



(10) 申请公布号 CN 117916289 A

(43) 申请公布日 2024.04.19

(21) 申请号 202280060867.9

(22) 申请日 2022.09.05

(30) 优先权数据

2021-147511 2021.09.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/033250 2022.09.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/038001 JA 2023.03.16

(71) 申请人 荒川化学工业株式会社

地址 日本国大阪府

申请人 朋诺株式会社

(72) 发明人 木村和毅 安永登史宏

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444

专利代理师 孙明 龚敏

(51) Int.Cl.

C08G 75/045 (2006.01)

C08K 5/02 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

C08K 5/22 (2006.01)

C08K 5/353 (2006.01)

C08K 5/46 (2006.01)

C08K 5/5397 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09K 3/10 (2006.01)

H01L 21/52 (2006.01)

H01L 21/60 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

权利要求书1页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

紫外线固化性树脂组合物、粘接剂、密封剂、绝缘保护剂和电子电路基板

(57) 摘要

本发明之一的紫外线固化性树脂组合物包含：物质(A)，其为选自聚(甲基)丙烯酸酯(a1)和聚乙烯醚(a2)中的至少1种；化合物(B)，其分子内具有至少2个仲硫醇基；光聚合引发剂(C)，其在浓度500ppm的乙腈溶液的光路长度10mm中的吸光度在385nm处为0.50以上；以及有机化合物(D)，其吸收紫外线而发光，吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围，且发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围；上述化合物(B)的含量，以固体成分换算计，相对于树脂组合物100质量%为10质量%以上且70质量%以下。

1. 一种紫外线固化性树脂组合物,其特征在于,包含:
物质(A),其为选自聚(甲基)丙烯酸酯(a1)和聚乙烯醚(a2)中的至少1种;
化合物(B),其分子内具有至少2个仲硫醇基;
光聚合引发剂(C),其在浓度500ppm的乙腈溶液的光路长度10mm中的吸光度在385nm处为0.50以上;以及
有机化合物(D),其吸收紫外线而发光,吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围,且发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围,
所述化合物(B)的含量以固体成分换算计,相对于树脂组合物100质量%为10质量%以上且70质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的紫外线固化性树脂组合物,其中,所述(B)成分是分子内具有至少3个所述仲硫醇基的化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的紫外线固化性树脂组合物,其中,所述(D)成分的含量以固体成分换算计,相对于树脂组合物100质量%为0.00001质量%以上且0.05质量%以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的紫外线固化性树脂组合物,其中,所述(D)成分为选自苯并恶唑化合物、萘化合物、蒽化合物、芘化合物、二苯乙烯化合物和香豆素化合物中的至少1种。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的紫外线固化性树脂组合物,其中,所述(C)成分为酰基氧化膦化合物。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的紫外线固化性树脂组合物,其中,所述紫外线固化性树脂组合物还包含阻聚剂(E)。
7. 根据权利要求6所述的紫外线固化性树脂组合物,其中,所述(E)成分为选自N-亚硝基苯基羟胺铝盐和吩噻嗪中的至少1种。
8. 一种粘接剂,其特征在于,包含权利要求1至7中任一项所述的紫外线固化性树脂组合物。
9. 一种密封剂,其特征在于,包含权利要求1至7中任一项所述的紫外线固化性树脂组合物。
10. 一种绝缘保护剂,其特征在于,包含权利要求1至7中任一项所述的紫外线固化性树脂组合物。
11. 一种电子电路基板,其特征在于,包含权利要求10所述的绝缘保护剂的固化物。

紫外线固化性树脂组合物、粘接剂、密封剂、绝缘保护剂和电子电路基板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种紫外线固化性树脂组合物、粘接剂、密封剂、绝缘保护剂和电子电路基板。

背景技术

[0002] 紫外线固化性树脂组合物通常通过照射紫外线而从光聚合引发剂产生活性自由基或酸等, (甲基) 丙烯酸酯类、环氧化物等聚合性化合物进行聚合, 从而固化。但是, 在使用紫外线固化性树脂组合物环境中, 如果存在阴影部、狭缝部等光线不会到达的部分 (遮光部), 则紫外线无法充分到达构成遮光部的阴影的部分, 因此存在紫外线固化性树脂组合物的固化变得不充分的问题。此外, 在从紫外线固化性树脂组合物得到具有厚度的涂膜或具有深度的成形品的情况下, 由于紫外线无法充分到达这些固化物的深部, 因此也存在深部中的固化变得不充分的问题。

[0003] 作为使这种的遮光部、深部固化的方法, 在市售的紫外线固化性树脂中, 存在不仅使用紫外线固化, 而且并用利用热、湿气的固化的固化树脂。但是, 在这些固化树脂中, 由于热导致的变形、密合性降低的问题, 湿气固化耗时等理由, 未必令人满意。

[0004] 作为使遮光部固化的其它方法, 研究了在紫外线固化性树脂组合物中添加放射出进行固化反应的波长的光的材料 (专利文献1~2)。但是, 在专利文献1~2的方法中, 可确认到遮光部固化的距离为1mm左右或其以下, 仅照射紫外线难以将遮光部固化至实用等级。

现有技术文献

专利文献

[0005] 专利文献1: 国际公开第2013/105162号

专利文献2: 日本特开2007-156184号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0006] 本发明的课题为提供一种新颖的紫外线固化性树脂组合物, 其在照射紫外线而进行固化时, 在遮光部、深部中也能够充分固化。

解决课题的手段

[0007] 本发明人等进行深入研究, 结果发现, 至少包含选自聚(甲基)丙烯酸酯类和聚乙烯醚类中的至少1种、规定的具有硫醇基的化合物、规定的光聚合引发剂和规定的吸收紫外线而发光的有机化合物的组合物, 有助于解决上述课题。然后, 本发明人等进一步进行反复研究和分析, 结果发现, 通过包含特定量的上述具有硫醇基的化合物的该组合物, 可精确度高地解决上述课题, 从而完成本发明。

[0008] 本发明之一的紫外线固化性树脂组合物包含: 物质(A), 其为选自聚(甲基)丙烯酸酯(a1)和聚乙烯醚(a2)中的至少1种;

化合物(B),其分子内具有至少2个仲硫醇基;

光聚合引发剂(C),其在浓度500ppm的乙腈溶液的光路长度10mm中的吸光度在385nm处为0.50以上;以及

有机化合物(D),其吸收紫外线而发光,吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围,且发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围;

上述化合物(B)的含量,以固体成分换算计,相对于树脂组合物100质量%为10质量%以上且70质量%以下。

[0009] 此外,在上述发明中,在更优选的发明之一中,上述(B)成分为在分子内具有至少3个所述仲硫醇基的化合物。

[0010] 此外,上述各项发明中,在更优选的发明之一中,上述(D)成分的含量,以固体成分换算计,相对于树脂组合物100质量%为0.00001质量%以上且0.05质量%以下。

[0011] 此外,上述各发明中,在更优选的发明之一中,上述(D)成分为选自苯并恶唑化合物、萘化合物、蒽化合物、芘化合物、二苯乙烯化合物和香豆素化合物中的至少1种。

[0012] 此外,在上述各项发明中,在更优选的发明之一中,上述(C)成分为酰基氧化膦化合物。

[0013] 此外,在上述各项发明中,更优选的发明之一进一步包含阻聚剂(E)。

[0014] 此外,在上述各项发明中,在更优选的发明之一中,上述(E)成分为选自由N-亚硝基苯基羟胺铝盐和吩噻嗪中的至少1种。

[0015] 此外,在上述各项发明中,更优选的发明之一的应用例为一种粘接剂,其包含上述各发明的紫外线固化性树脂组合物。

[0016] 此外,在上述各项发明中,更优选的发明之一应用例为一种密封剂,其包含上述各发明的紫外线固化性树脂组合物。

[0017] 此外,在上述各项发明中,更优选的发明之一应用例为一种绝缘保护剂,其包含上述各发明的紫外线固化性树脂组合物。

[0018] 此外,在上述各项发明中,更优选的发明之一的应用例为一种电子电路基板,其包含上述各发明的绝缘保护剂。

发明效果

[0019] 本发明之一的紫外线固化性树脂组合物在利用照射紫外线进行固化时,即使在存在遮光部的情况下,也能够充分固化。此外,本发明之一的紫外线固化性树脂组合物即使在具有厚度的涂膜或具有深度的成形品等固化物的深部中,也能够充分固化。此外,本发明之一的紫外线固化性树脂组合物,即便使用基于UV-LED光源的紫外线而使其固化,在遮光部和深部中的固化性也优异。

[0020] 本发明之一的紫外线固化性树脂组合物在遮光部和深部中的固化性优异,因此优选作为用于阴影部、狭缝部的粘接剂,例如,用于图像显示设备等的保护面板与触控面板之间的粘接剂、用于电子电路基板中的各种电子零件的接合的粘接剂。

[0021] 本发明之一的紫外线固化性树脂组合物在遮光部和深部中的固化性优异,因此优选作为形状复杂且紫外线不易照到的零件中使用的密封剂、使用环境中存在遮蔽部的密封剂,例如,用于光学透镜单元的密封剂、带引线的电子零件的密封剂和底部填充剂。

[0022] 本发明之一的紫外线固化性树脂组合物在遮光部和深部中的固化性优异,因此优

选作为安装有电子零件的电子电路基板中使用的绝缘保护剂。

附图说明

[0023] 图1是在实施例的阴影部固化性的评价中,在FRP基材上配置有隔离件时的示意图。

图2是在实施例的阴影部固化性的评价中,在未被隔离件被覆的部分涂布紫外线固化性树脂组合物时的示意图。

图3是在实施例的阴影部固化性的评价中,贴合PET膜时的示意图。

图4是在实施例的阴影部固化性的评价中,放置遮光板时的示意图。

图5是在实施例的阴影部固化性的评价中,在照射紫外线后剥离遮光板和PET膜时的示意图。

图6是在实施例的阴影部固化性的评价中,照射紫外线时的截面示意图。

具体实施方式

[0024] [紫外线固化性树脂组合物]

本实施方式之一的紫外线固化性树脂组合物包含:选自聚(甲基)丙烯酸酯(a1)(以下称为(a1)成分)和聚乙烯醚(a2)(以下称为(a2)成分)中的至少1种(以下称为(A)成分);化合物(B)(以下称为(B)成分),其分子内具有至少2个仲硫醇基;光聚合引发剂(C)(以下称为(C)成分),其在浓度500ppm的乙腈溶液的光路长度10mm中的吸光度在385nm处为0.50以上;以及有机化合物(D)(以下称为(D)成分),其吸收紫外线而发光,吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围,且发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围。

[0025] 本申请中,“(甲基)丙烯酸”意味着“选自丙烯酸和甲基丙烯酸中的至少1者”。同样地,“(甲基)丙烯酸酯”意味着“选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的至少1者”,“(甲基)丙烯酰基”意味着“选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的至少1者”。

[0026] <聚(甲基)丙烯酸酯(a1)>

(a1)成分只要为分子内具有至少2个(甲基)丙烯酰基的化合物,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。(a1)成分可以单独使用1种,或者并用2种以上。此外,本实施方式的聚(甲基)丙烯酸酯与后述的聚乙烯醚一起使用,也为可以采用的一个方式。即便在一起使用该聚(甲基)丙烯酸酯和该聚乙烯醚的情况下,也能够发挥与本发明的效果相同的效果。

[0027] (a1)成分的代表例为亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯、甘油聚(甲基)丙烯酸酯、聚甘油聚(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、聚季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯、聚羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸环氧丙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯等,但不限于此。

[0028] 上述亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯等,但不限于于此。

[0029] 上述聚亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等,但不限于于此。

[0030] 上述甘油聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为甘油二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性甘油二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性甘油二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性甘油三(甲基)丙烯酸酯;以及由选自甘油单(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯和甘油三(甲基)丙烯酸酯中的至少2种形成的混合物等,但不限于于此。

[0031] 上述聚甘油聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为二甘油二(甲基)丙烯酸酯、二甘油三(甲基)丙烯酸酯、二甘油四(甲基)丙烯酸酯、三甘油二(甲基)丙烯酸酯、三甘油三(甲基)丙烯酸酯、三甘油四(甲基)丙烯酸酯、三甘油五(甲基)丙烯酸酯等,但不限于于此。

[0032] 上述季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;以及由选自季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯中的至少2种形成的混合物等,但不限于于此。

[0033] 上述聚季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯;以及由选自这些(甲基)丙烯酸酯中的至少2种形成的混合物;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯的混合物等,但不限于于此。

[0034] 上述三羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为三羟甲基丙烷二(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二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性三羟甲基丙烷二(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、环氧丙烷改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等,但不限于于此。

[0035] 上述聚三羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为双三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯,但不限于于此。

[0036] (氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯)

上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的代表例为含羟基的(甲基)丙烯酸酯与多异氰酸酯的反应物、含羟基的(甲基)丙烯酸酯与多元醇、多异氰酸酯的反应物等,但不限于于此。

[0037] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯只要为分子内具有至少1个羟基的化合物,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。含羟基的(甲基)丙烯酸酯可以单独使用1种或并用2种以上。

[0038] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯的代表例为含羟基的单(甲基)丙烯酸酯、上述含羟基的聚(甲基)丙烯酸酯等,但不限于此。

[0039] 上述含羟基的单(甲基)丙烯酸酯的代表例为含羟基的(甲基)丙烯酸直链烷基酯、含羟基的(甲基)丙烯酸支链烷基酯、含羟基的(甲基)丙烯酸环烷基酯、含羟基的(甲基)丙烯酸芳基酯、聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性甘油单(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷改性甘油单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯,以及这些单(甲基)丙烯酸酯的己内酯加成物等,但不限于此。

[0040] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸直链烷基酯的代表例为(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯等,但不限于此。

[0041] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸支链烷基酯的代表例为(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丁酯等,但不限于此。

[0042] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸环烷基酯的代表例为1,4-环己二醇单(甲基)丙烯酸酯等,但不限于此。上述含羟基的(甲基)丙烯酸芳基酯的代表例为1,4-苯二醇单(甲基)丙烯酸酯等,但不限于此。

[0043] 上述聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯的代表例为二丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等具有氧亚烷基链的(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇-聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚氧亚丁基-聚氧亚丙基单(甲基)丙烯酸酯等具有嵌段结构的氧亚烷基链的(甲基)丙烯酸酯;聚(乙二醇-四亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇-四亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯等具有无规结构的氧亚烷基链的(甲基)丙烯酸酯等,但不限于此。

[0044] 上述含羟基的聚(甲基)丙烯酸酯的代表例为上述亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯、上述聚亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯、上述甘油聚(甲基)丙烯酸酯、上述聚甘油聚(甲基)丙烯酸酯、上述季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、上述聚季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、上述三羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯、上述聚羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯中分子内具有至少1个羟基的化合物等,但不限于此。

[0045] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯的代表例中,从固化性和固化膜的耐擦伤性优异的观点出发,优选为分子内具有至少3个(甲基)丙烯酰基的含羟基的(甲基)丙烯酸酯,更优选为分子内具有1个羟基和至少3个(甲基)丙烯酰基的含羟基的(甲基)丙烯酸酯。从固化性和固化膜的耐擦伤性优异的观点出发,上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯优选为含羟基的季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、含羟基的聚季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯。

[0046] 上述多异氰酸酯的代表例中,只要为分子内具有至少2个异氰酸酯基的化合物,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。上述多异氰酸酯可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0047] 上述多异氰酸酯的代表例为直链脂肪族二异氰酸酯、支链脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯、这些二异氰酸酯的缩二脲体、异氰尿酸酯(isocyanurate)体、脲基甲酸酯体、加成物;以及选自缩二脲体、异氰尿酸酯体、脲基甲酸酯

体和加成物中的2种以上反应得到的复合体等,但不限定于此。

[0048] 上述直链脂肪族二异氰酸酯的代表例为亚甲基二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯、亚丙基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯、八亚甲基二异氰酸酯、九亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯等,但不限定于此。

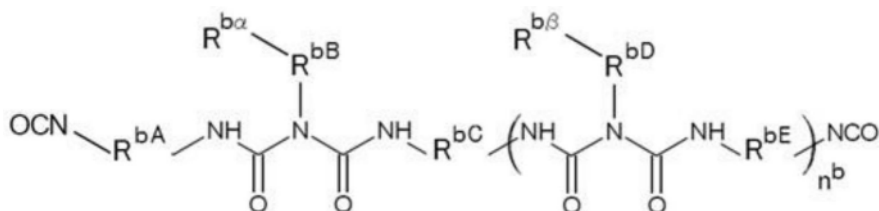
[0049] 上述支链脂肪族二异氰酸酯的代表例为二乙基亚戊基二异氰酸酯、三甲基亚丁基二异氰酸酯、三甲基亚戊基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等,但不限定于此。

[0050] 上述脂环族二异氰酸酯的代表例为氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚环戊基二异氰酸酯、亚环己基二异氰酸酯、亚环庚基二异氰酸酯、亚环癸基二异氰酸酯、亚三环癸基二异氰酸酯、金刚烷二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、双环癸烯二异氰酸酯等,但不限定于此。

[0051] 上述芳香族二异氰酸酯的代表例为4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯等二烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基四甲基甲烷二异氰酸酯等四烷基二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苄基异氰酸酯、1,3-亚苯基二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、间四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯等,但不限定于此。

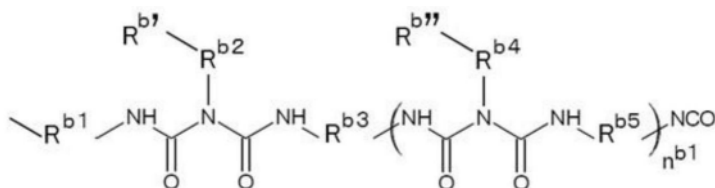
[0052] 上述二异氰酸酯的上述缩二脲体的代表例为下述结构式所示的化合物等,但不限定于此。

[化1]



[式中, n^b 为1以上的整数, $R^{bA} \sim R^{bE}$ 各自独立地为选自直链脂肪族二异氰酸酯残基、支链脂肪族二异氰酸酯残基、脂环族二异氰酸酯残基和芳香族二异氰酸酯残基中的任1种或2种以上, $R^{bA} \sim R^{bB}$ 各自独立地为异氰酸酯基或

[化2]



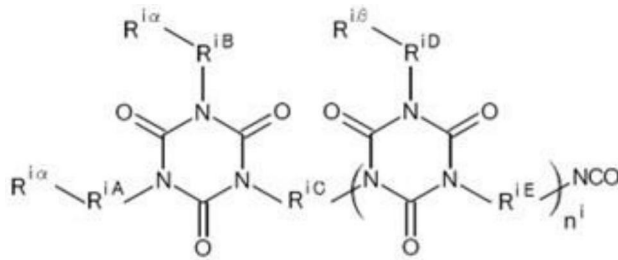
(n^{b1} 为0以上的整数, $R^{b1} \sim R^{b5}$ 与 $R^{bA} \sim R^{bE}$ 相同, $R^{b1} \sim R^{b5}$ 各自独立地为异氰酸酯基或 $R^{bA} \sim R^{bE}$ 本身的基团; $R^{b4} \sim R^{b5}$ 、 R^{b1} 在各个构成单元中基团也可以不同); $R^{bD} \sim R^{bE}$ 和 R^{bB} 在各个构成单元中基团也可以不同]。

[0053] 上述二异氰酸酯的上述缩二脲体的代表例为DURANATE 24A-100、DURANATE 22A-75P、DURANATE 21S-75E (以上为旭化成株式会社制造)、Desmodur N3200A (六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲体) (以上为Sumika Covestro Urethane株式会社制造)等,但不限定于此。

[0054] 上述二异氰酸酯的上述异氰尿酸酯体的代表例为下述结构式所示的化合物等,但

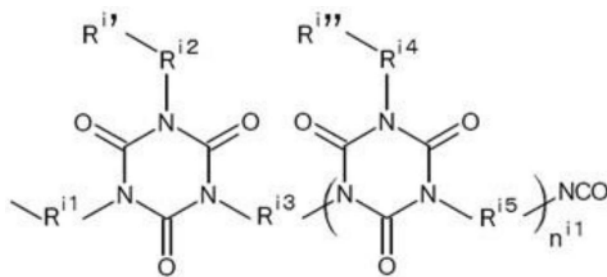
不限于于此。

[化3]



[式中, n^i 为0以上的整数, $R^{iA} \sim R^{iE}$ 各自独立地为选自直链脂肪族二异氰酸酯残基、支链脂肪族二异氰酸酯残基、脂环族二异氰酸酯残基和芳香族二异氰酸酯残基中的任1种或2种以上, $R^{i\alpha} \sim R^{i\beta}$ 各自独立地为异氰酸酯基或

[化4]

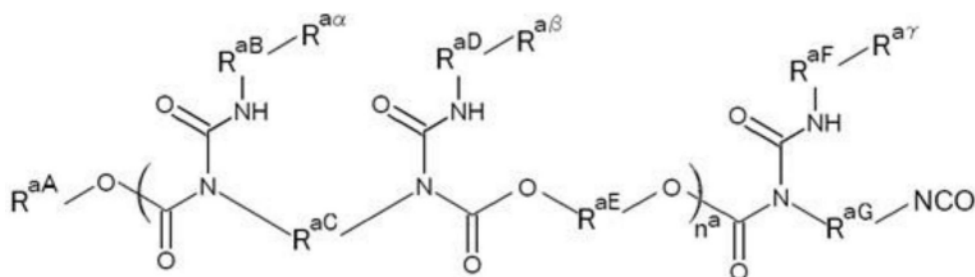


(n^{i1} 为0以上的整数, $R^{i1} \sim R^{i5}$ 与 $R^{iA} \sim R^{iE}$ 相同, $R^{i1} \sim R^{i5}$ 各自独立地为异氰酸酯基或 $R^{i\alpha} \sim R^{i\beta}$ 本身的基团; R^{i5} 和 R^{i5} 在各个构成单元中基团也可以不同); $R^{iD} \sim R^{iE}$ 和 $R^{i\beta}$ 在各个构成单元中基团也可以不同。]

[0055] 上述二异氰酸酯的上述异氰尿酸酯体的代表例为DURANATE TPA-100、DURANATE TKA-100、DURANATE MFA-75B、DURANATE MHG-80B(以上为旭化成株式会社制造)、Coronate HXR、Coronate HX(以上为六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯体)(以上为东曹株式会社制造)、TAKENATE D-127N(氢化二甲苯二异氰酸酯的异氰尿酸酯体)(以上为三井化学株式会社制造)、VESTANAT T1890/100(异佛尔酮二异氰酸酯的异氰尿酸酯体)(以上为EVONIK JAPAN株式会社制造)等,但不限于于此。

[0056] 上述二异氰酸酯的上述脲基甲酸酯体的代表例为下述结构式所示的化合物等,但不限于于此。

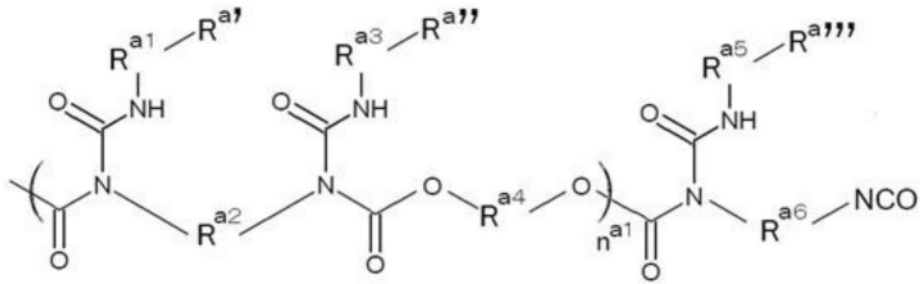
[化5]



[式中, n^a 为0以上的整数, R^{aA} 为烷基、芳基、聚醚基、聚酯基或聚碳酸酯基, $R^{aB} \sim R^{aG}$ 各自独立地为选自直链脂肪族二异氰酸酯残基、支链脂肪族二异氰酸酯残基、脂环族二异氰酸酯残基和芳香族二异氰酸酯残基中的任1种或2种以上, $R^{a\alpha} \sim R^{a\gamma}$ 各自独立地为异氰酸

酯基或

[化6]

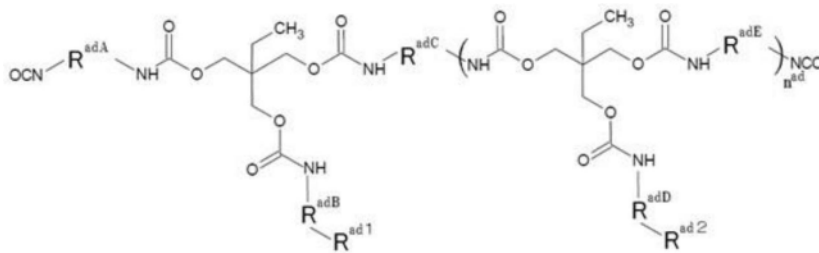


(n^{a1} 为0以上的整数, $R^{a1} \sim R^{a6}$ 与 $R^{aB} \sim R^{aG}$ 相同, $R^{a'1} \sim R^{a''1}$ 各自独立地为异氰酸酯基或 $R^{a\alpha} \sim R^{a\gamma}$ 本身的基团; $R^{a1} \sim R^{a4}$ 和 $R^{a'1} \sim R^{a''1}$ 在各个构成单元中基团也可以不同); $R^{aB} \sim R^{aE}$ 和 $R^{a\alpha} \sim R^{a\gamma}$ 在各个构成单元中基团也可以不同。]

[0057] 上述二异氰酸酯的上述脲基甲酸酯体的代表例为Coronate 2793(东曹株式会社制造)、TAKENATE D-178N(三井化学株式会社制造)等,但不限于于此。

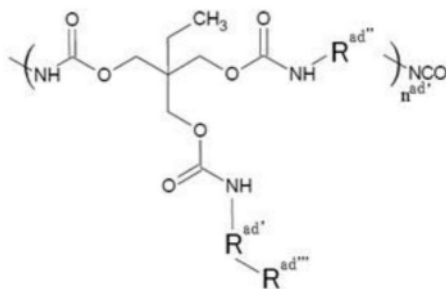
[0058] 上述二异氰酸酯的上述加成物的代表例为下述结构式所示的三羟甲基丙烷与二异氰酸酯的加成物,下述结构式所示的甘油与二异氰酸酯的加成物,但不限于于此。

[化7]



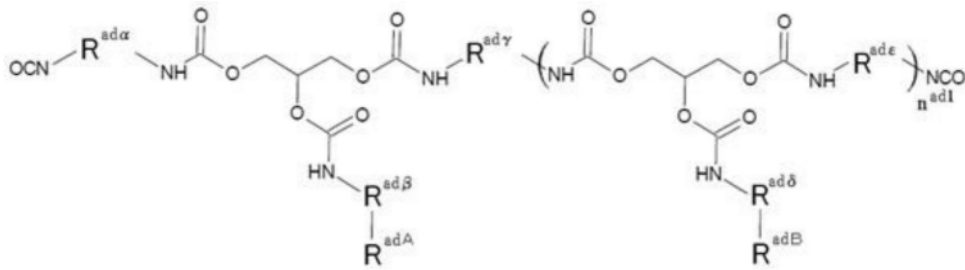
[式中, n^{ad} 为0以上的整数, $R^{adA} \sim R^{adE}$ 各自独立地为选自直链脂肪族二异氰酸酯残基、支链脂肪族二异氰酸酯残基、脂环族二异氰酸酯残基和芳香族二异氰酸酯残基中的任1种或2种以上, $R^{ad1} \sim R^{ad2}$ 各自独立地为

[化8]



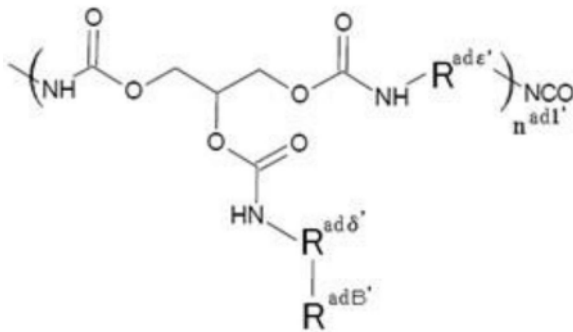
(式中, $n^{ad'}$ 为0以上的整数, $R^{ad'1} \sim R^{ad''1}$ 与 $R^{adA} \sim R^{adE}$ 相同, $R^{ad''1}$ 为 $R^{ad1} \sim R^{ad2}$ 本身的基团, $R^{ad'1} \sim R^{ad''1}$ 在各个构成单元中基团也可以不同); $R^{adD} \sim R^{adE}$ 和 R^{ad2} 在各个构成单元中基团也可以不同];

[化9]



[式中, n^{ad1} 为0以上的整数, $R^{ad\alpha} \sim R^{ad\epsilon}$ 各自独立地为选自直链脂肪族二异氰酸酯残基、支链脂肪族二异氰酸酯残基、脂环族二异氰酸酯残基和芳香族二异氰酸酯残基中的任1种或2种以上, $R^{adA} \sim R^{adB}$ 各自独立地为

[化10]



(式中, $n^{ad1'}$ 为0以上的整数, $R^{ad\delta'} \sim R^{ad\epsilon'}$ 与 $R^{ad\alpha} \sim R^{ad\epsilon}$ 相同, $R^{adB'}$ 为 $R^{adA} \sim R^{adB}$ 本身的基团, $R^{ad\delta'} \sim R^{ad\epsilon'}$ 和 $R^{adB'}$ 在各个构成单元中基团也可以不同); $R^{ad\delta} \sim R^{ad\epsilon}$ 在各个构成单元中基团也可以不同。]

[0059] 上述二异氰酸酯的上述加成物的代表例为DURANATE P301-75E (以上为旭化成株式会社制造)、TAKENATE D-110N、TAKENATE D-160N (以上为三井化学株式会社制造)、Coronate L、Coronate HL (以上为东曹株式会社制造) 等, 但不限于于此。

[0060] 此外, 上述各式中, “直链脂肪族二异氰酸酯残基、支链脂肪族二异氰酸酯残基、脂环族二异氰酸酯残基和芳香族二异氰酸酯残基” 意味着上述直链脂肪族二异氰酸酯、上述支链脂肪族二异氰酸酯、上述脂环族二异氰酸酯和上述芳香族二异氰酸酯中去除异氰酸酯基得到的残留基团。

[0061] 从固化膜的耐擦伤性优异的观点出发, 上述多异氰酸酯优选为分子内具有至少3个异氰酸酯基的多异氰酸酯。作为分子内具有至少3个异氰酸酯基的多异氰酸酯, 优选为上述缩二脲体、上述异氰尿酸酯体、上述脲基甲酸酯体、上述加成物。

[0062] 上述多元醇只要为分子内具有至少2个羟基的化合物, 则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。上述多元醇可以单独使用1种, 也可以并用2种以上。

[0063] 上述多元醇的代表例为脂肪族多元醇、脂环族多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚碳酸酯系多元醇、聚烯烃系多元醇、聚丁二烯系多元醇、(甲基)丙烯酸系多元醇等, 但不限于于此。

[0064] 上述脂肪族多元醇的代表例为乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三亚甲基二醇、二羟甲基丙烷、新戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-四亚甲基二醇、1,3-四亚甲基二醇、2-甲基-1,3-三亚甲基二醇、1,5-五亚甲基二醇、1,6-六亚甲基二醇、3-甲基-1,5-五亚甲基二醇、2,4-二乙基-1,5-五亚甲基二醇、季戊四醇二丙烯

酸酯、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇等含有2个羟基的脂肪族醇类；木糖醇、山梨糖醇等糖醇类；甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷等含有3个以上的羟基的脂肪族醇类等，但不限定于此。

[0065] 上述脂环族多元醇的代表例为1,4-环己二醇、环己二甲醇等环己二醇类、氢化双酚A等氢化双酚类、三环癸烷二甲醇等，但不限定于此。

[0066] 上述聚醚系多元醇的代表例为聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇、聚丁二醇、聚五亚甲基二醇、聚六亚甲二醇等聚亚烷基二醇，这些聚亚烷基二醇的无规或嵌段共聚物等，但不限定于此。

[0067] 上述聚酯系多元醇的代表例为多元醇与多元羧酸或其酸酐的缩聚物；环状酯(内酯)的开环聚合物；利用多元醇、多元羧酸或其酸酐以及环状酯这3种成分得到的反应物等，但不限定于此。

[0068] 上述多元醇的代表例为乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三亚甲基二醇、1,4-四亚甲基二醇、1,3-四亚甲基二醇、2-甲基-1,3-三亚甲基二醇、1,5-五亚甲基二醇、新戊二醇、1,6-六亚甲基二醇、3-甲基-1,5-五亚甲基二醇、2,4-二乙基-1,5-五亚甲基二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、环己二醇类(1,4-环己二醇等)、双酚类(双酚A等)、糖醇类(木糖醇、山梨糖醇等)等，但不限定于此。

[0069] 上述多元羧酸或其酸酐的代表例为丙二酸、马来酸、富马酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸；1,4-环己烷二羧酸等脂环族二羧酸；对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、对亚苯基二羧酸、苯偏三酸等芳香族二羧酸、或其酸酐等，但不限定于此。

[0070] 上述环状酯的代表例为丙内酯、丁内酯、戊内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、 ϵ -己内酯等，但不限定于此。

[0071] 上述聚碳酸酯系多元醇的代表例为多元醇与光气(phosgene)的反应物；环状碳酸酯(碳酸亚烷基酯等)的开环聚合物等，但不限定于此。

[0072] 上述多元醇的代表例可举出上述聚酯系多元醇中例示的多元醇等，上述碳酸亚烷基酯为碳酸亚乙酯、碳酸三亚甲酯、碳酸四亚甲酯、碳酸六亚甲酯等，但不限定于此。

[0073] 此外，上述聚碳酸酯多元醇只要为分子内具有碳酸酯键且末端为羟基的化合物即可，也可以同时具有碳酸酯键与酯键。

[0074] 上述聚烯烃系多元醇的代表例为具有乙烯、丙烯、丁烯等的均聚物或共聚物作为饱和烃骨架且其分子末端具有羟基的多元醇等，但不限定于此。

[0075] 上述聚丁二烯系多元醇的代表例为具有丁二烯的共聚物作为烃骨架且其分子末端具有羟基的多元醇等，但不限定于此。聚丁二烯系多元醇也可以为其结构中包含的乙烯属不饱和基的全部或一部分被氢化而得到的氢化聚丁二烯多元醇。

[0076] 上述(甲基)丙烯酸系多元醇的代表例为(甲基)丙烯酸酯的聚合物或共聚物的分子内具有至少2个羟基的多元醇等，但不限定于此。上述(甲基)丙烯酸酯的代表例为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯等，但不限定于此。

[0077] 在上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯中，上述多异氰酸酯包含的异氰酸酯基与上述

含羟基的(甲基)丙烯酸酯包含的羟基和上述多元醇包含的羟基的摩尔比(NCO:OH)无特别限定。此外,从固化膜的柔软性和耐擦伤性的平衡优异的观点出发,优选为1:1~10,更优选为1:1~8左右。

[0078] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的制造方法只要是使上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯、上述多异氰酸酯以及根据需要添加的上述多元醇反应的方法,则无特别限定,可例示各种公知的制造方法。在具体例中,可采用在催化剂存在下使含羟基的(甲基)丙烯酸酯、多异氰酸酯以及根据需要添加的多元醇在适当的反应温度(例如60℃~90℃等)下反应的方法等。此外,使含羟基的(甲基)丙烯酸酯、多异氰酸酯以及多元醇反应的顺序无特别限定,可采用各自任意混合而使其反应的方法、将全部成分一并混合而使其反应的方法等,但不限定于此。

[0079] 上述催化剂的代表例为二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡等有机锡催化剂、辛酸锡等有机酸锡、乙酰乙酸乙酯钛等有机钛催化剂、四乙酰丙酮锆等有机锆催化剂、乙酰丙酮铁等有机铁催化剂等,但不限定于此。上述催化剂可以单独使用1种,或并用2种以上。

[0080] (聚酯(甲基)丙烯酸酯)

上述聚酯(甲基)丙烯酸酯的代表例为上述聚酯系多元醇与(甲基)丙烯酸的脱水缩合物等,但不限定于此。

[0081] (环氧(甲基)丙烯酸酯)

上述环氧(甲基)丙烯酸酯的代表例为通过环氧树脂的末端环氧基与(甲基)丙烯酸的加成反应而得到的化合物等,但不限定于此。环氧树脂的代表例为芳香族环氧树脂和脂肪族环氧树脂等,但不限定于此。

[0082] 上述芳香族环氧树脂的代表例为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型酚醛清漆型环氧树脂、萘二醇型环氧树脂、苯酚二环戊二烯酚醛清漆型环氧树脂或它们的氢化物等,但不限定于此。

[0083] 上述脂肪族环氧树脂的代表例为乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇等亚烷基二醇的二缩水甘油醚;聚乙二醇和聚丙二醇的二缩水甘油醚等聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚;新戊二醇、二溴新戊二醇及其环氧烷加成物的二缩水甘油醚;三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油及其环氧烷加成物的二或三缩水甘油醚、以及季戊四醇及其环氧烷加成物的二、三或四缩水甘油醚等多元醇的聚缩水甘油醚;氢化双酚A及其环氧烷加成物的二或聚缩水甘油醚;四氢邻苯二甲酸二缩水甘油醚;对苯二酚二缩水甘油醚等,但不限定于此。

[0084] (聚醚(甲基)丙烯酸酯)

上述聚醚(甲基)丙烯酸酯的代表例为上述聚醚系多元醇与(甲基)丙烯酸的脱水缩合物等,但不限定于此。

[0085] (聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯)

上述聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯的代表例为丙烯酸共聚物与(甲基)丙烯酸的反应物等,但不限定于此,所述丙烯酸共聚物是使含有环氧基的单(甲基)丙烯酸酯和根据需要添加的单(甲基)丙烯酸酯聚合而得到的。

[0086] 上述含有环氧基的单(甲基)丙烯酸酯的代表例为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-β-甲基缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、乙烯基环己烯单氧化

物(即,1,2-环氧基-4-乙烯基环己烷)等,但不限于此。

[0087] 从固化性的观点出发,(a1)成分优选为三羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷聚(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(聚)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯。

[0088] <聚乙烯醚(a2)>

此外,(a2)成分只要为分子内具有至少2个乙烯基的乙烯醚系化合物,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。

[0089] 此外,(a2)成分的代表例为乙二醇二乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、聚乙二醇二乙烯醚、丙二醇二乙烯醚、丁二醇二乙烯醚、己二醇二乙烯醚、双酚A环氧烷二乙烯醚、双酚F环氧烷二乙烯醚、三羟甲基丙烷三乙烯醚、双三羟甲基丙烷四乙烯醚、甘油三乙烯醚、季戊四醇四乙烯醚、二季戊四醇五乙烯醚、二季戊四醇六乙烯醚等,但不限于此。

[0090] (聚(甲基)丙烯酸酯(a1)的物性)

(a1)成分的物性无特别限定。从固化膜的硬度优异的观点出发,(a1)成分中的分子内的(甲基)丙烯酰基的数量优选为至少3个,从相同的观点出发,更优选为3个~15个。

[0091] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(a1)成分的含量无特别限定,但从耐湿热性、外观优异的观点出发,以固体成分换算计,相对于紫外线固化性树脂组合物100质量%,优选为25质量%以上且85质量%以下。

[0092] (聚乙烯醚(a2)的物性)

(a2)成分的物性无特别限定。从固化膜的硬度优异的观点出发,(a2)成分中的分子内的乙烯基的数量优选为至少3个,从相同的观点出发,更优选为3个~15个。

[0093] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(a2)成分的含量无特别限定,但从耐湿热性、外观优异的观点出发,以固体成分换算计,相对于紫外线固化性树脂组合物100质量%,优选为25质量%以上且85质量%以下。

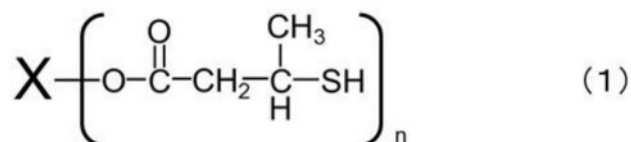
[0094] <分子内具有至少2个仲硫醇基的化合物(B)>

(B)成分只要为分子内具有至少2个仲硫醇基的化合物,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。(B)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0095] 通过使(B)成分具有仲硫醇基,上述紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部的固化性优异。在不使用(B)成分而使用分子内具有伯硫醇基的化合物的情况下,上述紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部的固化变得不充分。此外,通过使(B)成分在分子内具有至少2个仲硫醇基,上述紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部的固化性优异,但在使用分子内具有1个仲硫醇基的化合物的情况下,上述紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部的固化变得不充分。

[0096] (B)成分的代表例为下述通式(1)所示的化合物,但不限于此。

[0097] [化11]



(式中,X表示n价的有机基,n表示2~6的整数)。

[0098] (B)成分的代表例为1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四

(3-巯基丁酸酯)等,但不限定于此。

[0099] 从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,(B)成分更优选为选自1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)和季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)中的至少1种的化合物。

[0100] (分子内具有至少2个仲硫醇基的化合物(B)的物性)

(B)成分的物性无特别限定。从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,(B)成分中的分子内的仲硫醇基的数量优选为至少3个,从相同的观点出发,更优选为3个~4个。

[0101] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(B)成分的含量的代表例为,以固体成分换算计,相对于紫外线固化性树脂组合物100质量%为10质量%以上(更狭义地为超过10质量%)且70质量%以下(更狭义地为小于70质量%)。在(B)成分的含量为10质量%以上(更狭义地为超过10质量%)的情况下,紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部中的固化性优异。从精确度更高地提高遮蔽部和深部中的固化性的观点而言,关于上述数值范围中的下限值,优选为30质量%以上(更狭义地为超过30质量%),进一步优选为50质量%以上(更狭义地为超过50质量%)。另一方面,在(B)成分的含量为70质量%以下(更狭义地为小于70质量%)的情况下,固化物的耐化学药品性优异。从精确度更高地提高固化物的耐化学药品性的观点而言,关于上述数值范围中的上限值,优选为40质量%以下(更狭义地为小于40质量%),进一步优选为20质量%以下(更狭义地为小于20质量%)。因此,上限值和下限值可以分别根据互相独立的观点而得到更优选的数值。此外,例如,如果针对上限值和下限值两者应用进一步优选的数值,则关于(B)成分的该含量的一个优选的数值范围为20质量%以上(更狭义地为超过20质量%)且50质量%以下(更狭义地为小于50质量%)。此外,如果针对上限值与下限值两者应用进一步优选的数值,则关于(B)成分的该含量的一个优选的数值范围为40质量%以上(更狭义地为超过40质量%)且50质量%以下(更狭义地为小于50质量%)。

[0102] 从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,上述紫外线固化性树脂组合物中的(B)成分的含量,以固体成分换算计,相对于紫外线固化性树脂组合物100质量%,优选为25质量%以上且70质量%以下,从相同的观点出发,更优选为35质量%以上且70质量%以下。

[0103] 上述紫外线固化性树脂组合物中,(a1)成分包含的(甲基)丙烯酰基与(B)成分包含的仲硫醇基的摩尔比((甲基)丙烯酰基:硫醇基)无特别限定,但从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,优选为1:0.5~1.5,更优选为1:0.8~1.2。

[0104] 上述紫外线固化性树脂组合物中,(a2)成分包含的乙烯基与(B)成分包含的硫醇基的摩尔比(乙烯基:硫醇基)无特别限定,但从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,优选为1:0.5~1.5,更优选为1:0.8~1.2。

[0105] <光聚合引发剂(C)>

只要(C)成分在浓度500ppm的乙腈溶液的光路长度10mm中的吸光度在385nm处为0.50以上,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。(C)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0106] (C)成分的代表例为酰基氧化膦化合物等,但不限定于此。

[0107] 上述酰基氧化膦化合物的代表例为2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(2,6-二

甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦等,但不限定于此。

[0108] 从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,(C)成分优选为酰基氧化膦化合物。此外,从与上述相同的观点出发,(C)成分更优选为选自2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦中的至少1种的化合物。

[0109] (光聚合引发剂(C)的物性)

(C)成分在浓度500ppm的乙腈溶液在光路长度10mm中的吸光度在385nm处为0.50以上。此外,(C)成分在385nm处的吸光度系通过下述方式得到:制备(C)成分的乙腈溶液(浓度500ppm),使用光路长度10mm的双面穿透石英单元,通过分光光度计测量385nm处的吸光度。分光光度计可使用市售品。

[0110] 上述紫外线固化性树脂组合物通过使用(C)成分,在遮蔽部和深部中的固化变得充分。其详细理由不明确,但推测为由于(C)成分在385nm处的吸光度为0.50以上,因此(C)成分能够良好地吸收后述(D)成分发出的光,因此存在于遮蔽部和深部的(C)成分充分表现出聚合引发作用(自由基生成反应),上述紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部中的固化变得充分。

[0111] 此外,近年从节能、节省空间的观点出发,作为紫外线固化中的紫外(UV)光源,期望为发光二极管(UV-LED),但由于UV-LED为较低能量,因此存在固化不充分的情况。由于(C)成分在385nm处的吸光度为0.5以上,因此对于基于UV-LED光源(350nm~420nm)的紫外线具有充分的吸收,因此即使在使用UV-LED的情况下,上述紫外线固化性树脂组合物也能够充分固化。

[0112] (C)成分的除了在385nm处的吸光度以外的物性无特别限定。

[0113] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(C)成分的含量无特别限定。此外,从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,以固体成分换算计,相对于紫外线固化性树脂组合物100质量%,优选为0.1质量%以上(更狭义地为超过0.1质量%)且15质量%以下(更狭义地为小于15质量%),更优选为0.1质量%以上(更狭义地为超过0.1质量%)且5质量%以下(更狭义地为小于5质量%)。

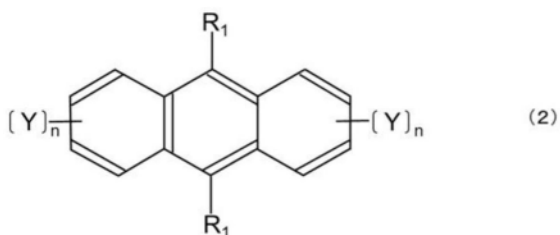
[0114] <吸收紫外线而发光的有机化合物(D)>

(D)成分只要为吸收紫外线而发光的有机化合物,其吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围,且发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围,则可以无特别限制地使用各种公知的化合物。(D)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0115] (D)成分的代表例为蒽化合物、香豆素化合物、呋唑化合物、苯并呋唑化合物、萘化合物、二苯乙烯化合物、恶二唑化合物、茈化合物、茈化合物等,但不限定于此。

[0116] 作为上述蒽化合物的代表例为具有下述通式(2)所示的骨架的化合物,但不限定于此。

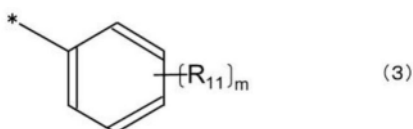
[0117] [化12]



(式中, R_1 各自独立地表示氢原子、苯基、苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基或苯基乙炔基, Y 各自独立地表示氢原子或卤素原子, n 各自独立地表示1~4的整数)。

[0118] 上述通式(2)的 R_1 中的苯基,具体而言表示下述通式(3)所示的结构。

[0119] [化13]



(式中, R_{11} 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基, m 表示1~5的整数, *符号表示与通式(2)所示的骨架的连结部位)。

[0120] 上述通式(2)的 R_1 中的苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基和苯基乙炔基的具体例为苯环不具有取代基的苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基和苯基乙炔基;或具有碳原子数1~3的烷基作为取代基的苯基亚甲基、苯基亚乙基、苯基亚丙基和苯基乙炔基等,但不限定于此。

[0121] 上述通式(2)中的 R_1 特别优选为上述通式(3)所示的苯基,此外,上述通式(2)中的 Y 均优选为氢原子。此外,上述通式(3)中的 R_{11} 均优选为氢原子。

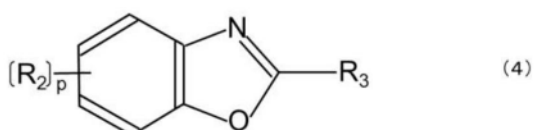
[0122] 上述蒽化合物的代表例为卤化蒽、9,10-二苯基蒽、9,10-双(苯基乙炔基)蒽和2-氯-9,10-双(苯基乙炔基)蒽等,但不限定于此。

[0123] 上述香豆素化合物的代表例为香豆素、7-羟基-4-甲基香豆素、4-羟基-7-甲基香豆素、3-(2-苯并咪唑基)-7-(二乙氨基)香豆素、3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙氨基)香豆素、7-二乙氨基-4-甲基香豆素、3-苯基-7-氨基香豆素、3-苯基-7-(亚氨基-1',3',5'-三嗪-2'-二乙氨基-4'-氯)-香豆素、3-苯基-7-萘并三唑香豆素、7-(4'-氯-6''-二乙氨基-1',3',5'-三嗪-4'-基)-氨基-3-苯基-香豆素等,但不限定于此。

[0124] 上述咪唑化合物的代表例为1,3,5-三(9H-咪唑-9-基)苯、4,4'-双(9H-咪唑-9-基)联苯、9,9'-(2,2'-二甲基联苯-4,4'-二基)双(9H-咪唑)和9-苯基咪唑等,但不限定于此。

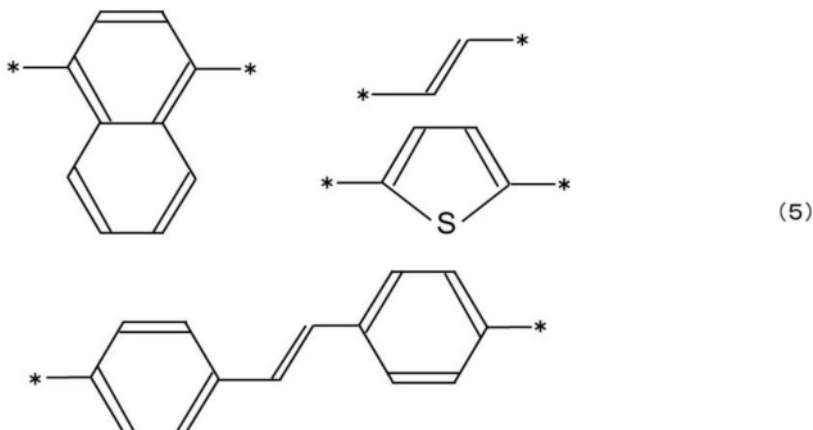
[0125] 上述苯并恶唑化合物的代表例为具有下述通式(4)所示的骨架的化合物,但不限定于此。

[0126] [化14]



(式中, R_2 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~6的烷基, R_3 表示碳原子数1~3的亚烷基或下述通式(5)所示的基:

[化15]



(式中,*符号表示与上述通式(4)所示的骨架的连结部位);p表示1~4的整数)。

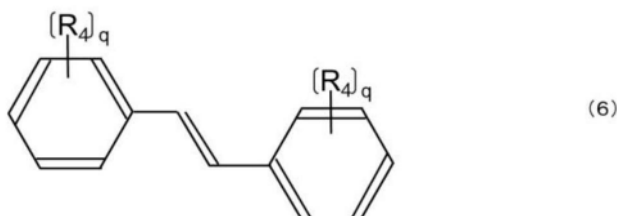
[0127] 上述通式(4)中的 R_2 优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为具有碳原子数4~6的支链的烷基,进一步优选为叔丁基。此外,上述通式(4)中的 R_3 优选为上述通式(5)所示的基。

[0128] 上述苯并恶唑化合物的代表例为2,5-噻吩二基(5-叔丁基-1,3-苯并恶唑)、2,2'-(噻吩二基)-双(叔丁基-苯并恶唑)、2,5-双(6,6'-双(叔丁基)-苯并恶唑-2-基)噻吩4-(苯并恶唑-2-基)-4'-(5-甲基苯并恶唑-2-基)二苯乙烯、4,4'-双(苯并恶唑-2-基)二苯乙烯、2,4,4'-双(苯并恶唑-2-基)呋喃、1,2-双(5-甲基-2-苯并恶唑基)乙烯、1,4-双(2-苯并恶唑基)萘等,但不限于于此。

[0129] 上述萘化合物的代表例为萘等,但不限于于此。

[0130] 上述二苯乙烯化合物的代表例为具有下述通式(6)所示的骨架的化合物,但不限于于此。

[0131] [化16]



(式中, R_4 各自独立地表示氢原子或碳原子数1~3的烷基,q各自独立地表示1~5的整数)。

[0132] 上述通式(6)中的 R_4 均优选为氢原子。

[0133] 上述二苯乙烯化合物的代表例为二苯乙烯、反式-1,2-二苯基乙烯、4,4'-双(二苯基三嗪基)二苯乙烯、二苯乙烯基-萘并三唑、4,4'-双(二苯基三嗪基)二苯乙烯、二苯乙烯基-萘并三唑、2-(二苯乙烯基-4)-(萘并-1',2',4,5)-1,2,3-三唑-2''-磺酸苯基酯等,但不限于于此。

[0134] 上述茈化合物的代表例为茈、苯并茈等,但不限于于此。

[0135] 从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,(D)成分优选为选自苯并恶唑化合物、萘化合物、蒽化合物、茈化合物和二苯乙烯化合物中的至少1种,从相同的观点出发,更优选为选自苯并恶唑化合物、茈化合物和二苯乙烯化合物中的至少1种,从相同的观点出

发,特别优选为选自2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并恶唑)和芘中的至少1种。

[0136] (吸收紫外线而发光的有机化合物(D)的物性)

(D)成分其吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围,且发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围。此外,(D)成分的吸收光谱和发射光谱可通过制备(D)成分的DMF(二甲基甲醛)溶液,并测量得到的溶液的吸收光谱和发射光谱来确认。吸收光谱可使用市售的分光光度计进行测量,发射光谱可使用市售的荧光光度计进行测量。

[0137] 通过使(D)成分其吸收光谱的最大波长为300nm以上且450nm以下的范围,对于基于UV-LED光源(350nm以上且420nm以下)的光(紫外线)具有充分的吸收,因此即使在使用UV-LED的情况下,上述紫外线固化性树脂组合物也能够充分固化。

[0138] 上述紫外线固化性树脂组合物通过使用(D)成分,在遮蔽部和深部中的固化变得充分。其详细理由不明确,但推测为由于(D)成分其发射光谱的最大波长为350nm以上且500nm以下的范围,因此(C)成分可以良好地吸收(D)成分发出的光,因此存在于遮蔽部和深部的(C)成分充分表现出聚合引发作用(自由基生成反应),上述紫外线固化性树脂组合物在遮蔽部和深部中的固化变得充分。

[0139] (D)成分的除了吸收光谱的最大波长和发射光谱的最大波长以外的物性无特别限定。

[0140] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(D)成分的含量无特别限定。此外,从遮蔽部和深部中的固化性优异的观点出发,以固体成分换算计,相对于紫外线固化性树脂组合物100质量%,优选为0.00001质量%以上(更狭义地为超过0.00001质量%)且0.05质量%以下(更狭义地为小于0.05质量%)。此外,关于上述数值范围中的上限值,从不损坏光聚合引发剂的反应性的观点而言,优选为0.03质量%以下(更狭义地为小于0.03质量%)。此外,关于上述数值范围中的下限值,从精确度更高地提高固化性的观点而言,优选为0.0001质量%以上(更狭义地为超过0.0001质量%),进一步优选为0.001质量%以上(更狭义地为超过0.001质量%)。因此,上限值和下限值可分别根据互相独立的观点而得到更优选的数值。此外,例如,如果针对上限值和下限值两者应用更优选的数值,则关于(D)成分的该含量的一个优选的数值范围为0.0001质量%以上(更狭义地为超过0.0001质量%)且0.03质量%以下(更狭义地为小于0.03质量%)。此外,如果针对上限值和下限值两者应用进一步优选的数值,则一个优选的数值范围为0.001质量%以上(更狭义地为超过0.001质量%)且0.03质量%以下(更狭义地为小于0.03质量%)。此外,如果针对上限值和下限值两者应用比上述范围进一步优选的数值,则一个优选的数值范围为0.01质量%以上(更狭义地为超过0.01质量%)且0.03质量%以下(更狭义地为小于0.03质量%)。

[0141] (阻聚剂(E))

本实施方式的紫外线固化性树脂组合物可包含阻聚剂(E)(以下称为(E)成分)。(E)成分可以无特别限定地使用各种公知的化合物。(E)成分可单独使用1种、或并用2种以上。

[0142] (E)成分的代表例为氢醌、三甲基氢醌、对甲氧基苯酚、吩噻嗪、N-亚硝基苯基羟胺铝盐、2,6-二-叔丁基-4-甲苯酚等,但不仅限于此。

[0143] (E)成分的代表例优选为选自N-亚硝基苯基羟胺铝盐和吩噻嗪中的至少1种。

[0144] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(E)成分的含量无特别限定。此外,从不损害光

聚合引发剂的反应性的观点而言,以固体成分换算计,相对于该组合物100质量%,优选为0.0001质量%以上(更狭义地为超过0.0001质量%)且0.05质量%以下(更狭义地为小于0.05%)。

[0145] (反应性稀释剂)

本实施方式的紫外线固化性树脂组合物可包含反应性稀释剂。反应性稀释剂为(A)成分以外的具有碳-碳不饱和键等紫外线反应性官能团的化合物。反应性稀释剂可以单独使用1种,或并用2种以上。

[0146] 上述反应性稀释剂的代表例为(甲基)丙烯酸、单(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯、 α -甲苯乙烯、丙烯酸卡必醇酯(ethyl carbitol acrylate)等,但不限于于此。

[0147] 上述单(甲基)丙烯酸酯的代表例为上述含羟基的单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯等,但不限于于此。

[0148] 上述(甲基)丙烯酸烷基酯的代表例为(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸甲基丁酯、(甲基)丙烯酸异十二烷基酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸异十五烷基酯、(甲基)丙烯酸异十六烷基酯、(甲基)丙烯酸异十七烷基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十一烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十三烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十五烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二十七烷基酯和(甲基)丙烯酸二十八烷基酯等,但不限于于此。

[0149] 上述紫外线固化性树脂组合物中,在使用反应性稀释剂的情况下,该组合物中的(A)成分和反应性稀释剂的总含量,以固体成分换算计,相对于组合物100质量%,优选为25质量%以上(更狭义地为超过25质量%)且85质量%以下(更狭义地为小于85质量%)。

[0150] 上述紫外线固化性树脂组合物中,(A)成分与反应性稀释剂的含有比率无特别限制。从调整交联密度的观点而言,在将(A)成分和反应性稀释剂的总计设为100质量%的情况下,优选为(A)成分为20质量%以上(更狭义地为超过20质量%)且100质量%以下,反应性稀释剂为0质量%以上且80质量%以下(更狭义地为小于80质量%)。此外,如果考虑固化物的硬度和耐擦伤性等,优选为(A)成分为50质量%以上(更狭义地为超过50质量%)且95质量%以下(更狭义地为小于95质量%),反应性稀释剂为5质量%以上(更狭义地为超过5质量%)且50质量%以下(更狭义地为小于50质量%)。

[0151] (光聚合引发剂)

上述紫外线固化性树脂组合物中,只要不损害本发明的效果,根据需要可包含(C)成分以外的光聚合引发剂。这些光聚合引发剂也可以并用2种以上。该光聚合引发剂的代表例为1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯

基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮、2-二甲氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮、1-[4-(苯硫基)]-1,2-辛二酮-2-(邻苯甲酰肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(0-乙酰肟)、氧基-苯基-乙酸-2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯与氧基-苯基-乙酸-2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯、二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮等,但不限定于此。

[0152] 上述紫外线固化性树脂组合物中的(C)成分以外的光聚合引发剂的含量无特别限制。从(甲基)丙烯酸酯基的反应进行的观点出发,该光聚合引发剂的含量,以固体成分换算计,相对于组合物100质量份为0.5质量份以上且15质量份以下。

[0153] (溶剂)

上述紫外线固化性树脂组合物中,考虑涂布作业性等,也可以包含溶剂。溶剂的代表例为甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、二丙酮醇、乙酰丙酮、甲苯、二甲苯、正己烷、环己烷、甲基环己烷、正庚烷、异丙醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、1,4-二恶烷、丙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等,但不限定于此。溶剂可以单独使用1种,或并用2种以上。如果考虑由该组合物得到的固化膜的表面平滑性,则溶剂优选为选自上述二醇醚类、醇类和酮类中的至少1种。

[0154] 上述紫外线固化性树脂组合物中的上述溶剂的含量无特别限定。在该组合物中包含溶剂的情况下,上述溶剂的含量,从涂布性的观点出发,优选在该组合物的固体成分浓度成为1质量%以上且60质量%以下的范围内含有。

[0155] (添加剂)

上述紫外线固化性树脂组合物中,只要不损害本发明的效果,可根据需要包含并非上述溶剂、上述反应性稀释剂、光聚合引发剂中任一者的成分作为添加剂。添加剂可以单独使用1种,或并用2种以上。添加剂的代表例为抗静电剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、消泡剂、表面调整剂、防雾剂、亲水化剂、防污染剂、颜料、金属氧化物微粒子分散体、有机微粒子分散体等,但不限定于此。

[0156] 上述紫外线固化性树脂组合物中的上述添加剂的含量无特别限定。添加剂的含量,以固体成分换算计,相对于该组合物100质量份,优选包含0.05质量份以上且1质量份以下。

[0157] [粘接剂]

本实施方式的粘接剂包含上述紫外线固化性树脂组合物。此外,只要不损害本发明的效果,本实施方式的粘接剂根据需要可包含溶剂、添加剂。溶剂、添加剂可以单独使用1种,或并用2种以上。

[0158] 上述溶剂无特别限定。上述溶剂的代表例为苯、甲苯、乙苯、正丙基苯、叔丁基苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、四氢萘、十氢萘、芳香族石油脑等芳香族烃;正己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷、正癸烷等脂肪族烃;环己烷等脂环族烃;乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸正戊酯、乙酸-2-羟乙酯、乙酸-2-丁氧基乙酯、乙酸-3-甲氧基丁酯、苯甲酸甲酯等酯;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、异佛尔酮、环己酮、甲基环己酮等酮;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚等二醇醚;例如甲

醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等醇等,但不限定于此。

[0159] 上述添加剂无特别限定。上述添加剂的代表例为增稠剂、塑化剂、抗氧化剂、表面调整剂、表面活性剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂、无机填料、硅烷偶联剂、胶体二氧化硅、消泡剂、湿润剂、防锈剂、晶核剂(日语原文:結晶核剂)、结晶化促进剂等,但不限定于此。

[0160] 上述粘接剂中的上述添加剂的含量无特别限定。从调整固化性或调整固化阻碍的观点而言,添加剂的含量,以固体成分换算计,相对于该粘接剂100质量份优选包含0.05质量份以上且1质量份以下。

[0161] 本实施方式的粘接剂在遮光部和深部中的固化性优异,因此优选作为用于阴影部、狭缝部的粘接剂,例如,用于图像显示设备等保护面板与触控面板之间的粘接剂、用于电子电路板中的各种电子零件的接合的粘接剂。

[0162] [密封剂]

本实施方式的密封剂包含上述紫外线固化性树脂组合物。此外,只要不损害本发明的效果,本实施方式的密封剂根据需要可包含添加剂。添加剂可以单独使用1种,或并用2种以上。

[0163] 上述密封剂无特别限定。上述密封剂的代表例为离子捕捉剂、硅烷偶联剂、氟偶联剂、流平剂、消泡剂、抗氧化剂、表面润滑剂、湿润分散剂、应力缓和剂、阻燃剂、着色剂(碳黑等)和稀释剂等,但不限定于此。

[0164] 上述密封剂中的上述添加剂的含量无特别限定。从调整固化性或调整固化阻碍的观点而言,添加剂的含量,以固体成分换算计,相对于该密封剂100质量份优选包含0.1质量份以上且5质量份以下。

[0165] 本实施方式的密封剂在遮光部和深部中的固化性优异,因此可适用于形状复杂且紫外线不易照到的零件中使用的密封剂、或使用环境中存在遮蔽部的密封剂。例如,本实施方式的密封剂优选作为用于光学透镜单元的密封剂、带引线的电子零件的密封剂和底部填充剂。

[0166] [绝缘保护剂]

本实施方式的绝缘保护剂包含上述紫外线固化性树脂组合物。本实施方式的绝缘保护剂也可以用作电子电路板用绝缘保护剂。本实施方式的绝缘保护剂,通过将其涂布于电子电路板上并使其固化,可形成具有绝缘性、防湿性的固化膜(固化物),而从外部环境保护电子电路板。

[0167] 只要不损害本发明的效果,本实施方式的绝缘保护剂根据需要可包含稀释剂、添加剂。稀释剂、添加剂可以单独使用1种,或并用2种以上。

[0168] 上述稀释剂的代表例为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乙酸乙酯、 γ -丁基内酯(γ -丁内酯)、丙酮、甲基异丁基酮、乙基甲基酮、环己酮、二异丙醚、乙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚、二恶烷、四氢呋喃、甲醇、乙醇、正丙醇、苯、甲苯、二甲苯、二甲亚砜、苯基缩水甘油醚等,但不限定于此。

[0169] 上述添加剂无特别限定。上述添加剂的代表例为表面活性剂、密合性提升剂、消泡剂、敏化剂、(D)成分以外的荧光剂等,但不限定于此。

[0170] 上述绝缘保护剂中的上述添加剂的含量无特别限定。添加剂的含量,以固体成分

换算计,相对于该绝缘保护剂100质量份优选包含0.05质量份以上且100质量份以下。

[0171] 本实施方式的绝缘保护剂在遮光部和深部中的固化性优异,因此在安装有电子零件且存在阴影部、狭缝部的电子电路基板中,可成为适当的绝缘保护剂。

[0172] [电子电路基板]

本实施方式的电子电路基板包含上述绝缘保护剂的固化物。该固化物的代表例为在电子电路基板上涂布上述绝缘保护剂,并照射紫外线而得到的。该电子电路基板的代表例为刚性印刷电路板、挠性印刷电路板等,但不限定于此。

[0173] 用于固化反应的紫外线光源的代表例为汞灯、高压汞灯、金属卤素灯、LED灯等,但不限定于此。从节能、节省空间的观点出发,紫外线光源优选为LED灯。此外,光量、光源配置、搬送速度等可根据需要调整。

[0174] 涂布方法的代表例为棒涂布机涂布、迈耶棒(Meyer)涂布、气刀涂布、分配器涂布(dispenser coating)、喷涂、凹版印刷、反向凹版印刷(reverse gravure)、胶版印刷(offset printing)、柔版印刷、丝网印刷、喷射印刷、浸涂和帘式涂布等,但不限定于此。

[0175] <实施例>

以下通过实施例进一步具体说明上述实施方式。但是,本发明和该实施方式不局限于这些实施例。此外,实施例中,只要没有特别说明,“%”和“份”意味着“质量%”和“质量份”。

[0176] [紫外线固化性树脂组合物的制备]

[实施例1]

将作为(A)成分的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(大阪有机化学工业株式会社制造,商品名称“VISCOAT#295”) (以下称为(A1)成分)100份、作为(B)成分的季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制造,商品名称“KARENZ MT(注册商标)PE1”) (以下称为(B1)成分)137份、作为(C)成分的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM ResinsB.V公司制造,商品名称“Omnirad 819”) (以下称为(C1)成分)0.2份、作为(D)成分的2,5-噻吩二基(5-叔丁基-1,3-苯并恶唑)(BASF JAPAN株式会社制造,商品名称“Tinopal 0B”) (以下称为(D1)成分)0.002份及作为阻聚剂的N-亚硝基苯基羟胺铝盐(富士胶片和光纯药株式会社制造,商品名称“Q-1301”)0.005份,按固体成分比例进行配合,利用甲基乙基酮稀释,制备固体成分50%的紫外线固化性树脂组合物。

[0177] [实施例2~21和比较例1~8]

实施例1中,将(A)~(D)成分的组成和配合量变更为表1~3的组成和掺含量,除此以外,通过与实施例1相同的步骤制造紫外线固化性树脂组合物。

[0178] (光聚合引发剂(C)的385nm处的吸光度)

将(C1)成分与乙腈混合,制备浓度500ppm的乙腈溶液,使用光路长度10mm的双面穿透石英单元(岛津GLC制造方形单元),通过分光光度计(岛津制作所制造,装置名“紫外可见光分光光度计UV-2600”)测量385nm处的吸光度。针对(C2)成分和(c1)~(c2)成分也同样进行测量。

[0179] [表1]

| | | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 | 实施例11 | 实施例12 |
|---------------|------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|-------|----------|---------|
| (A) | (A1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (B) | (B1) | 137 | | 137 | 137 | 69 | 34 | 17 | 137 | 137 | 137 | 137 | 137 |
| | (B2) | | 191 | | | | | | | | | | |
| (C) | (C1) | 0.2 | 0.2 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | (C2) | | | 0.2 | | | | | | | | | |
| (D) | (D1) | 0.002 | 0.002 | 0.002 | | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.020 | 0.001 | 0.050 | 0.0001 | 0.002 |
| | (D2) | | | | 0.002 | | | | | | | | |
| (B) 成分的含量 (%) | | 57.8 | 65.6 | 57.8 | 57.8 | 40.8 | 25.3 | 14.5 | 57.8 | 57.8 | 57.8 | 57.8 | 57.8 |
| (D) 成分的含量 (%) | | 0.00084 | 0.00069 | 0.00084 | 0.00084 | 0.0012 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0084 | 0.00042 | 0.021 | 0.000042 | 0.00084 |
| 阴影部固化 (mm) | | 12.5 | 16.0 | 6.5 | 12.0 | 13.5 | 8.5 | 6.5 | 13.0 | 12.0 | 32.0 | 9.5 | 39.0 |

[0180] [表2]

| | | 实施例13 | 实施例14 | 实施例15 | 实施例16 | 实施例17 | 实施例18 | 实施例19 | 实施例20 | 实施例21 |
|---------------|------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|-------|---------|---------|
| (A) | (A1) | | | | | | | | | 100 |
| | (A2) | 100 | | | | | | | | |
| | (A3) | | 100 | | | | | | | |
| | (A4) | | | 100 | | | | | | |
| | (A5) | | | | 100 | | | | | |
| | (A6) | | | | | 100 | | | | |
| | (A7) | | | | | | 100 | | | |
| | (A8) | | | | | | | 100 | | |
| | (A9) | | | | | | | | 100 | |
| (B) | (B1) | 56 | 87 | 88 | 142 | 17 | 19 | 96 | 137 | 137 |
| (C) | (C1) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (D) | (D1) | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| | (D3) | | | | | | | | | 0.002 |
| (B) 成分的含量 (%) | | 35.8 | 46.5 | 46.8 | 58.6 | 14.5 | 15.9 | 48.9 | 57.8 | 57.8 |
| (D) 成分的含量 (%) | | 0.0013 | 0.0011 | 0.0011 | 0.00083 | 0.0017 | 0.0017 | 0.001 | 0.00084 | 0.00084 |
| 阴影部固化 (mm) | | 7.0 | 8.5 | 11.5 | 17.0 | 8.5 | 9.0 | 10.5 | 7.0 | 11.0 |

[0181] [表3]

| | | 比较例1 | 比较例2 | 比较例3 | 比较例4 | 比较例5 | 比较例6 | 比较例7 | 比较例8 |
|---------------|------|------|------|--------|---------|---------|--------|------|------|
| (A) | (A1) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | |
| | (A9) | | | | | | | 100 | 100 |
| (B) | (B1) | | 137 | | 137 | 137 | 9 | | 137 |
| | (B2) | | | | | | | | |
| (C) | (C1) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | | | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | (C2) | | | | | | | | |
| (D) | (D1) | | | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | | |
| | (D2) | | | | | | | | |
| | (b1) | | | 123.00 | | | | | |
| | (c1) | | | | 0.20 | | | | |
| | (c2) | | | | | 0.20 | | | |
| (B) 成分的含量 (%) | | 0 | 57.8 | 55.1 | 57.8 | 57.8 | 8.2 | 0 | 57.8 |
| (D) 成分的含量 (%) | | 0 | 0 | 0.0009 | 0.00084 | 0.00084 | 0.0018 | 0 | 0 |
| 阴影部固化 (mm) | | 4.0 | 5.5 | 5.5 | 2.5 | 5.0 | 5.5 | 0.0 | 3.0 |

[0182] 表1~3的配合量为固体成分换算后的质量份的值。表1~3中的缩写如以下所示。此外，(D1)~(D2)成分的吸收光谱的最大波长和发射光谱的最大波长为各厂商的目录中记载的值。此外，各表中的空白意味着不包含属于该空白的成分。

[0183] (A1)：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(大阪有机化学工业株式会社制造，商品名称“VISCOAT#295”)

(A2)：双酚F E0改性(n≈2)二丙烯酸酯(东亚合成株式会社制造，商品名称“ARONIX M-208”)

(A3)：三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制造，商品名称“A-DCP”)

(A4)：异氰尿酸E0改性二和三丙烯酸酯(东亚合成株式会社制造，商品名称“ARONIX M-313”)

(A5): 二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(新中村化学工业株式会社制造,商品名称“NK酯A-9550W”)

(A6): 氨基甲酸酯丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制造,商品名称“UA-160TM”,分子内的(甲基)丙烯酰基数:2)

(A7): 氨基甲酸酯丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制造,商品名称“UA-7100”,分子内的(甲基)丙烯酰基数:3)

(A8): 氨基甲酸酯丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制造,商品名称“UA-6LPA”,分子内的(甲基)丙烯酰基数:6)

(A9): 1,4-环己二甲醇二乙醚(日本CARBIDE工业株式会社制造,商品名称“CHDVE”)

(B1): 季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工株式会社制造,商品名称“KARENZ MT(注册商标)PE1”)

(B2): 1,3,5-三(3-巯基丁酰基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(昭和电工株式会社制造,商品名称“KARENZ MT(注册商标)NR1”)

(b1): 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(SC有机化学株式会社制造,商品名称“PEMP”)

(C1): 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM Resins B.V公司制造,商品名称“Omnirad 819”,385nm处的吸光度为0.91)

(C2): 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(IGM Resins B.V公司制造,商品名称“Omnirad TP0”,385nm处的吸光度为0.76)

(c1): 2-甲基-1-[4-甲硫基]苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮(IGM Resins B.V公司制造,商品名称“Omnirad 907”,385nm处的吸光度为0.065)

(c2): 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁烷-1-酮(IGM Resins B.V公司制造,商品名称“Omnirad 369”,385nm处的吸光度为0.39)

(D1): 2,5-噻吩二基(5-叔丁基-1,3-苯并恶唑)(BASF JAPAN株式会社制造,商品名称“Tinopal 0B”,吸收光谱的最大波长为375nm,发射光谱的最大波长为435nm)

(D2): 芘(富士胶片和光纯药株式会社制造,商品名称“特级芘(Special Grade Pyrene)”,吸收光谱的最大波长为340nm,发射光谱的最大波长为378nm、398nm、420nm)

[0184] (阴影部固化性)

在宽度150mm×长度70mm×厚度2mm的FRP基材(Nippon Testpanel株式会社制造,商品名称“FRP”)上配置隔离件(图1),使用圆柱状的玻璃棒,在未被隔离件被覆的部分涂布实施例1~11、实施例13~21和比较例1~8的紫外线固化性树脂组合物,成膜为宽度25mm×长度70mm×膜厚400 μ m(图2)。接着,将具有剥离层的宽度70mm×长度100mm×厚度75 μ m的PET膜以剥离层为紫外线固化性树脂组合物侧,贴合于组合物,以避免空气进入(图3)。然后,在将宽度150mm×长度50mm×厚度2mm的遮光板放置于PET膜上的状态(图4)下,通过紫外线照射装置(GS Yuasa制造传送带式UV-LED照射装置UV-LED照射波长385nm),从遮光板侧照射累积光量10000mJ/cm²的紫外线。然后,将遮光板和PET膜从端部剥离,确认紫外线固化性树脂组合物成为固化物的部分与未固化的状态的交界线(图5),测量从遮光板的端缘(基线)至该交界线的距离(图6中的d),作为“阴影部固化性(mm)”。这些测量实施3次,并算出其平均值。将结果示于表1~3。

[0185] 实施例12的紫外线固化性树脂组合物中的阴影部固化性,在上述评价方法中,使用紫外线照射装置(MULTIPLY株式会社制造传送带式UV照射装置120W/cm高压汞灯)照射累积光量10000mJ/cm²的紫外线,除此以外,通过与上述评价方法相同的工序评价阴影部固化性。将结果示于表1。

[0186] 实施例1~21的紫外线固化性树脂组合物的阴影部固化的距离长,因此在紫外线未到达的遮蔽部和深部中也具有充分的固化性。另一方面,比较例1~8的紫外线固化性树脂组合物的阴影部固化的距离短,因此在紫外线未到达的遮蔽部和深部中的固化性不充分,或者为无法确认到固化性的状态。此外,实施例12的紫外线固化性树脂组合物,通过使用比LED灯更高能量的高压汞灯作为紫外线光源,其阴影部固化的距离变得非常长,遮蔽部和深部的固化性更优异。

[0187] 此外,在阴影部固化性的评价中,使用非透明的FRP基材作为基材。其理由是因为如果使用玻璃板这样的透明基材,则会因紫外线进入基材的内部而到达阴影部的树脂组合物,因此存在无法正确评价阴影部固化性的问题。如果为非透明的FRP基材,由于紫外线难以进入基材的内部,结果能够正确评价阴影部固化性。

[0188] 如上述所示,上述实施方式和实施例的公开是为了说明这些实施方式和实施例而记载,并非为了限定本发明而记载。此外,在包含上述实施方式公开的其他组合的本发明的范围内存在的变化例,也包含于权利要求中。

[产业上的可利用性]

[0189] 本发明的紫外线固化性树脂组合物,例如,可用作粘接剂、密封剂或绝缘保护剂、或者包含该绝缘保护剂的固化物的电子电路基板等,由此可广泛利用于电气或电子设备领域、或光学领域。

【符号说明】

- [0190] 1 FRP基材(非透明构件)
2 隔离件
3 紫外线固化性树脂组合物(未固化)
4 PET膜
5 遮光板(非透明构件)
6 紫外线固化性树脂组合物(固化)
7 紫外线的照射
d 从遮光板的端缘(基线)至紫外线固化性树脂组合物的固化/未固化的交界线的距离(紫外线固化性树脂组合物的阴影部固化距离)。

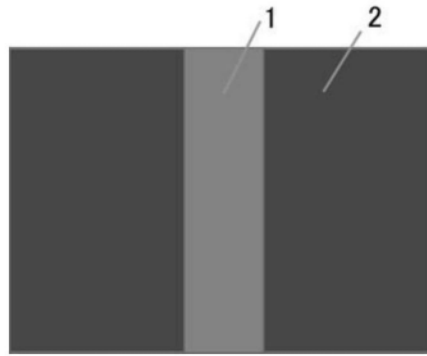


图1

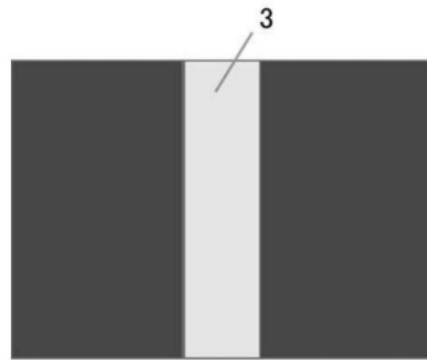


图2

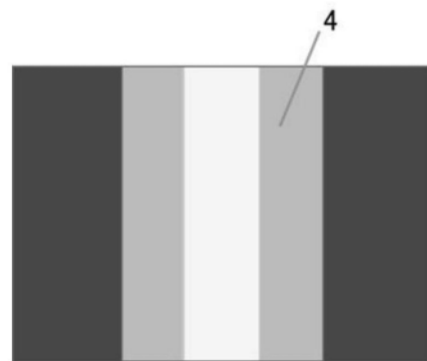


图3

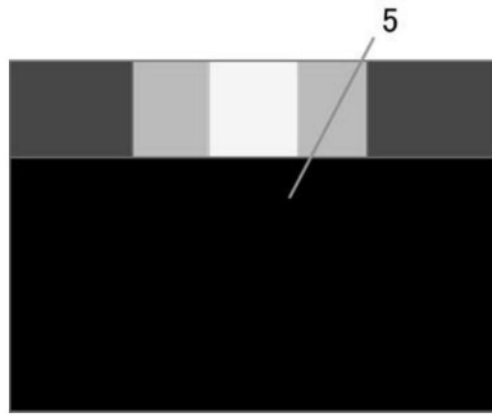


图4

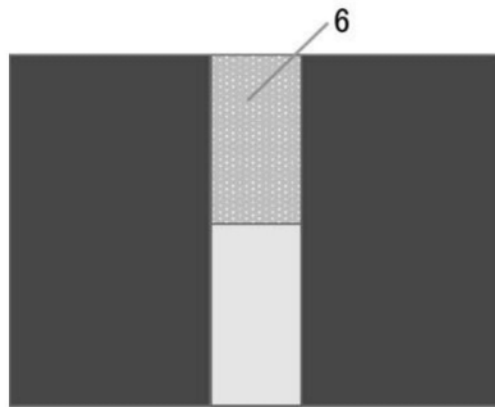


图5

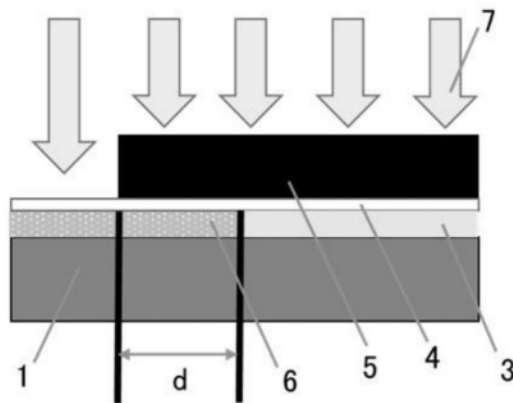


图6