロック [A] であることが、樹脂のベタツキを所望の低い値に抑えることができるので、好ましい。

[0141] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の特に好ましい形態は、[A]ー[B]ー[A] で表されるように、重合体ブロック [B] の両端に重合体ブロック [A] が結合したトリブロック共重合体；[A]ー[B]ー[A]ー[B]ー[A] で表されるように、重合体ブロック [A] の両端に重合体ブロック [B] が結合し、更に、該両重合体ブロック [B] の他端にそれぞれ重合体ブロック [A] が結合したペンタブロック共重合体である。

[0142] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体において、全重合体ブロック [A] が芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体全体に占める重量分率を w_A とし、全重合体ブロック [B] が芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体全体に占める重量分率を w_B とする。このとき、 w_A と w_B との比 (w_A / w_B) は、好ましくは 20/80 以上、より好ましくは 35/65 以上、特に好ましくは 40/60 以上であり、好ましくは 80/20 以下、より好ましくは 65/35 以下、特に好ましくは 60/40 以下である。 w_A / w_B が前記範囲の下限值以上であることにより、吸湿性樹脂層の耐熱性を向上させることができる。また、前記範囲の上限値以下であることにより、吸湿性樹脂層の柔軟性を高めて、ガスバリア性を安定

して良好に維持することができる。

- [0143] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の重量平均分子量は、好ましくは30,000以上、より好ましくは40,000以上、特に好ましくは50,000以上であり、好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、特に好ましくは100,000以下である。

また、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、特に好ましくは1.5以下である。

前記の重量平均分子量及び分子量分布は、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって、ポリスチレン換算の値として測定しうる。

- [0144] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の製造方法は、例えば3つの重合体ブロックを有するブロック共重合体を製造する場合、下記の製造方法1及び2が挙げられる。ここで、「モノマー組成物」と称する材料は、2種類以上の物質の混合物のみならず、単一の物質からなる材料をも包含する。

- [0145] (製造方法1) 芳香族ビニル化合物を含有するモノマー組成物 (a1) を重合させて重合体ブロック [A] を形成する第一工程と、

かかる重合体ブロック [A] の一端において、鎖状共役ジエン化合物を含有するモノマー組成物 (b1) を重合させて重合体ブロック [B] を形成し、[A]ー[B] のジブロックの重合体を得る第二工程と、

かかるジブロックの重合体の、ブロック [B] 側の末端において、芳香族ビニル化合物を含有するモノマー組成物 (a2) を重合させて、ブロック共重合体を得る第3工程とを有する方法。ただし、モノマー組成物 (a1) とモノマー組成物 (a2) とは、同一でも異なってもよい。

- [0146] (製造方法2) 芳香族ビニル化合物を含有するモノマー組成物 (a1) を重合させて重合体ブロック [A] を形成する第一工程と、

かかる重合体ブロック [A] の一端において、鎖状共役ジエン化合物を含有

有するモノマー組成物（b 1）を重合させて重合体ブロック〔B〕を形成し、〔A〕－〔B〕のジブロックの重合体を得る第二工程と、

かかるジブロックの重合体の、重合体ブロック〔B〕側の末端同士を、カップリング剤によりカップリングさせて、ブロック共重合体を得る第3工程とを有する方法。

[0147] モノマー混合物を重合してそれぞれの重合体ブロックを得る方法としては、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、配位アニオン重合、配位カチオン重合などを用いる。重合操作及び後工程での水素化反応を容易にする観点では、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などを、リビング重合により行う方法が好ましく、リビングアニオン重合により行う方法が特に好ましい。

[0148] 前記のモノマー混合物の重合は、重合開始剤の存在下で、好ましくは0℃以上、より好ましくは10℃以上、特に好ましくは20℃以上、また、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下、特に好ましくは70℃以下の温度範囲において行う。

リビングアニオン重合の場合は、重合開始剤として、例えば、*n*－ブチルリチウム、*sec*－ブチルリチウム、*t*－ブチルリチウム、ヘキシルリチウム等のモノ有機リチウム；ジリチオメタン、1，4－ジリチオブタン、1，4－ジリチオ－2－エチルシクロヘキサン等の多官能性有機リチウム化合物；などが使用可能である。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0149] 重合反応の形態は、例えば、溶液重合及びスラリー重合などを採用しうる。中でも、溶液重合を用いると、反応熱の除去が容易である。

溶液重合を行う場合、溶媒としては、各工程で得られる重合体が溶解しうる不活性溶媒を用いる。不活性溶媒としては、例えば、*n*－ペンタン、イソペンタン、*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳

香族炭化水素類；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。中でも、溶媒として脂環式炭化水素を用いると、水素化反応にも不活性な溶媒としてそのまま使用でき、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の溶解性が良好であるため、好ましい。溶媒の使用量は、全使用モノマー100重量部に対して、通常200重量部～2000重量部である。

[0150] それぞれのモノマー混合物が2種以上のモノマーを含む場合、ある1成分の連鎖だけが長くなるのを防止するために、例えばランダマイザーを使用する。特に重合反応をアニオン重合により行う場合には、例えばルイス塩基化合物等をランダマイザーとして使用することが好ましい。ルイス塩基化合物としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルフェニルエーテル等のエーテル化合物；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等の第3級アミン化合物；カリウムーtert-アミルオキシド、カリウムーtert-ブチルオキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィン等のホスフィン化合物；などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0151] 前記の芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体は、水素化して使用することが、好ましい。芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物を含む熱可塑性エラストマー樹脂を、吸湿性樹脂層が含むことにより、吸湿性樹脂層からのアウトガスの発生量を更に小さくできる。

[0152] 芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物は、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の主鎖及び側鎖の炭素ー炭素不飽和結合を水素化したものである。ここで、前記の炭素ー炭素不飽和結合には、芳香族性及び非芳香族性の炭素ー炭素不飽和結合をいずれも含む。その水素化率は、好ましくは90%以上、より好ましくは97%以上、特に好ま

しくは99%以上である。水素化率が高いほど、吸湿性樹脂層の耐熱性及び耐光性を良好にできる。ここで、水素化物の水素化率は、 $^1\text{H-NMR}$ による測定により求めうる。

[0153] 特に、非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合の水素化率は、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。非芳香族性の炭素-炭素不飽和結合の水素化率を高めることにより、吸湿性樹脂層の耐光性及び耐酸化性を更に高くできる。

[0154] また、芳香族性の炭素-炭素不飽和結合の水素化率は、好ましくは90%以上、より好ましくは93%以上、特に好ましくは95%以上である。芳香族性の炭素-炭素不飽和結合の水素化率を高めることにより、重合体ブロック[A]を水素化して得られる重合体ブロックのガラス転移温度が高くなるので、吸湿性樹脂層の耐熱性を効果的に高めることができる。

[0155] 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素化物の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは30,000以上、より好ましくは40,000以上、特に好ましくは45,000以上であり、好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、特に好ましくは100,000以下である。また、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素化物の分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、特に好ましくは1.5以下である。芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素化物の重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 M_w/M_n を前記の範囲に収めることにより、吸湿性樹脂層の機械強度及び耐熱性を向上させることができる。前記ブロック共重合体の水素化物の重量平均分子量及び分子量分布は、テトラヒドロフランを溶媒としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算の値で測定する。

[0156] 芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素化物における、全重合体ブロック[A]がブロック共重合体全体に占める重量分率 w_A と、全重合体ブロック[B]がブロック共重合体全体に占める重量分率 w_B との

比 ($w A / w B$) は、通常、水素化する前のブロック共重合体における比 $w A / w B$ と同様の値となる。

[0157] さらに、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物は、その分子構造にアルコキシシリル基を有していてもよい。このアルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物は、例えば、アルコキシシリル基を有さないブロック共重合体の水素化物に、アルコキシシリル基を導入することにより得られる。アルコキシシリル基を導入する際、ブロック共重合体の水素化物に、アルコキシシリル基を直接結合させてもよく、例えばアルキレン基などの2価の有機基を介して結合させてもよい。

[0158] アルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物を含む熱可塑性エラストマー樹脂は、粘着性に特に優れる。そのため、吸湿性樹脂層の粘着性を顕著に向上させることができる。

[0159] アルコキシシリル基の導入量は、アルコキシシリル基の導入前の芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物100重量部に対し、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上、特に好ましくは0.3重量部以上であり、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下、特に好ましくは3重量部以下である。アルコキシシリル基の導入量を前記範囲に収めると、水分等で分解されたアルコキシシリル基同士の架橋度が過剰に高くなることを防止できるので、吸湿性樹脂層の粘着性を高く維持することができる。

アルコキシシリル基の導入量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにて計測しうる。また、アルコキシシリル基の導入量の計測の際、導入量が少ない場合は、積算回数を増やして計測しうる。

[0160] アルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物の分子量は、通常は、導入されるアルコキシシリル基の量が少ないため、アルコキシシリル基を導入する前のブロック共重合体の水素化物の分子量から大きく変化しない。ただし、アルコキシシリル基を導入す

る際には過酸化物の存在下で芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体の水素化物を変性反応させるので、その水素化物の架橋反応及び切断反応が進行し、分子量分布は大きく変化する傾向がある。アルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体の水素化物の重量平均分子量は、好ましくは30,000以上、より好ましくは40,000以上、特に好ましくは50,000以上であり、好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、特に好ましくは120,000以下である。また、アルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体の水素化物の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは3.5以下、より好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.0以下である。アルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体の水素化物の重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 M_w/M_n がこの範囲であると、吸湿性樹脂層の良好な機械強度及び引張り伸びが維持できる。前記のアルコキシシリル基を有する芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体の水素化物の重量平均分子量及び分子量分布は、テトラヒドロフランを溶媒としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによって、ポリスチレン換算の値として測定しうる。

[0161] 前述したような芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体の水素化物の製造方法は、通常、前述した芳香族ビニル化合物－共役ジエンブロック共重合体を水素化することを含む。水素化方法としては、水素化率を高くでき、ブロック共重合体の鎖切断反応の少ない水素化方法が好ましい。このような好ましい水素化方法としては、例えば、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属を含む水素化触媒を用いて行う方法が挙げられる。水素化触媒は、不均一系触媒、均一系触媒のいずれも使用可能である。また、水素化反応は、有機溶媒中で行うのが好ましい。

[0162] 不均一系触媒は、例えば、金属又は金属化合物のままで用いてもよく、適切な担体に担持して用いてもよい。担体としては、例えば、活性炭、シリカ

、アルミナ、炭酸カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化ケイ素、フッ化カルシウムなどが挙げられる。触媒の担持量は、触媒及び担体の合計量に対して、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは1重量%以上であり、好ましくは60重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。また、担持型触媒の比表面積は、好ましくは100 m²/g ~ 500 m²/g である。さらに、担持型触媒の平均細孔径は、好ましくは100 Å以上、より好ましくは200 Å以上であり、好ましくは1000 Å以下、好ましくは500 Å以下である。ここで、比表面積は、窒素吸着量を測定しBET式を用いて求めうる。また、平均細孔径は、水銀圧入法により測定しうる。

[0163] 均一系触媒としては、例えば、ニッケル、コバルト、チタン又は鉄の化合物と有機金属化合物とを組み合わせた触媒；ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体触媒；などを用いることができる。

ニッケル、コバルト、チタン又は鉄の化合物としては、例えば、各金属のアセチルアセトナト化合物、カルボン酸塩、シクロペンタジエニル化合物等が挙げられる。

また、有機金属化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のハロゲン化アルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等の水素化アルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；並びに有機リチウム化合物などが挙げられる。

有機金属錯体触媒としては、例えば、ジヒドリド-テトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジヒドリド-テトラキス（トリフェニルホスフィン）鉄、ビス（シクロオクタジエン）ニッケル、ビス（シクロペンタジエニル）ニッケル等の遷移金属錯体が挙げられる。

[0164] これらの水素化触媒は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

水素化触媒の使用量は、芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合

体 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 重量部以上、より好ましくは 0.05 重量部以上、特に好ましくは 0.1 重量部以上であり、好ましくは 100 重量部以下、より好ましくは 50 重量部以下、特に好ましくは 30 重量部以下である。

[0165] 水素化反応の温度は、好ましくは 10℃以上、より好ましくは 50℃以上、特に好ましくは 80℃以上であり、好ましくは 250℃以下、より好ましくは 200℃以下、特に好ましくは 180℃以下である。このような温度範囲で水素化反応を行なうことにより、水素化率を高くでき、また、ブロック共重合体の分子切断を少なくできる。

[0166] また、水素化反応時の水素圧力は、好ましくは 0.1 MPa 以上、より好ましくは 1 MPa 以上、特に好ましくは 2 MPa 以上であり、好ましくは 30 MPa 以下、より好ましくは 20 MPa 以下、特に好ましくは 10 MPa 以下である。このような水素圧力で水素化反応を行なうことにより、水素化率を高くでき、ブロック共重合体の分子鎖切断を少なくでき、操作性が良好となる。

[0167] 前記のように芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体を水素化することにより、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物が生成物として得られる。この水素化物は、通常、ブロック共重合体の水素化物、水素化触媒及び重合触媒を含む反応液として得られる。そこで、ブロック共重合体の水素化物は、この反応液から濾過及び遠心分離等の分離方法によって水素化触媒及び重合触媒を除去した後に、反応液から回収される。反応液から水素化物を回収する方法としては、例えば、水素化物が溶解した溶液からスチームストリッピングにより溶媒を除去するスチーム凝固法；減圧加熱下で溶媒を除去する直接脱溶媒法；水素化物の貧溶媒中に溶液を注いで水素化物を析出及び凝固させる凝固法；などが挙げられる。

[0168] 回収された芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物の形態は、その後の成形加工又は変性反応に供し易いように、ペレット形状とすることが好ましい。例えば、直接脱溶媒法により反応液から水素化物を

回収した場合、溶融状態の水素化物をダイスからストランド状に押し出し、冷却後、ペレタイザーでカッティングしてペレット状にして、各種の成形に供してもよい。また、凝固法を用いる場合は、例えば、得られた凝固物を乾燥した後、押出機により溶融状態で押し出し、上記と同様にペレット状にして各種の成形又は変性反応に供してもよい。

[0169] 水素化反応によって得られた芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物に対し、必要に応じて、アルコキシシランによる変性処理を施してもよい。前記の変性処理により、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物に、アルコキシシリル基を導入することができる。

[0170] アルコキシシリル基の導入方法としては、例えば、アルコキシシリル基を導入する前の芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物と、エチレン性不飽和シラン化合物とを、過酸化物の存在下で反応させる方法を用いる。

[0171] エチレン性不飽和シラン化合物としては、芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物とグラフト重合でき芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物にアルコキシシリル基を導入できるものを用いる。このようなエチレン性不飽和シラン化合物の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、及び2-ノルボルネン-5-イルトリメトキシシランなどが挙げられる。中でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラ

ン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、p-スチリルトリメトキシシランが好ましい。また、エチレン性不飽和シラン化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0172] エチレン性不飽和シラン化合物の量は、アルコキシシリル基を導入する前のブロック共重合体の水素化物100重量部に対して、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上、特に好ましくは0.3重量部以上であり、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下、特に好ましくは3重量部以下である。

[0173] 過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ラウロイルパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、p-メンタンヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物から選択される1種類以上を用いることができる。中でも、1分間半減期温度が170℃~190℃のものが好ましく、例えば、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシドなどが好ましい。また、過酸化物は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0174] 過酸化物の量は、アルコキシシリル基を導入する前の芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素化物100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.2重量部以上、特に好ましくは0.3重量部以上であり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量

部以下、特に好ましくは2重量部以下である。

[0175] 上記の芳香族ビニル化合物ー共役ジエンブロック共重合体の水素化物とエチレン性不飽和シラン化合物とを過酸化物の存在下で反応させる方法は、例えば、加熱混練機及び反応器を用いて行いうる。具体例を挙げると、ブロック共重合体の水素化物とエチレン性不飽和シラン化合物と過酸化物との混合物を、二軸混練機を用いて、ブロック共重合体の水素化物の溶融温度以上で加熱溶融させて、所望の時間混練することにより、ブロック共重合体の水素化物にアルコキシシリル基を導入することができる。混練時の具体的な温度は、好ましくは180℃以上、より好ましくは190℃以上、特に好ましくは200℃以上であり、好ましくは240℃以下、より好ましくは230℃以下、特に好ましくは220℃以下である。また、混練時間は、好ましくは0.1分以上、より好ましくは0.2分以上、特に好ましくは0.3分以上であり、好ましくは15分以下、より好ましくは10分以下、特に好ましくは5分以下である。二軸混練機、単軸押出機などの連続混練設備を使用する場合は、滞留時間が上記範囲になるようにして、連続的に混練及び押出しを行いうる。

[0176] 熱可塑性エラストマー樹脂は、上述した吸湿性粒子及び重合体に組み合わせて、更に任意の成分を含みうる。任意の成分としては、例えば、耐候性及び耐熱性を向上させるための、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、無機フィラー等が挙げられる。また、これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0177] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤が好ましく、構造中に例えば3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル基、2,2,6,6-テトラメチルピペリジル基、又は、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル基などを有している化合物が特に好ましい。

[0178] 中でも、耐候性に優れる点で、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-N-メチルピペリジル)-N,N'-ジホルミル-アルキレンジアミン類、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリ

ジル) - N, N' - ジホルミルアルキレンジアミン類、N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - N, N' - ビスアルキレン脂肪酸アミド類、ポリ [{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }] が好ましく、N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - N, N' - ジホルミルアルキレンジアミン類、N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジニル) - 1, 6 - ヘキサレンジアミンと 2, 4, 6 - トリクロロ - 1, 3, 5 - トリアジンとの重合体と N - ブチル - 1 - ブタンアミンと N - ブチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジンアミンとの反応生成物が特に好ましい。

[0179] 光安定剤の量は、熱可塑性エラストマー 100 重量部に対して、好ましくは 0.01 重量部以上、より好ましくは 0.02 重量部以上、特に好ましくは 0.03 重量部以上であり、好ましくは 5 重量部以下、より好ましくは 2 重量部以下、特に好ましくは 1 重量部以下である。光安定剤の量を前記範囲の下限值以上とすることにより、耐候性を高くできる。また、上限値以下とすることにより、熱可塑性エラストマー樹脂をフィルム状に成形する溶融成形加工時に、押出し機の T ダイ及び冷却ロールの汚れを防止でき、加工性を高めることができる。

[0180] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤などが挙げられる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸 3 水和物、2 - ヒドロキシ - 4 - オクチロキシベンゾフェノン、4 - ドデカロキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ベンジルオキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン

、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0181] また、サリチル酸系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリチレート、4-tert-ブチルフェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、フェニル-2-ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。

[0182] また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタリミジルメチル)フェノール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-[(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]]などが挙げられる。

[0183] 紫外線吸収剤の量は、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.02重量部以上、特に好ましくは0.04重量部以上であり、好ましくは1重量部以下、より好ましくは0.5重量部以下、特に好ましくは0.3重量部以下である。紫外線吸収剤を前記範囲の下限值以上用いることにより、耐光性を改善することができるが、上限を超えて過剰に用いても、更なる改善は得られ難い。

[0184] 酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが挙げられ、着色がより少ないリン系酸化防止剤が好ましい。

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4－ジ－*t*－ブチルフェニル）ホスファイト、10－（3，5－ジ－*t*－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10－ホスファフェナントレン－10－オキサイドなどのモノホスファイト系化合物；4，4’－ブチリデンービス（3－メチル－6－*t*－ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイト、4，4’－イソプロピリデンービス（フェニル－ジアルキル（C12～C15）ホスファイト）などのジホスファイト系化合物；6－〔3－（3－*t*－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロポキシ〕－2，4，8，10－テトラキス－*t*－ブチルジベンゾ〔*d*，*f*〕〔1，3，2〕ジオキサフォスフェピン、6－〔3－（3，5－ジ－*t*－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロポキシ〕－2，4，8，10－テトラキス－*t*－ブチルジベンゾ〔*d*，*f*〕〔1，3，2〕ジオキサフォスフェピンなどの化合物を挙げることができる。

[0185] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリチル・テトラキス〔3－（3，5－ジ－*t*－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2，2－チオージエチレンビス〔3－（3，5－ジ－*t*－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル－3－（3，5－ジ－*t*－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、3，9－ビス〔2－〔3－（3－*t*－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕－1，1－ジメチルエチル〕－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン、1，3，5－トリメチル－2，4，6－トリス（3，5－ジ－*t*－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）ベンゼンなど化合物を挙げることができる。

[0186] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリルチオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンなど化合物を挙げることができる。

[0187] 酸化防止剤の量は、熱可塑性エラストマー100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.05重量部以上、特に好ましくは0.1重量部以上であり、好ましくは1重量部以下、より好ましくは0.5重量部以下、特に好ましくは0.3重量部以下である。酸化防止剤を前記範囲の下限值以上用いることにより、熱安定性を改善することができるが、上限を超えて過剰に用いても、更なる改善は得られ難い。

[0188] [3.3. 吸湿性樹脂層の物性]

吸湿性樹脂層は、吸湿性粒子を含むので、優れたガスバリア性を有する。よって、吸湿性樹脂層の水蒸気透過率は、通常、低い。吸湿性樹脂層の具体的な水蒸気透過率は、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ の水蒸気透過率を有する第一複合層と積層した構成での評価で、温度40℃、湿度90%Rhの環境において、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である。

[0189] 吸湿性樹脂層は、通常、柔軟で可撓性に優れる。そのため、吸湿性樹脂層を折り曲げても、容易には亀裂を生じない。よって、吸湿性樹脂層は、外力によるガスバリア性の低下を生じ難い。したがって、吸湿性樹脂層は、フレキシブルな有機EL発光体の封止部材として使用可能である。

[0190] 吸湿性樹脂層は、通常、低圧環境に置いた場合でもアウトガスの発生量が少ない。このように、吸湿性樹脂層は、高いガスバリア性を有し、高温環境又は低圧環境においてもそのガスバリア性を良好に維持することができる。

したがって、有機EL発光体の製造工程における高温環境及び低圧環境において、好適に使用可能である。

[0191] 吸湿性樹脂層は、通常、高い透明性を有する。よって、吸湿性樹脂層の全光線透過率は、通常、高い。吸湿性樹脂層の具体的な全光線透過率は、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。全光線透過率は、紫外・可視分光計を用いて、波長400nm～700nmの範囲で測定しうる。

[0192] 吸湿性樹脂層のヘイズは、用途に応じて設定しうる。例えば、吸湿性樹脂層を、照明用の有機EL発光体の封止部材として用いる場合には、吸湿性樹脂層のヘイズは大きくてもよい。また、例えば、吸湿性樹脂層を、ディスプレイ装置用の有機EL発光体の封止部材として用いる場合には、吸湿性樹脂層のヘイズは小さいことが好ましい。通常は、吸湿性樹脂層における吸湿性粒子の量を上述した範囲に収めることにより、吸湿性樹脂層のヘイズを小さくできる。吸湿性樹脂層の具体的なヘイズは、好ましくは3.0%以下、より好ましくは1.0%以下である。ヘイズは、JIS K 7136に準拠して、ヘイズメーターを用いて測定しうる。

[0193] 吸湿性樹脂層は、高い屈折率を有するものとしうる。例えば、好ましくは1.55以上、より好ましくは1.60以上の屈折率を有し得る。屈折率の測定は、エリプソメーター（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社製 M-2000）により行いうる。

[0194] 吸湿性樹脂層の対ガラス密着性は、好ましくは5N/25mm以上、より好ましくは7.5N/25mm以上である。吸湿性樹脂層の対ガラス密着性が前記数値以上であることにより、封止部材として好適に使用することができる。吸湿性樹脂層の対ガラス密着性の上限は、特に制限はないが、通常30N/25mm以下である。吸湿性樹脂層の対ガラス密着性の測定は、JIS K 6854-1により行いうる。

[0195] [3.4. 吸湿性樹脂層の厚み]

吸湿性樹脂層の厚みは、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以

上、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下である。吸湿性樹脂層の厚みが前記範囲の下限值以上であることにより、仮に吸湿性樹脂層に小さい異物が混入しても、その異物により吸湿性樹脂層の厚みが不均一となることを防止できる。また、前記範囲の上限値以下とすることにより、吸湿性樹脂層にクラックが入ることを抑え、さらに封止後の撓みが抑えられて、均一な有機EL発光体が形成でき、また、有機EL発光体の厚みを薄くできる。

[0196] 〔3. 5. 吸湿性樹脂層の形成方法〕

吸湿性樹脂層の形成方法は、吸湿性樹脂層の材料に応じて、任意の方法を採用しうる。

例えば、粘着樹脂によって吸湿性樹脂層を形成する場合、溶媒を含む流体状の粘着樹脂を用意し、その流体状の粘着樹脂を適切な支持体上に塗工し、必要に応じて硬化のための操作（乾燥、加熱、紫外線照射など）を行うことにより形成することができる。この際、吸湿性樹脂層は、通常、流体状の粘着樹脂に含まれていた成分を含みうるが、その成分の一部（硬化剤及びシランカップリング剤等）が反応により変化していてもよく、また、その成分の一部（溶媒等）が揮発して消失していてもよい。

[0197] また、例えば、熱可塑性エラストマー樹脂によって吸湿性樹脂層を形成する場合、熱可塑性エラストマー樹脂をフィルム状に成形することにより、吸湿性樹脂層を形成してもよい。熱可塑性エラストマー樹脂の成形方法に特に制限は無く、溶融成形法及び溶液流延法のいずれを用いてもよい。溶融成形法は、さらに詳細には、押出成形法、プレス成形法、インフレーション成形法、射出成形法、ブロー成形法、延伸成形法などに分類しうる。これらの方法の中でも、機械強度及び表面精度に優れた吸湿性樹脂層を得るために、押出成形法、インフレーション成形法及びプレス成形法が好ましく、中でも効率よく簡単に吸湿性樹脂層を製造できる観点から、押出成形法が特に好ましい。また、押出成型直後に、第一複合層又は第二複合層とニップしながら熱

い状態でラミネートすることで、薄い吸湿性樹脂層を形成することができる。

[0198] [4. 第二複合層]

第二複合層は、第二ガスバリア積層体を備える。また、第二複合層は、吸湿性樹脂層と第二ガスバリア積層体との間に、第二離型層を備えることが好ましい。

[0199] [4. 1. 第二ガスバリア積層体]

第二ガスバリア積層体は、第二基材層、及び、前記第二基材層の少なくとも一方の面に設けられた第二無機層を備える。第二無機層は、第二基材層の一方の面のみに設けられていてもよく、第二基材層の両方の面に設けられていてもよい。通常は、第二無機層は第二基材層の面に直接に設けられているので、第二無機層と第二基材層とは接している。但し、第二無機層のクラックの原因となりうる表面の凸部が第二基材層に多い場合等は、オーバーコート層などの有機層を、第二無機層と第二基材層との間に形成していてもよい。よって、第二無機層は、第二基材層の面に、任意の層を介して間接的に設けられていてもよい。

[0200] (4. 1. 1. 第二基材層)

第二基材層としては、第一基材層として説明した範囲から選択される任意の層を用いる。したがって、第二基材層の材料、厚み、物性及び製造方法は、第一基材層と同様にしうる。第二基材層は、第一ガスバリア積層体において第一基材層が発揮したのと同様の効果を、第二ガスバリア積層体において発揮できる。

[0201] 複合積層体のカールを抑制する観点では、第二基材層の材料及び厚みは、第一基材層と同じであることが好ましいが、異なってもよい。

[0202] (4. 1. 2. 第二無機層)

第二無機層としては、第一無機層として説明した範囲から選択される任意の無機層を用いる。したがって、第二無機層の材料、厚み、物性及び製造方法は、第一無機層と同様にしうる。第二無機層は、第一ガスバリア積層体

において第一無機層が発揮したのと同様の効果を、第二ガスバリア積層体において発揮できる。

[0203] 複合積層体のカールを抑制する観点では、第二無機層の材料及び厚みは、第一無機層と同じであることが好ましいが、異なってもよい。

[0204] 第二ガスバリア積層体において、第二無機層は、第二基材層の両方の面に設けられてもよいが、通常は一方の面に設けられる。この際、第二無機層は、第二基材層の吸湿性樹脂層側の面に設けられていてもよく（図3参照）、第二基材層の吸湿性樹脂層とは反対側の面に設けられていてもよい（図2及び図4参照）。特に、複合積層体のカールを抑制する観点では、第二無機層は、吸湿性樹脂層に対して第一ガスバリア積層体と第二ガスバリア積層体とが面对称となるように設けることが好ましい。よって、第一無機層が第一基材層の吸湿性樹脂層側の面に設けられている場合、第二無機層は、第二基材層の吸湿性樹脂層側の面に設けられていることが好ましい。また、第一無機層が第一基材層の吸湿性樹脂層とは反対側の面に設けられている場合、第二無機層は、第二基材層の吸湿性樹脂層とは反対側の面に設けられていることが好ましい。

[0205] また、第二無機層は、第二基材層の一面あたり、1層のみ設けてもよく、2層以上設けてもよい。

[0206] （4. 1. 3. 任意の層）

第二ガスバリア積層体は、第二基材層及び第二無機層に組み合わせて、更に任意の層を備えうる。例えば、第二基材層の一方の面に2層以上の第二無機層が設けられている場合、第二ガスバリア積層体は、前記の2層以上の第二無機層の間に、有機層を備えていてもよい。

[0207] 〔4. 2. 第二離型層〕

第二離型層としては、第一離型層として説明した範囲から選択される任意の層を用いる。したがって、第二離型層の材料、厚み、及び製造方法は、第一離型層層と同様にしうる。第二離型層層は、第一複合層において第一離型層が発揮したのと同様の効果を、第二複合層において発揮できる。

[0208] [4. 3. 第二複合層の水蒸気透過率]

第二複合層の水蒸気透過率は、温度40℃、湿度90%Rhの環境において、好ましくは $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、特に好ましくは $5.0 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である。前記の水蒸気透過率で表されるように優れたガスバリア性を、第二複合層が有することにより、吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子の吸湿機能の低下を効果的に抑制できる。水蒸気透過率の下限は、 $0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ であることが望ましいが、それ以上の値であっても、上記上限以下の範囲内であれば、好適に使用しうる。

[0209] [5. 任意の層]

複合積層体は、上述した第一複合層、吸湿性樹脂層及び第二複合層に組み合わせて、更に任意の構成要素を備えていてもよい。

例えば、複合積層体の一方の面に、ブロッキング防止層、帯電防止層、ハードコート層、導電性付与層、汚染防止層、凹凸構造層などを備えていてもよい。また、導電性付与層は、印刷あるいはエッチングによりパターンニングされたものであってもよい。かかる任意の層は、例えば、任意の層の材料を塗工し硬化させる方法；任意の層を貼り付けする方法；により形成しうる。

[0210] [6. 複合積層体の厚み]

複合積層体の厚みは、好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $40 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $250 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下である。複合積層体の厚みが、前記範囲の下限値以上であることによって、ガスバリア性を高めることができ、前記範囲の上限値以下にすることによって、薄膜化が可能である。

[0211] [7. 複合積層体の製造方法]

複合積層体は、所望の複合積層体が得られる任意の製造方法によって、製造しうる。例えば、第一複合層、吸湿性樹脂層及び第二複合層をこの順に備える複合積層体は、第一複合層及び第二複合層を用意し、吸湿性樹脂層を介

して第一複合層及び第二複合層を貼り合わせることにより、製造しうる。この際、第一複合層及び第二複合層を長尺のフィルム層として用意することにより、複合積層体を、ロール・トゥ・ロールによって高い製造効率で製造することが可能である。

[0212] 例えば、吸湿性粒子を含む粘着樹脂によって吸湿性樹脂層を形成する場合には、複合積層体は、

(i) 流体状の粘着樹脂を、第一複合層又は第二複合層の表面に塗工し、粘着樹脂を必要に応じて硬化させて、吸湿性樹脂層を形成する工程と、

(ii) 第一複合層と第二複合層とを、吸湿性樹脂層を介して、貼り合わせて、複合積層体を得る工程と、

を含む製造方法によって、製造しうる。

[0213] また、例えば、吸湿性粒子を含む熱可塑性エラストマー樹脂によって吸湿性樹脂層を形成する場合には、複合ガスバリア積層体は、

(iii) 熱可塑性エラストマー樹脂をフィルム状に成形して、吸湿性樹脂層を得る工程と、

(iv) 第一複合層、吸湿性樹脂層及び第二複合層を、この順に重ねて、加熱圧着することにより、複合積層体を得る工程と、

を含む製造方法により、製造しうる。

[0214] [8. 吸湿性樹脂層の保管方法]

上述した複合積層体を用いることにより、当該複合積層体が備える吸湿性樹脂層を、当該吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながら、保管することが可能である。

[0215] 前記の保管は、通常、複合積層体をロール状に巻き取った状態で行う。この際、複合積層体の巻き取りは、第一複合層が外側となるように行ってもよく、第一複合層が内側となるように行ってもよい。ロール状に巻き取られた状態において、吸湿性樹脂層は第一複合層によって保護される。また、複合積層体が第二複合層を備える場合、吸湿性樹脂層は、第二複合層によっても保護される。第一複合層及び第二複合層が、吸湿性樹脂層へ浸入しようとする

る水分をバリアするので、保管期間中において、吸湿性樹脂層への水分の浸入が抑制される。そのため、吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子まで到達する水分を少なくできるので、吸湿性粒子の吸湿を抑制でき、その結果、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制できる。

[0216] また、前記の保管は、通常、複合積層体を密閉した状態で行う。密閉には、複合積層体を密閉しうる任意の部材を用いることができ、例えば、密閉容器、密閉袋等を用いる。具体例を挙げると、アルミニウム層を備えたシートで形成された防湿袋が市販されているので、この防湿袋を好適に用いる。複合積層体を密閉しうる部材の水蒸気透過率は、好ましくは $0.0003 \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ である。このように密閉した状態で保管することにより、吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子の吸湿機能の低下を、特に効果的に抑制できる。

[0217] [9. 吸湿性樹脂層の使用方法]

上述したように保管された吸湿性樹脂層は、有機EL発光体用の封止部材として用いる。通常は、第一複合層及び第二複合層を剥離し、吸湿性樹脂層を単独のフィルム部材として、有機EL発光体に貼り合わせることで、封止を行う。有機EL発光体に浸入しようとする水分を、吸湿性粒子が吸湿できるので、吸湿性樹脂層を用いた封止によって、有機EL発光体の水分による性能劣化を抑制することができる。また、吸湿性樹脂層は、支持フィルム層を備える必要が無い単独のフィルム部材として封止に用いられるので、有機EL発光体を備える装置（発光装置、画像表示装置等）を薄くできる。

[0218] 通常、前記の吸湿性樹脂層は、封止基材と組み合わせて用いられる。封止基材としては、基材層及び基材層上に設けられた無機層を備える複層構造のフィルムを用いる。例えば、有機EL発光体、吸湿性樹脂層及び封止基材をこの順となるように貼り合わせることで、有機EL発光体の良好な封止を実現することができる。

また、封止基材だけでなく、有機EL発光体の発光層を形成した基材の外

側に、さらに吸湿性樹脂層を形成することにより、有機EL発光体内部への、水分の浸入をさらに抑制する構成としてもよい。

実施例

[0219] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施しうる。以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、別に断らない限り、重量基準である。また、以下に説明する操作は、別に断らない限り、常温および常圧の条件において行った。さらに、以下の説明において、「PET」とは、別に断らない限り、ポリエチレンテレフタレートを示す。

[0220] [評価方法]

[水蒸気透過率の測定方法]

直径8cmの円形の測定領域を有する差圧式測定装置（techno10x社製「デルタパーム」）を用い、40℃90%Rh相当の水蒸気による圧力をサンプルの両側で形成して、水蒸気透過率を測定した。

[0221] [吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子の吸湿機能の評価方法]

各実施例及び比較例で製造された複合積層体を、常湿環境下で、1週間程度保管した。ここで、常湿環境とは、温度20℃～25℃、湿度50%Rh～60%Rhの環境をいう。その後、第一複合層及び第二複合層を剥がして、吸湿性樹脂層を取り出した。取り出した吸湿性樹脂層を、23℃55%の環境下に60分放置して、重量変化を測定した。重量の増加量が大きいほど、吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子が、高い吸湿機能を有することを示す。

[0222] [実施例1]

第一基材層としてのPETフィルムと、このPETフィルムの片面に設けられた第一離型層とを備える離型PETフィルム（東山フィルム社製「HY-US20」）を用意した。第一離型層が設けられていない側の離型PETフィルムの面に、スパッタ装置を用いて、アルミニウムをスパッタリングし

て、厚み400nmの第一無機層を形成した。これにより、第一基材層及び第一無機層を備える第一ガスバリア積層体、並びに、この第一ガスバリア積層体の片面（第一基材層側の面）に形成された第一離型層を備える、第一複合層を得た。

この第一複合層の水蒸気透過率を測定したところ、水蒸気透過率は $3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度であった。

[0223] また、第一離型層とは剥離力が異なる第二離型層を備えた第二複合層を、下記の手順で製造した。

第二基材層としてのPETフィルムと、このPETフィルムの片面に設けられた第二離型層とを備える離型PETフィルム（東山フィルム社製「HY-S10」）を用意した。第二離型層が設けられていない側の離型PETフィルムの面に、スパッタ装置を用いて、アルミニウムをスパッタリングして、厚み400nmの第二無機層を形成した。これにより、第二基材層及び第二無機層を備える第二ガスバリア積層体、並びに、この第二ガスバリア積層体の片面（第二基材層側の面）に形成された第二離型層とを備える、第二複合層を得た。

この第二複合層の水蒸気透過率を測定したところ、 $3 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 程度であった。

[0224] アクリル系の粘着性重合体を含む粘着剤（サイデン社製「OC3447」）100部、溶媒としてのメチルエチルケトン14部、可塑剤（ADEKA社製「PN6120」）10部、及び、吸湿性粒子としてのゼオライト粒子（平均分散粒子径20nm；20℃90%Rhにおいて24時間静置した場合の重量変化率は3%以上）10部を混合して、液状の粘着樹脂を得た。この粘着樹脂を、第一複合層の第一離型層上に、乾燥後の厚みが20μmとなるように塗工し、80℃のオーブンで乾燥して、吸湿性樹脂層を形成した。

その直後に、第二複合層の第二離型層と、前記の吸湿性樹脂層とを貼り合わせた。これにより、第一無機層／第一基材層／第一離型層／吸湿性樹脂層／第二離型層／第二基材層／第二無機層の層構造を有する、複合積層体を得

た。

この複合積層体を用いて、上述した方法により、1週間保管後に吸湿性樹脂層を60分放置したときの重量変化を測定した。その結果、吸湿性樹脂層の重量変化は、0.18%の増加であった。

[0225] [比較例1]

第一基材層上に第一無機層を設けなかったこと、及び、第二基材層上に第二無機層を設けなかったこと以外は、実施例1と同様にして、第一基材層／第一離型層／吸湿性樹脂層／第二離型層／第二基材層の層構造を有する複合積層体の製造を行った。

この複合積層体を用いて、上述した方法により、1週間保管後に吸湿性樹脂層を60分放置したときの重量変化を測定した。その結果、吸湿性樹脂層の重量変化は、ほとんど認められなかった。

[0226] [実施例2]

基材層として、脂環式ポリオレフィン樹脂からなるフィルム（日本ゼオン社製「ゼオノアフィルムZF14」；厚み50 μ m）を用意した。また、離型層形成用の塗工液として、硬化型シリコーン樹脂（信越シリコーン社製「KS-847（H）」）20部、及び、触媒（信越化学製「PL-50T」）0.3部を含むシリコーン樹脂塗工液を用意した。

基材層の片面に、前記の塗工液を塗工した後、120℃のオーブンで加熱することによって乾燥処理及び硬化処理を行って、離型層を形成した。この離型層の単位面積当たりの量は、0.1g/m²であった。

[0227] その後、離型層が形成されていない側の基材層の面に、スパッタ装置を用いて、アルミニウムをスパッタリングして、厚み400nmの無機層を形成した。これにより、基材層及び無機層を備えるガスバリア積層体、並びに、このガスバリア積層体の片面（基材層側の面）に形成された離型層とを備える、第一複合層及び第二複合層としての複合層を得た。

この複合層の水蒸気透過率を測定したところ、水蒸気透過率は 3×10^{-3} g/m²/day $\sim 4 \times 10^{-3}$ g/m²/day程度であった。

[0228] スチレンーイソプレン共重合体骨格を有する熱可塑性エラストマーを含む熱可塑性の樹脂ペレットを用意した。前記の熱可塑性エラストマーは、アルコキシシリル基を有する、スチレンーイソプレنبロック共重合体の水素化物であった。また、この水素化物では、スチレンーイソプレنبロック共重合体の非芳香族性の炭素ー炭素不飽和結合だけでなく、芳香族性の炭素ー炭素不飽和結合も水素化されていた。さらに、この熱可塑性エラストマーにおいて、芳香族ビニル化合物単位を含む重合体ブロック [A] の重量分率 w_A と鎖状共役ジエン化合物単位を含む重合体ブロック [B] の重量分率 w_B との比 w_A/w_B は、 $50/50$ であった。この樹脂ペレットに、吸湿性粒子としてのゼオライト粒子（平均分散粒子径 20 nm ; 20°C $90\% \text{ Rh}$ において 24 時間静置した場合の重量変化率は 3% 以上）を混合して、熱可塑性エラストマー樹脂を製造した。この際、ゼオライト粒子の量は、熱可塑性エラストマー樹脂におけるゼオライト粒子の濃度が 5 重量%となるように調整した。そして、前記のように熱可塑性エラストマー樹脂を製造しながら、この熱可塑性エラストマー樹脂を押出成形法によって成形して、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の吸湿性樹脂層を得た。

その直後に、吸湿性樹脂層を、 2 枚の前記複合層で挟み込むようにして貼り合わせて、無機層/基材層/離型層/吸湿性樹脂層/離型層/基材層/無機層の層構造を有する、複合積層体を得た。

この複合積層体を用いて、上述した方法により、 1 週間保管後に吸湿性樹脂層を 60 分放置したときの重量変化を測定した。その結果、吸湿性樹脂層の重量変化は、 0.2% の増加であった。

[0229] [比較例 2]

基材層上に無機層を設けなかったこと以外は、実施例 2 と同様にして、基材層/離型層/吸湿性樹脂層/離型層/基材層の層構造を有する複合積層体の製造を行った。

この複合積層体を用いて、上述した方法により、 1 週間保管後に吸湿性樹脂層を 60 分放置したときの重量変化を測定した。その結果、吸湿性樹脂層

の重量変化は、ほとんど認められなかった。

[0230] [実施例 3]

吸湿性粒子として、ゼオライト粒子の代わりに酸化マグネシウム粒子（平均分散粒子径 45 nm；20℃90%Rhにおいて24時間静置した場合の重量変化率は20%）10部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、第一無機層／第一基材層／第一離型層／吸湿性樹脂層／第二離型層／第二基材層／第二無機層の層構造を有する、複合積層体を得た。

この複合積層体を用いて、上述した方法により、1週間保管後に吸湿性樹脂層を60分放置したときの重量変化を測定した。その結果、吸湿性樹脂層の重量変化は、0.2%の増加であった。

[0231] [結果]

前記の実施例及び比較例の結果を、下記の表1にまとめた。

[0232] [表1]

[表1. 実施例及び比較例の結果]

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3
無機層	Al	—	Al	—	Al
基材層	PET	PET	COP	COP	PET
吸湿性樹脂層	粘着樹脂	粘着樹脂	熱可塑性 エラストマー樹脂	熱可塑性 エラストマー樹脂	粘着樹脂
吸湿性粒子	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	ゼオライト	MgO
重量変化	+0.18%	0	+0.20%	0	+0.20%

[0233] [検討]

表1から分かるように、比較例に係る複合積層体の吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子は、複合積層体を1週間保管した後に、吸湿機能が失われている。これに対し、実施例に係る複合積層体の吸湿性樹脂層に含まれる吸湿性粒子は、複合積層体を1週間保管した後においても、高い吸湿機能を発揮できた。以上の結果から、本発明の複合積層体を用いれば、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を抑制しながら吸湿性樹脂層を保管できることが確認された。

特に、実施例2では、優れた結果が得られている。実施例2で用いた熱可塑性エラストマーは、その分子構造上、当該熱可塑性エラストマー自体の吸湿が少ない。また、実施例2のような熱可塑性エラストマーを含む樹脂は、

メチルエチルケトン等の水分を含み易い溶媒が残留し難い。実施例2では、このような理由により、吸湿性粒子の吸湿機能の低下を特に効果的に抑制できた、と本発明者は考える。

符号の説明

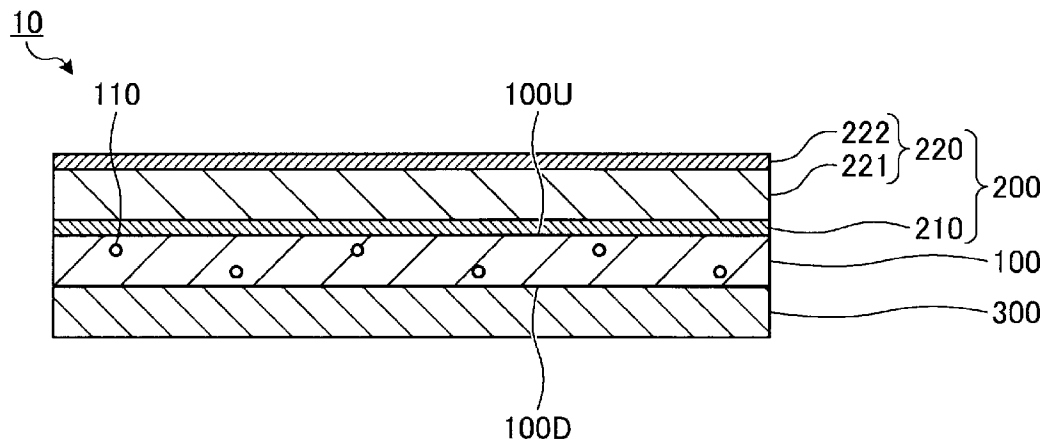
- [0234] 10、20、30及び40 複合積層体
- 100 吸湿性樹脂層
 - 110 吸湿性粒子
 - 200 第一複合層
 - 210 第一離型層
 - 220 第一ガスバリア積層体
 - 221 第一基材層
 - 222 第一無機層
 - 300 剥離可能なフィルム層
 - 400 第二複合層
 - 410 第二離型層
 - 420 第二ガスバリア積層体
 - 421 第二基材層
 - 422 第二無機層

請求の範囲

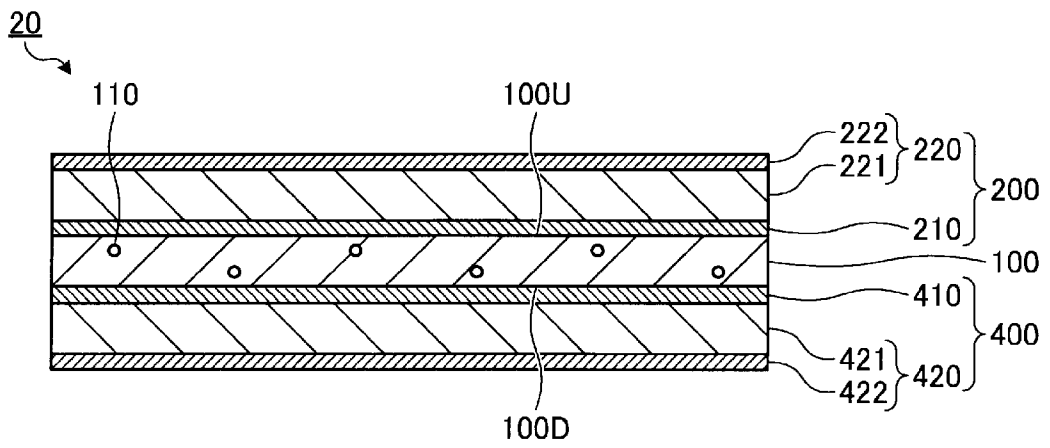
- [請求項1] 20℃90%Rhにおいて24時間静置した場合の重量変化率が3%以上である粒子を含む樹脂層と、第一複合層を備え、
前記第一複合層が、第一離型層と、第一ガスバリア積層体とを、前記樹脂層側からこの順に備え、
前記第一ガスバリア積層体が、第一基材層と、前記第一基材層の少なくとも一方の面に設けられた第一無機層とを備える、複合積層体。
- [請求項2] 前記第一基材層が、脂環式ポリオレフィン樹脂を含む、請求項1記載の複合積層体。
- [請求項3] 前記粒子が、ゼオライト、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムからなる群より選択される1種類以上の物質を含む、請求項1又は2記載の複合積層体。
- [請求項4] 前記第一複合層の水蒸気透過率が、40℃90%Rhにおいて、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の複合積層体。
- [請求項5] 前記樹脂層が、粘着樹脂又は熱可塑性エラストマー樹脂を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の複合積層体。
- [請求項6] 前記第一無機層が、金属元素を含む材料の層である、請求項1～5のいずれか一項に記載の複合積層体。
- [請求項7] 前記第一無機層が、アルミニウム元素を含む材料の層である、請求項1～6のいずれか一項に記載の複合積層体。
- [請求項8] 前記第一複合層、前記樹脂層、及び、第二複合層を、この順に備え、
前記第二複合層が、第二基材層と、前記第二基材層の少なくとも一方の面に設けられた第二無機層とを備える第二ガスバリア積層体を備える、請求項1～7のいずれか一項に記載の複合積層体。
- [請求項9] 前記第二複合層が、前記樹脂層と前記第二ガスバリア積層体との間に、第二離型層を備える、請求項8記載の複合積層体。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の複合積層体を、ロール状に巻き取った状態で、密閉して保管する、樹脂層の保管方法。

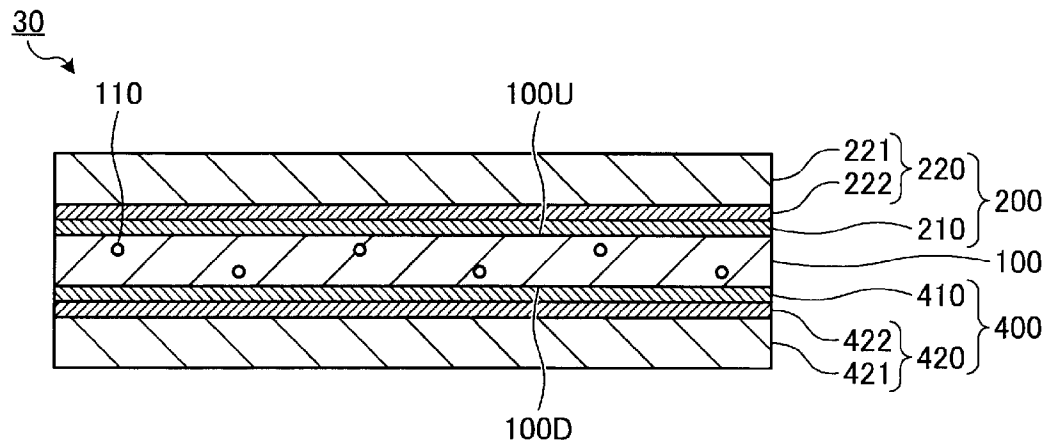
[図1]



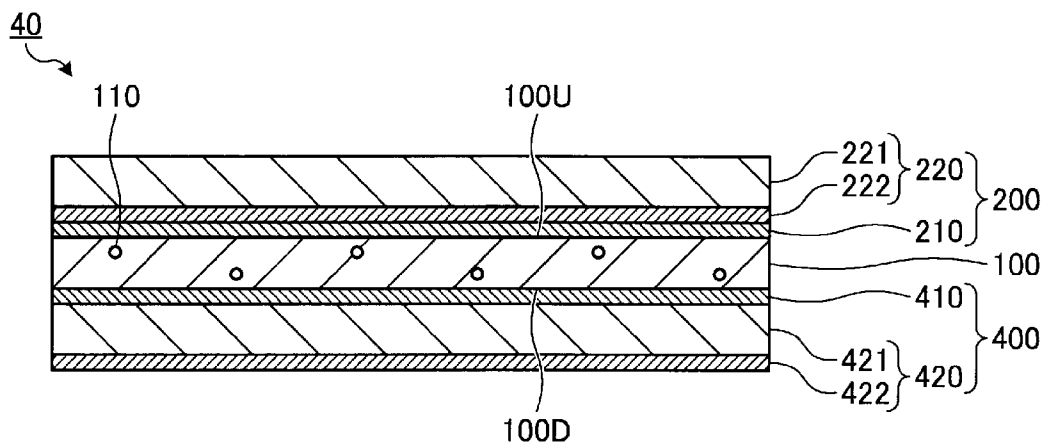
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/20(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/20, B32B9/00, B65D81/24, H01L51/50, H05B33/04, G02B1/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-143690 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), claims; paragraphs [0003], [0013] to [0058] (Family: none)	1-6, 8-10 7
A	JP 2011-161777 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	WO 2014/54592 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 April 2014 (10.04.2014), entire text & CN 104703795 A & TW 201425026 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March 2017 (15.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-143691 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2006-7565 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/20(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B65D81/24(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/04(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/20, B32B9/00, B65D81/24, H01L51/50, H05B33/04, G02B1/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-143690 A（大日本印刷株式会社）2011.07.28, [特許請求の範囲]、[0003]、[0013] - [0058] （ファミリーなし）	1-6, 8-10 7
A	JP 2011-161777 A（大日本印刷株式会社）2011.08.25, 全文参照（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2014/54592 A1（旭硝子株式会社）2014.04.10, 全文参照 & CN 104703795 A & TW 201425026 A	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

15.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 由美子

4S

4662

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-143691 A (大日本印刷株式会社) 2011. 07. 28, 全文参照 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-7565 A (凸版印刷株式会社) 2006. 01. 12, 全文参照 (ファミリーなし)	1-10