

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-520435
(P2019-520435A)

(43) 公表日 令和1年7月18日(2019.7.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00	4F100
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	4J004
C09J 201/00 (2006.01)	C09J 201/00	4J040
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	
C09J 5/06 (2006.01)	C09J 5/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-557406 (P2018-557406)
 (86) (22) 出願日 平成29年3月15日 (2017.3.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年12月11日 (2018.12.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2017/056048
 (87) 国際公開番号 W02017/190878
 (87) 国際公開日 平成29年11月9日 (2017.11.9)
 (31) 優先権主張番号 102016207540.3
 (32) 優先日 平成28年5月2日 (2016.5.2)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 509120403
 テーザ・ソシエタス・ヨーロッパ
 ドイツ連邦共和国、22848 ノルダー
 シュテット、フーゴーキルヒバルクース
 トラーセ、1
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高官能化ポリ (メタ) アクリラートを含有する水蒸気遮断接着剤

(57) 【要約】

本発明は、電子的または光電子的装置を浸透物に対してカプセル化するための硬化可能な接着剤であって、以下の成分：(A) エポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)の少なくとも1種30超~100重量%、好ましくは50~100重量%(エポキシ官能化(コ)ポリマーの基礎となるモノマーの全体に対し)をベースとする、重量平均モル質量が少なくとも5,000g/molの範囲内の、エポキシ基で官能化された(コ)ポリマー20~99.9重量%(硬化可能な接着剤の全体に対し)、(B) 熱によりおよび/またはUV放射線の供給により、(コ)ポリマー(A)のエポキシ基の反応下での(コ)ポリマー(A)の硬化、とりわけカチオン硬化を誘発し得る少なくとも1種の硬化剤0.1~5重量%(硬化可能な接着剤の全体に対し)、(C) 任意選択でさらなる構成成分0~79.9重量%からの硬化可能な接着剤に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子的または光電子的装置を浸透物に対してカプセル化するための硬化可能な接着剤であって、以下の成分：

(A) エポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)の少なくとも1種30超～100重量%、好ましくは50～100重量%(エポキシ官能化(コ)ポリマーの基礎となるモノマーの全体を基準として)をベースとする、重量平均モル質量が少なくとも5,000g/molの範囲内の、エポキシ基で官能化された(コ)ポリマー20～99.9重量%(硬化可能な接着剤の全体を基準として)、

(B) 熱によりおよび/またはUV放射線の供給により、(コ)ポリマー(A)のエポキシ基の反応下での(コ)ポリマー(A)の硬化、とりわけカチオン硬化を誘発し得る少なくとも1種の硬化剤0.1～5重量%(硬化可能な接着剤の全体を基準として)、

(C) 任意選択的にさらなる構成成分0～79.9重量%

からの硬化可能な接着剤。

【請求項 2】

エポキシ官能化(コ)ポリマーの重量平均モル質量が、少なくとも10,000g/mol、好ましくは少なくとも20,000g/molであることを特徴とする、請求項1に記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 3】

エポキシ官能化(コ)ポリマーの重量平均モル質量が、最高200,000g/mol、好ましくは最高150,000g/mol、非常に好ましくは最高100,000g/molであることを特徴とする、請求項1または2に記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 4】

感圧接着特性を特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 5】

エポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)の1種、複数、またはすべてに脂環式エポキシドが用いられることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つに記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 6】

脂環式エポキシドとして、3,4-エポキシシクロヘキシル置換モノマーが選択され、とりわけ3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリラート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリラート、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリラート、3,4-エポキシシクロヘキシルアクリラートの群から選択されることを特徴とする、請求項5に記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 7】

官能化(コ)ポリマーを製造する際のコモノマーとして、ケイ素含有化合物、とりわけアクリル化またはメタクリル化されたアルコキシラン含有コモノマーが用いられることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つに記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 8】

接着剤が、エポキシドのカチオン硬化のための熱活性化性硬化剤を、熱活性化性酸発生剤(Thermal Acid Generator、TAG)の形態で含有していることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一つに記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 9】

エポキシドのカチオン硬化のための熱活性化性硬化剤として、以下のリスト：ピリジニウム塩、アンモニウム塩(とりわけアニリニウム塩)、スルホニウム塩(とりわけチオラニウム塩)、ランタノイドトリフラートからの1種または複数の代表物が用いられることを特徴とする、請求項8に記載の硬化可能な接着剤。

【請求項 10】

光開始剤(Photo Acid Generator、PAG)を硬化剤として含有していることを特徴とする、請求項1～9のいずれか一つに記載の接着剤。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

250 nm 超かつ 350 nm 未満の UV 光を吸収する光開始剤が選択されることを特徴とする、請求項 1 0 に記載の接着剤。

【請求項 1 2】

少なくとも 1 種の接着樹脂を含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一つに記載の接着剤。

【請求項 1 3】

脂肪族または脂環式の性質の少なくとも 1 種の反応性樹脂を含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一つに記載の接着剤。

【請求項 1 4】

接着剤が、1 種または複数の添加剤を含有しており、好ましくは、可塑剤、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、プロセス安定化剤、光安定剤、加工助剤、ポリマー、とりわけエラストマーまたは熱可塑性エラストマーの性質のポリマーからなる群から選択される 1 種または複数の添加剤を含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の接着剤。

10

【請求項 1 5】

1 種または複数のシランが混合されていることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一つに記載の接着剤。

【請求項 1 6】

1 種または複数のフィラーを含有しており、好ましくは、ナノスケールのフィラー、透明なフィラー、ならびに / またはゲッターフィラーおよび / もしくはスカベンジャーフィラーを含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一つに記載の接着剤。

20

【請求項 1 7】

スペクトルの可視光 (約 400 nm ~ 800 nm の波長領域) 内で透明であり、かつ / または少なくとも 75 %、とりわけ少なくとも 90 % の透過率 (試験 F 1 に基づく) を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一つに記載の接着剤。

【請求項 1 8】

最高 5.0 %、好ましくは最高 2.5 % のヘイズ (試験 F 2 に基づく) を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一つに記載の接着剤。

【請求項 1 9】

少なくとも 150 時間、好ましくは少なくとも 250 時間の試験 B に基づく破過時間を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一つに記載の接着剤。

30

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一つに記載の接着剤の少なくとも 1 つの層および支持体を含む接着テープであって、前記支持体が、 $WVTR < 0.1 \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$ および $OTR < 0.1 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ の浸透バリアを有することを特徴とする接着テープ。

【請求項 2 1】

支持体が、コーティングされたプラスチックフィルムであることを特徴とする、請求項 2 0 に記載の接着テープ。

【請求項 2 2】

支持体が、最高 1 mm、好ましくは最高 100 μm の層厚の柔軟な薄いガラスの層を有しており、好ましくは支持体が、最高 1 mm の層厚の薄いガラスの層からなっており、さらに好ましくは、薄いガラスがホウケイ酸ガラスまたはアルカリを含まないアルミノホウケイ酸ガラスであることを特徴とする、請求項 2 0 に記載の接着テープ。

40

【請求項 2 3】

薄いガラスが、テープ状の形状で存在することを特徴とする、請求項 2 2 に記載の接着テープ。

【請求項 2 4】

(光) 電子的装置のカプセル化のための、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか一つに記載の接着剤または前記接着剤を備えて形成された片面もしくは両面接着性の接着テープの使用。

50

【請求項 25】

接着剤および/または(光)電子的装置のカプセル化すべき領域が、接着剤の適用の前、最中、および/または後で加熱されることを特徴とする、請求項 24 に記載の使用。

【請求項 26】

接着剤が、(光)電子的装置上に適用された後、部分架橋または最終架橋されることを特徴とする、請求項 24 または 25 に記載の使用。

【請求項 27】

電子構造物、とりわけ有機電子構造物および接着剤を備えた電子的装置であって、(光)電子構造物が接着剤によって少なくとも部分的にカプセル化されている電子的装置において、

接着剤が、請求項 1 ~ 26 のいずれか一つに基づいて形成されており、かつ硬化して存在していることを特徴とする電子的装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、少なくとも 1 種のエポキシ基で高官能化されたポリ(メタ)アクリレートと、少なくとも 1 種の開始剤と、任意選択でさらなる構成成分とからの接着材料ベースを含有する水蒸気遮断接着剤、この水蒸気遮断接着剤を備えた接着テープ、およびそのような接着剤または接着テープの、湿気の影響を受けやすい(光)電子構造物を封止するための使用、ならびに第 1 の土台と、第 2 の土台と、その間に配置されており、硬化した形態の本発明による接着剤の少なくとも 1 つの層を備えた接着テープとを含む貼り付いた複合体に関する。

【背景技術】**【0002】**

例えば有機発光ダイオード(OLED)のような湿気の影響を受けやすい有機構成物のカプセル封じには、水蒸気遮断接着剤とも言う特殊なバリア接着剤が使用される。(光)電子的な構造物または装置を封止するための優れた接着剤は、酸素およびとりわけ水蒸気に対する低い浸透性を有しており、装置への十分な付着性を有しており、かつ装置表面を良好に流れることができる。装置への付着性が低いと、界面でのバリア作用が低下し、これにより、接着剤の特性に関係なく、酸素および水蒸気の侵入が可能になる。接着剤特性は、接着剤と土台の間の接触が連続的である場合にしか、接着剤のバリア作用に関する決定的な要因ではない。

【0003】

バリア作用を特徴づけるために、通常は酸素透過率OTR(Oxygen Transmission Rate)および水蒸気透過率WVTR(Water Vapor Transmission Rate、試験A)を提示する。このそれぞれの率は、温度および分圧ならびに場合によってはさらなる測定条件、例えば相対湿度の特定の条件下で、フィルムを貫通する酸素または水蒸気の面積当たりおよび時間当たりの流量を示している。これらの値が小さければそれだけ、それぞれの材料はカプセル化により良く適している。これらの基本前提条件から、WVTRおよびOTRが低い非極性材料は封止用途に特に適しており、これに対して例えばポリ(メタ)アクリレートのような極性材料は適していないことを導き出すことができる。このような違いはDE102008047964A1(特許文献1)で指摘されている。浸透性の提示は、WVTRまたはOTRの値にだけ基づくのではなく、例えば材料の厚さのような浸透の平均経路長についてのデータまたはある特定の経路長への規格化も常に内包している。

【0004】

影響を受けやすい(光)電子構造物の縁をカプセル封じするための従来技術では、現在のところ、水蒸気遮断接着剤またはバリア接着剤としてエポキシ液状接着剤をしばしば使用している。平面的なカプセル封じには、感圧接着材料、接着テープ、および接着フィルムが提供されている。このために液状エポキシドにポリマーおよび接着樹脂が添加され、

10

20

30

40

50

これにより配合物が感圧接着性になる。エポキシ樹脂の割合と共にバリアパフォーマンスが上昇することが試験で示された。

【0005】

接着剤中のエポキシ割合と共にバリアパフォーマンスが上昇するので、つまり高いエポキシ割合を実現することが望ましい。しかしながらこれに関し、通常のエポキシは液状であり、したがってエポキシ割合の上昇により、フィルム特性が低下し、かつ加工挙動（例えば接着接合部からの滲出傾向）に悪影響を及ぼすことが問題である。この理由から、現在のバリア接着剤はそれらのエポキシ含有率が制限されている。典型的には、エピクロロヒドリンベースのエポキシ樹脂の粘度は、エピクロロヒドリンの例えばビスフェノール - A に対する比率およびその結果として生じる少しの分子量上昇によって調整される [「Epoxy Adhesive Formulations」2006、E. M. Petrie、30頁以降（非特許文献1）]。欠点は、製造プロセスに基づく、電子機器産業での用途では許容されない高いハロゲン含有率である。エポキシを蒸留によって精製することは確かにできるが（例えばEpikote 828 LVEL）、これは蒸留可能な（液状）エポキシでしか機能せず、これらの（液状）エポキシにより再び生じる上述の加工特性での欠点に基づき、とりわけ接着フィルム用の接着剤中にはこれらを高い割合で配合することはできない。さらなる可能性は、いわゆるb - ステージ化されたエポキシ系である。これは、既に少し架橋しており、したがってもう液状ではないエポキシ系である。しかしながらこの系の大きな欠点は、冷却して出荷しなければならないことであり、なぜならそうしなければ架橋反応が進行し、エポキシが完全に架橋するからである。

10

20

【0006】

概念「滲出」またはさらに「Oozing」とは、本発明の意味において、まったくまたは十分には硬化していない接着層または接着複合体の側面から接着剤が出てくることである。これは、低温クリープとしておよび/または圧力下でおよび/または温度上昇時に起こる可能性があり、望ましくない。

【0007】

エピクロロヒドリンルートを経ては製造されない、例えばエポキシクロヘキシル誘導体のようなより特殊なエポキシモノマーは、しばしば非常に低粘度である。これに関する一例はUvacure 1500である。

30

【0008】

したがって、未架橋状態で十分に高い粘度で提供することができ、しかしそれにもかかわらず貼付条件下では貼り付けるべき土台表面を良好に流れることができ、したがってバリア接着剤と土台表面との間の連続的な接触を達成できる硬化可能なエポキシが必要とされている。この前提条件下では、求められる硬化可能なエポキシまたは硬化可能なエポキシを含有する硬化可能な接着剤は、良好な水蒸気遮断特性を有することが望ましく、かつこれらの接着剤の貼付特性との組合せで、影響を受けやすい（光）電子構造物の封止に良く適していることが望ましい。これらの硬化可能なエポキシは簡単に製造できるべきである。

【0009】

バリア特性においては、いわゆる破過時間が特に重要である（「Lag-time」、試験B）。この特性は、封止層がとりわけ有機（光）電子機器のような影響を受けやすい機能要素に湿気を寄せ付けない期間によって、封止層の遮断能力を表している。試験Bに基づく破過時間が少なくとも150時間、好ましくは少なくとも250時間の水蒸気遮断接着剤が求められている。

40

【0010】

AU758128B2（特許文献2）は、貯蔵安定性でカチオン硬化性の多官能性エポキシ混合物を記載している。この公報によれば、多官能性エポキシ樹脂の貯蔵安定性を達成するには、意図しない早すぎる重合を回避する必要がある。これは、多官能性エポキシモノマーを重合する際に、有機および/または無機のアルカリ土類またはアルカリ金属

50

化合物 0.0005 ~ 10 重量%を加えることによって達成される。つまり、所望の架橋前の重合がいかなる場合にも回避されている。この公報から読み取れるのは、これらの接着剤の発明による安定化だけでなく、カチオン硬化性の液状接着剤にはエポキシクロヘキシル誘導体が特に好ましいことであり、したがってこのモノマーからも高粘度のエポキシドを製造できれば望ましい。

【0011】

SG160949B (特許文献3)は、ジエポキシドとジイソシアナートを反応させることを提案している。この混合物からは、環状トリマー(イソシアヌラート)と、重量平均分子量が3,000g/mol未満で多分散度の低いオキサゾリジノンとが形成され、これらをその後、エポキシドのように硬化させることができる。この場合、少なくとも二官能性の物質を使用する必要がある。なぜならそうしなければ、その後の硬化のための反応基が提供されないからである。しかしながら生じる化合物の粘度は低い。

10

【0012】

接着テープの形態で使用されるエポキシドベースの硬化可能な接着剤が公知である。これらの接着剤は典型的には、エラストマー、熱可塑性ポリマー、または熱可塑性エラストマーであり得るフィルム形成剤成分と、この場合にはエポキシドベースの反応性樹脂および硬化剤系(活性化剤系または開始剤系とも言う)からなることが多い反応性成分とを含有している。例は、EP1028151B1(特許文献4)(ポリ(メタ)アクリラート/低分子エポキシ樹脂)、EP620259A1(特許文献5)(ポリエステル/低分子エポキシ樹脂)、EP721975(特許文献6)(ポリオレフィン/低分子エポキシ樹脂)、およびDE19519499A1(特許文献7)(熱可塑性ポリウレタン/低分子エポキシ樹脂)で見つけることができる。

20

【0013】

概念「硬化可能な接着剤」とは、本発明に意味においては、硬化剤/開始剤/活性化剤の成分の作用により、ならびに場合によっては熱および/または放射線のような追加的な刺激との組合せで、少なくとも1種の製剤構成成分のモル質量増大および/または架橋に至る反応に関与し得る官能基を含有する製剤のことである。

【0014】

概念「硬化剤」、「開始剤」、「活性化剤」は、本発明の意味においては同義語として使用されている。これらは、エポキシ官能基の関与の下、場合によっては熱および/または放射線のような追加的な刺激との組合せで、硬化反応をもたらし得る物質または物質混合物を表している。

30

【0015】

さらに、接着テープの形態で使用されるべき硬化可能な接着剤の場合、通常は、貯蔵条件下での十分な貯蔵安定性を保証する必要があり、これにより、接着テープを複雑でない様式で輸送および備蓄することができ、その後、活性化ステップでおよび活性化条件下で初めて本来の反応性が現れる/現れることになっている。このような潜在性なしでは、上記の接着テープの実用性は制限される。

【0016】

ここでは、カチオン硬化性のエポキシ系およびここではなかでも(環状)脂肪族エポキシドをベースとするエポキシ系がとりわけ適しており、これらのエポキシ系は、酸発生性開始剤を用いた活性化により、熱によって(「Thermal Acid Generator」、TAG)および/または紫外線の作用下で(「Photo Acid Generator」、PAG)反応する。(環状)脂肪族エポキシドはこれらの開始剤により、グリシジルエーテルより効率よく硬化することができる(J. V. Crivello, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 1999, 37, 4241~54(非特許文献2))。ただし、このような活性化に特に適した(環状)脂肪族エポキシドをベースとする配合物に関しては、当業者に提供されている様々な反応性樹脂が、グリシジルエーテルベースの反応性樹脂の場合の豊富さにははるかに及ばない。入手可能な(環状)脂肪族エポキシドをベースとする反応性樹脂は、それだけでなく低分

40

50

子で存在しており、これは、ホットプレス条件下でのまたはそれどころか室温での滲出という問題を引き起こす可能性がある。なぜなら未転化で低分子の反応性樹脂は軟化剤として機能するからである。したがって、接着剤のためのおよびここではとりわけフィルム形態の接着剤のための、前述の欠点を有さないかまたは低減させた反応性樹脂が求められている。

【0017】

WO98/21287A1(特許文献8)は、(a)放射線硬化可能なモノマー/プレポリマーシロップ、なかでもポリ(メタ)アクリラート成分と、(b)エポキシ樹脂成分と、(c)光開始剤成分と、(d)求核性の熱活性化剤とを含有する熱硬化可能な接着系のための、放射線によって硬化可能な前駆物質を記載している。オリゴマーおよびポリマーのエポキシドは、成分(b)として使用することができる。脂環式エポキシドで官能化された(コ)ポリマーは明示的には挙げられていない。それどころか脂環式エポキシドは基本的にはあまり有利でないと記載されている(当該公報の19頁、2行を参照)。TAGまたはPAGを用いた硬化は規定されていない。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

10

【0018】

US4,552,604A(特許文献9)は、エポキシ樹脂の存在下での光重合によりポリ(メタ)アクリラートが形成されるいわゆる「dual cure」系のさらなる一例である。液状組成物の光重合はライナー上で行われる。光重合されたフィルムは、貼付のために最後に熱で硬化される。光重合は、熱硬化可能なエポキシ成分のためのポリマーマトリクスを形成するために利用される。超酸を発生させる開始剤による硬化は挙げられていない。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

20

【0019】

EP2545132A1(特許文献10)は、ポリアクリラートをベースとする光硬化可能な感圧接着材料を開示している。このポリアクリラートは、エポキシ官能化モノマーを少ない割合で含有しており、このエポキシ官能化モノマーにより、感圧接着材料の架橋を行うことができる。エポキシ官能化モノマーの割合は非常に少なく、したがって前述のコポリマーでは、感圧接着剤より明らかに高い貼付強度をもつ反応性接着テープを簡単に得ることはできない。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

30

【0020】

EP819746A1(特許文献11)は、硬化可能な接着フィルムを記載しており、これらの接着フィルムの配合物は、高分子ポリアクリラートと、光重合可能なエポキシ成分と、カチオン光開始剤とを含有している。記載によればこのポリアクリラートも、エポキシ基を少ない割合で、例えばコポリマーの約2%で含有することができる。エポキシ成分に関し、特殊な選択はなされていない。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

【0021】

EP914027A1(特許文献12)も、硬化可能な接着フィルムを記載しており、これらの接着フィルムは、ポリアクリラートと、エポキシ成分と、潜在性硬化剤とを含有することができる。このポリアクリラートは、少ない割合のグリシジル(メタ)アクリラートを含有することができる。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

40

【0022】

WO2013/101693A1(特許文献13)は、光開始によりラジカル重合されるアクリラートモノマー混合物と、エポキシ成分とから生成された熱硬化可能な接着フィルムを開示している。エポキシ官能化(メタ)アクリラートモノマーは挙げられていない。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

【0023】

50

WO2015/048012A1(特許文献14)は、ベンゾオキサジンと反応し得るポリメタクリレート成分を含有する熱硬化可能な感圧接着系を記載している。このためにポリメタクリレート成分は、なかでも、好ましくはモノマーとしてのグリシジルメタクリレートを介してポリマーに導入されるエポキシ基を含有することができる。記載からは、いわゆるFox式(U. W. Gedde, Polymer Physics, 1999, Kluwer, Dordrecht, 70頁(非特許文献3))を使って算出されるガラス転移温度を読み取ることができる。Fox式は、均質な混合物のガラス転移温度を計算によって見積もることを可能にし、このために混合物の出発成分のガラス転移温度を利用し、これらの成分のそれぞれの混合割合を介して数値を決定する。そこで用いる基本データは、対応するモノマーの仮想ホモポリマーのガラス転移温度に関する。このために、モル質量が非常に高いホモポリマー、詳しくはガラス転移温度が分子量によってもう変化しないホモポリマーをリストアップした表の値を用いることができる。上記のFox式を、ガラス転移温度へのポリマーモル質量の影響を表すいわゆるFox-Flory関係式(式G1)と間違えてはならない。したがってWO2015/048012A1(特許文献14)で記載されているポリマーの場合、非常に高い分子量を出発点とすることができ、比較的小さな分子量のポリマーの利用は考慮されなかったようである。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

10

【0024】

WO1999/057216A1(特許文献15)は、エチレン酢酸ビニルコポリマーおよびエポキシ成分を含有する配合物を開示しており、このエポキシ成分は重合体であってもよい。具体的な例として、グリシジルメタクリレートを含有するポリマーが挙げられている。(環状)脂肪族エポキシ置換(メタ)アクリレートのポリマーは挙げられていない。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

20

【0025】

WO2012/165259A1(特許文献16)は、UV放射線によって硬化される重合可能な液状接着配合物を記載している。このために配合物は、脂環式エポキシ基および(メタ)アクリレート基をもつモノマーを含有している。加えてこれらの配合物は、一方では(メタ)アクリレート基のラジカル重合のための光開始剤を、他方ではエポキシ基のカチオン重合のための光開始剤を含有している。この場合、照射が両方の反応プロセスを同時に開始させる。これらの配合物は、臭いおよび適用時の滲出傾向のような、液状接着系には通常の欠点を有している。これに加え、ラジカル硬化プロセスが不利に影響を及ぼし得る。なぜならこの種の硬化は照射中しか進行せず、かつこのメカニズムにより陰の領域内の接着材料には硬化反応が達しないからである。影響を受けやすい(光)電子構造物の封止の範囲内での使用は規定されていない。

30

【0026】

US2010/0137530A1(特許文献17)は、低分子および高分子のエポキシ樹脂を含有するエポキシ接着剤を開示している。これらのエポキシ樹脂は、グリシジルエーテルのオリゴマーである。この接着剤に関しては、OLED用の封止剤としての使用が提案されている。しかしながらこれらの系の欠点は典型的にはハロゲン含有率であり、かつそれに伴い、例えば電子機器分野での用途にはこれらの除去のための手間のかかる方法が必要なことである。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0027】

【特許文献1】DE102008047964A1

【特許文献2】AU758128B2

【特許文献3】SG160949B

【特許文献4】EP1028151B1

【特許文献5】EP620259A1

【特許文献6】EP721975

50

【特許文献7】DE 195 194 99 A 1
 【特許文献8】WO 98 / 212 87 A 1
 【特許文献9】US 4, 552, 604 A
 【特許文献10】EP 2545132 A 1
 【特許文献11】EP 819746 A 1
 【特許文献12】EP 914027 A 1
 【特許文献13】WO 2013 / 101693 A 1
 【特許文献14】WO 2015 / 048012 A 1
 【特許文献15】WO 1999 / 057216 A 1
 【特許文献16】WO 2012 / 165259 A 1
 【特許文献17】US 2010 / 0137530 A 1

10

【非特許文献】

【0028】

【非特許文献1】「Epoxy Adhesive Formulations」2006、E. M. Petrie、30頁以降

【非特許文献2】J. V. Crivello、J. Polym. Sci. A Polym. Chem.、1999、37、4241~54

【非特許文献3】U. W. Gedde、Polymer Physics、1999、Kluwer、Dordrecht、70頁

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0029】

いまでは、エポキシ基、とりわけ（環状）脂肪族エポキシ基で官能化された（コ）ポリ（メタ）アクリラートを含有する接着剤が、提起された課題に非常に良く適していることが分かった。これは意外である。なぜならこの種のベース（コ）ポリマーのポリ（メタ）アクリレート骨格の極性に基つき、必要とされるバリア作用を期待できなかったからである。

【課題を解決するための手段】

【0030】

これに応じて本発明は、以下の成分：

（A）エポキシ基で官能化された（メタ）アクリル（コ）モノマー（a）の少なくとも1種30超～100重量%、好ましくは50～100重量%（エポキシ官能化（コ）ポリマーの基礎となっているモノマー全体に対し）をベースとする、重量平均モル質量が5,000g/mol～200,000g/molの範囲内の、エポキシ基で官能化された（コ）ポリマー20～99.9重量%（硬化可能な接着剤全体に対し）、

（B）熱によりおよび/またはUV放射線の供給により、（コ）ポリマー（A）のエポキシ基の反応下での（コ）ポリマー（A）の硬化、とりわけカチオン硬化を誘発し得る少なくとも1種の硬化剤0.1～5重量%（硬化可能な接着剤全体に対し）、

（C）任意選択でさらなる構成成分0～79.9重量%

からなる、（光）電子部品を封止するための硬化可能な接着剤に関する。

40

【0031】

モル質量のデータは、測定方法Cに基づくGPCを用いた測定に関するものである。

【0032】

概念「（コ）ポリマー」は、本発明の意味においてはホモポリマーまたはコポリマーに対して統合的に使用される。したがって本明細書の枠内でポリマーについて述べる場合には、それぞれの関連から別のことが明らかでない限り、（コ）ポリマーを意図している。

【0033】

概念「（コ）ポリ（メタ）アクリレート」とは、本発明の意味においては（メタ）アクリルモノマーおよび場合によってはさらなる共重合可能なコモノマーからの、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートのホモポリマーまたはコポリマーのことである。

50

【0034】

概念「(メタ)アクリラート」および形容詞「(メタ)アクリルの」により、とりわけアクリル酸エステルのようなアクリル酸誘導体およびとりわけメタクリル酸エステルのようなメタクリラートからなる群からの化合物を統合的に表している。

【0035】

「(共)重合可能な」は、本発明の意味においては、1つのモノマー種または少なくとも2つのモノマー種の混合物の、モル質量増大により(コ)ポリマーを形成する能力を意味している。

【0036】

好ましくはエポキシ官能化(コ)ポリマー(A)の重量平均モル質量は少なくとも10,000g/mol、非常に好ましくは少なくとも20,000g/molである。さらに好ましくはエポキシ官能化(コ)ポリマー(A)の重量平均モル質量は最高150,000g/mol、非常に好ましくは最高100,000g/molである。

【0037】

エポキシ官能化(コ)ポリマーの基礎となっているモノマーの、全体における割合に対応して、エポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)の、エポキシ官能化(コ)ポリマー中の(コ)モノマー割合は、30重量%超~100重量%、好ましくは少なくとも50重量%である。

【0038】

非常に好ましくは、エポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)として脂環式エポキシドが用いられるか、またはエポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)が複数存在する場合は、これらのエポキシ基で官能化された(メタ)アクリル(コ)モノマー(a)の1種、複数、もしくはすべてに脂環式エポキシドが用いられる。とりわけ有利には、(コ)モノマー(a)の50重量%超に脂環式エポキシドが用いられ、特に好ましくは、(コ)モノマー(a)の意味において専ら脂環式エポキシドが用いられる。

【0039】

官能化(コ)ポリマーの少なくとも1種は、任意選択で、以下のモノマーに属する構成要素を含むことができ(この場合、いずれにしても1種のコポリマーは存在する)、これに関し、以下に挙げるモノマー種(b)、(c)、および(d)の各々は、それぞれ別のモノマー種の存在に関係なく存在することができる。

(b) ガラス転移温度が少なくとも25、とりわけ少なくとも50の1種もしくは複数のコモノマー(コポリマー中のコモノマー割合は0重量%~70重量%未満、好ましくは最高50重量%まで)

および/または

(c) ガラス転移温度が25度未満、とりわけ最高0の1種もしくは複数のコモノマー(コポリマー中のコモノマー割合は0重量%~70重量%未満、好ましくは最高50重量%まで)

および/または

(d) エポキシ基とは違う官能基、とりわけケイ素含有基を少なくとも1つはもっている1種もしくは複数のコモノマー(コポリマー中のコモノマー割合は0重量%~10重量%まで、好ましくは5重量%まで)。

【0040】

本明細書の枠内では、(コ)ポリマー中のモノマー割合または(コ)モノマー割合により、その(コ)モノマーに属する繰返し単位(構成要素)の、当該ポリマー中の割合が表されている。

【0041】

相応のコポリマーを製造するために重合すべきポリマー混合物中のモノマー割合が、有利には相応に選択される。

【0042】

10

20

30

40

50

本明細書中のガラス転移温度のデータは、方法D1に基づくDSCを用いた測定に関するものである。

【0043】

硬化可能な接着剤中の官能化(コ)ポリマー(A)の割合は、少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも50重量%、非常に好ましくは少なくとも70重量%である。この割合は接着剤の99.9重量%までであってもよい。

【0044】

好ましくは、未硬化の官能化(コ)ポリマー(A)のガラス転移温度は少なくとも0、非常に好ましくは、少なくとも25 またはそれどころか少なくとも35 である。このガラス転移温度は最高100、好ましくは最高80 である。ただし本発明の代替的な実施形態では、官能化(コ)ポリマー(A)のガラス転移温度が0 未満であってもよい。

10

【0045】

接着剤での少なくとも1種の硬化剤(B)の割合は、少なくとも0.1重量%~好ましくは最高5重量%までである。非常に好ましくは、硬化可能な接着剤の配合物全体に対して少なくとも0.3重量%~3重量%までである。

【0046】

さらなる任意選択の構成成分(C)の割合は、このような構成成分が使用される場合に限り、かつ構成成分の種類に応じて、硬化可能な接着剤の配合物全体に対して最高79.9重量%、とりわけ最高69.9重量%、好ましくは最高49.9重量%、非常に好ましくは最高29.9重量%である。

20

【0047】

好ましくは、硬化可能な接着剤は未硬化状態では、反応性接着フィルムと、貼り付けるべき土台とからなる接着複合体をラミネート加工によって製作する温度未満の第1のガラス転移温度を有し、したがってこの配合物は、圧力下での規定の時間内でのラミネート条件下で、1つ/複数の土台に十分に濡れることができる。ラミネート加工に利用される温度は、本発明の意味においては「ラミネート温度」と言う。ラミネート温度とガラス転移温度との間の温度差は、好ましくは少なくとも約40、とりわけ少なくとも約70、またはそれどころか少なくとも100 であり、これに関してはラミネート温度がガラス転移温度より高い。ラミネート温度は、有利には40 ~ 100 の間、とりわけ50 ~ 80 の間である。熱活性化性接着剤の場合、ラミネート温度は、活性化温度、つまり硬化可能な接着剤の硬化が開始される温度より低い。この場合、ラミネート温度と活性化温度との間の差は、有利には少なくとも20、とりわけ少なくとも40 である。

30

【0048】

これに対して硬化した接着剤のガラス転移温度は、未硬化の接着系より非常に好ましくは少なくとも40、とりわけ少なくとも100 高い。(コ)ポリマー(A)中および場合によってはさらなる構成成分(C)中の反応基の数を大きくすることで、硬化状態でのガラス転移温度を、高い架橋度のゆえに決定できなくするかまたは分解温度より高くすることができる。

【0049】

さらに有利には、硬化した(コ)ポリマー(A)自体のガラス転移温度が、未硬化の(コ)ポリマーより少なくとも40、とりわけ少なくとも100 高いことである。(コ)ポリマー(A)中の反応基の数を大きくすることで、硬化状態でのガラス転移温度を、高い架橋度のゆえに決定できなくするかまたは分解温度より高くすることができる。

40

【0050】

「硬化した系」または「硬化した接着剤」という呼称は本発明の意味においては、官能化(コ)ポリマー(A)を含む接着剤が、硬化剤成分の作用ならびに場合によっては熱および/または放射線のようなさらなる刺激によって活性化されており、かつ反応が(コ)ポリマー(A)の官能基の関与下で起こったことを意味している。ただし、硬化反応に化学的に関与し得るすべての官能基が反応する必要はない。むしろ官能基の50%の転化率

50

でも十分に高いガラス転移温度を既にもたすことができ、かつ封止用途に非常に良く適し得る。50%の転化率はここでは例として挙げている。60%、70%、80%、もしくは90%のようなより高い転化率、またはそれどころか40%もしくは30%のようなより低い転化率にも同様に上の記述が有効であり得る。重要なことは、硬化を実施した後のバリア特性が用途にかなっていることであり、つまり試験Bに基づく破過時間が少なくとも150時間であることである。

【0051】

この接着剤は、標準条件（23℃、相対湿度50%）下で感圧接着性であることができる。接着剤はこの場合、未硬化状態でのガラス転移温度が0℃未満、好ましくは最高-25℃である。この特性は、後の貼付プロセスのための接着テープ切片的の事前寸法決定またはさらに接着製品構造を製造する際のラミネート工程のような仕上げプロセスおよび部品貼付を簡単にする。この場合、ラミネートプロセスでは必ずしも温度を上昇させて作業する必要はなく、ラミネート圧力によって既に接着剤と貼り付けるべき土台との十分な接触を実現できるので、室温でラミネートすることができる。この場合、硬化にはUV放射線を特に提案する。ただし熱活性化も可能である。

10

【0052】

概念「感圧接着剤」または「感圧接着性接着剤」（PSA；英語：「pressure sensitive adhesives」）とは、慣例に従い、場合によっては例えば接着樹脂のようなさらなる成分の適切な添加により、適用温度（別の規定がない限り室温、つまり23℃）で持続的に接着性であり、かつ永続的に接着能力があり、かつ接触の際に多数の表面にくっつき、とりわけすぐにくっつくような、粘弾性ポリマー剤のことである（いわゆる「タック」[接着性または初期粘着性とも言う]を有する）。「感圧接着剤」または「感圧接着性接着剤」は、適用温度で既に、溶剤または熱による活性化なしで、場合によっては多少なりとも高い圧力の影響下で、貼り付けるべき土台を十分に濡らすことができ、よって接着剤と土台との間で、付着に十分な相互作用を形成することができる。

20

【0053】

しかし接着剤が標準条件（23℃、相対湿度50%）下ではまったくまたは少ししか感圧接着性でないことも可能である。その場合、これを調整するため、接着剤の未硬化状態でのガラス転移温度は、典型的には少なくとも0℃、好ましくは少なくとも25℃である。この特性は、貼付プロセスでの接着製品の有利な配置を可能にし、かつ誤った位置で表面に早くくっつきすぎないようにする。それだけでなくこの特性は、潜在反応性接着系に有利であることが分かっている。なぜならガラス状/靱弾性（zähelastisch）の状態での万一の反応性が有意に（運動力学的に）下げられており、これにより潜在性の改善が達成されるからである。この場合、ラミネートプロセスには圧力だけでなく温度上昇も必要である。

30

【0054】

加熱およびプレス下での適用、とりわけラミネート加工の際には、接着系が軟化し、接着系の濡れ挙動が向上し、これにより貼り付けるべき土台に対して接触を形成することができる。この関連では、本発明による官能化（コ）ポリマー（A）のモル質量が核心的に重要であり、なぜならモル質量は、所与の組成の場合、融体の粘弾特性およびここではとりわけ溶融粘度にも影響を及ぼすからである。モル質量が高ければそれだけ、一時的な架橋点としての絡み合いがより顕著に粘弾性挙動に影響を及ぼす。本発明による官能化（コ）ポリマー（A）のモル質量が、この（コ）ポリマー（A）の絡み合い分子量より低い場合、対応するこれらの（コ）ポリマーを含有する接着剤は、プレス条件下で、つまりガラス転移温度超で非常に流動性があり、かつ強い滲出挙動の危険をはらんでいる。これに対しモル質量が高すぎる場合、詳しくはガラス転移温度がモル質量によってもう変化しないモル質量範囲内の場合、ポリマーは既に強く絡み合いすぎており、これにより流動挙動は低減し、したがってプレス条件下での接着剤の良好な表面流動はもう保証されていない。

40

【0055】

50

加えて本発明による官能化(コ)ポリマー(A)はさらなる利点を提供する。つまり本発明は、滲出が生じ得る貼付ステップにおいて、反応系は硬化反応の活性化により分子量を増大させるという知見を利用する。その際、2つのプロセス、連鎖成長および架橋が生じる。両方のプロセスは、運動力学的に制御されており、かつ時間を必要とする。貼付条件下で熱を使用する場合、系の粘度は、粘度の温度依存性に対応して低下し、これは滲出を引き起こし得る。分子量増大は十分に迅速に起こらなければ、粘度の温度依存性に原理的に対抗する粘度のモル質量依存性で、入熱に由来する粘度低下を補うことができない。その帰結は、接着材料の望ましくない滲出およびきれいではない貼付結果である。

【0056】

しかし本発明による(コ)ポリマー(A)は、既にベースモル質量を有しており、したがって連鎖成長の少なくとも第1のステップは活性化前に既に起こっており、凝集性増大のための架橋だけが進行すればよい。もちろん活性化後にもさらなるモル質量増大が進行し、架橋と一緒に有利な湿気遮断特性をもたらす。

10

【0057】

以下に、本発明による接着剤の個々の構成成分をより正確に記載するが、その際の列挙は例として理解すべきである。

【0058】

(コ)ポリマー(A)

本発明によれば、モル質量が低すぎない、つまり少なくとも5,000 g/mol、好ましくは少なくとも10,000 g/mol、非常に好ましくは少なくとも20,000 g/molの反応性(コ)ポリマーが選択される。この最低モル質量は、(コ)ポリマーが、接着剤の顕著すぎる流動性を引き起こさないために重要である。加えて非常に有利なのは、モル質量が高すぎない、つまり好ましくは最高200,000 g/mol、さらに好ましくは最高150,000 g/mol、非常に好ましくは最高100,000 g/molの(コ)ポリマーである。好ましい最大モル質量は、貼付プロセスで利点を提供する。モル質量が高すぎる(コ)ポリマーは、貼付プロセスでの貼り付けるべき土台への表面流動挙動を低減させる。したがって、好ましくは、未硬化の反応性(コ)ポリマーのガラス転移温度がモル質量に依存するモル質量範囲からの(コ)ポリマーが選択される。ポリマーモル質量、Mと、ガラス転移温度、 T_G との間の依存性自体は公知であり、Fox-Flory関係式

20

30

$$1/T_G = 1/T_G + \text{const}/M \quad (G1)$$

(式中、 T_G は、 T_G がモル質量によってもう変化しないポリマーのガラス転移温度であり、constは、ポリマータイプに依存する定数である(T. Fox, P. J.

Flory, J. Polym. Sci., 1954, 14, 315~319))によって近似的に表されている。詳しくは、このモル質量範囲内の未硬化状態の反応性(コ)ポリマーが、プレスプロセス/ラミネートプロセスにとって秀でた粘弾性挙動を有しており、それも、とりわけプレス温度がガラス転移温度より高い場合のための、表面流動性と滲出挙動の特に有利なバランスを有することが分かった。このような(コ)ポリマーを含む接着剤のさらなる利点は、これらの接着剤をベースとする接着層の寸法安定性である。

40

【0059】

(コ)モノマー(a)

(コ)モノマー(a)に関しては、式(I)

【0060】

【化1】



(式中、 $-R^1$ は、 $-H$ または $-CH_3$ であり、 $-X-$ は、 $-N(R^3)-$ または $-O-$

50

であり、 $-R^3$ は、 $-H$ または $-CH_3$ であり、かつ $-R^2$ は、エポキシ官能化（ヘテロ）ヒドロカルビル基である）のモノマーが使用される。

【0061】

さらに好ましくは、基 R^2 は、エポキシ基で官能化されており、2～30個の炭素原子を有する直鎖状、分枝状、環式、または多環式の炭化水素を含む。この基の特に好ましい代表物は、3,4-エポキシシクロヘキシル置換モノマー、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアクリレートである。

【0062】

あまり好ましくはないが、それでもなお本発明に含まれる（コ）モノマー（a）は、グリシジル基含有（コ）モノマー、例えばグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートである。ただしグリシジル基におけるオキシラン単位の硬化特性は、とりわけカチオン硬化に関し、（環状）脂肪族エポキシドの硬化特性とは異なっている。加えてグリシジルーエテルベースの系はその製造プロセスの理由から、たいてい残留ハロゲンを含む。しかし本発明による接着剤は、好ましくは、とりわけ塩素および臭素に関して非常に低いハロゲン含有率（ $< 1000 \text{ ppm}$ 、好ましくはそれどころか $< 100 \text{ ppm}$ ）を有する。

【0063】

硬化中の（コ）ポリマー（A）中のエポキシ基の割合により、架橋密度を調整できるので、（コ）ポリマー（A）中の（コ）モノマー（a）の割合により、接着剤のバリア特性だけでなく機械的特性も調整することができる。粘弾特性に関しては、（コ）モノマー（a）の低い割合はあまり弾性でない接着層を、より高い割合はより顕著に弾性の接着層をそれぞれ生じさせる。

【0064】

コモノマー（b）

コモノマー（b）は、とりわけエポキシ基を有さない。コモノマー（b）の意味においては、当業者に公知のすべての、とりわけエポキシ基を有さない（メタ）アクリレートモノマーおよびそのほかの共重合可能なビニルモノマーを用いることができ、コモノマー（b）は、（コ）モノマー（a）ならびに場合によっては存在するコモノマー（c）および/または（d）と共重合可能であり、かつコモノマー（b）は、仮想ホモポリマーとしてのガラス転移温度（この関連では、モル質量に依存しないガラス転移温度範囲、 T_g 内での、対応するモノマーからのホモポリマーのガラス転移温度が意図されている）が少なくとも25、とりわけ少なくとも50である。そのようなモノマーは、本明細書の枠内では「硬質モノマー」とも言う。このようなコモノマーの選択に関し、例えばポリマーハンドブック（J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke（発行者）、第4版、1999、J. Wiley, Hoboken、第1巻、VI/193章）を参照することができる。有利にはWO2015/082143A1に基づくいわゆるマクロマーも用いることができる。好ましいコモノマーは、化学的な構造形式により、硬化反応の開始前には（コ）モノマー（a）のエポキシ官能基との反応性を実質的に有さないか、またはエポキシ官能基の反応に関して開始もしくは触媒するように作用するか、またはエポキシ官能基との反応性がほかの方法で阻止されているコモノマーである。

【0065】

コモノマー（b）の割合により、接着剤の接着技術的および機械的な特性を調整することができる。コモノマー（b）は、接着剤をより硬質にする傾向がある。

【0066】

コモノマー（c）

コモノマー（c）は、とりわけエポキシ基を有さない。コモノマー（c）の意味においては、当業者に公知のすべての、とりわけエポキシ基を有さない（メタ）アクリレートモ

10

20

30

40

50

ノマーおよびそのほかの共重合可能なビニルモノマーを用いることができ、コモノマー(c)は、(コ)モノマー(a)ならびに場合によっては存在するコモノマー(b)および/または(d)と共重合可能であり、かつコモノマー(c)は、仮想ホモポリマーとしてのガラス転移温度(この関連では、モル質量に依存しないガラス転移温度範囲、 T_g 内の、対応するモノマーからのホモポリマーのガラス転移温度が意図されている)が25未満、とりわけ最高0である。そのようなモノマーは、本明細書の枠内では「軟質モノマー」とも言う。このようなコモノマーの選択に関し、この目的にも例えばポリマーハンドブック(J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Gulke (発行者)、第4版、1999、J. Wiley, Hoboken、第1巻、VI/193章)を参照することができる。有利にはWO2015/082143A1に基づくいわゆるマクロマーも用いることができる。好ましいコモノマーは、化学的な構造形式により、硬化反応の開始前には(コ)モノマー(a)のエポキシ官能基との反応性を実質的に有さないか、またはエポキシ官能基の反応に関して開始もしくは触媒するように作用するか、またはエポキシ官能基との反応性がほかの方法で阻止されているコモノマーである。

【0067】

コモノマー(c)の割合により、接着剤の接着技術的および機械的な特性を調整することができる。コモノマー(c)は、接着剤をより軟質にする傾向があり、感圧接着性を実現することができる。

【0068】

コモノマー(d)

コモノマー(d)の意味において用いられるモノマーは、とりわけ、(コ)モノマー(a)ならびに場合によっては存在するコモノマー(b)および/または(c)と共重合可能であり、かつ本発明によるコポリマーの付着特性を最適化するモノマーである。この関連では、とりわけケイ素含有コモノマーおよびここではアクリル化またはメタクリル化されたアルコキシシラン含有コモノマーを有利として挙げるることができる。例は、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルアクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、メタクリルオキシメチルトリエトキシシラン、(メタクリルオキシメチル)トリメトキシシラン、(3-アクリルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(メタクリルオキシメチル)メチルジメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-(ジメトキシメチルシリル)プロピルメタクリレート、メタクリルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルジメチルメトキシシランである。上記の化合物のうち、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルアクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、および3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートが特に好ましい。

【0069】

コモノマー(d)も好ましくはエポキシ基を有さない。

【0070】

製造

(コ)ポリマー(A)の製造は、基礎となる(コ)モノマーの(共)重合によって行われ、塊状で、1種もしくは複数の有機溶剤の存在下で、水の存在下で、または有機溶剤および水からなる混合物中で実施することができる。その際、使用する溶剤量をできるだけ少なく保つことを目標とする。適切な有機溶剤は、純粋なアルカン(例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、イソヘキサン、シクロヘキサン)、芳香族炭化水素(例えばベンゼン、トルエン、キシレン)、エステル(例えば酢酸エチルエステル、酢酸プロピルエステル、酢酸ブチルエステル、もしくは酢酸ヘキシルエステル)、ハロゲン化炭化水素(例えばクロロベンゼン)、アルカノール(例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル)、ケトン(例えばアセトン、

10

20

30

40

50

ブタノン)、およびエーテル(例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル)、またはその混合物である。排除される化合物は、硬化反応の開始前にエポキシ官能基と反応し得るか、またはエポキシ官能基の反応を開始もしくは触媒し得るか、またはエポキシ官能基との反応性がほかの方法で阻止されない化合物である。

【0071】

水性重合反応は、反応混合物がモノマー転化中に均質相の形態で存在することを保証するため、水と混合可能なまたは親水性の共溶剤と混ぜることができる。有利に使用可能な本発明のための共溶剤は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エステル、アルコール誘導体、ヒドロキシエーテル誘導体、ケトン、およびその類似物、ならびにその誘導体および混合物からなる群から選択される。排除される化合物は、エポキシ官能基と反応し得るか、および/またはエポキシ官能基の反応を開始もしくは触媒し得るか、および/またはエポキシ官能基との反応がほかの方法では阻止されていない化合物である。

10

【0072】

本発明による官能化(コ)ポリマーの製造には、有利には、従来のラジカル重合または制御ラジカル重合を実施する。ラジカルによって進行する重合には、好ましくは、重合のためのさらなるラジカル開始剤(重合開始剤)を追加的に含有する開始剤系、とりわけ熱によって分解してラジカルを発生させるアゾ開始剤またはペルオキシ開始剤を用いる。ただし原理的には、アクリラートおよび/またはメタクリラートのために当業者に公知のすべての通常の重合開始剤が適している。炭素中心ラジカルの生成は、Houben-Weyl、Methoden der Organischen Chemie、Vol. E 19a、60~147頁に記載されている。これらの方法を好ましくは類似形態で使用する。

20

【0073】

(コ)ポリマー(A)の製造との関連で挙げたラジカル重合開始剤を、硬化可能な接着剤を硬化するために使用する硬化剤または活性化剤と間違えてはならない。

【0074】

ラジカル源の例は、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、およびアゾ化合物である。典型的なラジカル開始剤の例としては、ほかにもあるが幾つかここでは挙げるならば、ペルオキシ二硫酸カリウム、ジベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、シクロヘキシルスルホニルアセチルペルオキシド、過炭酸ジイソプロピル、tert-ブチルペルオクトアート、ベンゾピナコールである。特に好ましくは、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)または2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を使用する。

30

【0075】

重合時間は、温度および所望の転化率に応じて4~72時間の間である。反応温度を高く選択できればそれだけ、つまり反応混合物の熱安定性が高ければそれだけ、より短い反応時間を選択することができる。

【0076】

重合を開始するには、熱によって分解する重合開始剤には入熱が不可欠である。熱によって分解する重合開始剤に関しては、開始剤タイプに応じて50以上に加熱することで重合を開始することができる。開始温度は、好ましくは最高100、非常に好ましくは最高80である。

40

【0077】

ラジカル安定化のために、好適な手順では、窒素酸化物、例えば(2,2,5,5-テトラメチル-1-ピロリジニル)オキシ(PROXYL)、(2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニル)オキシ(TEMPO)、PROXYLまたはTEMPOの誘導体、および当業者に公知のさらなる窒素酸化物が用いられる。

【0078】

50

接着剤を代替的な手順で製造可能なそのほかの多くの重合方法を、従来技術から選択することができる。WO 96 / 24620 A 1は、例えばイミダゾリジンをベースとするリン含有窒素酸化物のような非常に特殊なラジカル化合物を用いる重合方法を記載している。WO 98 / 44008 A 1は、モルホリン、ピペラジノン、およびピペラジンジオンをベースとする特殊なニトロキシルを開示している。DE 19949352 A 1は、制御ラジカル重合における調節剤としての複素環式アルコキシアミンを記載している。

【0079】

さらなる制御重合方法として、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いることができ、重合開始剤としては、好ましくは単官能性または二官能性の第二級または第三級ハロゲン化物が用いられ、ハロゲン化物の引き抜きのためにCu錯体、Ni錯体、Fe錯体、Pd錯体、Pt錯体、Ru錯体、Os錯体、Rh錯体、Co錯体、Ir錯体、Ag錯体、またはAu錯体が用いられる。ATRPの様々な可能性が、公報US 5,945,491 A、US 5,854,364 A、およびUS 5,789,487 Aでさらに記載されている。

10

【0080】

さらなる製造プロセスとして、RAFT重合 (可逆的付加開裂連鎖移動重合) の一変形態が実施される。この重合プロセスは、例えば公報WO 98 / 01478 A 1およびWO 99 / 31144 A 1で詳細に記載されている。製造に特に有利に適しているのは、一般構造R' - S - C(S) - S - R' のトリチオカルボナートである (Macromolecules, 2000, 33, 243 ~ 245)。

20

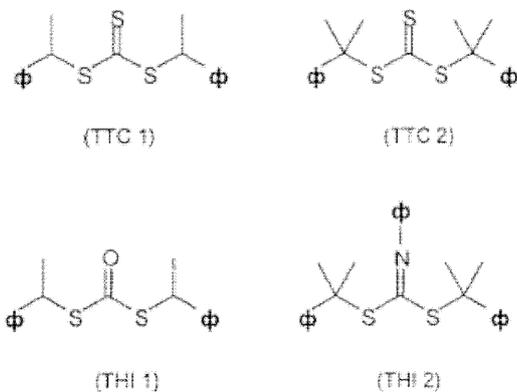
【0081】

非常に有利な一変形態では、重合のために例えばトリチオカルボナート (TTC 1) および (TTC 2) またはチオ化合物 (THI 1) および (THI 2) が用いられ、式中、R' は、官能化され得ないかあるいは直接的にまたはエステル結合もしくはエーテル結合を介して連結されたアルキル置換基またはアリール置換基によって官能化され得るフェニル環であることができるか、シアノ基または飽和もしくは不飽和の脂肪族残基であることができる。フェニル環 R' は、任意選択で1つまたは複数のポリマーブロック、例えば幾つかだけ挙げるならポリブタジエン、ポリイソプレン、またはポリスチレンを有することができる。官能基は、例えばハロゲン、ヒドロキシ基、エポキシ基であることができ、この列挙はすべてを網羅しているわけではない。

30

【0082】

【化2】



40

【0083】

上で述べた制御されてラジカルによって進行する重合との関連では、さらなるラジカル重合開始剤を追加的に含有する重合開始剤系、とりわけ既に上で列挙した熱によって分解してラジカルを発生させるアゾ開始剤またはペルオキシ開始剤を含有する重合開始剤系が好ましい。ただし原理的には、アクリラートおよび/またはメタクリラートのために公知のすべての通常の重合開始剤がこれに適している。さらに、UV照射下で初めてラジカルを放出するラジカル源も使用することができる。重要なのは、これらの重合開始剤がエポキシ官能基の反応を活性化しないことである。

50

【0084】

モル質量調整の目的で、従来技術に基づく連鎖移動試薬も、それらがエポキシ基に対する反応性を有していないかまたはエポキシ基との反応性がほかの方法で阻止されている限り、使用することができる。

【0085】

所望のモル質量は、好ましくは、制御された重合方法であれまたは制御されていない重合方法であれ、重合方法によって調整され、これらの重合方法では、接着フィルムの硬化反応の開始前にエポキシ官能基と反応し得るかまたはエポキシ官能基の反応を開始もしくは触媒し得るかまたはエポキシ基との反応性がほかの方法で阻止されている手段は用いられない。

10

【0086】

所望のモル質量の調整はこれに加え、それも特に好ましくは、重合開始剤と(コ)モノマーの使用比率および/または(コ)モノマー濃度によって実現することができる。

【0087】

硬化剤(B)

本発明による接着剤は、少なくとも1種の硬化剤を含有する。硬化剤は、結果として生じる配合物はその反応性において潜在性を有するように選択される。つまりこの接着系またはこの接着系をベースとする接着フィルムは、特定の条件下、例えば室温またはさらに35もしくはそれどころか50のような少し上昇させた温度では、および/または遮光では、反応を実質的に示さないかまたはそれどころかまったく示さない。反応は活性化インパルスに続いて生じ、この活性化インパルスは、温度上昇および/または光(とりわけUV放射線)によって引き起こすことができる。本発明の意味において、熱硬化可能な接着剤の潜在性は、DSC実験によって確定可能な活性化温度によって規定される(試験D2)。こうして確定される活性化温度は、本発明による硬化剤に関しては少なくとも60、好ましくは少なくとも70、非常に好ましくは少なくとも90である。活性化温度は、最高120、好ましくは最高100である。UV硬化可能な接着剤に関しては、潜在性は通常は非常に良好である。ただし活性化の時点まで遮光に注意しなければならない。

20

【0088】

この意味において特に適切な硬化剤の例として、熱活性化性酸発生剤、TAGを挙げておく。熱の影響により、開始剤物質から強酸、いわゆる超酸が発生し、この強酸がエポキシ基の開環を引き起こすことができる。本発明の意味において使用可能な、エポキシ基のカチオン硬化のための熱活性化性硬化剤は、とりわけピリジニウム塩、アンモニウム塩(とりわけアニリニウム塩)、およびスルホニウム塩(とりわけチオラニウム塩)、ならびにランタノイドトリフラートである。

30

【0089】

非常に有利なのは、N-ベンジルピリジニウム塩およびベンジルピリジニウム塩であり、これに関しては芳香族類が、例えばアルキル基に、アルコキシ基に、ハロゲン基に、またはシアノ基によって置換されていてよい。

【0090】

J. Polym. Sci. A、1995、33、505以降、US2014/0367670A1、US5、242、715、J. Polym. Sci. B、2001、39、2397以降、EP393893A1、Macromolecules、1990、23、431以降、Macromolecules、1991、24、2689、Macromol. Chem. Phys.、2001、202、2554以降、WO2013/156509A2、およびJP2014/062057A1が、本発明の意味において使用可能な相応の化合物を挙げている。

40

【0091】

市販されている硬化剤系のうち、非常に有利に用い得る化合物の例として、Sanshin社のSan-Aid SI 80 L、San-Aid SI 100 L、San

50

- A i d S I 1 1 0 L、S a n - A i d S I B 2 A、S a n - A i d S I B 3、S a n - A i d S I B 3 A、および S a n - A i d S I B 4、A d e k a 社の O p t o n C P - 6 6 および O p t o n C P - 7 7、ならびに K i n g I n d u s t r i e s 社の K - P u r e T A G 2 6 7 8、K - P u r e C X C 1 6 1 2、および K - P u r e C X C 1 6 1 4 を挙げておく。

【0092】

加えてランタノイドトリフラート、例えばサマリウム - I I I - トリフラート、イッテルビウム - I I I - トリフラート、エルビウム - I I I - トリフラート、またはジスプロシウム - I I I - トリフラート (S i g m a A l d r i c h で入手可能) およびランタン - I I I - トリフラート (A l f a A e s a r で入手可能) を用いることができる。

10

【0093】

上記のカチオンに対する対イオンとして用いられるアニオンの例としては、テトラフルオロボラート、テトラフェニルボラート、ヘキサフルオロホスファート、過塩素酸塩、テトラクロロフェラート、ヘキサフルオロアルセナート、ヘキサフルオロアンチモナート、ペンタフルオロヒドロキシアンチモナート、ヘキサクロロアンチモナート、テトラキスペンタフルオロフェニルボラート、テトラキス (ペンタフルオロメチルフェニル) ボラート、ピ (トリフルオロメチルスルホニル) アミド、およびトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチドを挙げておく。加えて J P 2 0 1 2 - 0 5 6 9 1 5 A 1 および E P 3 9 3 8 9 3 A 1 に基づくアニオンを用いることができる。塩素および臭素を実質的に含まない硬化剤が好ましい。アニオンは好ましくはヒ素およびアンチモンを含まない。

20

【0094】

当業者には、同様に本発明により使用可能なさらなる系が公知である。カチオン硬化用の潜在反応性で熱活性化性の硬化剤は、組み合わせずにまたは2種以上の熱活性化性硬化剤の組合せとして用いられる。

【0095】

光開始剤および光開始可能な硬化系に対し、熱活性化性の開始剤および硬化系には、接着テープをより容易に輸送および加工できるという利点がある。遮光に注意する必要はない。

【0096】

本発明の意味において有利なのは、官能化 (コ) ポリマーのカチオン硬化がスタートされ得る活性化温度が少なくとも60、好ましくは少なくとも70で、最高120の潜在反応性で熱活性化性の硬化剤である。80および100も有利な活性化温度/硬化温度である。これらの温度範囲内での硬化/開始は、熱によって影響を受けやすい (光) 電子構造物を熱で損傷させないために好ましい。これに関し硬化時間は15分以上で2時間以下であり得るが、明らかにより短い (例えば10秒、30秒、60秒、120秒、240秒、5分、もしくは10分) またはもっと長い硬化時間も不可能ではない。

30

【0097】

これに加え、本発明による官能化 (コ) ポリマーとの組合せで非常に好ましくは、放射線化学的に (U V) 活性化可能な酸発生剤、PAGである。PAGは、UV開始により、エポキシ基のカチオン硬化反応を引き起こすことができる。

40

【0098】

カチオンUV硬化用の硬化剤においては、とりわけスルホニウム、ヨードニウム、およびメタロセンをベースとする系を用いることができる。

【0099】

スルホニウムベースのカチオンの例としては、US 6, 908, 722 B 1 (とりわけ10欄~21欄) での説明を参照されたい。

【0100】

上記のカチオンに対する対イオンとして用いられるアニオンの例としては、テトラフルオロボラート、テトラフェニルボラート、ヘキサフルオロホスファート、過塩素酸塩、テトラクロロフェラート、ヘキサフルオロアルセナート、ヘキサフルオロアンチモナート、

50

ペンタフルオロヒドロキシアンチモナート、ヘキサクロロアンチモナート、テトラキスペンタフルオロフェニルボラート、テトラキス（ペンタフルオロメチルフェニル）ボラート、ピ（トリフルオロメチルスルホニル）アミド、およびトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチドを挙げておく。さらに、とりわけヨードニウムベースの硬化剤には、アニオンとして塩化物、臭化物、またはヨウ化物も考えられる。加えてJP2012-056915A1およびEP393893A1に基づくアニオンを用いることができる。塩素および臭素を実質的に含まない硬化剤が好ましい。ここでもアニオンは好ましくはヒ素およびアンチモンを含まない。

【0101】

より具体的に、使用可能な系に属するのは、

・スルホニウム塩（例えばUS4,231,951A、US4,256,828A、US4,058,401A、US4,138,255A、およびUS2010/063221A1を参照）、例えばトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、メチルジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルセナート、トリトリルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、アニシ
 ルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート、4-ブトキシフェニルジフェ
 ニルスルホニウムテトラフルオロボラート、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニ
 ウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、4-クロロフェニルジフェニルス
 ルホニウムヘキサフルオロアンチモナート、トリス（4-フェノキシフェニル）スルホニ
 ウムヘキサフルオロホスファート、ジ（4-エトキシフェニル）メチルスルホニウムヘキサ
 フルオロアルセナート、4-アセチルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボ
 ラート、4-アセチルフェニルジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロベン
 ジル）ボラート、トリス（4-チオメトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホス
 ファート、ジ（メトキシスルホニルフェニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチ
 モナート、ジ（メトキシナフチル）メチルスルホニウムテトラフルオロボラート、ジ（メ
 トキシナフチル）メチルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、
 ジ（カルボメトキシフェニル）メチルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、（4-
 オクチルオキシフェニル）ジフェニルスルホニウムテトラキス（3,5-ビス-トリフル
 オロメチルフェニル）ボラート、トリス[4-（4-アセチルフェニル）チオフェニル]
 スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリス（ドデシルフェニ
 ル）スルホニウムテトラキス（3,5-ビス-トリフルオロメチルフェニル）ボラート、
 4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、4-アセト
 アミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート
 、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、トリフルオロメチルジフ
 ェニルスルホニウムテトラフルオロボラート、トリフルオロメチルジフェニルスルホニ
 ウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、フェニルメチルベンジルスルホニ
 ウムヘキサフルオロホスファート、5-メチルチアントレニウムヘキサフルオロホスファ
 ート、10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサントニウムヘキサフルオロホスファート
 、10-フェニル-9-オキソチオキサントニウムテトラフルオロボラート、10-フェ
 ニル-9-オキソチオキサントニウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、
 5-メチル-10-オキソチアントレニウムテトラフルオロボラート、5-メチル-10
 -オキソチアントレニウムテトラキス（ペンタフルオロベンジル）ボラート、および5-
 メチル-10,10-ジオキソチアントレニウムヘキサフルオロホスファート、
 ・ヨードニウム塩（例えばUS3,729,313A、US3,741,769A、US
 4,250,053A、US4,394,403A、およびUS2010/063221

10

20

30

40

50

A 1を参照)、例えばジフェニルヨードニウムテトラフルオロボラート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、フェニル-4-メチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボラート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジナフチルヨードニウムテトラフルオロボラート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、ジ(4-フェノキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、フェニル-2-チエニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、3,5-ジメチルピラゾリル-4-フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、2,2'-ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボラート、ジ(2,4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(3-メトキシカルボニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ジアリールヨードニウムトリストリフルオロメチルスルホニルメチド、例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、ジアリールヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、例えばジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、(4-n-デシロキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムトリフルオロスルホナート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボラート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメチルスルホナート、ジ(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモナート、ジ(ドデシルフェニル)ヨードニウムトリフラート、ジフェニルヨードニウムビスルファート、4,4'-ジクロロジフェニルヨードニウムビスルファート、4,4'-ジプロモジフェニルヨードニウムビスルファート、3,3'-ジニトロジフェニルヨードニウムビスルファート、4,4'-ジメチルジフェニルヨードニウムビスルファート、4,4'-ビス-スクシンイミドジフェニルヨードニウムビスルファート、3-ニトロジフェニルヨードニウムビスルファート、4,4'-ジメトキシジフェニルヨードニウムビスルファート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウムテトラキス(3,5-ビス-トリフルオロメチルフェニル)ボラート、および(トリルクミル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、

ならびに

- ・フェロセニウム塩(例えばEP542716B1を参照)、例えば₅-(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-[(1,2,3,4,5,6,9)-(1-メチルエチル)ベンゼン]鉄である。

【0102】

市販されている光開始剤（硬化剤）の例は、Union Carbide社のCyracure UVI - 6990、Cyracure UVI - 6992、Cyracure UVI - 6974、およびCyracure UVI - 6976、Adeka社のOptomer SP - 55、Optomer SP - 150、Optomer SP - 151、Optomer SP - 170、およびOptomer SP - 172、Sanshin Chemical社のSan-Aid SI - 45L、San-Aid SI - 60L、San-Aid SI - 80L、San-Aid SI - 100L、San-Aid SI - 110L、San-Aid SI - 150L、およびSan-Aid SI - 180L、Sartomer社のSarCat CD - 1010、SarCat CD - 1011、およびSarCat CD - 1012、Degussa社のDegacure K185、Rhodia社のRhodorsil Photoinitiator 2074、Nippon Soda社のCI - 2481、CI - 2624、CI - 2639、CI - 2064、CI - 2734、CI - 2855、CI - 2823、およびCI - 2758、IGM Resins社のOmnicat 320、Omnicat 430、Omnicat 432、Omnicat 440、Omnicat 445、Omnicat 550、Omnicat 550 BL、およびOmnicat 650、Daicel社のDaicat II、Daicel-Cytec社のUVAC 1591、3M社のFFC 509、Midori Kagaku社のBBI - 102、BBI - 103、BBI - 105、BBI - 106、BBI - 109、BBI - 110、BBI - 201、BBI、301、BI - 105、DPI - 105、DPI - 106、DPI - 109、DPI - 201、DTS - 102、DTS - 103、DTS - 105、NDS - 103、NDS - 105、NDS - 155、NDS - 159、NDS - 165、TPS - 102、TPS - 103、TPS - 105、TPS - 106、TPS - 109、TPS - 1000、MDS - 103、MDS - 105、MDS - 109、MDS - 205、MPI - 103、MPI - 105、MPI - 106、MPI - 109、DS - 100、DS - 101、MBZ - 101、MBZ - 201、MBZ - 301、NAI - 100、NAI - 101、NAI - 105、NAI - 106、NAI - 109、NAI - 1002、NAI - 1003、NAI - 1004、NB - 101、NB - 201、NDI - 101、NDI - 105、NDI - 106、NDI - 109、PAI - 01、PAI - 101、PAI - 106、PAI - 1001、PI - 105、PI - 106、PI - 109、PYR - 100、SI - 101、SI - 105、SI - 106、およびSI - 109、Nippon Kayaku社のKayacure PCI - 204、Kayacure PCI - 205、Kayacure PCI - 615、Kayacure PCI - 625、Kayarad 220、およびKayarad 620、PCI - 061T、PCI - 062T、PCI - 020T、PCI - 022T、Sanwa Chemical社のTS - 01およびTS - 91、Deuteron社のDeuteron UV 1240、Evonik社のTego Photocompound 1465N、GE Bayer Silicones社のUV 9380 C - D1、Cytec社のFX 512、Bluestar Silicones社のSilicolease UV Cata 211、ならびにBASF社のIrgacure 250、Irgacure 261、Irgacure 270、Irgacure PAG 103、Irgacure PAG 121、Irgacure PAG 203、Irgacure PAG 290、Irgacure CGI 725、Irgacure CGI 1380、Irgacure CGI 1907、およびIrgacure GSID 26 - 1である。

【0103】

当業者には、同様に本発明により使用可能なさらなる系が公知である。光開始剤（光硬化剤）は、組み合わせずにまたは2種以上の光開始剤の組合せとして用いられる。

【0104】

有利な光開始剤は、350nm未満で、有利には250nm超で吸収を示す光開始剤である。350nm超、例えば紫色の光の領域内で吸収する開始剤を用いることもできる。

スルホニウムベースの光開始剤は、有利なUV吸収特性を有するので特に好ましく用いられる。

【0105】

熱および放射線による両方の種類の活性化によって活性化可能な開始剤を選択することも有利である。熱によりおよび光化学的に活性化可能な開始剤（硬化剤）の組合せも使用可能である。

【0106】

本発明による官能化（コ）ポリマーとの組合せではTAG系およびPAG系が好ましいとしても、その代わりにまたはそれとの組合せで、ほかの開始剤系／硬化剤系も考えられる。ここでも、配合物において潜在性を有する系が好ましい。

10

【0107】

例として、潜在反応性ジアミンまたは多官能性アミン、ジカルボン酸または多官能性カルボン酸、二官能性酸無水物または多官能性酸無水物、第一級ジチオールまたは多官能性第一級チオールを挙げておく。潜在性に関して特に有利な反応相手は、室温で固体であり、かつ本発明によるポリマーまたはこのポリマーを含有する混合物中に、軟化していない状態では可溶性であり、しかし軟化した状態では可溶性かまたは両方の融体が相互に混合可能であるような反応相手である。

【0108】

カプセル化されて存在し、かつ熱の影響下でフィルムマトリクス中に分散し、その後、反応に至り得る開始剤／硬化剤も考えられる。

20

【0109】

さらなる任意選択の構成成分（C）

本発明による接着剤には任意選択で、接着系の特性を所望通りに調整するさらなる構成成分を加えることができる。この関連では、フィルム形成剤（C1：配合物全体に対して典型的には79.9重量%まで）、接着樹脂（C2：配合物全体に対して典型的には25重量%まで）、低粘度の反応性樹脂（C3：典型的には50重量%まで）、およびゲッター／スカベンジャー（C4：配合物全体に対して50重量%まで）を挙げておく。

【0110】

（C1）フィルム形成剤

本発明による接着剤のためのフィルム形成剤としては、熱可塑性材料、エラストマー、および熱可塑性エラストマーが適している。これらのフィルム形成剤は、とりわけ、接着層のバリア特性を妨げず、好ましくはさらに改善するように選択される。したがって非極性の材料が有利である。加えて、接着剤のそのほかの構成成分との組合せにおいても、非常に低い黄色値（試験E）および高い透明度（高い透過率：試験F1；低いヘイズ：試験F2）を示す接着層の実現を可能にするフィルム形成剤が好ましい。

30

【0111】

熱可塑性材料は、フィルム形成剤として考えられるが、ただし透明な接着層が望まれる場合は好ましくない。例は、半結晶性ポリオレフィンおよびエチレン・酢酸ビニルコポリマー（EVA）である。

【0112】

より有利なのはエラストマーである。例としては、ポリイソブチレン、ポリブチレン、EPDM、スチレン・ブタジエンコポリマー（SBR）、天然ゴム、ニトリルゴム、およびその（部分）水素化された変形形態、ならびにポリ（メタ）アクリラートを挙げておく。

40

【0113】

さらに有利なのは熱可塑性エラストマーであり、ここではとりわけモル質量 M_w （重量平均）が300,000g/mol以下、好ましくは200,000g/mol以下のブロックコポリマー、星型コポリマー、および／またはグラフトコポリマーである。これに関し、より低い分子量はそのより良い加工性に基づいて好ましい。ただし分子量は好ましくは50,000g/mol超であることが望ましい。

50

【0114】

特異的な例は、スチレン・ブタジエンブロックコポリマー（SBS）、スチレン・イソプレンブロックコポリマー（SIS）、スチレン・（イソプレン/ブタジエン）ブロックコポリマー（SIBS）、および（部分）水素化された変形形態、例えばスチレン・（エチレン/ブチレン）ブロックコポリマー（SEBS）、スチレン・（エチレン/プロピレン）ブロックコポリマー（SEPS、SEEPS）、スチレン・（ブチレン/ブチル）ブロックコポリマー（SBS）であり、非常に好ましくはスチレン・イソブチレンブロックコポリマー（SiBS）である。これらのブロックコポリマーは、直鎖状または多腕の構造として、ジブロックコポリマー、トリブロックコポリマー、またはマルチブロックコポリマーとして、および様々な種類の混合物として用いることができる。

10

【0115】

非常に好ましくは、ポリスチレン・ブロック・ポリイソブチレン・ブロック・ポリスチレン型のトリブロックコポリマーを用いる。そのような系は、Kaneka社によりSIBStarの名称でおよびBASF社によりOppanol IBSの名称で公表された。有利に用い得るさらなる系は、EP1743928A1に記載されている。

【0116】

(C2) 接着樹脂

本発明による接着剤は任意選択で1種または複数の接着樹脂を含有しており、有利な接着樹脂は、(C)ポリマー(A)および/または場合によってはさらなる構成成分(C1)と相溶性の接着樹脂である。

20

【0117】

この接着樹脂の接着樹脂軟化温度（ASTM E28）が25 超、とりわけ80 超である場合が有利である。

【0118】

接着樹脂(C2)としては、この接着剤中では例えばロジンおよびロジン誘導体をベースとする部分的にまたは完全に水素化または不均化された樹脂、ジシクロペンタジエンの水素化重合体、C₅、C₅/C₉、またはC₉モノマー流をベースとする部分的に、選択的に、または完全に水素化された炭化水素樹脂、 α -ピネンおよび/または β -ピネンおよび/または γ -リモネンをベースとするポリテルペン樹脂、好ましくは純粋なC₈およびC₉芳香族類の水素化重合体を用いることができる。上記の接着樹脂は、単独でも混合物においても用いることができる。

30

【0119】

高い老朽化安定性およびUV安定性を保証するため、水素化度が少なくとも90%、好ましくは少なくとも95%の水素化樹脂が好ましい。

【0120】

さらに、とりわけ非極性のフィルム形成剤との組合せで、DACP値（ジアセトンアルコール曇り点）が30 超およびMMAP値（混合メチルシクロヘキサニリン点）が50 超、とりわけDACP値が37 超およびMMAP値が60 超の非極性樹脂が好ましい。DACP値およびMMAP値は、ある特定の溶剤混合物中での可溶性をそれぞれ示している（これについてはC. Donker, PSTC Annual Technical Seminar Proceedings, 2001年5月、149~164頁を参照）。これらの範囲の選択により、とりわけ水蒸気に対して特に高い浸透バリアが達成される。（部分）水素化された炭化水素樹脂は、好ましくは、配合物が少なくとも1種の非極性の、とりわけ炭化水素ベースのフィルム形成剤(C1)をさらに含有する場合にだけ使用される。

40

【0121】

(C3) 低粘度の反応性樹脂

任意選択で、しかし有利には、反応性樹脂を用いることができる。反応性樹脂は、好ましくは配合物全体での割合が最高50重量%、好ましくは最高25重量%、非常に好ましくは最高10重量%で用いられる。これらの低粘度の反応性樹脂は、とりわけ環状エーテ

50

ルであり、つまり少なくとも1つのオキシラン基をもつ化合物またはオキセタンである。これらの反応性樹脂は、芳香族またはとりわけ脂肪族もしくは脂環式の性質であることができる。使用可能な反応性樹脂は、単官能性、二官能性、三官能性、四官能性以上～多官能性に形成されていてよく、この官能性は環状エーテル基に関する。

【0122】

例は、ほかにもあるが3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート(EEC)および誘導体、ジシクロペンタジエンジオキシドおよび誘導体、3-エチル-3-オキセタンメタノールおよび誘導体、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルおよび誘導体、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルおよび誘導体、1,2-エタンジグリシジルエーテルおよび誘導体、1,3-プロパンジグリシジルエーテルおよび誘導体、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルおよび誘導体、より大きな1,n-アルカンジグリシジルエーテルおよび誘導体、ビス[(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル]アジパートおよび誘導体、ビニルシクロヘキシルジオキシドおよび誘導体、1,4-シクロヘキサジメタノール-ビス-(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート)および誘導体、4,5-エポキシテトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルおよび誘導体、ビス[1-エチル(3-オキセタニル)メチル]エーテルおよび誘導体、ペンタエリトリールテトラグリシジルエーテルおよび誘導体、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル(DGEBA)、水素化されたビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノール-F-ジグリシジルエーテル、水素化されたビスフェノール-F-ジグリシジルエーテル、エポキシフェノールノボラック、水素化されたエポキシフェノールノボラック、エポキシクレゾールノボラック、水素化されたエポキシクレゾールノボラック、2-(7-オキサビシクロスピロ(1,3-ジオキサン-5,3'-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン))、1,4-ビス((2,3-エポキシプロポキシ)メチル)シクロヘキサンである。ここでも(環状)脂肪族エポキシドが好ましい。

10

20

【0123】

反応性樹脂は、とりわけ重量平均分子量が5,000g/molに達しない限り、そのモノマーまたはさらにダイマー、トリマーなど～オリゴマーまでの形態で用いることができる。

【0124】

反応性樹脂の相互の、しかしさらにアルコール(単官能性もしくは多官能性)またはビニルエーテル(単官能性もしくは多官能性)のようなほかの共反応性化合物との混合物も可能である。

30

【0125】

(C4)任意選択のゲッター/スカベンジャー

本発明のさらなる有利な一実施形態では、特別な様式で酸素および/または水蒸気と相互作用し得るフィラーを用いる。この場合、(光)電子的装置内に侵入する酸素または水蒸気は、これらのフィラーに化学的または物理的に結合される。これらのフィラーは、「ゲッター」、「スカベンジャー」、「乾燥剤」、または「吸収剤」とも言う。このようなフィラーに含まれるのは、ほかにもあるが例示的には、酸化可能な金属であり、金属および遷移金属のハロゲン化物、塩、ケイ酸塩、酸化物、水酸化物、硫酸塩、硫化物、炭酸塩であり、過塩素酸塩ならびに活性炭素およびその修飾体である。例は、塩化コバルト、塩化カルシウム、臭化カルシウム、塩化リチウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、二酸化ケイ素(シリカゲル)、酸化アルミニウム(活性化アルミニウム)、硫酸カルシウム、硫酸銅、亜ジチオン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、ペントナイト、モンモリロナイト、珪藻土、ゼオライト、およびアルカリ(土類)金属の酸化物、例えば酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化鉄、および酸化マグネシウム、またはさらにカーボンナノチューブである。有機吸収剤、例えばポリオレフィンコポリマー、ポリアミドコポリマー、PETコポリエステル、またはたいていは例えばコバルトのような触媒と組み合わせて使用されるハイブリッドポリマーベースのさらなる吸収剤もさらに用いること

40

50

ができる。さらなる有機吸収剤は、例えば弱く架橋したポリアクリル酸、アスコルビン酸塩、グルコース、没食子酸、または不飽和の脂肪および油である。ハロゲンを含まない系が好ましい。

【0126】

ゲッター/スカベンジャーの、バリア作用に関するできるだけ良好な効能を獲得するための一発明案では、ゲッター割合が少なすぎないことが望ましい。この割合は、好ましくは少なくとも5重量%、さらに好ましくは少なくとも10重量%、とりわけ好ましくは少なくとも15重量%である。典型的には、接着剤の接着力を強く下げすぎないかまたはそのほかの特性を妨げることのない、できるだけ高い割合のゲッターが用いられる。ゲッタータイプに応じて50重量%までのゲッター割合を用いることができる。

10

【0127】

さらなる任意選択の構成成分(C)として、接着剤の添加剤として一般的な添加物質、例えば老朽化防止剤(オゾン劣化防止剤、酸化防止剤、光安定剤など)を添加することができる。

【0128】

この接着系の可能な添加剤としては、以下のものを挙げておく。

- ・一次酸化防止剤、例えば立体障害性フェノール
- ・二次酸化防止剤、例えばホスファイトまたはチオエーテル
- ・プロセス安定化剤、例えばラジカル捕捉剤
- ・光安定剤、例えばUV吸収剤または立体障害性アミン
- ・加工助剤
- ・湿潤添加剤
- ・相溶化剤
- ・付着促進剤
- ・着色剤/顔料

20

【0129】

添加物質または添加剤は強制ではなく、本発明による接着剤の利点は、追加的な添加剤が単独でまたは任意の組合せで添加されていなくても、接着剤がその有利な特性を有することである。それでもなお、添加剤を加えることで接着剤の特定のさらなる特性を調節することが、個々には有利で望ましい可能性がある。

30

【0130】

すなわち例えば接着剤の透明度および色に影響を及ぼすことができる。多くの配合物は光学的に透明に調整されており、そのほかでは不透明に、またそれ以外は有色に、黒く、白く、またはグレーに調整されている。

【0131】

任意選択の添加物質/添加剤においても、硬化反応の開始前にはエポキシ官能基と実質的に反応しないかもしくはとりわけまったく反応しないか、またはエポキシ官能基の反応を開始も触媒もしないか、またはエポキシ官能基との反応性がほかの方法で阻止されている添加物質/添加剤が選択される。

【0132】

シランベースのコモノマー(d)を使用する場合にはシランベースのコモノマー(d)と組み合わせて、またはその代わりにでも、さらなるシランを付着促進剤として使用することができ、これらのシランは、本発明による官能化(コ)ポリマー(A)に重合によって組み込まれてはいない。

40

【0133】

本発明の意味において使用可能なシランの例は、ほかにもあるがメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、イソオクチル

50

トリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランである。

【0134】

本発明により使用可能なシリル官能化されたオリゴマーまたはポリマーの例は、トリメトキシシラン基と連結されているポリエチレングリコールである。

【0135】

少なくとも1つの官能基をもつ使用可能なシランのさらなる例は、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシシリルプロポキシ)ベンゾフェノン、4-(3'-クロロジメチルシリルプロポキシ)ベンゾフェノンである。

【0136】

本発明による接着剤中でフィラーを用いることができる。好ましくは接着剤のフィラーとしては、ナノスケールのおよび/または透明なフィラーを使用する。ナノスケールとは、本明細書では少なくとも1つの次元において最大広さが100nm、好ましくは10nmのフィラーのことである。特に好ましくは、接着剤中で透明で、小板状の晶子構造および高いアスペクト比を有するフィラーが、均質な分布で使用される。小板状の晶子構造および100をはるかに超えるアスペクト比を有するフィラーは、一般的に数nmの厚さしかないが、晶子の長さまたは幅は最大数 μm であることができる。このようなフィラーはナノ粒子とも言う。これに加え、小さなサイズのフィラーの粒子状の形態は、接着剤の透明な設計に特に有利である。

【0137】

接着材料マトリクス中に前述のフィラーを用いてラビリンス状の構造を形成することにより、例えば酸素および水蒸気の拡散経路が、接着材料層を通り抜ける酸素および水蒸気の浸透が少なくなるように延長される。結合剤マトリクス中のこれらのフィラーのより良い分散性のために、これらのフィラーを有機化合物によって表面的に修飾することができる。このようなフィラーの使用自体は、例えばUS2007/0135552A1およびWO02/026908A1から公知である。

【0138】

さらに、フィラーの分布ができるだけ微細で表面積ができるだけ大きいことが有利である。これは、より高い効率およびより高い担持能力を可能にし、とりわけナノスケールのフィラーによって達成される。

【0139】

フィラーは強制ではなく、接着剤は、フィラーが単独でまたは任意の組合せで添加されていなくても機能する。任意選択のフィラー/ゲッター/スカベンジャーにおいても、硬化プロセスの開始前にはエポキシ官能基と実質的に反応しないかもしくはとりわけまったく反応しないか、またはエポキシ官能基の反応を開始も触媒もしないか、またはエポキシ官能基との反応性がほかの方法で阻止されているフィラー/ゲッター/スカベンジャーが選択される。

【0140】

製品構造

特に有利には、本発明による接着剤は、片面または両面接着性の接着テープにおいて使用できる。この提供方法は、接着剤の特に簡単かつ均一な適用を可能にする。

【0141】

これに関し、一般的な表現「接着テープ」は、片面または両面に接着剤を備えた支持材料を含む。支持材料は、すべての平面的な形成物、例えば2次元に広がったフィルムまたはフィルム切片、拡張された長さおよび制限された幅を有するテープ、テープ切片、ダイカット（例えば（光）電子的装置の枠または境界部の形状）、多層構成物、およびその類似物を含む。これに関し、様々な用途のために、非常に様々な支持体、とりわけフィルムを接着剤と組み合わせることができる。表現「接着テープ」はいわゆる「転写式接着テープ」、つまり支持体なしの接着テープもさらに含む。転写式接着テープの場合、接着剤はむしろ適用前に柔軟なライナーの間に施されており、これらのライナーは剥離層を備えており、かつ/または抗付着特性を有している。適用については、必然的に最初に一方のライナーを取り外し、接着剤を適用し、その後、第2のライナーを取り外す。こうして接着剤を、（光）電子的装置内の2つの表面の結合に直接的に使用することができる。

10

【0142】

しかし、2つのライナーではなく、1つだけの両面で剥離性に加工されたライナーを用いて製作される接着テープも可能である。この場合、接着テープシートはその上面では、両面で剥離性に加工されたライナーの片面によってカバーされており、接着テープシートの下面は、とりわけ巻物またはロールの状態で隣にくる巻きの、両面で剥離性に加工されたライナーの裏面によってカバーされている。

20

【0143】

片面で接着性の接着テープの支持材料としては、ここでは好ましくは、ポリマーフィルム、フィルム複合体、または有機層および/もしくは無機層を備えたフィルムもしくはフィルム複合体を用いる。このようなフィルム/フィルム複合体は、フィルム製造に使用されるすべての一般的なプラスチックからなることができ、例示的に、ただし限定することなく言及するなら、

ポリエチレン、ポリプロピレン、とりわけ1軸または2軸延伸によって生成された配向ポリプロピレン（OPP）、環状オレフィンコポリマー（COC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエステル、とりわけポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリエチレンナフタレート（PEN）、エチレンビニルアルコール（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリカルボナート（PC）、ポリアミド（PA）、ポリエーテルスルホン（PES）、またはポリイミド（PI）である。

30

【0144】

これに加え、支持体を有機または無機のコーティングまたは層と組み合わせることができる。これは、例えば塗装、印刷、蒸着、スパッタリング、共押出成形、またはラミネート加工のような通常の方法によって行うことができる。例示的に、しかし限定することなく言及するなら、ここでは例えばケイ素およびアルミニウムの酸化物もしくは窒化物、酸化インジウムスズ（ITO）、またはゾル・ゲルコーティングである。

40

【0145】

薄いガラス製の支持フィルムも、支持フィルムとして非常に優れている。薄いガラスは、層厚1mm未満、それどころか30 μ mで、例えばSchott社のD 263 TまたはCorning社のWillow Glassが入手可能である。薄いガラスフィルムは、所望であれば、プラスチックフィルム（例えばポリエステル）を転写式接着テープでラミネートすることでさらに安定化することができる。

【0146】

好ましくは薄いガラスとして、このようなまたは別様の支持材料を、厚さ15~200 μ m、好ましくは20~100 μ m、さらに好ましくは25~75、特に好ましくは30~50 μ mで用いる。

50

【0147】

薄いガラスのために、ホウケイ酸ガラス、例えばSchott社のD263 Teco、アルカリ・アルカリ土類・ケイ酸塩ガラス、またはアルミノホウケイ酸ガラス、例えば同様にSchott社のAF32 ecoを用いることが有利である。AF32 ecoのようなアルカリを含まない薄いガラスは、UV透過率が比較的高いので有利である。D263 Tecoのようなアルカリを含有する薄いガラスは、熱膨張係数が比較的高く、ほかのOLED構成物のポリマー成分と比較的良好に調和するので有利である。このようなガラスは、W000/41978A1で言及されているようなダウンドロープロセス、または例えばEP1832558A1で開示されているような方法で製造することができる。W000/41978A1では、薄いガラスおよびポリマー層またはポリマーフィルムからなる複合体を製造する方法がさらに開示されている。

10

【0148】

特に好ましくは、このフィルム/フィルム複合体、とりわけポリマーフィルムは、酸素および水蒸気に対する浸透バリアを備えており、この浸透バリアは、包装分野のための要求を上回っている（典型的には $WVTR < 10^{-1} \text{ g} / (\text{m}^2 \text{ d})$ および $OTR < 10^{-1} \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \text{ d bar})$ ）。

【0149】

薄いガラスフィルムまたは薄いガラスフィルム複合体の場合、ガラスの内在的に高いバリア特性に基づき、対応するコーティングは必要ない。

【0150】

薄いガラスフィルムまたは薄いガラスフィルム複合体は、好ましくは、一般的にはまたポリマーフィルムも、ロールテープとして提供される。対応するガラスは、Corning社からWillow Glassの名称で既に提供されている。この納入形態は、好ましくは同様にテープ状に提供されている接着剤とラミネートできる。これには接着剤の感圧接着形態を提案する。

20

【0151】

これに加え、好ましい形態ではフィルム/フィルム複合体を透明に形成することができ、それによりこのような接着製品の構造全体も透明に形成される。「透明」はここでも、光の可視領域内での平均透過率（試験F1に基づく）が少なくとも75%、好ましくは90%超およびヘイズ（試験F2に基づく）が最高5.0%、とりわけ最高2.5%であることを意味している。

30

【0152】

両面接着性の硬化可能な接着テープの場合、上および下の層として、同じもしくは異なる種類のおよび/または同じもしくは異なる層厚の本発明による接着剤を使用することができる。この場合、支持体を片面または両面で従来技術に対応して前処理することができる、これにより例えば接着剤がより良好に定着する。片面または両面に、例えば遮断層として機能し得る機能層を備えることもできる。

【0153】

一変形形態では、両面接着性の硬化可能な接着テープに、本発明による接着剤および任意のさらなる接着剤、例えばカバー土台に特に良好に付着するかまたは特に良い再配置性を示す接着剤が備えられている。

40

【0154】

この硬化可能な接着剤およびことによるとその硬化可能な接着剤を用いて形成される接着テープは、硬化状態で、浸透物に対する電子的装置のカプセル化にさらにことさら適しており、このためには、この接着剤または接着テープは、電子的装置のカプセル化すべき領域の上および/または周囲に適用され、かつ同時にまたは続いて硬化のために活性化される。

【0155】

本明細書では、上記の接着剤による完全な封入だけでなく、（光）電子的装置のカプセル化すべき領域上での接着剤の部分的な適用、例えば電子構造物の片面の被覆または縁取

50

りも既にカプセル化と言う。

【0156】

原理的には、接着テープを用いて2種類のカプセル封じを実施することができる。接着テープを予めダイカット加工し、カプセル化すべき領域の周囲にのみ貼り付けるか、または接着テープをカプセル化すべき領域に全面的に接着する。第2の形式の利点は、より簡単な取扱いおよびしばしばより良好な保護である。

【0157】

接着剤が感圧接着剤の場合、事前硬化を行わなくてよいので、適用が特に簡単である。感圧接着剤は柔軟できれいな加工を可能にする。さらに感圧接着テープとして提供することにより、感圧接着剤の量を簡単に配量することができる。感圧接着剤は、少なくとも1つまたは複数の目標土台への適用後には、潜在反応性開始剤の熱によるおよび/または放射線化学的な活性化によって架橋される。このプロセスフローも好ましい。

【0158】

接着剤が感圧接着性でない実施形態の場合、貼付は、例えば第1の土台の目標領域上への接着テープ切片の位置決めによって行われる。ここでは、熱によるプレラミネート加工を、エポキシ基の硬化反応の本質的な活性化はまだ起こらない温度、ラミネート温度で行うことができ、これにより接着テープ切片が事前硬化する。続いて第2の土台を供給し、熱および圧力ならびに場合によっては放射線の下で、封止された接着複合体へと硬化させる。前置される事前硬化ステップを省いてもよい。この場合は、貼り付けるべき両方の土台および接着テープ切片を一緒にし、その後、熱および圧力ならびに場合によっては放射線の下で、封止された接着複合体へと硬化させる。インライン方法では、または様々なオフラインプロセスが矢継ぎ早に実施される場合は、プレラミネート温度を既に硬化反応の活性化に利用することができる。

【0159】

接着複合体中の活性化された接着剤の硬化反応をさらに加速するため、複合体を活性化後にさらに追加的に熱に曝すことができ、つまり硬度調整することができる。

【0160】

これらのプロセス自体は感圧接着性の実施形態にももちろん実施することができる。

【0161】

以下に、本発明のさらなる詳細、目標、特徴、および利点を、好ましい例示的实施形態を示した複数の図に基づいてより詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【0162】

【図1】第1の(光)電子的装置の概略図である。

【図2】第2の(光)電子的装置の概略図である。

【図3】第3の(光)電子的装置の概略図である。

【図4】カルシウム試験を示す。

【図5】ガラス転移温度の評価を示す。

【発明を実施するための形態】

【0163】

図1は、(光)電子的装置1の第1の形態を示している。この装置1は、電子構造物3が上に配置された土台2を備えている。土台2自体が浸透物に対するバリアとして形成されており、したがって電子構造物3のカプセルの一部を構成している。電子構造物3の上方には、ここでは電子構造物3から空間的にも隔離してバリアとして形成されたさらなるカバー4が配置されている。

【0164】

接着剤5は、電子構造物3を側面に向かってカプセル化すると同時に、その他の点ではカバー4を電子的装置1と結合するために、土台2上で電子構造物3の脇を一周するように設けられている。他の実施形態では、カプセル化は純粋な接着剤5ではなく、少なくとも1種の本発明による接着剤を含有する接着テープ5によって行われる。接着剤5は、

カバー 4 と土台 2 を結合している。加えて接着剤 5 は、相応に厚い形態により、カバー 4 を電子構造物 3 から離隔することができる。

【0165】

接着剤 5 は、上で一般的な形態で記載したような本発明による接着剤をベースとする接着剤である。接着剤 5 は、ここでは土台 2 とカバー 4 を結合する機能を担っているだけでなく、加えて電子構造物 2 を水蒸気および酸素のような浸透物に対して側面からもカプセル化するために、浸透物に対するバリア層も用意して構成している。接着剤 5 は、硬化可能な接着剤として適用され、活性化後に硬化状態で最終的な結合機能を担う。

【0166】

加えて接着剤 5 は、ここでは両面接着テープからのダイカットの形態で提供されている。このようなダイカットは、特に簡単な適用を可能にする。

【0167】

図 2 は、(光)電子的装置 1 の代替策としての一形態を示している。ここでも、土台 2 上に配置されており、かつ土台 2 によって下からカプセル化されている電子構造物 3 を示している。この場合は電子構造物の上方および側面で接着剤 5 が全面的に配置されている。これにより電子構造物 3 は接着剤 5 によって上から完全にカプセル化されている。次いで接着剤 5 上にカバー 4 が施されている。このカバー 4 は、前出の形態とは違い、必ずしも高いバリア要求を満たさなくてよい。なぜならバリアは既に接着剤 5 によって提供されているからである。カバー 4 は、例えば機械的な保護機能を果たすだけでよく、ただし浸透バリアとして追加的に設けられていてもよい。

【0168】

図 3 は、(光)電子的装置 1 のさらなる代替策としての一形態を示している。前出の形態とは違い、この場合は 2 つの接着剤 5 a、5 b が設けられており、これらの接着剤はここでは同一に形成されている。第 1 の接着剤 5 a は、土台 2 上に全面的に配置されている。接着剤 5 a 上に電子構造物 3 が設けられており、電子構造物 3 は接着剤 5 a によって固定されている。接着剤 5 a および電子構造物 3 からの複合体はその後、さらなる接着剤 5 b によって全面的に被覆され、これにより電子構造物 3 はすべての側から接着剤 5 a、b によってカプセル化されている。接着剤 5 b の上方にはここでもカバー 4 が設けられている。

【0169】

したがってこの形態では、土台 2 もカバー 4 も必ずしもバリア特性を有さなくてよい。しかしそれでもなお、土台 2 もカバー 4 も、電子構造物 3 への浸透物の浸透をさらに制限するように実現することができる。

【0170】

とりわけ図 2、図 3 に関し、この場合は概略図であることを指摘する。とりわけ、接着剤 5 がここではおおよしくはそれぞれ均質な層厚で塗布されていることが、図からは明らかでない。よって電子構造物への移行部では、図でそう見えるように鋭い角が形作られるのではなく、移行部は緩やかに湾曲しており、かつむしろ気体で満たされていないまたは満たされた小さな領域が残り得る。ただし場合によっては、とりわけ適用が真空下または昇圧下で実施される場合には、下地への適合も行うことができる。加えて接着剤は局所的に異なる強さで圧縮され、よって流動プロセスにより、とりわけ温度も上昇させて、角構造のところでの高さの差をある程度均すことができる。示した寸法も原寸に比例しているのではなく、むしろ分かりやすく表現しているにすぎない。とりわけ電子構造物自体は、一般的には比較的平たく形成されている(しばしば 1 μm 厚未満)。

【0171】

接着剤 5 の適用は、示したすべての例示的实施形態において接着テープの形態で行われている。これは基本的に、支持体を備えた両面接着テープまたは転写式接着テープであることができる。ここでは転写式接着テープとしての形態が選択される。

【0172】

転写式接着テープとしてかまたは平面的な形成物上にコーティングされて存在する接着

10

20

30

40

50

剤の厚さは、好ましくは $1\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の間、さらに好ましくは $5\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$ の間、特に好ましくは $12\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の間である。 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の間の大きな層厚は、土台への付着性の改善および/または(光)電子構成物内での緩衝作用を達成すべき場合に用いられる。しかしながらこの場合は浸透断面積の増大が不利である。 $1\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ の間の小さな層厚は、浸透断面積、したがって横からの浸透および(光)電子構成物の全体厚を減少させる。ただし土台からの付着性は低減する。特に好ましい厚さ範囲内には、小さな接着剤厚さ、およびそれに基づき横からの浸透を減らす小さな浸透断面積と、十分に付着している結合を実現させるための十分に厚い接着剤フィルムとの間の良好な折合い点がある。最適な厚さは、(光)電子構成物、最終用途、接着剤の実施形態の種類、および場合によっては平面的な土台に左右される。

10

【0173】

バリア接着剤に関し、個々の接着剤層の厚さが好ましくは $1\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ の間、さらに好ましくは $5\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$ の間、特に好ましくは $12\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の間であることは、両面接着テープにも当てはまる。両面接着テープにおいて、本発明によるこの1つのバリア接着剤と共に1つのさらなるバリア接着剤を使用する場合、そのバリア接着剤の厚さが $150\mu\text{m}$ 超である場合も有利であり得る。

【0174】

本発明による接着剤を備えた接着製品を貼り付けるための適切な1つの方法は、第1の接着表面の保護ライナー層の除去および第1の目標土台上への接着製品のラミネート加工を含む。これは(ゴム)ローラによる貼り合わせによって、またはプレスにおいても行うことができる。この場合、温度上昇を使用することができる。場合によってはあり得る感圧接着性により、ラミネートの際の特に高い圧力がいかなる場合にも必要なわけではない。プレ複合体が得られる。続いて第2の接着表面の保護ライナー層も除去し、第2の目標土台上に施す。これも(ゴム)ローラによる貼り合わせによって、またはプレスにおいても行うことができる。その際、ラミネートプロセスの選択は、プレ複合体(剛性または柔軟性)および第2の目標土台(剛性または柔軟性)の性質に基づいて決まる。その際ここでも温度を上昇させて作業することができる。この場合も、ラミネートの際の特に高い圧力は、場合によってはあり得る感圧接着性により、いかなる場合にも必要なわけではない。複合体を硬化させるため、ある時点で、好ましくは上に示したフローでの第2のラミネートステップの最中および/または後で、熱および/または放射線を導入しなければならない。これは、ラミネート加工の際に利用されるホットプレスの利用によって、または例えばIR区間を備えた加熱路もしくは放射源(とりわけUV用)によって行うことができる。加熱チャンバーおよびオートクレーブも特に適している。後者はとりわけ、ラミネート品質を最終的に最適化するために複合体にさらに圧力を加えるべき場合である。熱供給の際に注意しなければならないのは、温度が、潜在反応性で熱活性化性の開始剤を活性化するのに十分であり、ただし影響を受けやすい部品要素が熱によって損傷されないことである。

20

30

【0175】

以下に、例によって本発明をさらに詳しく説明するが、それにより本発明を制限する意図はない。

40

例

【0176】

試験方法

試験A - 体積浸透性(OTR、WVTR)

酸素(OTR)および水蒸気(WVTR)に関する浸透性の決定は、DIN 53380の第3分冊またはASTM F-1249に基づいて行われる。このために接着剤を、提示すべき層厚(例えば $50\mu\text{m}$)で浸透膜上に施し、続いて30分間、 120°C で硬化させる。代替策としてフィルムを試験してもよい。酸素透過性は、 23°C および相対湿度50%で、測定機器Moccon OX-Trans 2/21を用いて測定する。水蒸気透過性は、 37.5°C および相対湿度90%で決定する。

50

【0177】

試験B - 耐用期間試験 (「Lag - Time」)

(光)電子構成物の耐用期間を決定するための尺度として、カルシウム試験を採用した。カルシウム試験は図4に示している。このために、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ サイズの薄いカルシウム層23をガラスプレート21上に真空中で堆積させ、その後、窒素雰囲気下で貯蔵する。カルシウム層23の厚さは約 100 nm である。カルシウム層23をカプセル封じするために、試験すべき接着剤22および支持材料としての薄いガラス板24 ($30 \mu\text{m}$ 、Schott社)を備えた接着テープ ($23 \times 23 \text{ mm}^2$)を使用する。安定化のため、 $50 \mu\text{m}$ 厚の光学的に高透明度のアクリレート感圧接着剤の転写式接着テープ25を用い、薄いガラス板を $100 \mu\text{m}$ 厚のPETフィルム26とラミネートした。接着剤22がすべての側で縁 6.5 mm (A-A)をはみ出させてカルシウム面23をカバーするように、接着剤22を70 でガラスプレート21上に適用する。30分間、120 で硬化させた。不透過性のガラス支持体24に基づき、接着剤を通るまたは界面に沿った浸透だけが確定される。

10

【0178】

この試験は、例えばA. G. Erlatら著「47th Annual Technical Conference Proceedings - Society of Vacuum Coaters」、2004、654~659頁で、およびM. E. Grossら著「46th Annual Technical Conference Proceedings - Society of Vacuum Coaters」、2003、89~92頁で記載されているような、カルシウムと水蒸気および酸素との反応に基づいている。この場合はカルシウム層の光透過率を監視し、この光透過率は、水酸化カルシウムおよび酸化カルシウムへの変換によって増加する。この変換は、前述の検査構造では縁から起こり、したがってカルシウム面の視認可能な面積が減少していく。カルシウム面の光吸収が半減するまでの時間を耐用期間と言い、吸収の絶え間ない減少が始まるまでの時間を破過時間または「lag - time」と言う。その際この方法により、カルシウム面の面積の縁からの縮小および面内での点状の減退による縮小も、全面的な減退によるカルシウム面の層厚の均質な減少も捉えられる。

20

【0179】

測定条件としては、85 および相対湿度85%を選択した。層厚 $50 \mu\text{m}$ の感圧接着剤でサンプルを全面的に気泡なく貼り付けた。測定は、架橋した接着テープに関して行った。測定値(単位h)は、3回の個別の測定からの平均値として出している。

30

【0180】

試験C - モル質量 (GPC)

モル質量の決定は、清澄ろ過した試料 $100 \mu\text{L}$ (試料濃度 1.5 g/L)に関して行う。溶離液として、トリフルオロ酢酸 0.1 体積%を有するテトラヒドロフランを用い、内部標準として 200 ppm (m/V)のトルエンを用いる。測定は25で行う。

【0181】

プレカラムとして、PSS-SDVタイプ、 $10 \mu\text{m}$ 、ID $8.0 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ (ここでおよび以下での記述は順番に：タイプ、粒子サイズ、内径×長さ)のカラムを使用する。分離のため、PSS-SDVタイプ、 $10 \mu\text{m}$ linear one、ID $8.0 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ のカラムを用いる (Polymer Standards Service社のカラムおよび検出器；検出器PSS-SECcurity 1260 RIDを用いて検出)。貫流量は 0.5 mL/分 である。較正はカラムの分離範囲内のポリスチレンスタンダードを用いて実施し、かつ公知のMark Houwink定数aおよびKを利用してユニバーサルによりポリメチルメタクリレート較正に換算する。

40

【0182】

試験D - ガラス転移温度、活性化温度 (DSC)

D1：ガラス転移温度 (T_g) の決定は、示差走査熱量測定 (DSC；英語：Differential Scanning Calorimetry) を用い、Netzsc

50

h社のDSC 204 F1で行う。強化アルミニウムのるつぼ（手作業で蓋に穴をあけた）に試料を量り入れる。温度プログラムが2つの加熱傾斜を実行し、最初は25 から - 100 へと液体窒素によって冷却し、そして10 K/minで180 に加熱する。ガラス転移は、サーモグラムにおける段として認識される。ガラス転移温度は以下のように評価する（これについては図5を参照）。サーモグラムのベースラインに接線を段の前1および後ろ2でそれぞれ当てがう。段の領域内に最良適合線3を縦座標に平行に、最良適合線3が両方の接線と交差するように、それも同じ面積の2つの面4および5（それぞれ一方の接線と、最良適合線と、測定曲線との間）が生じるように置く。このように位置決めされた最良適合線と測定曲線の交点がガラス転移温度である。続いて再び - 100 へと冷却し、そして10 K/minで250 に加熱する。第1および第2の加熱傾斜を評価する。こうして確定した第1の加熱曲線のガラス転移温度は、未架橋ポリマーのガラス転移温度に相当する。第2の加熱曲線に基づいて確定したガラス転移温度は、測定の熱負荷によって架橋したポリマーのガラス転移温度に、またはポリマーもしくは配合物中に熱架橋剤/開始剤が存在する場合は熱架橋剤/開始剤の活性化によって架橋したポリマーもしくは配合物のガラス転移温度に相当する。この測定サイクルは、硬化した接着剤サンプル/接着テープサンプルまたは非反応性材料のためのガラス転移温度の試験にも利用することができる。

10

【0183】

D2：カチオン硬化可能な反応性樹脂の熱硬化に必要な活性化温度は、示差走査熱量測定（DSC）によって決定する。サンプルを、穴をあけた蓋を備えたA1るつぼ内で、窒素雰囲気中で測定する。るつぼの底を試料できちんと覆うため、サンプルを機器内で最初に40 に加熱し、再び25 へと冷却する。本来の測定は25 でスタートし、加熱曲線は10 K/minの加熱速度で進む。第1の加熱曲線を評価する。測定装置により、熱によって開始される硬化反応の始まりが、それに伴って放出される反応エンタルピーによって記録され、サーモグラムにおける発熱信号（ピーク）として示される。活性化温度として、この信号のうち測定曲線がベースラインから逸脱し始める温度を使用する（この点を見つけるための補助手段として、サーモグラムの一次導関数を用いることができる；反応の開始は、サーモグラムにおいてオンセット領域内の当該ピークの一次導関数とベースラインの一次導関数の差が0.01 mW/(K min)の数値をとる点と関連させることができる；発熱信号がグラフ中で上に表示される場合、符号はプラスであり、発熱信号が下に表示される場合、符号はマイナスである）。これに加え、量り入れたサンプル量を基準とした積分が記録される。

20

30

【0184】

試験E - 色度 b*

DIN 6174に基づいて行われ、色特性をCIE Labにより、3つの色パラメータL*、a*、およびb*によって表現した3次元空間において調べる。このために、D/65°ランプを備えたBYK Gardner spectro-guide測定機器を使用する。CIE Lab系では、L*はグレー値を、a*は緑から赤への色軸を、およびb*は青から黄色への色軸を示している。b*のプラスの値域は黄色の色成分の強度を示している。基準としてb*が1.86の白い陶製タイルを用いる。加えてこのタイルを試料ホルダーとして用い、この試料ホルダー上に、検査すべき接着層をラミネートする。測色は、層厚50 μmのそれぞれの純粋な接着層に関し、接着層から剥離ライナーを除去してタイル上で30分間、120 で硬化させた後で行う。b*は、土台タイル上に適用した接着フィルムサンプルの色度決定および純粋な土台タイルの色度決定からの差である。

40

【0185】

試験F - 透明度

試料準備のため、ポリカルボナートフィルム（表面の覆いを剥がしたばかりの125 μmのLexan 8010；このフィルムだけのヘイズは0.09%）上に、30 μmの未硬化の転写式接着テープを気泡なく施した。必要の際には温度を上昇させて、ただしサ

50

ンプルの活性化温度（例 E 1 の場合には 70 ）未満でラミネートを行う。これらのサンプルを方法 F 1 および F 2 に基づいて測定した。

【 0 1 8 6 】

F 1 : 接着剤の透過率を V I S スペクトルによって決定した。V I S スペクトルの記録は、K o n t r o n 社の U V I K O N 9 2 3 で実施した。測定するスペクトルの波長領域には、8 0 0 n m ~ 4 0 0 n m の間の全波長が解像度 1 n m で含まれている。この波長領域全体にわたって、基準としてのエンプティ・チャンネル測定を実施した。結果を提示するため、上記の領域内の透過率測定の平均を求めた。界面反射損失の補正は行わない。

【 0 1 8 7 】

F 2 : ヘイズ値は、透過される光のうち、光が通された試料から前方に大きな角度で散乱する割合を表している。したがってヘイズ値は、表面または構造における材料欠陥を数量化しており、これらの材料欠陥がクリアな見通しを妨害する。

10

【 0 1 8 8 】

ヘイズ値の測定方法は、規格 A S T M D 1 0 0 3 で記載されている。この規格は、4 つの透過率測定の測定を必要とする。各透過率測定に対して光透過度を算出する。4 つの透過度をパーセントのヘイズ値に計算処理する。ヘイズ値は、B y k - G a r d n e r G m b H の H a z e - g a r d D u a l を用いて測定する。

【 0 1 8 9 】

試験 G - 屈折率

屈折率は、屈折計 A b b e m a t 3 5 0 (A n t o n P a a r 社) を用い、明確に 2 0 で、ナトリウム - D - 光 (5 8 9 n m) を使用して決定する。感圧接着性の接着剤層を、測定窓上に直接的に接着し、それから測定をスタートする。感圧接着性でない接着剤層に関しては、平面的なサンプルを測定窓上に置き、このために用意されている圧子によって押し付け、それから測定をスタートする。結果は、2 回の個別の測定からの平均値である。

20

【 0 1 9 0 】

使用する原料

V a z o (商標登録) 5 2 2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)
D u P o n t 社

T T A 1 5 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリラート T e t r a c h e m 社

K - P u r e (登録商標) C X C 2 6 7 8 トリフルオロメタンスルホン酸の第四級アンモニウム塩をベースとする熱活性化剤 K i n g I n d u s t r i e s 社

U v a c u r e 1 5 0 0 (3 ' , 4 ' - エポキシシクロヘキサン) メチル (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) カルボキシラート A l l n e x 社

D y n a s y l a n (登録商標) G L Y E O 3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン E v o n i k 社

D y n a s y l a n (登録商標) M E M O 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン E v o n i k 社

30

【 0 1 9 1 】

例 A

ラジカル重合のために一般的な耐圧性の 2 L 重合反応器を、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリラート 1 0 0 g およびメチルエチルケトン 3 9 6 g で満たした。攪拌しながら窒素ガスを 4 5 分間通した後、反応器を、生成物温度が 7 0 になるまで加熱し、そして沸騰するまで真空にした。続いて 2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 2 . 0 g をメチルエチルケトン 4 . 0 g 中に溶かして加えた。7 0 の一定の生成物温度で、沸騰冷却しながら反応を実施する。1 時間の反応時間の後、7 0 に事前に温度調節して 4 5 分間窒素を通した 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリラート 1 0 0 g を加え、かつ 2 , 2 - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) 2 . 0 g をメチルエチルケトン 4 . 0 g 中に溶かして加えた。2 時間の反応時間の後、7 0 に

40

50

事前に温度調節して45分間窒素を通した3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート100gを加え、かつ2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.0gをメチルエチルケトン4.0g中に溶かして加えた。3時間の反応時間の後、70に事前に温度調節して45分間窒素を通した3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート100gを加え、かつ2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.0gをメチルエチルケトン4.0g中に溶かして加えた。24時間の反応時間の後に反応を中断し、室温へと冷却した。

【0192】

結果として生じるポリマーは、試験Cに基づく重量平均モル質量が15,900g/molであった。このポリマーは、(コ)モノマー種(a)のモノマーを100%で含有していた。未硬化のポリマーのガラス転移温度を試験D1に基づく第1の加熱曲線から確定し、32であった。DSC実験での加熱段階中の自己硬化によって生成された(部分)硬化した材料は、第2の加熱曲線において72のガラス転移温度であった。

10

【0193】

これらのDSCの結果に基づき、本発明による硬化可能な出発ポリマーと(部分)硬化したポリマーとを比較することで、硬化反応中に進行するモル質量上昇と、ガラス転移温度の上昇が結びついていることを認識できる。

【0194】

例E1

例Aからのポリマー溶液236.1g(固体成分49.8重量%)を、成分(C3)としての低粘度の反応性樹脂(3,4-エポキシシクロヘキサン)メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート(Uvacure 1500、Allnex)78.4gおよびさらなる添加剤としての3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン4.0gと混合し、これにより63重量%溶液が結果として生じた。

20

【0195】

最後に、この溶液に潜在反応性で熱活性化性の開始剤を添加した。このために、開始剤/硬化剤(B)としてのK Pure TAG 2678(King Industries)2.0g(配合物全体に対して1%)を計量した。開始剤をアセトン中20重量%溶液にして上記の溶液に添加した。

【0196】

この配合物を溶液状態で、シリコーン被覆したPETライナー上にドクターブレード法によってコーティングし、50で120分間乾燥させた。その後、配合物塗布量は50g/m²であった。このサンプルを、シリコーン被覆され、ただしより剥離しやすいPETライナーのさらなる層で覆った。

30

【0197】

試験D2(DSC)に基づくこのサンプルの活性化温度は90であった。接着複合体中のサンプルを120で30分間硬化させた。

【0198】

バリア特性に関し、WVTR測定(試験A)を実施した。硬化状態での50g/m²厚の転写式接着テープに関し、WVTRは192g/m²dであった。加えてこのサンプルに対して耐用期間試験(試験B)を実施した。破過時間(「Lag-Time」)は>250時間であった。

40

【0199】

両方のPETライナーを取り外した後の硬化したサンプルの光学特性試験は、屈折率(試験G)が1.514であった。透過率(試験F1)は93%(未補正)およびヘイズ(試験F2)は0.9%であった。黄色値bは+0.09であり、土台タイル上のサンプルを23および相対湿度50%で1週間貯蔵した後、依然として+0.09であった。

【0200】

比較例V1

比較として、(コ)モノマー(a)の割合が比較的低いコポリマー(A)を破過時間に

50

関して試験した。組成は、3, 4 - エポキシクロヘキシルメチルメタクリレート 5 %、
 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 5 %、n - ビニルカプロラクタム
 25 %、n - ブチルアクリレート 32.5 %、および 2 - エチルヘキシルアクリレート 3
 2.5 %であった。

【0201】

カチオン硬化したサンプルに関する Lag - Time は 0 時間であった。

【0202】

例 E 1 は、本発明による硬化可能な接着剤をベースとする反応性接着テープが硬化後は、
 湿気の影響を受けやすい構造物のカプセル封じに非常に適していることを明示している
 。意外にも、影響を受けやすい（光）電子機器のカプセル封じにとって体積浸透性は決定的
 なものではない。体積浸透性自体は、ポリ（メタ）アクリレートベースの極性の接着剤
 に対して期待できたくらいの、究極的に低くはないレベルである。しかしカプセル封じに
 関しては第一に破過時間、つまり影響を受けやすい構成物の耐用期間が重要である。そし
 て用途にとって重要なこの要求は、本発明による接着系によってとりわけうまく達成され
 る。確かに同様にエポキシ官能化ポリ（メタ）アクリレートであり（比較例 V 1）、しか
 し明らかにより低い割合のエポキシ官能基を含有する、比較として試験した接着剤系に
 関して分かるのは、それに比べるとこのような系がカプセル封じ用途に適していないとい
 うことである。

10

【0203】

例 E 1 からの接着テープは、バリア特性だけでなく、加えて魅力的な光学特性を有して
 おり、したがってディスプレイ、とりわけ O L E D のような光学的表示ユニットでの使用
 が可能である。

20

【図 1】

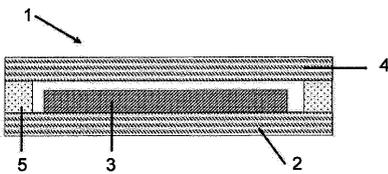


Fig. 1

【図 2】

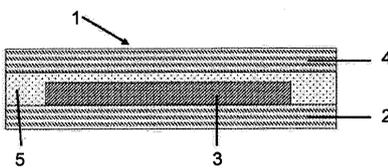


Fig. 2

【図 3】

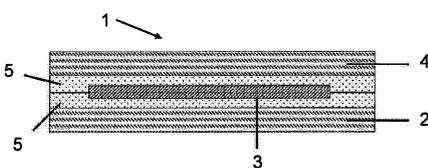


Fig. 3

【図 4】

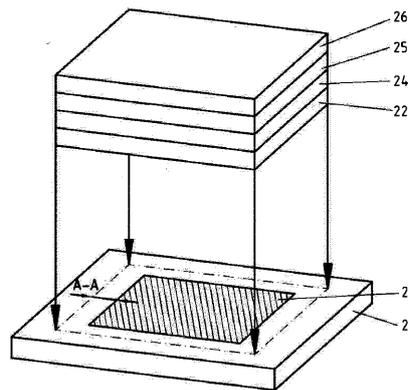
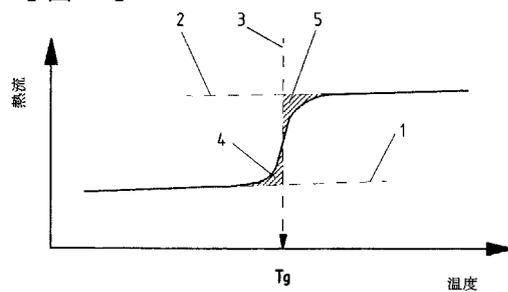


FIG. 4

【図 5】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F220/32 C09J133/06 ADD.		
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) C08F C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 336025 A (SOKEN KAGAKU KK) 28 November 2003 (2003-11-28)	1-19
Y	abstract paragraphs [0022] - [0031]; examples -----	1-27
X	US 6 319 603 B1 (KOMIYA ZEN [JP] ET AL) 20 November 2001 (2001-11-20)	1-6, 10-19
Y	the whole document columns 2,3,5; example 1 -----	1-27
Y	JP 2008 150406 A (TORAY FINECHEMICALS CO LTD) 3 July 2008 (2008-07-03) abstract -----	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 May 2017	01/06/2017	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Droghetti, Anna	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/056048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2003336025	A	JP 4215119 B2	28-01-2009
		JP 2003336025 A	28-11-2003

US 6319603	B1	AU 4138697 A	26-03-1998
		CN 1235615 A	17-11-1999
		DE 69711650 D1	08-05-2002
		DE 69711650 T2	28-11-2002
		EP 0927209 A1	07-07-1999
		JP 3825506 B2	27-09-2006
		JP H1077331 A	24-03-1998
		US 6319603 B1	20-11-2001
		WO 9810002 A1	12-03-1998

JP 2008150406	A	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/056048

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F220/32 C09J133/06 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2003 336025 A (SOKEN KAGAKU KK) 28. November 2003 (2003-11-28)	1-19
Y	Zusammenfassung Absätze [0022] - [0031]; Beispiele -----	1-27
X	US 6 319 603 B1 (KOMIYA ZEN [JP] ET AL) 20. November 2001 (2001-11-20)	1-6, 10-19
Y	das ganze Dokument Spalten 2,3,5; Beispiel 1 -----	1-27
Y	JP 2008 150406 A (TORAY FINECHEMICALS CO LTD) 3. Juli 2008 (2008-07-03) Zusammenfassung -----	1-27
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Mai 2017		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 01/06/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Droghetti, Anna

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/056048

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2003336025 A	28-11-2003	JP 4215119 B2 JP 2003336025 A	28-01-2009 28-11-2003
US 6319603 B1	20-11-2001	AU 4138697 A CN 1235615 A DE 69711650 D1 DE 69711650 T2 EP 0927209 A1 JP 3825506 B2 JP H1077331 A US 6319603 B1 WO 9810002 A1	26-03-1998 17-11-1999 08-05-2002 28-11-2002 07-07-1999 27-09-2006 24-03-1998 20-11-2001 12-03-1998
JP 2008150406 A	03-07-2008	KEINE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
C 0 9 J 7/29 (2018.01)	C 0 9 J	7/29	
C 0 9 J 7/38 (2018.01)	C 0 9 J	7/38	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	M
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B	27/30	A
B 3 2 B 27/38 (2006.01)	B 3 2 B	27/38	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

- (72) 発明者 ドラーゼ・ティーロ
ドイツ連邦共和国、 2 2 3 9 7 ハンブルク、 イム・エレレンブッシュ、 2 6 ツェー
- (72) 発明者 ガルジューロ・ジェシカ
ドイツ連邦共和国、 2 0 2 5 5 ハンブルク、 シュテリンガー・ヴェーク、 3 8 エー
- (72) 発明者 クプスキー・マルコ
ドイツ連邦共和国、 2 5 4 5 1 クヴィックボルン、 シュールストラーセ、 5
- (72) 発明者 ヴェーデル・バスティアン
ドイツ連邦共和国、 2 2 1 4 9 ハンブルク、 フィビガーストラーセ、 2 8 9

Fターム(参考) 4F100 AG00B AK01B AK25A AK52A AK53A AT00B CA02A CA23A CB00A EH46B
EJ423 GB41 JD04A
4J004 AA10 AB01 AB05 AB07 CA01 CA07 CB03 CC02 CC03 CD01
CE01 FA08 FA10
4J040 DF001 GA11 GA31 JA09 JB09 KA12 KA13 KA16 LA01 MA05
MA10 NA19 PA23 PA30 PA32