(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115776998 B
(45)授权公告日 2025.06.06

(21)申请号 202180048444.0
(22)申请日 2021.07.19
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115776998 A
(43)申请公布日 2023.03.10
(30)优先权数据
2020-124356 2020.07.21 JP
2020-203305 2020.12.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/026927 2021.07.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/019256 JA 2022.01.27
(73)专利权人 日东新兴有限公司
地址 日本福井县
(72)发明人 藤井弘文 平山大介 川村隆二 奥田悟志
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
C08G 18/67(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08G 18/78(2006.01)
C08G 18/73(2006.01)
C08G 18/69(2006.01)
C08F 290/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 107075069 A,2017.08.18
WO 2020145327 A1,2020.07.16
JP 2015071682 A,2015.04.16
审查员 徐惠琳
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

固化性化合物、固化性组合物和固化性组合物的制造方法

(57)摘要

提供:固化性组合物、其制造方法、和该固化性组合物中所含的特定的固化性化合物等,所述固化性组合物包含:在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇、与选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种、与羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯的氨基甲酸酯化反应产物。

CN 115776998 B

1.一种固化性组合物,其包含:氨基甲酸酯化反应产物、(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸异壬酯,

所述氨基甲酸酯化反应产物为在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇与

选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种与

羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯的氨基甲酸酯化反应产物,

相对于所述(甲基)丙烯酸异壬酯,所述(甲基)丙烯酸异冰片酯的质量比为1以上且3以下。

2.根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,所述氨基甲酸酯化反应产物是进一步与二醇化合物的氨基甲酸酯化反应产物。

固化性化合物、固化性组合物和固化性组合物的制造方法

[0001] 相关申请的相互参照

[0002] 本申请要求日本特愿2020-124356号和日本特愿2020-203305号的优先权,这些申请通过引用被引入本申请说明书的记载。

技术领域

[0003] 本发明涉及固化性化合物、包含该固化性化合物的固化性组合物和该固化性组合物的制造方法。

背景技术

[0004] 以往已知通过光照射、水分(湿气)等而进行固化的固化性组合物。作为该种固化性组合物,例如已知有通过光照射而进行固化的固化性组合物,其包含:由氢化聚丁二烯二醇或氢化聚异戊二烯二醇合成的数均分子量为1000～20000的氨基甲酸酯丙烯酸酯(固化性化合物);单官能(甲基)丙烯酸酯单体;和,380nm以上的波长下具有吸收带域的引发剂(例如专利文献1)。

[0005] 专利文献1中记载的固化性组合物中,上述引发剂的含量相对于上述固化性化合物与上述单体的总计100质量份为10～15质量份。

[0006] 专利文献1中记载的固化性组合物在电子电路覆盖用途中应用,例如涂布于电子电路上后照射光,通过上述固化性化合物与上述单体的反应而进行固化。

[0007] 专利文献1中记载的固化性组合物即使为来自LED光源的光也进行固化,能具有良好的防湿性和电绝缘性等。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2018-024761号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

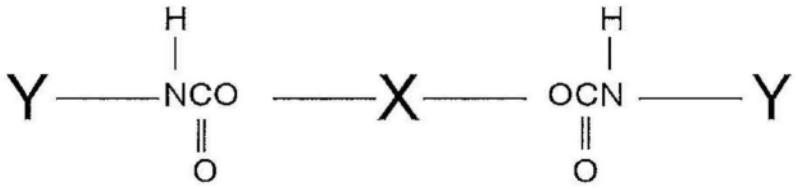
[0012] 然而,出于专利文献1中记载的固化性组合物中所含的上述固化性化合物通过氢化变得不具有不饱和键等理由,专利文献1中记载的固化性组合物经固化的固化物有时未必抑制表面的粘性(微粘合性)。该情况下,可能产生如下问题:异物(例如能降低固化物的电绝缘性)附着于固化物的表面、或包装材料等物体与固化物接触的痕迹残留在固化物的表面。另外,存在固化物的表面粘性即使被抑制,固化物也不具有适度的伸缩性的问题。因此,期望固化后的固化物的表面粘性被抑制、且固化物具有适度的伸缩性的固化性组合物。

[0013] 鉴于上述问题、期望点等,本发明的课题在于,提供:能得到表面粘性被抑制、并且具有适度的伸缩性的固化物的固化性化合物、和固化性组合物。

[0014] 另外,本发明的课题在于,提供:制造包含上述固化性化合物的固化性组合物的固化性组合物的制造方法。

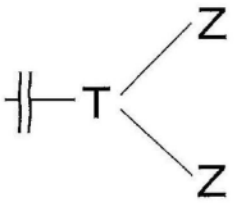
[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 为了解决上述课题,本发明的固化性化合物的特征在于,用下述通式(I)表示。

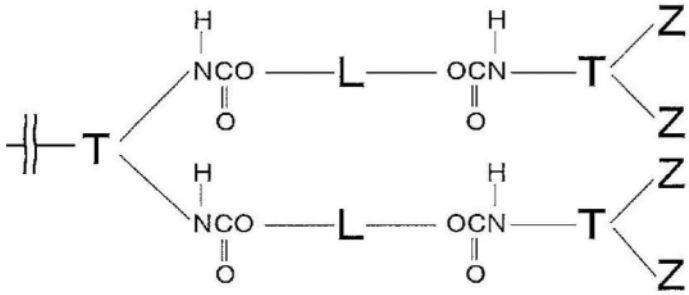
[0017] 

通式(I)

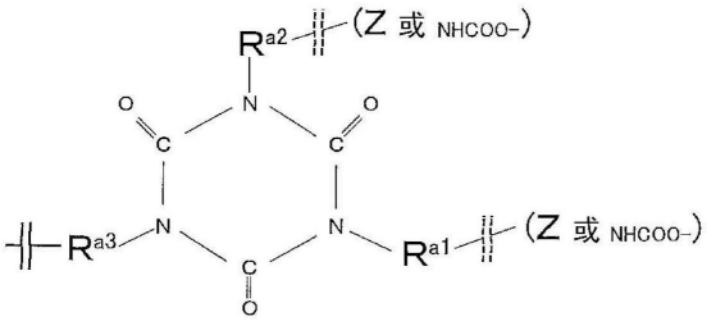
[0018] [通式(I)中,X表示在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃结构,2个Y各自独立地表示下述通式(II)或下述通式(III)中的任意者,通式(II)、(III)中,各T独立地表示下述通式(a)至(d)中的任意者,多个Z各自独立地表示下述通式(α)所示的分子结构或-NCO中的任意者,通式(III)中,2个L各自独立地表示二醇残基。]



通式(II)

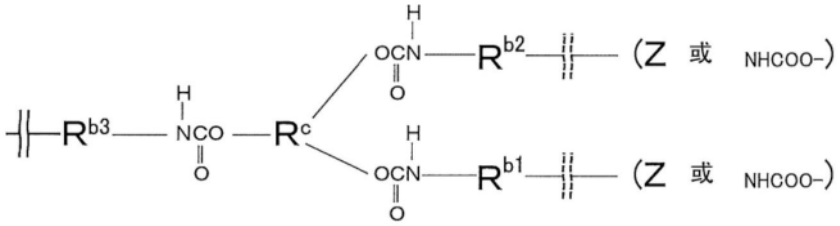
[0019] 

通式(III)



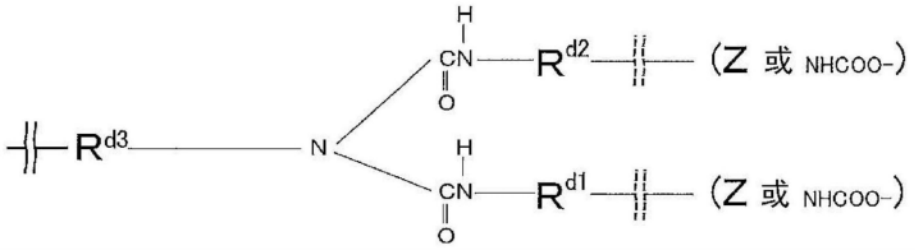
通式(a)

[0020] [通式(a)中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地表示有机基团。]

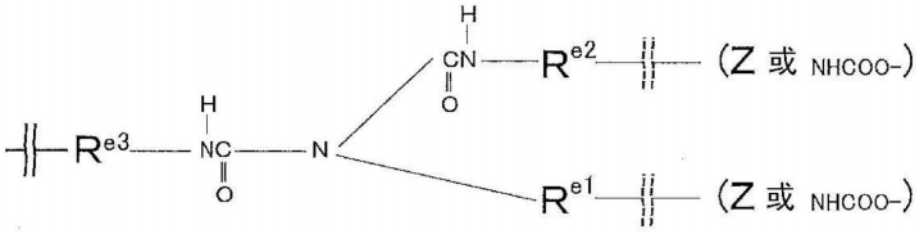
[0021] 

通式(b)

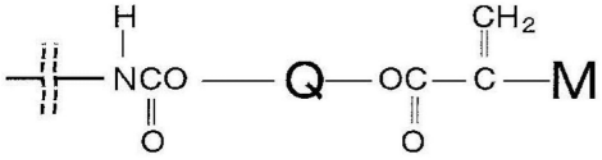
[0022] [通式(b)中,R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}、R^{c}各自独立地表示有机基团。]

[0023]  通式（c）

[0024] [通式(c)中,R^{d1}、R^{d2}、R^{d3}各自独立地表示有机基团。]

[0025]  通式（d）

[0026] [通式(d)中,R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}各自独立地表示有机基团。]

[0027]  通式（α）

[0028] [通式(α)中,Q表示碳数2以上且4以下的饱和烃基,M表示H或CH_3。]

[0029] 本发明的固化性组合物包含:在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇、与选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种、与羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯的氨基甲酸酯化反应产物。

[0030] 本发明的固化性组合物的制造方法的特征在于,其通过在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇、选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种、和羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯的存在下的氨基甲酸酯化反应,制造包含前述氨基甲酸酯化反应的反应产物的固化性组合物。

附图说明

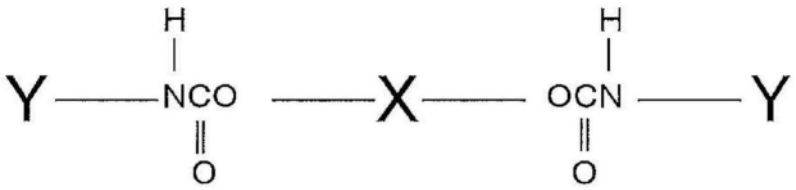
[0031] 图1为示意性示出氨基甲酸酯化反应产物的一例的示意图。

具体实施方式

[0032] [固化性化合物]

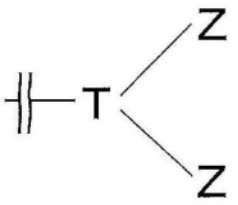
[0033] 以下,对本发明的固化性化合物的一实施方式进行说明。

[0034] 本实施方式的固化性化合物用下述通式(I)表示。

[0035]  通式（I）

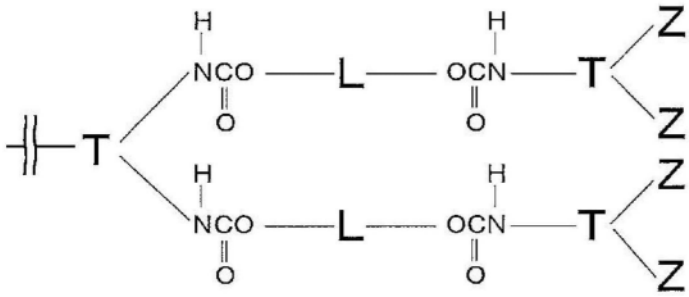
[0036] [通式(I)中,X表示在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃结构,2个Y各自彼此独立地表示下述通式(II)或下述通式(III)中的任意者,通式(II)、(III)中,各T彼此独立

地表示下述通式(a)至(d)中的任意者,多个Z各自彼此独立地表示下述通式(α)所示的分子结构或-NCO中的任意者,通式(III)中,2个L各自彼此独立地表示二醇残基。]

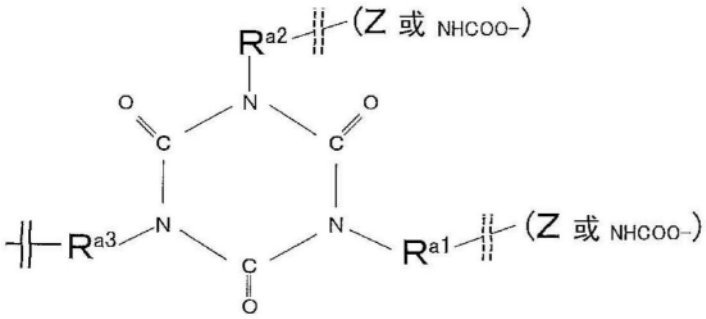


通式(II)

[0037]



通式(III)

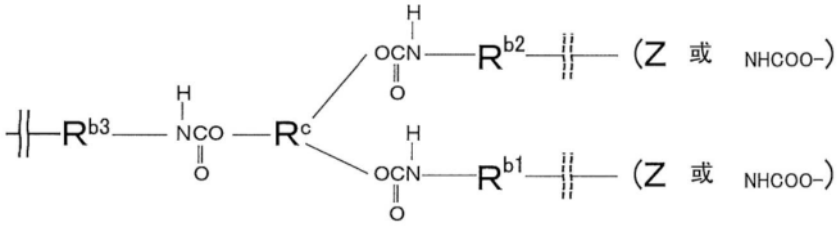


通式(a)

[0038] [通式(a)中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自彼此独立地表示有机基团。]

[0039] 需要说明的是,通式(a)中记作(Z或NHCOO-)的部分不包含于通式(II)或(III)中的T(为了参考而记载)。以下,通式(b)至(d)中也同样。

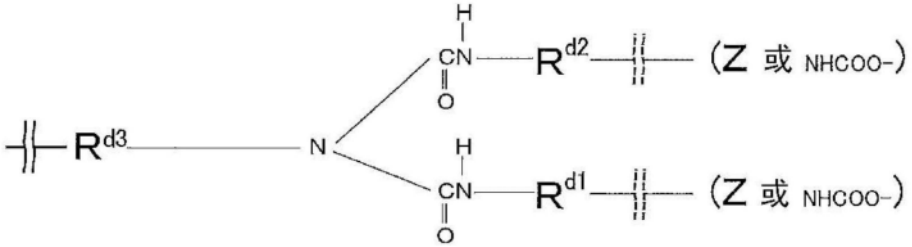
[0040]



通式(b)

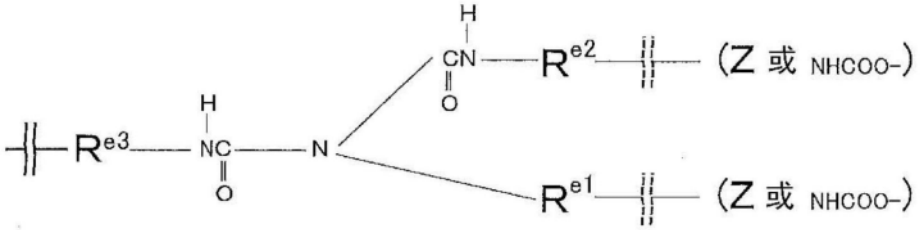
[0041] [通式(b)中,R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}、R^{c}各自彼此独立地表示有机基团。]

[0042]



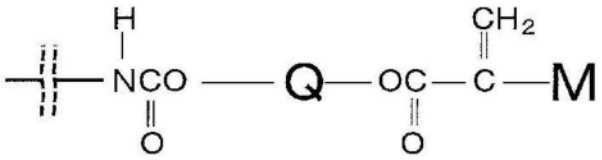
通式(c)

[0043] [通式(c)中,R^{d1}、R^{d2}、R^{d3}各自彼此独立地表示有机基团。]

[0044] 

通式（d）

[0045] [通式(d)中,R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}各自彼此独立地表示有机基团。]

[0046] 

通式（α）

[0047] [通式(α)中,Q表示碳数2以上且4以下的饱和烃基,M表示H或CH_3。]

[0048] 需要说明的是,上述各通式中表示双重波浪线的情况下,实线的双重波浪线表示更接近于通式(I)的X者,虚线的双重波浪线表示更远离通式(I)的X者。

[0049] 本实施方式的固化性化合物在分子中含有(甲基)丙烯酸酯的丙烯酰基、或异氰酸酯基(-NCO)中的至少一者。详细地,如通式(II)、(III)中的Z所示,本实施方式的固化性化合物在分子中具有参与固化反应的(甲基)丙烯酰基或异氰酸酯基(-NCO)中的至少任一者。因此,通过紫外线等光的照射,另外,通过空气中的水分(湿气等)而可以进行固化。

[0050] 例如,通过紫外线等光的照射,由(甲基)丙烯酰基在上述化合物彼此引起聚合反应。化合物彼此通过聚合,从而高分子化(固化反应)能进行。另外,例如,借助空气中的湿气中所含的水(H_2O)在上述化合物的-NCO彼此引起反应,化合物彼此结合。通过该结合,也能进行高分子化(固化反应)。

[0051] 因此,本实施方式的固化性化合物可以通过光或湿气而充分地进行固化。固化后的固化物的表面粘性被抑制,并且固化物具有适度的伸缩性。

[0052] 需要说明的是,本实施方式的固化性化合物在分子中包含(甲基)丙烯酰基和异氰酸酯基(-NCO)这两者的情况下,本实施方式的固化性化合物通过光和湿气中的任意者均可以充分固化。

[0053] 通式(I)中,X为在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃结构。上述聚烯烃结构优选为主链为饱和烃(亚烷基)、侧链包含碳-碳双键的聚烯烃结构。上述聚烯烃结构优选在侧链的前端部分包含碳-碳双键。作为上述支链状的聚烯烃,例如可以举出聚丁二烯(1,2-聚丁二烯、包含1,4加聚丁二烯结构的1,2-聚丁二烯)、聚异戊二烯(1,2-聚异戊二烯、3,4-聚异戊二烯)等。需要说明的是,X中的侧链的一部分可以由饱和烃构成。换言之,多个侧链中的一部分的侧链可以由饱和烃(烷基)构成。优选X中的侧链的总数(摩尔数)中的5％以上(例如特别是10％以上)包含碳-碳双键。

[0054] 通式(I)中的聚烯烃结构中的分子量优选1000以上且6000以下。通过使上述分子量为1000以,从而可以进一步抑制固化物的力学特性的降低。另外,通过使上述分子量为6000以下,从而可以进一步抑制固化物相分离而变得不均匀的情况。

[0055] 需要说明的是,聚烯烃结构中的分子量可以根据合成通式(I)的固化性化合物前,通过GPC(凝胶渗透色谱法)而测得的、标准聚苯乙烯换算值而求出。

[0056] 通式(I)中,2个Y各自彼此独立地表示通式(II)或通式(III)中的任意者。通式(I)

中,2个Y可以为彼此相同的分子结构,也可以为彼此不同的分子结构。

[0057] 通式(II)和通式(III)中,各T彼此独立地表示总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物、或缩二脲体的一部分的结构。换言之,各T如上述相当于从异氰脲酸酯体、加合物、或缩二脲体中去掉了-NCO的结构。例如,用通式(a)表示的结构为上述异氰脲酸酯体结构,用通式(b)表示的结构为上述的加合物结构,用通式(c)或(d)表示的结构为缩二脲体结构。用通式(I)表示的固化性化合物中,多个T可以彼此相同,也可以彼此不同。

[0058] 需要说明的是,通式(a)至(d)中,括号内记载的所谓"Z或NHCOO-"的表述不包含于通式(II)或(III)中的T。

[0059] 形成上述异氰脲酸酯体结构、加合物结构、或缩二脲体结构之前的、总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯在直链状的碳数4以上且8以下的亚烷基的两末端分别具有异氰酸酯基。Y中所含的T例如由脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体结构、加合物结构、或缩二脲体结构构成,因此,均不包含苯环结构、和饱和环烷基结构(环仅由碳原子构成的饱和结构)。

[0060] 由于T由脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体结构、加合物结构、或缩二脲体结构构成,因此Y不具有苯环结构。由于Y不具有苯环结构,因此固化后的固化物的耐气候性变得良好。

[0061] 作为总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯,可以举出六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)等。

[0062] 上述异氰脲酸酯体为上述脂肪族二异氰酸酯的三聚体。例如,上述三聚体的除末端-NCO之外的结构相当于用通式(a)表示的结构。

[0063] 上述加合物为上述脂肪族二异氰酸酯与碳数3以上且6以下的三醇的产物。例如,上述产物的除末端-NCO之外的结构相当于用通式(b)表示的结构。

[0064] 碳数3以上且6以下的三醇仅包含碳(C)、氧(O)和氢(H)作为元素。作为碳数3以上且6以下的三醇,例如可以举出三羟甲基丙烷(CH_3-CH_2-C(CH_2-OH)$_3$)、丙三醇等。

[0065] 上述缩二脲体是上述脂肪族二异氰酸酯与水或叔醇的产物。例如,比上述产物的末端-NCO更靠近内侧部分的结构相当于通式(c)或通式(d)分别所示的结构。

[0066] Y用通式(III)表示的情况下,通式(III)中的2个L各自彼此独立地为任选包含醚键的二醇(glycol)的残基。各L优选为碳数2以上且6以下的二醇残基。L例如为乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇(1,2丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇等)、戊二醇(1,2-戊二醇、1,5-戊二醇等)、新戊二醇等的各残基。

[0067] L为二醇化合物的各羟基(-OH)与-NCO进行氨基甲酸酯化反应后的残基,因此,例如L如果为二丙二醇的残基,则L用-C_3H_6-O-C_3H_6-表示。

[0068] 在上述固化性化合物具有良好的溶解性、另外固化物能具有良好的耐热性的方面,L优选为二丙二醇或新戊二醇的残基

[0069] 通式(III)中的2个L各自独立地可以彼此相同,也可以不同。换言之,用通式(I)表示的固化性化合物中所含的多个L可以彼此相同,也可以彼此不同。

[0070] 通式(II)和(III)中,多个Z各自彼此独立地表示上述通式(α)所示的分子结构或-NCO。用通式(I)表示的固化性化合物中的多个Z中的至少1者可以为上述通式(α)所示的分

子结构、且至少1者为-NCO。换言之,用通式(I)表示的固化性化合物在分子中可以分别具有至少1个通式(α)所示的分子结构和-NCO。

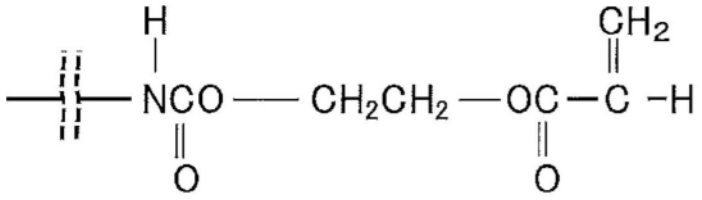
[0071] 另一方面,通式(I)用表示的固化性化合物中的全部多个Z可以为上述通式(α)所示的分子结构,或者全部多个Z可以为-NCO。

[0072] 通式(II)和(III)所示的多个Z在用通式(I)表示的固化性化合物中,各自独立地可以彼此相同,也可以彼此不同。需要说明的是,通式(I)所示的2个Y分别包含多个Z(2个Z或4个Z),因此,通式(I)变得包含4个以上且8个以下的Z。包含通式(II)和(III)的通式(I)中,多个Z分别个别地独立地限定。

[0073] 通式(a)至(d)中,R^{a1}~R^{a3}、R^{b1}~R^{b3}、R^{c}、R^{d1}~R^{d3}、R^{e1}~R^{e3}为至少包含碳原子的有机基团。R^{a1}~R^{a3}、R^{b1}~R^{b3}、R^{c}、R^{d1}~R^{d3}、R^{e1}~R^{e3}可以包含脲键、缩二脲键、或脲基甲酸酯键。R^{a1}~R^{a3}、R^{b1}~R^{b3}、R^{d1}~R^{d3}、R^{e1}~R^{e3}优选碳数4以上且8以下的饱和烃、更优选碳数6的直链状饱和烃,但可以包含杂原子(N、O、S、P等),也可以为支链结构。Rc优选碳数4以上且8以下的饱和烃、更优选碳数6的支链状饱和烃,但可以包含杂原子(N、O、S、P等),也可以为直链结构。

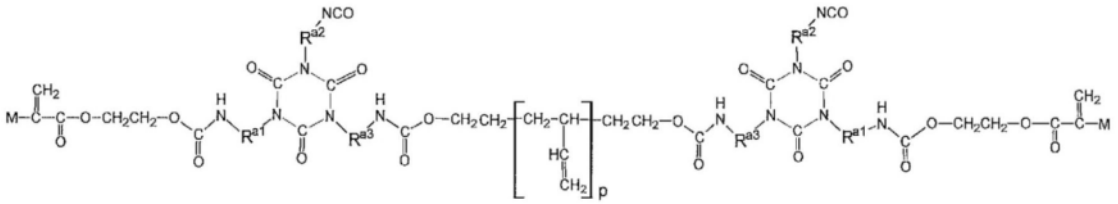
[0074] 通式(α)中,Q的碳数2以上且4以下的饱和烃基优选为直链状。换言之,Q优选为碳数2以上且4以下的直链状饱和烃基。Q中的饱和烃基的碳数优选2。

[0075] 作为用通式(α)表示的分子结构,优选用下述式(α-1)表示者。通过为用下述式(α-1)表示的分子结构,从而有变得具有空间位阻少的亚乙基,基于紫外线等的照射的聚合速度改善的优点。需要说明的是,通式(α)中的Q的碳数如果为1(即,亚甲基),则固化时变得稍容易分解。

[0076] 

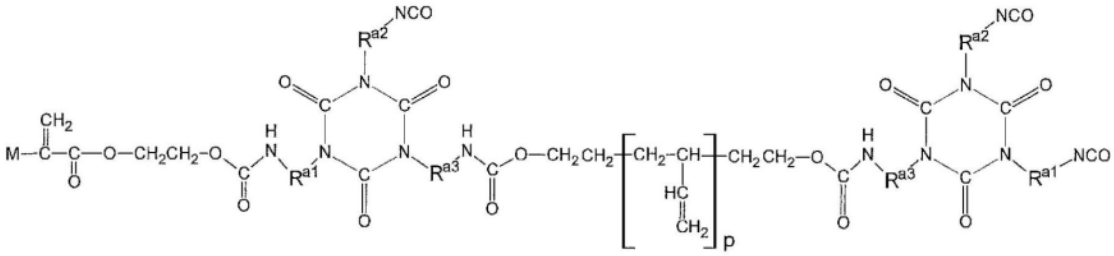
式(α-1)

[0077] 作为通式(I)用表示的固化性化合物(固化用化合物),示例用下述通式(I-A)至(I-G)表示的化合物。

[0078] 

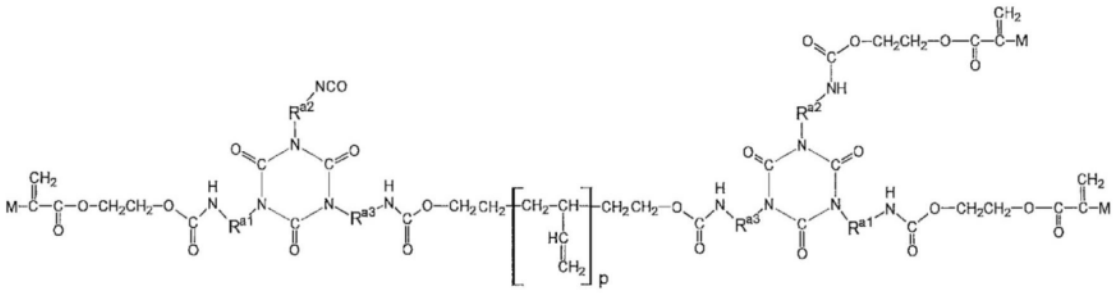
通式(I-A)

[0079] [其中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,p为15以上且300以下,M为H或CH_3。]

[0080] 

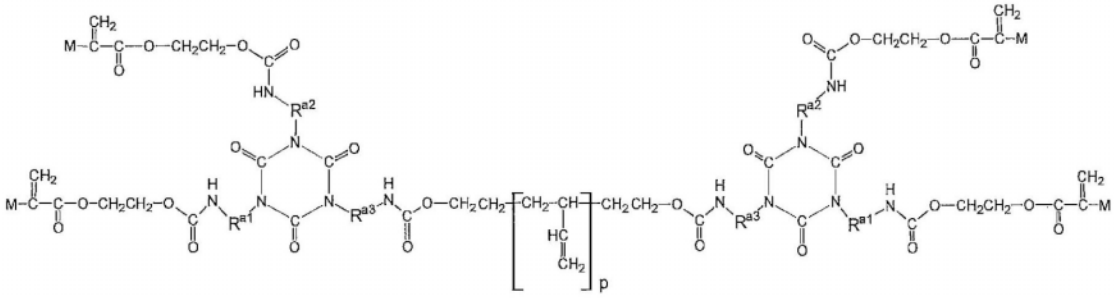
通式（I-B）

[0081] [其中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,p为15以上且300以下,M为H或CH_3。]

[0082] 

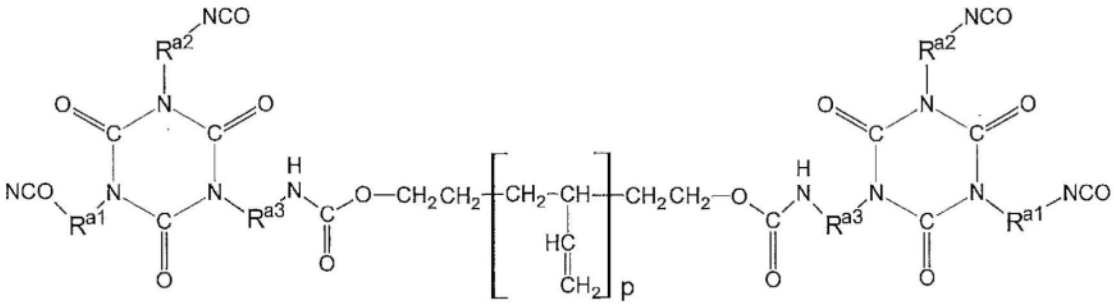
通式（I-C）

[0083] [其中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,p为15以上且300以下,M为H或CH_3。]

[0084] 

通式（I-D）

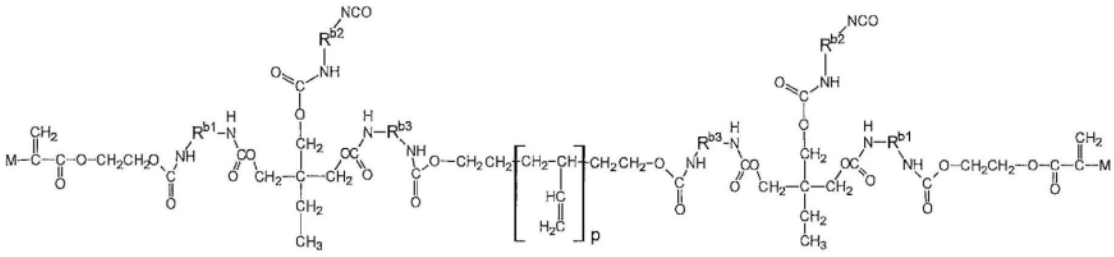
[0085] [其中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,p为15以上且300以下,M为H或CH_3。]

[0086] 

通式（I-E）

[0087] [其中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,p为15以上且

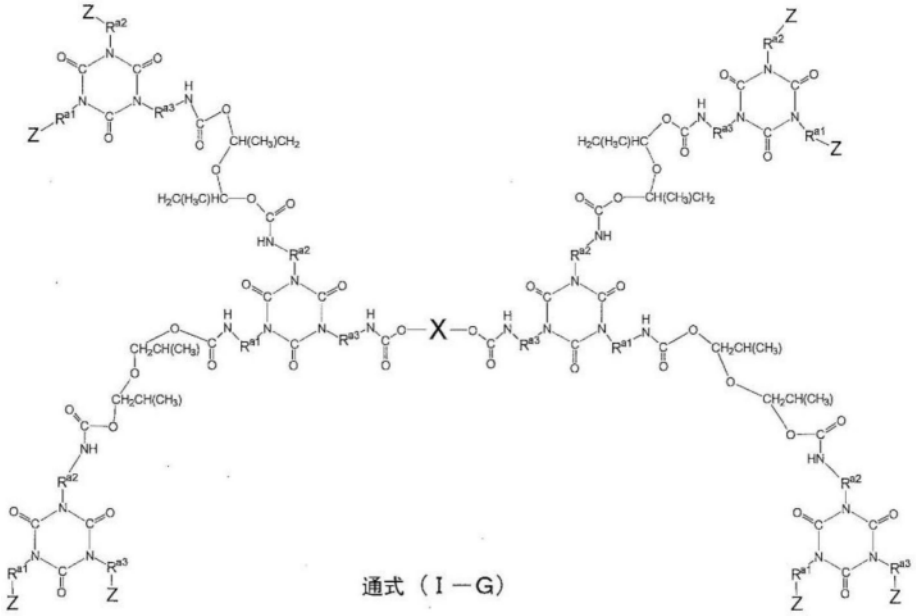
300以下。]

[0088] 

通式（I-F）

[0089] [其中,R^{b1}、R^{b2}、R^{b3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,p为15以上且300以下,M为H或CH_3。]

[0090] Y用通式(III)表示的情况下,本实施方式的固化性化合物例如用下述通式(I-G)表示。

[0091] 

通式（I－G）

[0092] [其中,R^{a1}、R^{a2}、R^{a3}各自独立地为碳数4以上且8以下的直链状饱和烃,X如上述,多个Z(8个Z)如上述。]

[0093] [固化性组合物]

[0094] 接着,对本发明的固化性组合物的一实施方式进行说明。本实施方式的固化性组合物包含上述固化性化合物,因此,出于与上述理由同样的理由,固化后的固化物的表面粘性被抑制,并且固化物可以具有适度的伸缩性。

[0095] 本实施方式的固化性组合物包含:在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇(以下,也简称为＜A成分＞)、与选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种(以下,也简称为＜B成分＞)、与羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯(以下,也简称为＜C成分＞)的氨基甲酸酯化反应产物。

[0096] 本实施方式的固化性组合物包含上述氨基甲酸酯化反应产物,因此,至少包含用上述通式(I)表示的固化性化合物。另外,本实施方式的固化性组合物除用上述通式(I)表示的固化性化合物以外,还包含通过氨基甲酸酯化反应而生成的其他产物。另外,本实施方式的固化性组合物还包含为了氨基甲酸酯化反应而配混的微量的氨基甲酸酯化反应催化

剂。需要说明的是,关于氨基甲酸酯化反应产物,如之后详细说明。

[0097] 本实施方式的固化性组合物至少包含用上述通式(I)表示的固化性化合物,至少通过光照射而可以固化。另外,有时通过湿气而可以固化。

[0098] 另外,本实施方式的固化性组合物也包含通过上述氨基甲酸酯化反应而生成的其他产物,上述其他产物通过光照射、湿气也能引起固化反应。

[0099] <A成分>

[0100] A成分为在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇。聚烯烃二醇在分子的两末端分别具有羟基。烯烃部分不含醚基、酯基等极性基团,仅由烃构成。A成分由主链和侧链构成。主链可以包含饱和烃,也可以包含不饱和烃。烯烃部分的侧链包含碳-碳双键。

[0101] 作为A成分,可以举出聚丁二烯二醇(1,2-聚丁二烯二醇、包含1,4加聚丁二烯结构的1,2-聚丁二烯二醇)、聚异戊二烯二醇(1,2-聚异戊二烯二醇、3,4-聚异戊二烯二醇)等。作为A成分,在可以对固化后的固化物(覆膜)赋予充分的力学柔软性的方面,优选聚丁二烯二醇(1,2-聚丁二烯二醇)。

[0102] A成分的分子量优选1000以上且6000以下。

[0103] <B成分>

[0104] B成分为多异氰酸酯,为选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的、异氰脲酸酯体、加合物、和缩二脲体中的至少1种。B成分在分子中具有3个或4个异氰酸酯基。B成分优选在分子中均不具有苯环结构(芳香族环结构)和饱和环烷基结构(环仅由碳原子构成的饱和结构)。

[0105] 作为B成分的异氰脲酸酯体例如为上述六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)的三聚体,在分子中具有3个异氰酸酯基。

[0106] 作为B成分的加合物例如为三羟甲基丙烷与总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯(上述HMDI等)的产物。上述加合物在分子中具有3个异氰酸酯基。

[0107] 作为B成分,在由于不含苯环因而固化后的耐气候性良好的方面,以及在氨基甲酸酯化反应中使稀释剂共存的情况下对该稀释剂的溶解性良好的方面,优选六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)与三羟甲基丙烷反应而成的加合物、或六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)的异氰脲酸酯体(三聚体)。

[0108] <C成分>

[0109] C成分为(甲基)丙烯酸的C_1~C_4饱和烷基酯,具有键合于碳数1以上且4以下的饱和烃部分中的任意者的碳的1个羟基、且具有1个(甲基)丙烯酰基。所谓"C_1~C_4饱和烷基"的表述是指:对(甲基)丙烯酸经酯键合的烃部分的碳数(1以上且4以下)。C成分优选羟基饱和C_2~C_3烷基(甲基)丙烯酸酯(饱和烃部分的碳数为2以上且3以下)。需要说明的是,本说明书中"(甲基)丙烯酸"的表述是指包含"丙烯酸"和"甲基丙烯酸"这两者。

[0110] 作为C成分,例如可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。在基于光照射的聚合性更良好的方面,C成分优选(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、更优选丙烯酸2-羟基乙酯。

[0111] 氨基甲酸酯化反应中的B成分相对于A成分的摩尔比(B/A)优选2.0以上、更优选4.0以上。另外,上述摩尔比(B/A)优选8.0以下。通过使上述摩尔比(B/A)为2.0以上,从而有

上述固化性化合物和固化性组合物的固化性变得更良好的优点,通过使上述摩尔比(B/A)为8.0以下,从而有上述固化性化合物和固化性组合物的保存稳定性变得更良好的优点。

[0112] 氨基甲酸酯化反应中的C成分相对于B成分的摩尔比(C/B)优选0.2以上、更优选0.4以上。另外,上述摩尔比(C/B)优选1.2以下、更优选1.0以下。通过使上述摩尔比(C/B)为0.2以上,从而有进一步提高上述固化性化合物和固化性组合物的光固化性的优点,通过使上述摩尔比(C/B)为1.2以下,从而有进一步提高上述固化性化合物和固化性组合物的湿气固化性的优点。

[0113] 氨基甲酸酯化反应中的C成分相对于A成分的摩尔比(C/A)优选2.0以上。另外,上述摩尔比(C/A)优选8.0以下、更优选4.0以下。通过使上述摩尔比(C/A)为2.0以上,从而有进一步提高上述固化性化合物和固化性组合物的光固化性的优点,通过使上述摩尔比(C/A)为8.0以下,从而有上述固化性化合物和固化性组合物的保存稳定性变得更良好的优点。

[0114] 如上述,通过改变进行氨基甲酸酯化反应的各成分的配混摩尔比,从而可以调整用上述通式(I)表示的固化性化合物的固化反应性。

[0115] 具体而言,通过相对地增加C成分的配混量,从而可以提高固化性化合物的光照射等所产生的固化反应性(聚合反应性)。

[0116] 例如,配混B成分的异氰酸酯基全部进行氨基甲酸酯化反应的量的A成分和C成分,并且过量地配混C成分,从而可以得到仅通过光照射等进行固化的(聚合的)固化性化合物。

[0117] 另外,通过相对地增加B成分的配混量,从而可以提高固化性化合物的湿气等所产生的固化反应性(异氰酸酯基彼此的反应性)。

[0118] 例如,相对于A成分和C成分中所含的羟基的总量,配混异氰酸酯基成为过度量的B成分,从而可以得到通过湿气等而也进行固化的固化性化合物。

[0119] 本实施方式的固化性组合物只要包含上述A成分与B成分与C成分的氨基甲酸酯化反应产物就没有特别限定。

[0120] 例如,本实施方式的固化性组合物可以包含上述A成分、B成分、和C成分、进一步与以下的D成分的氨基甲酸酯化反应产物。换言之,上述氨基甲酸酯化反应产物也可以使上述A成分、B成分、和C成分与以下的D成分反应而成。

[0121] 另外,本实施方式的固化性组合物可以包含除上述A成分、B成分和C成分之外进一步还与类似于A成分的A'成分反应而成的氨基甲酸酯化反应产物。具体而言,可以包含:采用侧链仅由饱和烃构成的支链状的聚烯烃二醇作为上述A'成分,使上述A'成分进一步反应而成的氨基甲酸酯化反应产物。

[0122] <D成分>

[0123] D成分为碳数10以下的二醇(glycol),可以包含醚键。D成分优选为碳数2以上且6以下的二醇。D成分例如优选为选自由乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇(1,2丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇等)、戊二醇(1,2-戊二醇、1,5-戊二醇等)和新戊二醇组成的组中的至少1种。

[0124] 在生成的氨基甲酸酯化反应产物变得更容易溶解于烷基(甲基)丙烯酸酯单体(后述)的方面、固化物能具有更良好的耐湿性和耐热性的方面,D成分优选为二丙二醇和新戊二醇中的至少一者。

[0125] 氨基甲酸酯化反应中的D成分相对于B成分的摩尔比(D/B)优选0.3以上、更优选

0.5以上。另外,上述摩尔比(D/B)优选0.8以下、更优选0.7以下。通过使上述摩尔比(D/B)为0.3以上,从而有固化物的伸缩性变得更良好的优点,通过使上述摩尔比(D/B)为0.8以下,从而有固化物的耐湿性、和上述固化性化合物和固化性组合物的保存稳定性变得更良好的优点。

[0126] 作为D成分也反应的氨基甲酸酯化反应产物,示例用通式(I-G)表示的固化性化合物、另外如图1示意性示出的反应产物。图1中,示意性示出通式(I)中的Y用通式(III)表示时的反应产物(固化性化合物)的一例。

[0127] 作为上述氨基甲酸酯化反应产物,例如可以举出上述通式(I-A)至(I-G)之类的用上述通式(I)表示的化合物。

[0128] 在其他观点上,作为上述氨基甲酸酯化反应产物,例如可以举出仅具有异氰酸酯基作为反应性基团的化合物、仅具有(甲基)丙烯酰基作为反应性基团的化合物等。

[0129] 在进一步其他观点上,作为上述氨基甲酸酯化反应产物,例如可以举出:为A成分与B成分的氨基甲酸酯化反应产物且C成分未导入到分子中的化合物、为B成分与C成分的氨基甲酸酯化反应产物且A成分未导入到分子中的化合物等。

[0130] 本实施方式的固化性组合物可以进一步包含不进行氨基甲酸酯化反应的化合物。上述化合物可以为产生基于光照射的聚合反应产物的光聚合性单体(后面详述)。作为这种光聚合性单体,例如可以举出在分子中具有饱和环状烃结构和(甲基)丙烯酰基的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体、或在分子中具有饱和链状烃结构和(甲基)丙烯酰基的饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体等。对于这种化合物,为了降低氨基甲酸酯化反应系中的粘度,可以在氨基甲酸酯化反应前作为稀释剂配混,为了使固化后的固化物具有期望的物性,也可以在氨基甲酸酯化反应后配混(后面详述)。

[0131] 需要说明的是,本实施方式的固化性组合物能包含未进行氨基甲酸酯化反应的未反应的A成分、B成分、和C成分。另外,本实施方式的固化性组合物能包含为了促进氨基甲酸酯化反应而配混的氨基甲酸酯化反应催化剂。

[0132] 如此,本实施方式的固化性组合物包含各种反应产物和未反应物。因此,关于含有的化合物全部,特定分子结构大致可以说是不实际的。换言之,关于本实施方式的固化性组合物中所含的全部化合物,直接特定其结构或特性大致可以说是不实际的。其中,特定进行氨基甲酸酯化反应前的化合物的分子结构,可以充分预计基于氨基甲酸酯化反应的产物,能充分预计反应产物的分子结构。

[0133] 本实施方式的固化性组合物可以包含氨基甲酸酯化反应后进一步加入的、光聚合性单体、异氰酸酯单体、光聚合引发剂等。本实施方式的固化性组合物优选不含在分子中具有苯环(由6个环状碳原子构成的芳香族烃)的化合物作为氨基甲酸酯化反应产物(固化性化合物)、光聚合性单体、异氰酸酯单体。

[0134] 作为光聚合性单体,例如可以举出单官能的光聚合性单体。作为单官能的光聚合性单体,示例具有碳数18以下的烃基(烷基)的烷基(甲基)丙烯酸酯单体。具体而言,作为单官能的光聚合性单体,例如可以举出在分子中具有饱和环状烃结构和1个(甲基)丙烯酰基的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体、或在分子中具有饱和链状烃结构和1个(甲基)丙烯酰基的饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体等。

[0135] 具体而言,本实施方式的固化性组合物可以包含上述饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯

单体、或上述饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体中的至少一者作为不进行氨基甲酸酯化反应的光聚合性单体。这些(甲基)丙烯酸酯单体为产生基于光照射的聚合反应产物的化合物。

[0136] 饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体优选为在分子中具有8个以上且15个以下的碳原子的饱和脂环式单体。饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体优选在分子中均不含苯环、以及、醚键(-CH_2-O-CH_2-)、-OH基、和-COOH基等极性基团。饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体中,饱和环烷基结构可以为由4个以上且8个以下的碳原子构成而不含杂原子的饱和烃结构。饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体可以为单环式、二环式、多环式。二环式或多环式的饱和环烷基结构可以共有2个以上的碳原子。需要说明的是,二环式或多环式的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体中,只要至少1个环结构为饱和烷基结构即可,例如全部环结构可以为饱和烷基结构。饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体中,饱和环状烃结构的碳上可以进一步键合甲基或乙基。

[0137] 具体而言,作为饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出(甲基)丙烯酸异冰片酯(含有降冰片烷结构)、(甲基)丙烯酸二环戊二烯氧基乙酯(含有降冰片烷结构)、(甲基)丙烯酸二环戊酯(含有降冰片烷结构)、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯(含有降冰片烷结构)、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等,其中,优选包含降冰片烷结构的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体。

[0138] 上述固化性组合物通过包含饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体,从而可以改善固化后的固化物的耐湿性。

[0139] 饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体优选为在分子中具有碳数为8以上且15以下的饱和链状烃的(甲基)丙烯酸酯单体。饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体优选在分子中均不含苯环、以及醚键(-CH_2-O-CH_2-)、-OH基、和-COOH基等极性基团。饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体中,饱和链状烃结构可以为由7以上且11以下的碳原子构成而不含C和H以外的原子的饱和链状烃结构。

[0140] 上述固化性组合物通过包含饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,从而可以进一步改善固化性组合物经固化而成的固化物的柔软性。

[0141] 饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体中,饱和链状烃结构可以为直链状,也可以为支链状。换言之,饱和链状烃结构可以为饱和直链状烃结构,也可以为饱和支链状烃结构。进而换言之,饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体可以为饱和直链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,也可以为饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体。

[0142] 作为饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,在固化性组合物中可以使上述氨基甲酸酯化反应产物更充分溶解的方面,优选饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体。由此,可以得到更接近均匀的固化物覆膜而不太受到负载固化物的基材、固化物的厚度、或固化反应条件等的影响。

[0143] 饱和直链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体的烃结构只要为饱和直链状烷基结构即可。

[0144] 具体而言,作为饱和直链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯等。

[0145] 饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体的烃结构只要为饱和支链状烷基结构即可,

可以为iso结构、sec结构、neo结构或tert结构。

[0146] 具体而言,作为饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,可以举出(甲基)丙烯酸异庚酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等。

[0147] 作为上述饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,在与上述氨基甲酸酯化反应产物的溶解性更良好的方面、另外容易得到更接近均匀的固化覆膜的方面,优选(甲基)丙烯酸异壬酯和(甲基)丙烯酸异癸酯中的至少一者。

[0148] 上述单官能的光聚合性单体可以单独使用1种,或组合2种以上而使用。

[0149] 本实施方式的固化性组合物优选包含上述饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体、和上述饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体这两者作为光聚合性单体,更优选含有:包含降冰片烷结构的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体和饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体。

[0150] 本实施方式的固化性组合物中,饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体(η)相对于饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体(θ)的质量比(η/θ)优选1以上且8以下、更优选5以下、进一步优选3以下。饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体特别是饱和支链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体时,优选上述质量比(η/θ)的范围。

[0151] 通过使上述质量比(η/θ)为1以上,从而固化物的伸缩性更良好,通过使上述质量比(η/θ)为8以下,从而有固化物的电性能(电绝缘性)变得更良好的优点。由此,通过使上述质量比(η/θ)在上述范围内,从而有可以得到均衡性更良地兼具电绝缘性能与伸缩性能的固化物的优点。

[0152] 作为光聚合性单体,在固化后的固化物的耐气候性变得更良好的方面,优选均不含苯环、以及醚键(-CH_2-O-CH_2-)、-OH基和-COOH基等极性基团。

[0153] 需要说明的是,本实施方式的固化性组合物可以包含多官能的光聚合性单体。作为多官能(甲基)丙烯酸酯单体,例如可以举出新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二环戊基二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0154] 作为异氰酸酯单体,可以举出芳香族二异氰酸酯单体、脂环族二异氰酸酯单体、脂肪族二异氰酸酯单体等。这些单体在分子中可以具有2个以上且4个以下的异氰酸酯基。

[0155] 作为芳香族二异氰酸酯单体,例如可以举出甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基丙烷二异氰酸酯、三苯基甲烷二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯和联甲苯胺二异氰酸酯等各单体。

[0156] 作为脂环族二异氰酸酯单体,例如可以举出氢化甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、环亚己基二异氰酸酯、3-异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异氟尔酮二异氰酸酯)、3-异氰酸酯基亚乙基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、3-异氰酸酯基亚乙基-3,5,5-三乙基环己基异氰酸酯等各单体。

[0157] 作为脂肪族二异氰酸酯单体,例如可以举出六亚甲基二异氰酸酯单体等。

[0158] 需要说明的是,异氰酸酯单体可以为上述至少任一单体的加合物、缩二脲体、异氰

脲酸酯体、聚合物。

[0159] 这些单体可以单独使用1种,或组合2种以上而使用。

[0160] 作为异氰酸酯单体,在固化后的固化物的耐气候性变得更良好的方面,优选不含苯环且不含不饱和键的单体。

[0161] 光聚合引发剂只要为通过所照射的光(紫外线等)而产生自由基的化合物就没有特别限制。作为光聚合引发剂,例如可以举出苯乙酮系光引发剂、苯偶姻系光引发剂、二苯甲酮系光引发剂、噻吨酮系光引发剂、酰基氧化膦系光引发剂等。

[0162] 作为光聚合引发剂,可以使用市售品。

[0163] 需要说明的是,本实施方式的固化性组合物根据需要能包含光敏化剂、阻聚剂、抗氧化剂、染料(荧光染料)、颜料等。

[0164] 本实施方式的固化性组合物优选包含用通式(I)表示的化合物10质量%以上。由此,固化后的固化物在表面粘性上进一步被抑制,并且可以具有适度的伸缩性。

[0165] 需要说明的是,本实施方式的固化性化合物可以包含90质量%以下的用通式(I)表示的化合物。

[0166] 本实施方式的固化性组合物可以包含烷基(甲基)丙烯酸酯单体等不进行氨基甲酸酯化反应的上述光聚合性单体10质量%以上,也可以包含85质量%以下。

[0167] 本实施方式的固化性组合物可以包含上述固化性化合物以外的异氰酸酯单体2质量%以上,可以包含20质量%以下。

[0168] [固化性组合物的制造方法]

[0169] 接着,对本发明的固化性组合物的制造方法的一实施方式进行说明。根据本实施方式的固化性组合物的制造方法,可以得到包含上述固化性化合物的固化性组合物。

[0170] 本实施方式的固化性组合物的制造方法中,通过在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇(上述A成分)、选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种(上述B成分)、和羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯(上述C成分)的存在下的氨基甲酸酯化反应,制造包含前述氨基甲酸酯化反应的反应产物的固化性组合物。

[0171] 详细地,本实施方式的固化性组合物的制造方法具备如下反应工序:通过至少上述A成分与B成分与C成分与氨基甲酸酯化反应催化剂的存在下的氨基甲酸酯化反应,合成包含上述固化性化合物的氨基甲酸酯化反应产物。

[0172] 本实施方式的固化性组合物的制造方法在反应工序后还具备添加光聚合性单体、异氰酸酯单体和光聚合引发剂的添加工序。

[0173] 关于上述的制造方法中使用的、A成分、B成分、C成分、氨基甲酸酯化反应催化剂、和进一步能使用的D成分,如上述。

[0174] 上述的制造方法中,将上述各成分混合,为了防止与湿气的反应,通常将反应容器内的空气用氮气置换后,实施反应工序。

[0175] 反应工序中,可以采用适用于氨基甲酸酯化反应的一般的反应条件。优选反应工序中,维持50～70℃的温度0.5～3小时,从而进行氨基甲酸酯化反应。

[0176] 反应工序中,优选的A成分、B成分、C成分、和根据需要反应的D成分的配混量的比(摩尔比)如上述。

[0177] 反应工序中,可以使为不参与氨基甲酸酯化反应的化合物、且通过光照射而产生聚合反应产物的化合物进一步共存。作为上述化合物,例如可以举出上述光聚合性单体。

[0178] 添加工序中,氨基甲酸酯化反应后,可以进一步添加上述光聚合性单体、异氰酸酯单体、光聚合引发剂。进一步添加的光聚合性单体、异氰酸酯单体为低粘度,因此,担负稀释上述固化性化合物的溶剂那样的作用,另一方面,其自身通过光、湿气而固化,因此,还承担使固化物更充分固化的作用。进一步配混光聚合性单体、异氰酸酯单体时,用于固化的固化性组合物的粘性变低,可以使涂覆固化性组合物的工序简便。

[0179] 添加工序中,根据需要可以进一步配混光敏化剂、阻聚剂、抗氧化剂、荧光染料等染料、颜料等。

[0180] 包含本实施方式的固化性化合物的固化性组合物例如通过紫外线等光的照射而固化,成为固化物而能使用。另外,例如通过空气中的水分(湿气)而固化,成为固化物而能使用。

[0181] 具体而言,在将要覆盖的电子电路上涂覆上述固化性组合物后,照射紫外线等光使组合物固化,可以形成固化物的覆盖膜。进而,在空气中放置几小时~几天,从而也可以推进空气中的湿气所产生的固化反应。

[0182] 需要说明的是,包含本实施方式的固化性化合物的固化性组合物优选通过基于光的固化反应和基于湿气的固化反应这两者而固化,可以通过任一者固化反应而固化。

[0183] 作为用于推进固化反应而照射的光,可以使用紫外线。作为光源,可以使用高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、化学灯、LED灯等。作为照射强度,例如可以采用10~10000mW/cm^2。

[0184] 用于推进基于湿气的固化反应的空气的温度优选20~40℃,空气的湿度优选40~90RH%。

[0185] 作为涂覆上述固化性组合物而覆盖的对象物,例如可以举出精密设备中使用的安装基板上的电子电路或端子、汽车、自行车、铁路、飞机、船舶等上搭载的安装基板上的电子电路或端子、移动设备(手机、数码相机、数码摄像机等)中使用的安装基板上的电子电路或端子、室外设备(热水器、空调室外机等)中利用的基板的电子电路或端子、或洗衣机、温水坐便器、洗碗机干燥器等用水设备中使用的安装基板上的电子电路或端子等。

[0186] 本实施方式的固化性化合物、固化性组合物、该组合物的制造方法如上述示例,但本发明不限定于上述示例的固化性化合物、固化性组合物、该组合物的制造方法。

[0187] 即,一般的固化性化合物、固化性组合物、该组合物的制造方法中使用的各种方式可以在不有损本发明的效果的范围内采用。

[0188] 由本说明书公开的特征包含以下的特征。

[0189] (1-1)

[0190] 一种固化性化合物,其用上述通式(I)表示。

[0191] (1-2)

[0192] 根据上述(1-1)所述的固化性化合物,其中,通式(I)中,2个Y各自独立地表示通式(II)或通式(III)中的任意者,通式(II)、(III)中,各T表示通式(a)。

[0193] (1-3)

[0194] 根据上述(1-1)所述的固化性化合物,其中,通式(I)中,2个Y表示通式(III),通式(III)中,各T表示通式(a)。

[0195] (1-4)

[0196] 根据上述(1-1)所述的固化性化合物,其中,通式(I)为选自由上述通式(I-A)、(I-B)、(I-C)、(I-D)、(I-E)、(I-F)和(I-G)组成的组中的至少1种。

[0197] (2-1)

[0198] 一种固化性组合物,其包含:

[0199] 在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇、与

[0200] 选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种、与

[0201] 羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯

[0202] 的氨基甲酸酯化反应产物。

[0203] (2-2)

[0204] 根据上述(2-1)所述的固化性组合物,其中,前述氨基甲酸酯化反应产物是进一步与二醇化合物的氨基甲酸酯化反应产物。

[0205] (2-3)

[0206] 根据上述(2-1)或(2-2)所述的固化性组合物,其包含:

[0207] 前述氨基甲酸酯化反应产物、

[0208] 在分子中具有饱和环状烃结构和(甲基)丙烯酰基的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体、和

[0209] 在分子中具有饱和链状烃结构和(甲基)丙烯酰基的饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体。

[0210] (2-4)

[0211] 根据上述(2-3)所述的固化性组合物,其中,相对于前述饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体,前述饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体的质量比为1以上且8以下。

[0212] (2-5)

[0213] 根据上述(2-2)至(2-4)中的任一项所述的固化性组合物,其中,前述二醇化合物为碳数2以上且6以下的二醇(glycol)。

[0214] (2-6)

[0215] 根据上述(2-3)至(2-5)中的任一项所述的固化性组合物,其中,

[0216] 前述饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体在分子中含有降冰片烷结构,

[0217] 前述饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体在分子中含有饱和支链状烷基结构。

[0218] (2-7)

[0219] 根据上述(2-1)至(2-6)中的任一项所述的固化性组合物,其包含:

[0220] 作为前述聚烯烃二醇的聚丁二烯二醇、与

[0221] 前述总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的前述异氰脲酸酯体、与

[0222] 作为前述羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸羟基乙酯

[0223] 的氨基甲酸酯化反应产物。

[0224] (3-1)

[0225] 一种固化性组合物的制造方法,其通过在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇、

[0226] 选自总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的异氰脲酸酯体、加合物和缩二脲体中的至少1种、和

[0227] 羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯

[0228] 的存在下的氨基甲酸酯化反应,制造包含前述氨基甲酸酯化反应的反应产物的固化性组合物。

[0229] (3-2)

[0230] 根据上述(3-1)所述的固化性组合物的制造方法,其中,进一步在二醇化合物的存在下实施前述氨基甲酸酯化反应。

[0231] (3-3)

[0232] 根据上述(3-1)或(3-2)所述的固化性组合物的制造方法,其通过作为前述聚烯烃二醇的聚丁二烯二醇、

[0233] 前述总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的前述异氰脲酸酯体、和

[0234] 作为前述羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸羟基乙酯

[0235] 的存在下的氨基甲酸酯化反应,制造包含前述氨基甲酸酯化反应的反应产物的固化性组合物。

[0236] (3-4)

[0237] 根据上述(3-1)至(3-3)中的任一项所述的固化性组合物的制造方法,其中,在前述氨基甲酸酯化反应的反应中或反应后,

[0238] 使在分子中具有饱和环状烃结构和(甲基)丙烯酰基的饱和环烷基(甲基)丙烯酸酯单体、和

[0239] 在分子中具有饱和链状烃结构和(甲基)丙烯酰基的饱和链状烷基(甲基)丙烯酸酯单体中的至少一者进一步共存。

[0240] 实施例

[0241] 接着,根据实验例,对本发明进一步进行说明,但本发明不限定于这些。

[0242] 如以下,将(A)至(C)混合,根据需要进一步混合(D)、(E),进行氨基甲酸酯化反应,制造包含用通式(I)表示的固化性化合物的固化性组合物。

[0243] ＜反应工序中的原料＞

[0244] (A成分)

[0245] (A-1)在侧链包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇

[0246] ·1,2-聚丁二烯二醇(平均分子量3000)

[0247] 制品名“NISSO-PB G-3000”日本曹达株式会社制

[0248] :羟值(KOHmg/g＝29.5)

[0249] (A-2)在主链和侧链分别包含碳-碳双键的支链状的聚烯烃二醇

[0250] ·包含1,4-加聚丁二烯结构的1,2-聚丁二烯二醇(平均分子量2800)

[0251] 1,4-加聚/1,2-加聚＝8/2(摩尔比)

[0252] 制品名“Poly bd R45TH”出光兴产株式会社制

[0253] :羟值(KOHmg/g＝46.6)

[0254] (A')上述(A-1)的类似成分(侧链为饱和烃基)

[0255] ·氢化聚丁二烯二醇(平均分子量3100)

[0256] 制品名“NISSO-PB GI-3000”日本曹达株式会社制

[0257] :羟值(KOHmg/g＝29.3)

[0258] (B成分)总碳数6以上且10以下的脂肪族二异氰酸酯的衍生物

[0259] •六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)的异氰脲酸酯衍生物(3官能)

[0260] 制品名“DURANATE TPA-100:异氰酸酯基含有率23％”旭化成株式会社制

[0261] (仅实施例8中使用)制品名“Coronate HXLV:异氰酸酯基含有率23.2％”制

[0262] (C成分)羟基饱和C_1～C_4烷基(甲基)丙烯酸酯

[0263] •丙烯酸2-羟基乙酯(市售品)

[0264] (D成分)二醇化合物

[0265] •二丙二醇(市售品)

[0266] (其他)

[0267] •光聚合性单体a(反应溶剂/稀释剂)(丙烯酸异冰片酯市售品)

[0268] •光聚合性单体b(反应溶剂/稀释剂)(丙烯酸异壬酯市售品)

[0269] •氨基甲酸酯化反应催化剂(二月桂酸二丁基锡市售品)

[0270] ＜添加工序中的原料＞

[0271] •光聚合性单体a(丙烯酸异冰片酯市售品)

[0272] •光聚合性单体b(丙烯酸异壬酯市售品)

[0273] •光聚合性单体c(丙烯酸月桂酯市售品)

[0274] •光聚合性单体d(丙烯酸异癸酯市售品)

[0275] •光聚合性单体e(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯市售品)交联性3官能

[0276] •多官能异氰酸酯a

[0277] 六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)的异氰脲酸酯衍生物

[0278] 制品名“DURANATE TPA-100”旭化成株式会社制

[0279] •多官能异氰酸酯b

[0280] 六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)的异氰脲酸酯衍生物

[0281] 制品名“Coronate HXLV”东曹株式会社制

[0282] •光聚合引发剂制品名“IRGACURE 907”IGM Resins公司制

[0283] •光敏化剂(2,4-二乙基噻吨酮)

[0284] 制品名“KAYACURE DETX-S”日本化药株式会社制

[0285] •荧光染料制品名“Tinopal OB”BASF Japan株式会社制

[0286] (实施例1)

[0287] 以表1所示的配混量,在上述(A)至(D)等和反应溶剂和催化剂的存在下,以60℃进行1小时氨基甲酸酯化反应,实施反应工序。接着,以表1所示的配混量,在反应工序后的组合物中添加上述原料并混合,实施添加工序。

[0288] 如此制造包含用通式(I)表示的固化性化合物的固化性组合物。

[0289] (实施例2～9、比较例1、2)

[0290] 变更为表1、表2所示的配混量,除此之外,与实施例1同样地制造固化性组合物。需要说明的是,实施例3～9的各反应工序中,将(B)成分的相对摩尔比设定为6.0。然而,确认在反应中引起凝胶化。因此,为了抑制上述凝胶化,在实际的反应工序中,将上述相对摩尔

比设为8.0等。

[0291] 对通过上述实施例1～3的反应工序而生成的生成产物用FT-IR进行分析,结果可以确认合成包含通式(a)的通式(I)所示的化合物。

[0292] 将用于制造各实施例的固化性组合物(固化性化合物)的配混组成示于表1和表2。各表中括号内的数值分别表示各成分的分子的相对摩尔比。上述摩尔比是基于(A)成分(或(A')成分)的羟值而算出的。需要说明的是,全部实施例中,配混相对于A成分和C成分中所含的羟基的总量,异氰酸酯基成为过度量的B成分。由此,制造不仅通过光照射而通过湿气也进行固化的固化性组合物。

[0293] [表1]

[0294] ()内为相对摩尔比 单位:质量份

[0295]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2
反应工序	(A－1)成分	100(1.0)	50.0(0.5)	100(1.0)	－	－
	(A') (A－1)的类似成分	－	52.5(0.5)	－	100(1.0)	100(1.0)
	(B)成分	28.8(2.0)	28.8(2.0)	115.2(8.0)	28.8(2.0)	28.8(2.0)
	(C)成分	6.11(2.0)	6.11(2.0)	12.2(4.0)	6.11(2.0)	6.11(2.0)
	(D)成分	－	－	14.1(4.0)	－	－
	氨基甲酸酯化反应催化剂	0.00526	0.00526	0.02489	0.00526	0.00526
	光聚合性单体 a (反应溶剂)	134.9	134.9	106.4	134.9	134.9
	光聚合性单体 b (反应溶剂)	－	－	106.4	－	－
添加工序	光聚合性单体 a	1.13	1.13	120.8	1.13	1.13
	光聚合性单体 b	58.3	58.3	45.1	58.3	58.3
	(参考)光聚合性单体 e	－	－	－	－	10
	多官能异氰酸酯 a	36.6	36.6	37.0	36.6	36.6
	光聚合引发剂	11.0	11.0	17.8	11.0	11.0
	光敏化剂	1.83	1.83	2.96	1.83	1.83
	荧光染料	0.27	0.27	0.43	0.27	0.27
	总质量	378.9	381.4	678.3	378.9	388.9
	固化前组合物粘度 [mPa·s]	3000	2800	3100	2700	2600
	UV照射量[mJ/cm^2]	3000	3000	3000	3000	3000
表面粘性		无	无	无	有	有
伸长率[%]		85	85	92	260	＜10
体积电阻率[Ω·cm]		2.2×10^{15}	4.0×10^{15}	2.2×10^{15}	5.0×10^{15}	3.7×10^{15}

[0296] [表2]

[0297] ()内为相对摩尔比 单位:质量份

[0298]

		实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
反应工序	(A－1)成分	–	–	100 (1.0)	100 (1.0)	100 (1.0)	100 (1.0)
	(A－2)成分	100 (1.0)	100 (1.0)	–	–	–	–
	(B)成分	175.3 (8.0)	175.3 (8.0)	115.2 (8.0)	115.2 (8.0)	114.44 (8.0)	108.03 (7.5)
	(C)成分	18.6 (4.0)	18.6 (4.0)	12.2 (4.0)	12.2 (4.0)	12.2 (4.0)	12.2 (4.0)
	(D)成分	21.5 (4.0)	21.5 (4.0)	14.1 (4.0)	14.1 (4.0)	14.1 (4.0)	14.1 (4.0)
	氨基甲酸酯化反应催化剂	0.03177	0.03177	0.02489	0.02489	0.02489	0.02489
	光聚合性单体a (反应溶剂)	162.9	162.9	148.9	106.37	212.37	212.74
	光聚合性单体b (反应溶剂)	109.0	109.0	–	–	–	–
	光聚合性单体c (反应溶剂)	–	–	63.8	–	–	–
	光聚合性单体d (反应溶剂)	–	–	–	106.37	–	–
添加工序	光聚合性单体a	113.0	223.4	99.2	91.4	132.52	100.11
	光聚合性单体b	167.3	57.0	–	–	–	–
	光聚合性单体c	–	–	101.6	–	229.93	208.57
	光聚合性单体d	–	–	–	91.4	–	–
	多官能异氰酸酯a	47.7	47.7	40.8	38.9	–	51.9
	多官能异氰酸酯b	–	–	–	–	50.8	–
	光聚合引发剂	24.7	24.7	18.8	18.3	23.6	22.0
	光敏化剂	4.12	4.12	3.13	3.04	3.94	3.67
	荧光染料	0.54	0.54	0.43	0.43	0.45	0.43
	总质量	944.4	944.4	718.2	697.9	894.5	834.3
	固化前组合物粘度[mPa·s]	2600	2290	3200	2510	1980	2090
	UV照射量[mJ/cm^2]	3000	3000	3000	3000	3000	3000
表面粘性		无	无	无	无	无	无
伸长率[%]		98	117	92	80	94	90
体积电阻率[Ω·cm]		1.2×10^{15}	2.5×10^{15}	3.2×10^{15}	3.2×10^{15}	3.6×10^{15}	3.7×10^{15}

[0299] 如以下所示,对实施例和比较例中制造的各固化性组合物进行评价。详细地,对使制造好的各固化性组合物固化而成的固化物(固化膜)的表面粘性、伸长率、体积电阻率进行考察。

[0300] 需要说明的是,通常,体积电阻率越高,表示固化越更充分进行。

[0301] <固化处理>

[0302] 以固化后的固化物的厚度成为100μm的方式,在0.3×130×180mm的柔性板(表面粘性评价/体积电阻测定用)或经脱模处理的50μm厚的PET薄膜(伸长率测定用)上涂覆各组

合物。之后,利用500W的UV灯以累积光量成为3000mJ/cm^{2}的光强度的方式照射紫外线。进而,在设定为40℃/90%RH的恒温恒湿机中静置72小时,施加基于湿气的固化处理。

[0303] ＜固化物(固化膜)的表面粘性＞

[0304] 通过上述方法在柔性板上得到固化膜后,使裁切成10mm见方的大小的50μm厚PET薄膜(未经脱模处理)与固化膜重叠。接着,在室温下,以PET薄膜成为下侧、柔性板成为上侧的方式进行配置,确认在30秒以内PET薄膜是否落下。PET薄膜落下的情况下,判断为无表面粘性,未落下的情况下,判断为有表面粘性。

[0305] ＜固化物(固化膜)的伸长率＞

[0306] 通过上述方法在50μm厚PET薄膜上得到固化膜后,用汤姆逊刀,以JIS K6251中指定的哑铃状2号形进行冲裁加工。然后,从PET薄膜剥离固化膜,根据上述JIS规定中指定的方法,在室温下,进行拉伸试验。需要说明的是,将拉伸速度设为300mm/分钟,根据伸长率＝(断裂时的固化膜的长度增加量)/(固化膜的原始长度)的计算式,用百分率算出伸长率。

[0307] ＜体积电阻率＞

[0308] 在如上述固化的各固化物上以圆状(直径30mm)涂布糊状的银的导电性涂料。以60℃干燥30分钟,形成上侧电极。另一方面,将配置于各固化物的相反侧的柔性板作为下侧电极。在室温下,施加DC100V的电压,求出60秒后的电阻值。然后,电极面积乘以电阻值,除以固化物(固化膜)的厚度,求出体积电阻率。

[0309] 将固化后的固化物的各评价结果示于表1和表2。

[0310] 由表1和表2所示的评价结果把握,使各实施例的固化性组合物固化而得到的固化物与比较例的组合物的固化物相比,在表面粘性上被抑制,并且具有适度的伸缩性。

[0311] 需要说明的是,适度的伸长率例如为30～150%左右。伸长率如果过大,则在高温下流动,因此,有可能产生耐焊接性降低等问题。另一方面,伸长率如果过小,则在冷热条件(重复高温和低温的条件)下固化物无法吸收与基板的收缩差,有可能产生固化物中产生裂纹等问题。

[0312] 需要说明的是,比较例2是在组合物中配混交联性的3官能丙烯酸酯单体而得到固化物的例子。如此促进交联反应而得到的固化物具有表面粘性,另外,伸长率变得过小。

[0313] 以往为了降低固化物的表面粘性,逐渐采用将多官能的丙烯酸酯单体配混在固化前组合物中,提高固化时的交联密度的方法。依据上述方法,作为多官能的丙烯酸酯单体,如比较例2,使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,结果不仅固化物的伸长率变得过低(固化物变得过硬),而且也无法降低表面粘性。

[0314] 于此相对,各实施例的组合物固化而成的固化物中,可以兼顾表面粘性的抑制与适度的伸缩性。各实施例的组合物包含上述通式(I)的固化性化合物,该固化性化合物包含上述(A)成分。认为,(A)成分在分子结构上可以使固化物的物性柔软。由此认为,即使充分固化使固化物表面粘性降低,由于基于(A)成分的柔软的物性固化物也具有适度的伸缩性。

[0315] 产业上的可利用性

[0316] 本发明的固化性化合物和固化性组合物例如为了覆盖电子电路由固化物,在涂布于电子电路后,通过光照射或空气中的水分(湿气)而固化,成为固化物可适合使用。本发明的固化性组合物例如可以适合作为绝缘覆膜用固化性组合物使用。

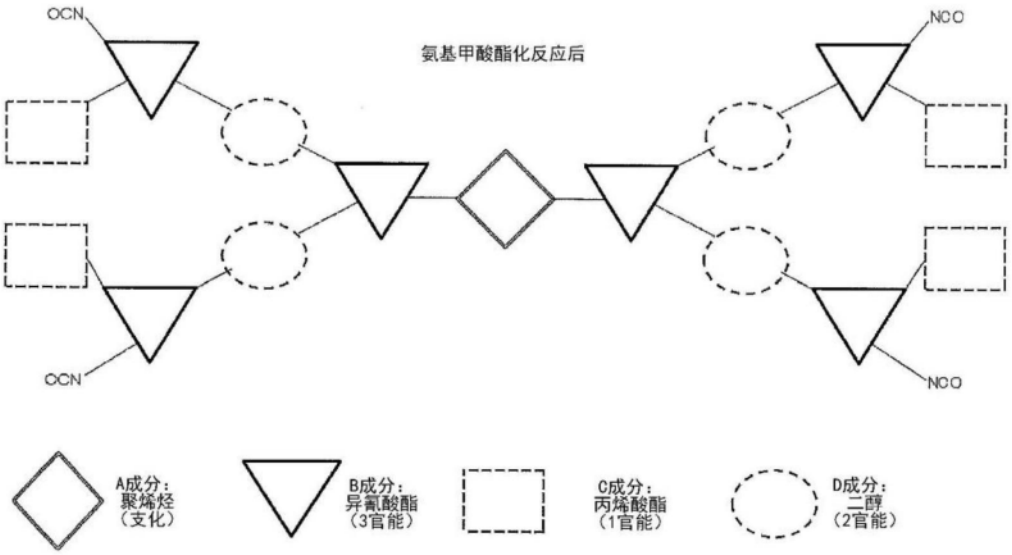

OCN
NCO
氨基甲酸酯化反应后
OCN
NCO
A成分：
聚烯烃
（支化）
B成分：
异氰酸酯
（3官能）
C成分：
丙烯酸酯
（1官能）
D成分：
二醇
（2官能）

图1