



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I798395 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：108110235

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09D11/30 (2014.01)

C09D4/02 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/30 日本

2018-069537

2018/03/30 日本

2018-069671

(71)申請人：日商太陽油墨製造股份有限公司(日本) TAIYO INK MFG. CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：志村優之 SHIMURA, MASAYUKI (JP)；伊藤秀之 ITO, HIDEYUKI (JP)；松本博
史 MATSUMOTO, HIROSHI (JP)；韋瀟竹 WEI, XIAOZHU (CN)；吉川里奈
YOSHIKAWA, RINA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 105765010A

審查人員：鄭詠文

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 63 頁

(54)名稱

噴墨印刷用之硬化性組成物、其之硬化物及具有該硬化物之電子零件

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種取得之被膜之耐熱性比過往更加提升之噴墨印刷用之硬化性組成物。

其解決手段為一種噴墨印刷用之硬化性組成物，其係包含(A)具有環狀骨架且具有 1 以上 6 以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1)不具有環狀骨架但具有 2 個以上烷二醇構造之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體、(B2)不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體，及(C)光聚合起始劑。藉此，取得之被膜即使係在假設有複數次之焊接之熱履歷後，仍無龜裂，與導體之密著性優異，且能維持充分之硬度。又，上述課題也係藉由包含(A')具有環狀骨架且具有 1 以上 6 以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1')不具有環狀骨架但具有 2 個以上烷二醇構造之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體、(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體，及(C')光聚合起始劑之噴墨印刷用之硬化性組成物而解決。



I798395

【發明摘要】

【中文發明名稱】

噴墨印刷用之硬化性組成物、其之硬化物及具有該硬化物之電子零件

【中文】

本發明之課題在於提供一種取得之被膜之耐熱性比過往更加提升之噴墨印刷用之硬化性組成物。

其解決手段為一種噴墨印刷用之硬化性組成物，其係包含(A)具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1)不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體、(B2)不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，及(C)光聚合起始劑。藉此，取得之被膜即使係在假設有複數次之焊接之熱履歷後，仍無龜裂，與導體之密著性優異，且能維持充分之硬度。又，上述課題也係藉由包含(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體、(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，及(C')光聚合起始劑之噴墨印刷用之硬化性組成物而解決。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

噴墨印刷用之硬化性組成物、其之硬化物及具有該硬化物之電子零件

【技術領域】

【0001】本發明係關於硬化性組成物，特別係關於能適用於利用噴墨法來印刷之硬化性組成物。又，本發明係關於該硬化性組成物之硬化物及具有該硬化物之電子零件。

【先前技術】

【0002】過往已知之熱硬化型、紫外線硬化型、鹼顯像型之抗焊劑所使用之硬化性組成物為了配合耐熱性等之要求而在組成物中含有高分子量之聚合物。然而，為了適用於噴墨印刷而在使該硬化性組成物低黏度化之情況，由於該等高分子量之聚合物之黏度為高，而無法使用。

【0003】因此，近年來噴墨印刷用之抗焊劑所使用之硬化性組成物係設計成以低黏度單體為中心之組成。例如，專利文獻1揭示能使用於利用噴墨法之印刷之硬化性組成物。

【0004】專利文獻1之硬化性組成物由於具有單體主體之組成，故黏度低，能適用作為噴墨印表機之墨液，且由於可在印刷配線板用之基板上直接印刷圖型，故可省去

藉由如過往之照相顯像法般之曝光及顯像而形成阻劑圖型之手續，且能削減為了形成阻劑圖型所使用之感光性樹脂材料、顯像液、洗淨溶劑等之材料之使用量。

【0005】相同地，亦如使用網版印刷法之阻劑圖型之形成般不須進行製版，不僅可省去手續，且能消滅乳劑等之材料之使用量。

【0006】專利文獻2揭示一種(甲基)丙烯酸胺系胺基甲酸酯寡聚物，其係在分子內具有選自醚骨架、酯骨架、聚矽氧骨架及丙烯酸骨架之1種或2種以上之骨架，且具有1個以上之(甲基)丙烯酸胺基，活性能量硬化前後之收縮率為5.0%以下。由於該(甲基)丙烯酸胺系胺基甲酸酯寡聚物之活性能量線收縮率為5%以下而具有優異耐收縮率，故可製作具有密著性、耐收縮性、高耐濕熱性之硬化膜，因應必要藉由混合單官能、多官能單體、離子性單體、活性能量線聚合起始劑、顏料等來使用，而可作為活性能量線硬化性噴墨用墨液組成物而使用於光硬化型之阻劑用途。

【0007】又，專利文獻3揭示一種墨液組成物，其係在製造彩色液晶顯示裝置等使用之濾色器時所使用之墨液組成物，且至少含有由染料所構成之著色劑、熱硬化性黏合劑成分，及溶劑，熱硬化性黏合劑成分在熱硬化時之收縮率為50%以下。根據該墨液組成物，藉由降低熱硬化性黏合劑成分之熱收縮率，而能達成濾色器之表面凹凸之平坦化。

【0008】專利文獻4係與專利文獻1同樣地揭示一種光硬化性噴墨墨液，其係光硬化性噴墨墨液，且包含自由基聚合性之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、自由基聚合性之至少1種單體、光自由基聚合起始劑，及二醇醚類之非反應性稀釋劑。

【0009】專利文獻5並非為噴墨用之樹脂組成物，但揭示一種能使用於形成可撓性印刷配線用抗焊劑之光學零件用活性能量線硬化性組成物。該光學零件用活性能量線硬化性組成物，具體而言，包含胺基甲酸酯多官能(甲基)丙烯酸酯寡聚物(A)、不包含芳香環之2官能聚氧伸烷基聚醇(甲基)丙烯酸酯(B)，基於(A)~(D)之成分之合計量而含有10~40重量%不包含胺基甲酸酯基之3~6官能之(甲基)丙烯酸酯(C)、單官能(甲基)丙烯酸酯(D)、以及光聚合起始劑(E)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0010】

[專利文獻1]國際公開第2013/146706號公報

[專利文獻2]國際公開第2017/047615號公報

[專利文獻3]日本特開2012-163594號公報

[專利文獻4]日本特開2016-124907號公報

[專利文獻5]日本特開2017-083668號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0011】但，如專利文獻1之硬化性組成物之過往之噴墨印刷法所使用之硬化性組成物由於具有單體主體之構成，在與低黏度且分子量低，以使用聚合物為主之組成物相比，硬化後之硬化物推測會變為低分子量。

【0012】因此，本發明者等藉由檢討而得知在使用於製作噴墨印刷用之抗焊劑時，難以取得在與使用聚合物時同等之耐熱性，且因迴焊等之熱履歷而在塗膜上產生龜裂等之不良情況。

【0013】具體而言，得知在基板兩面印刷有配線之兩面板或使基板層合而成之多層板上安裝零件之際，可能出現由於重複加熱而在零件之安裝部位即端子區域(land)上抗焊劑被膜從導體剝離，抗焊劑本身產生龜裂等不良情況。

【0014】根據專利文獻2之活性能量線硬化性噴墨用墨液組成物，雖能製作具有密著性、耐收縮性、高耐濕熱性之硬化膜，但由於並未評價在UV照射後經過迴焊加熱等之熱履歷後之被膜性能，故完全並未觸及為了提升由該墨液所形成之被膜之耐熱性的方法。

【0015】根據專利文獻3之墨液組成物，藉由熱硬化性黏合劑成分之熱收縮率下降，雖能達成濾色器之表面凹凸之平坦化，但由於並未評價熱硬化及迴焊加熱後之膜特性，故與上述專利文獻2同樣地完全並未觸及為了提升已形成之被膜之耐熱性的方法。

【0016】根據專利文獻4之光硬化性噴墨墨液，藉由二醇醚類之非反應性稀釋劑，雖然光硬化性噴墨墨液之儲藏安定性提升，但完全並未觸及為了提升由該墨液所形成之被膜之耐熱性的方法。

【0017】專利文獻5之光學零件用活性能量線硬化性組成物由於係與專利文獻1同樣為丙烯酸酯單體主體之組成物，故認為取得之硬化物也係對於重複加熱為較弱者，其之用途可舉出如熱履歷較小之可撓性印刷配線用之抗焊劑。尚且，專利文獻5之光學零件用活性能量線硬化性組成物亦並非為噴墨印刷用組成物。

【0018】本發明係有鑑於上述課題所完成者，其目的在於提供一種取得之被膜之耐熱性比過往還要更加提升之噴墨印刷用之硬化性組成物，其之硬化物及使用該硬化物之電子零件。

[用以解決課題之手段]

【0019】根據本發明者等之檢討，清楚得知為了提高噴墨印刷法所使用之單體主體之硬化性組成物之耐熱性，主要著眼於硬化性組成物所包含之單體之收縮率，藉由使其降低，即使在迴焊加熱後，仍能提升膜之耐龜裂性或其他機械特性(與導體之密著性(焊料耐熱性)、被膜硬度、耐藥品性(鍍敷耐性))。

【0020】本案發明係根據上述檢討結果，以提升被膜之耐熱性，即包括抑制加熱後之龜裂產生、焊料耐熱性及

鍍敷耐性之被膜諸特性為目的所完成者。即，發現本發明之上述目的係藉由在噴墨印刷用之硬化性組成物中，具有：

- (A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體、
- (B)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體，及
- (C)光聚合起始劑來達成。

【0021】本發明之噴墨印刷用之硬化性組成物中，作為前述(B)光聚合性2官能單體，以包含(B1)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率在10%以上15%以下之範圍之光聚合性2官能單體為佳。

【0022】並且，根據本發明者等之檢討，為了提高噴墨印刷法所使用之丙烯酸酯單體主體之硬化性組成物在硬化後之被膜之耐熱性，在檢討關於所配合之丙烯酸酯單體時，清楚得知在為了降低黏度所添加之稀釋用丙烯酸酯單體之中，存在有：在重複加熱後雖容易使被膜產生龜裂但其他機械特性(與導體之密著性、被膜硬度、耐藥品性，以下亦稱為為焊料耐熱性)優異者，或，加熱後雖會抑制龜裂產生但焊料耐熱性較差者。

【0023】根據上述檢討結果之本案之另一發明係為以提升被膜之耐熱性，即包括抑制加熱後之龜裂產生之被膜之耐熱性為目的所完成者。即，發現本發明之該目的藉由在噴墨印刷用之硬化性組成物中，包含：

- (A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數

(alkylene oxide-modified number)之(甲基)丙烯酸酯單體、

(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體、

(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇(monoalkylene glycol)構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，及

(C)光聚合起始劑來達成。

【0024】本發明之噴墨印刷用之硬化性組成物中，硬化性組成物每100質量份之(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體之量係以5質量份以上40質量份以下為佳。

【0025】並且，相對於(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體及(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之總量，(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體之質量比((A')/(B1')+(B2'))係以0.10以上0.70以下為佳。

【0026】此外，相對於(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之質量比((B1')/(B2'))係以1.0以上3.0以下為佳。

【0027】又，本發明之上述目的亦係藉由具有本發明之硬化性組成物之硬化物及該硬化物之電子零件來達成。

[發明之效果]

【0028】根據本發明，藉由噴墨印刷用之硬化性組成物所形成之被膜(硬化物)即使係在假設有回流焊接之重複加熱後，仍無龜裂產生，且即使在焊接處理後或鍍敷處理後，仍維持充分之與基板之密著性(焊料耐熱性、鍍敷耐性)及被膜硬度，從而具有作為抗焊劑所期待之良好機械特性。

【圖式簡單說明】

【0029】[圖1]圖1為展示本發明之實施例A及B之硬化性組成物之硬化物(試驗基板)對於回焊處理之條件的圖。

【實施方式】

【0030】

<噴墨印刷用之硬化性組成物>

本發明之噴墨印刷用之硬化性組成物(以下，有略稱為「硬化性組成物」的情況)，其係包含

- (A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體、
- (B)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體，及
- (C)光聚合起始劑。

又，本發明之噴墨印刷用之硬化性組成物，其係包含

- (A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、

- (B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2

官能(甲基)丙烯酸酯單體、

(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，及

(C)光聚合起始劑。

【0031】

[(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體]

(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體係在(C)光聚合起始劑之存在下因光照射而能聚合之單體。又，藉由收縮率未滿10%且具有環狀骨架之特性，所形成之被膜在回焊時之耐龜裂性及即使在假設有焊接之熱履歷後及鍍敷處理仍維持良好之對導體之密著性及膜硬度，因此，該單體係處於當作賦予作為抗焊劑之機能性之單體的位置。

【0032】 為了具有光聚合性，單體需具有至少1個乙烯性不飽和基。尚且，乙烯性不飽和基係指具有乙烯性不飽和鍵之取代基，且可舉出例如，乙烯基、(甲基)丙烯醯基，從反應性之觀點，以(甲基)丙烯醯基為佳。在此，(甲基)丙烯醯基係指將丙烯醯基及甲基丙烯醯基予以總稱之用語。

【0033】 環狀骨架包括環構造係僅由碳所形成之環狀碳骨架及環構造中包含氧原子、氮原子、硫原子等之碳原子以外之原子之雜環骨架。並且，環構造可為芳香環，亦可為飽和或不飽和之環構造。

【0034】 作為具有芳香環之收縮率未滿10%之光聚合

性單體，可舉出例如，多元酚之(甲基)丙烯酸酯，或其之環氧烷加成物。

【0035】作為多元酚，可舉出如雙酚A、雙酚AP、雙酚B、雙酚BP、雙酚E、雙酚F、雙酚M、雙酚P、雙酚PH、雙酚Z等之雙酚類、聯酚等。

【0036】又，作為具有飽和或不飽和環構造之收縮率未滿10%之光聚合性單體，可舉出如上述多元酚之(甲基)丙烯酸酯之氫化物，或三環癸烷二甲醇之二(甲基)丙烯酸酯、環己基二丙烯酸酯等之具有碳環之二醇之二(甲基)丙烯酸酯，或其之環氧烷加成物。

【0037】作為環氧烷，可舉出例如，環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷。但，由於隨著環氧烷加成數增加而收縮率會隨之增加，故即使加成環氧烷，其加成數係以6以下為佳。

【0038】(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體可為多官能含(甲基)丙烯醯基之單體(多官能(甲基)丙烯酸酯)，可為單官能含(甲基)丙烯醯基之單體(單官能(甲基)丙烯酸酯)，又，亦可為單官能含(甲基)丙烯醯基之單體(單官能(甲基)丙烯酸酯)與多官能含(甲基)丙烯醯基之單體的混合物，從壓低維持組成物黏度之觀點，以分子內具有2個以下光聚合性之取代基(乙烯性不飽和基)為佳。

【0039】又，(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體亦可具有後述之熱硬化成分所含之環狀(硫)醚

基。於此情況，藉由加上光硬化再進行熱硬化，而變得能更加提升取得之被膜(硬化物)對導體或基板之密著性及耐熱性。

【0040】(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體再從維持所形成之被膜在回焊時之耐龜裂性及假設有焊接之熱履歷後對導體之密著性及膜硬度的觀點，以本發明之硬化性組成物每100質量份而言5質量份以上為佳，較佳為10質量份以上。

【0041】又，從將組成物全體之黏度作成適合噴墨法之黏度的觀點，以本發明之硬化性組成物每100質量份而言作成50質量份以下為佳，以作成40質量份以下為較佳。

【0042】作為市售者，可舉出如ABE-300(新中村化學工業公司製)、BPE-80N(新中村化學工業公司製)、BPE-100(新中村化學工業公司製)、BPE-4(第一工業製藥股份有限公司製)、BPE-10(第一工業製藥股份有限公司製)、BPE-200(新中村化學工業公司製)、HBPE-4(第一工業製藥股份有限公司製)、PHE(第一工業製藥股份有限公司製)、PHE-2D(第一工業製藥股份有限公司製)、NP-4(第一工業製藥股份有限公司製)、TEICA(第一工業製藥股份有限公司製)、Aronix M-208(東亞合成股份有限公司製)、EA-1010LC(新中村化學工業公司製)、IBOA-B(DAICEL-ALLNEX股份有限公司製)、EBECRYL 110(DAICEL-ALLNEX股份有限公司製)、EBECRYL 150(DAICEL-ALLNEX股份有限公司製)、IRR 214-K(DAICEL-ALLNEX

股份有限公司製)、EBECRYL 130(DAICEL-ALLNEX股份有限公司製)等。

【0043】

[(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體]

(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體雖然黏度較高，但其係藉由受到添加而可使取得之被膜在重複回焊後之耐龜裂性及焊料耐熱性提升之單體。

【0044】環狀骨架包括環構造係僅由碳所形成之環狀碳骨架及環構造中包含氧原子、氮原子、硫原子等之碳原子以外之原子之雜環骨架。並且，環構造可為芳香環，亦可為飽和或不飽和之環構造。

【0045】作為具有芳香環且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體，可舉出如多元酚之丙烯酸酯之EO加成物或PO加成物。

【0046】作為多元酚，可舉出如雙酚A、雙酚AP、雙酚B、雙酚BP、雙酚E、雙酚F、雙酚M、雙酚P、雙酚PH、雙酚Z等之雙酚類、聯酚等。

【0047】又，作為具有飽和或不飽和之環構造且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體，可舉出如上述多元酚之丙烯酸酯之氫化物，或三環癸烷二甲醇之二丙烯酸酯、環己基二丙烯酸酯等之具有碳環之二醇之二丙烯酸酯之環氧烷加成物。

【0048】作為環氧烷，例如，環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷，以藉由環氧乙烷及環氧丙烷之至少1種來改質為佳，以環氧乙烷來改質為最佳。

【0049】環氧烷之改質數藉由在1以上6以下，取得之被膜之耐龜裂性及焊料耐熱性成為良好者。尚且，環氧烷之改質數係指單體1分子內之環氧烷之改質數，具體而言，單體1分子內之-R-O-(R為伸烷基)之總數n。

【0050】環氧烷之改質數係以1以上4以下為佳。

【0051】(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體可為多官能含(甲基)丙烯酸醯基之單體(多官能(甲基)丙烯酸酯)，單官能含(甲基)丙烯酸醯基之單體(單官能(甲基)丙烯酸酯)，從維持作為組成物之低黏性之觀點、及硬化後被膜之耐熱性之觀點，以2官能含(甲基)丙烯酸醯基之單體(2官能(甲基)丙烯酸酯)為佳。尚且，(甲基)丙烯酸醯基係將丙烯酸醯基與甲基丙烯酸醯基予以總稱之用語。

【0052】(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體係以硬化性組成物每100質量份以5質量份以上40質量份以下之量來配合為佳。藉由成為此濃度範圍，可容易地將硬化性組成物之黏性作成能使用於噴墨法之範圍，且促進提升取得之被膜之回焊耐龜裂性及焊料耐熱性。尚且，以硬化性組成物每100質量份配合5質量份以上30質量份以下之量為佳，較佳為10質量份以上30質量份以下之量。

【0053】作為市售者，可舉出如 ABE-300(新中村化學工業公司製)、BPE-80N(新中村化學工業公司製)、BPE-100(新中村化學工業公司製)、BPE-4(第一工業製藥股份有限公司製)、BPE-200(新中村化學工業公司製)、HBPE-4(第一工業製藥股份有限公司製)、AronixM-208(東亞合成股份有限公司製)等。

【0054】

[(B)25℃之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體]

(B)25℃之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體係在因光而聚合之單體當中，將25℃之黏度規定成100mPa·s以下之方式為了使硬化性組成物之黏度降低所添加之稀釋劑。

【0055】該稀釋劑在高收縮率者為多時，藉由將收縮率之上限作成20%以下，而使取得之硬化物之回焊龜裂特性或焊料耐熱性提升。尚且，收縮率係以15%以下為更佳。

【0056】確保光聚合性之乙烯性不飽和基之數，由於在分子內具有1個者會賦予收縮率降低，但在為單官能之單體時，則無法取得所要求之程度之焊料耐熱性，故限定為2個(2官能性)。

【0057】又，作為稀釋劑之適性之觀點，該光聚合性2官能單體之收縮率為10%以上。

【0058】本發明中，25℃之黏度為100mPa·s以下且

收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體，可舉出如烷二醇與(甲基)丙烯酸之酯即2官能含(甲基)丙烯酸酯基之單體。

【0059】烷二醇可為單烷二醇，亦可為具有2個以上烷二醇之重複構造者。

【0060】作為單烷二醇，可舉出如碳數3~16個，較佳為碳數6~9個之直鏈或分枝鏈之烷二醇。

【0061】作為具有2個以上烷二醇之重複構造者，可舉出如二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇、三乙二醇、三丙二醇、三丁二醇等。

【0062】具體而言，作為(B)25℃之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體，可舉出如二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0063】作為市售者，可舉出如2G(新中村化學工業公司製)、3G(新中村化學工業公司製)、DPGDA(東洋化學股份有限公司製)、T0948(東京化成工業股份有限公司製)、T2389(東京化成工業股份有限公司製)、Viscoat #310HP(大阪有機化學工業股份有限公司製)、PE-200(第

一工業製藥股份有限公司製)、PE-300(第一工業製藥股份有限公司製)、HDDA(第一工業製藥股份有限公司製)、L-C9A(第一工業製藥股份有限公司製)、A-NOD-N(新中村化學工業公司製)、B1065(東京化成工業股份有限公司製)等。

【0064】(B)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體在從維持能使用於噴墨法之黏度的觀點，以硬化性組成物每100質量份配合30質量份以上之量為佳，較佳為40質量份以上。

【0065】又，從使取得之硬化物之回焊耐龜裂性或焊料耐熱性提升之觀點，

本發明之硬化性組成物係以包含(B1)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率在10%以上15%以下之範圍之光聚合性2官能單體作為(B)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體為佳。

【0066】作為(B1)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率在10%以上15%以下之範圍之光聚合性2官能單體，可舉出如二或三烷二醇與(甲基)丙烯酸之酯即2官能含(甲基)丙烯醯基之單體。

【0067】作為二烷二醇，可舉出如二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇，作為三烷二醇，可舉出如三乙二醇、三丙二醇、三丁二醇，(B1)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率在10%以上15%以下之範圍之光聚合性2官能單體之具體例及製品名係如同先前所述。

【0068】(B1)25℃之黏度為100mPa·s以下且收縮率在10%以上15%以下之範圍之光聚合性2官能單體係以本發明之硬化性組成物每100質量份包含10質量份以上60質量份以下之量為佳。

【0069】

[(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體]

(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體係為了使硬化性組成物之黏度降低所添加之稀釋劑當中，藉由添加而可使取得之被膜之回焊時之耐龜裂性提升者。即，該2官能(甲基)丙烯酸酯單體係藉由(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體，與後述之(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之組合，而可維持使用於噴墨法之液性，且使取得之被膜在回焊時之耐龜裂性及焊料耐熱性提升。

【0070】本發明中，作為(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，例如，二或三烷二醇與(甲基)丙烯酸之酯即2官能含(甲基)丙烯酸醯基之單體(2官能(甲基)丙烯酸酯)。

【0071】作為二烷二醇，可舉出如二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇，作為三烷二醇，可舉出如三乙二醇、三丙二醇、三丁二醇。

【0072】尚且，從將黏度抑制在適合噴墨法之黏度的

觀點，以二烷二醇與(甲基)丙烯酸之酯為佳。

【0073】具體而言，作為(B1')不具有芳香環及飽和或不飽和之碳環之雙方，且具有二或三烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，可舉出如二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丁二醇二(甲基)丙烯酸酯。

【0074】作為市售者，可舉出如2G(新中村化學工業公司製)、3G(新中村化學工業公司製)、DPGDA(東洋化學股份有限公司製)、T0948(東京化成工業股份有限公司製)、T2389(東京化成工業股份有限公司製)、Viscoat #310HP(大阪有機化學工業股份有限公司製)等。

【0075】(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體係以硬化性組成物每100質量份配合20質量份以上50質量份以下之量為佳。

【0076】

[(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體]

(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體係在為了使硬化性組成物之黏度降低所添加之稀釋劑當中，藉由添加而使取得之被膜之焊料耐熱性提升者。即，該2官能(甲基)丙烯酸酯單體藉由(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體與上述(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二

醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之組合，而可維持能使用於噴墨法之液性，且可使取得之被膜在回焊時之耐龜裂性及焊料耐熱性提升。

【0077】本發明中，(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體為例如單烷二醇與(甲基)丙烯酸之酯即2官能(甲基)丙烯酸酯單體。

【0078】上述單烷二醇構造部分係以1分子中具有碳原子3~16個之直鏈或分枝鏈之伸烷基鏈為佳，特別係以具有碳原子6~9個之直鏈之伸烷基鏈為佳。

【0079】具體而言，作為(B2')不具有芳香環及飽和或不飽和碳環之雙方但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，可舉出如1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,16-十六烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0080】作為市售者，可舉出如HDDA(第一工業製藥股份有限公司製)、A-NOD-N(新中村化學工業公司製)、B1065(東京化成工業股份有限公司製)、Viscoat #195(大阪有機化學工業股份有限公司製)、A-DOD-N(新中村化學工業公司製)等。

【0081】(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體係以硬化性組成物每100質量份配合10質量份以上30質量份以下之量為佳。

【0082】又，相對於(B2')不具有環狀骨架但具有單

烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之質量比係以1.0以上3.0以下為佳。

【0083】藉由兩者之質量比成為上述範圍，再與(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體組合，而變得能以更高層次實現提升取得之被膜之回焊耐龜裂性及焊料耐熱性。

【0084】並且，相對於(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體及(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之總量，(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體之質量比係以0.10以上0.70以下為佳。

【0085】3者之質量比藉由成為上述範圍，變得能以更高層次實現取得之被膜之回焊耐龜裂性及焊料耐熱性。

【0086】並且，(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體、及(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體在分子中可包含或亦可不包含羥基。

【0087】又，本發明所使用之硬化性組成物更包含以下之光聚合起始劑。

[(C)光聚合起始劑]

作為(C)光聚合起始劑，只要係藉由能量線之照射而能使(甲基)丙烯酸酯聚合者，即無特別限制，可舉出如自由基聚合起始劑。

【0088】作為光自由基聚合起始劑，只要係藉由光、雷射、電子線等而產生自由基，並起始自由基聚合反應之化合物皆可使用。作為該光自由基聚合起始劑，可舉出例如，安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚等之安息香與安息香烷基醚類；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等之苯乙酮類；2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁-1-酮、N,N-二甲基胺基苯乙酮等之胺基苯乙酮類；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-t-丁基蒽醌、1-氯蒽醌等之蒽醌類；2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮等之噻噸酮類；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等之縮酮類；2,4,5-三芳基咪唑二聚物；核黃素四丁酸酯；2-巰基苯並咪唑、2-巰基苯並噁唑、2-巰基苯並噻唑等之硫醇化合物；2,4,6-參-s-三嗪、2,2,2-三溴乙醇、三溴甲基苯基砷等之有機鹵素化合物；二苯甲酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮等之二苯甲酮類或咕噸酮類；2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷氧化物等。

【0089】上述光自由基聚合起始劑係可單獨使用或可將複數種混合使用。更進一步，除了此等之外，尚可使用N,N-二甲基胺基安息香酸乙基酯、N,N-二甲基胺基安息香

酸異戊基酯、戊基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、三乙基胺、三乙醇胺等之三級胺類等之光開始助劑。又，為了促進光反應，也可將在可見光區域具有吸收之CGI-784等(BASF JAPAN公司製)之二茂鈦化合物等添加於光自由基聚合起始劑。尚且，添加於光自由基聚合起始劑之成分並非係受限於該等者，在紫外光線或可見光區域下吸收光，且使(甲基)丙烯酸基等之乙烯性不飽和基進行自由基聚合者，並不侷限於光聚合起始劑、光開始助劑，而能單獨使用或將複數併用。

【0090】相對於硬化性組成物100質量份，光聚合起始劑之配合量為0.5~15質量份，較佳為0.5~10質量份，更佳為1~10質量份。

【0091】作為以光聚合起始劑市售者之製品名，可舉出例如Omnirad 907、Omnirad 127、Omnirad 379(皆為IGM Resins公司製)、2-異丙基噻噸酮(日本化藥公司製)等。

【0092】又，本發明之硬化性組成物係以包含熱硬化成分為佳。藉由包含熱硬化成分，可提升取得之被膜在焊接處理或鍍敷處理後之密著性(焊料耐熱性或鍍敷耐性)或加熱後之龜裂抑制等之耐熱性。

【0093】作為熱硬化成分，可舉出如三聚氰胺樹脂、苯胍胺樹脂、三聚氰胺衍生物、苯胍胺衍生物等之胺基樹脂、封閉異氰酸酯化合物、環碳酸酯化合物、具有環狀(硫)醚基之熱硬化成分、雙馬來醯亞胺、碳二亞胺樹脂等之公知之熱硬化性樹脂。其中，因保存安定性優異，以使

用封閉異氰酸酯化合物為佳。

【0094】分子中具有複數之環狀(硫)醚基之熱硬化成分為分子中具有複數之3、4或5員環之環狀(硫)醚基之任一者或2種類之基的化合物，可舉出例如，分子內具有複數環氧基之化合物即多官能環氧化合物、分子內具有複數環氧丙烷基之化合物即多官能環氧丙烷(oxetane)化合物、分子內具有複數硫醚基之化合物即環硫化物樹脂等。

【0095】作為多官能環氧化合物，可舉出如 ADEKA 公司製之 Adekacizer O-130P、Adekacizer O-180A 等之環氧化植物油；三菱化學公司製之 jER828、大賽璐化學工業公司製之 EHPE3150、DIC 公司製之 Epiclon840、東都化成公司製之 Epotote YD-011、陶氏化學公司製之 D.E.R.317、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ESA-011、旭化成工業公司製之 A.E.R.330 等(皆為商品名)之雙酚 A 型環氧樹脂；氫醌型環氧樹脂、新日鐵住金化學股份有限公司製之 YSLV-80XY 等之雙酚 F 型環氧樹脂、新日鐵住金化學股份有限公司製之 YSLV-120TE 之硫醚型環氧樹脂；三菱化學公司製之 jERYL903、DIC 公司製之 Epiclon152、東都化成公司製之 Epotote YDB-400、陶氏化學公司製之 D.E.R.542、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ESB-400、旭化成工業公司製之 A.E.R.711 等(皆為商品名)之溴化環氧樹脂；三菱化學公司製之 jER152、陶氏化學公司製之 D.E.N.431 DIC 公司製之 EpiclonN-730、東都化成公司製之 Epotote YDCN-701、日本化藥公司製之 EPPN-201、住友化學工業公司製之

Sumi-Epoxy ESCN-195X、旭化成工業公司製之A.E.R.ECN-235等(皆為商品名)之酚醛型環氧樹脂；日本化藥公司製NC-3000等之聯酚酚醛型環氧樹脂；DIC公司製之Epiclon830、三菱化學公司製jER807、東都化成公司製之Epotote YDF-170、YDF-175、YDF-2004等(皆為商品名)之雙酚F型環氧樹脂；東都化成公司製之Epotote ST-2004(商品名)等之氫化雙酚A型環氧樹脂；三菱化學公司製之jER604、東都化成公司製之Epotote YH-434、住友化學工業公司製之Sumi-Epoxy ELM-120等(皆為商品名)之環氧丙基胺型環氧樹脂；乙內醯脲型環氧樹脂；大賽璐化學工業公司製之Ceroxide 2021等(皆為商品名)之脂環式環氧樹脂；日本化藥公司製之EPPN-501等(皆為商品名)之三羥基苯基甲烷型環氧樹脂；三菱化學公司製之YL-6056、YX-4000、YL-6121(皆為商品名)等之聯荳酚型或聯酚型環氧樹脂或該等之混合物；日本化藥公司製EBPS-200、ADEKA公司製EPX-30、DIC公司製之EXA-1514(商品名)等之雙酚S型環氧樹脂；三菱化學公司製之jER157S(商品名)等之雙酚A酚醛型環氧樹脂；三菱化學公司製之jERYL-931等(皆為商品名)之四環氧基甲基酚基乙烷(tetraphenylol ethane)型環氧樹脂；日產化學工業公司製之TEPIC等(皆為商品名)之雜環式環氧樹脂；日本油脂公司製Blenmer DGT等之二環氧丙基鄰苯二甲酸酯樹脂；東都化成公司製ZX-1063等之四環氧丙基二甲苯醯基乙烷樹脂；新日鐵化學公司製ESN-190、DIC公司製HP-4032等之萘基含有環氧樹

脂；DIC公司製HP-7200等之具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日本油脂公司製CP-50S、CP-50M等之環氧丙基甲基丙烯酸酯共聚合系環氧樹脂；以及環己基馬來醯亞胺與環氧丙基甲基丙烯酸酯之共聚合環氧樹脂；環氧改質之聚丁二烯橡膠衍生物(例如大賽璐化學工業製PB-3600等)、CTBN改質環氧樹脂(例如東都化成公司製之YR-102、YR-450等)等，但並非係受限於該等。該等環氧樹脂係可單獨使用或可將2種以上組合使用。該等之中特別係以酚醛型環氧樹脂、聯萘酚型環氧樹脂、聯酚型環氧樹脂、聯酚酚醛型環氧樹脂、萘型環氧樹脂或該等之混合物為佳。

【0096】作為多官能環氧丙烷化合物，可舉出例如，雙[(3-甲基-3-環氧丙烷基甲氧基)甲基]醚、雙[(3-乙基-3-環氧丙烷基甲氧基)甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-環氧丙烷基甲氧基)甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-環氧丙烷基甲氧基)甲基]苯、(3-甲基-3-環氧丙烷基)甲基丙烯酸酯、(3-乙基-3-環氧丙烷基)甲基丙烯酸酯、(3-甲基-3-環氧丙烷基)甲基甲基丙烯酸酯、(3-乙基-3-環氧丙烷基)甲基甲基丙烯酸酯或該等之寡聚物或共聚物等之多官能環氧丙烷類之外，尚可舉出如環氧丙烷醇與酚醛樹脂、聚(p-羥基苯乙烯)、卡多(cardo)型雙酚類、杯芳烴(calixarene)類、杯間苯二酚芳烴(calixresorcinolarene)類，或半矽氧烷等之語具有羥基之樹脂之醚化物等。其他，也可舉出如具有環氧丙烷環之不飽和單體與烷基(甲基)丙烯酸酯之共聚物等。

【0097】尚且，(3-甲基-3-環氧丙烷基)甲基丙烯酸

酯、(3-乙基-3-環氧丙烷基)甲基丙烯酸酯、(3-甲基-3-環氧丙烷基)甲基丙烯酸酯、(3-乙基-3-環氧丙烷基)甲基丙烯酸酯等分子中一併具有自由基聚合部位(甲基丙烯醯基)與陽離子聚合部位(環氧丙烷基部位)之單體由於係為光硬化成分且亦係為熱硬化成分，故在實行光硬化及熱硬化之2段階硬化時，以被包含在組成物中為佳。

【0098】作為該等成分，除了可舉出如多官能環氧丙烷化合物以外，尚可舉出例如，含(甲基)丙烯醯基之雙酚A型環氧樹脂(製品名EA-1010LC，新中村化學工業公司製)、4-羥基丁基丙烯酸酯環氧丙基醚(製品名4HBAGE，日本化成股份有限公司製)、3,4-環氧基環己基甲基丙烯酸酯(製品名Cyclomer M100，股份有限公司大賽璐製)等。

【0099】作為分子中具有複數環狀硫醚基之化合物，可舉出例如，三菱化學公司製之雙酚A型環硫化物樹脂YL7000等。又，亦可使用利用相同之合成方法，將酚醛型環氧樹脂之環氧基之氧原子取代成硫原子而成之環硫化物樹脂等。

【0100】作為三聚氰胺衍生物、苯胍胺衍生物等之胺基樹脂，例如有羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯胍胺化合物、羥甲基乙炔脲化合物及羥甲基脲化合物等。並且，烷氧基甲基化三聚氰胺化合物、烷氧基甲基化苯胍胺化合物、烷氧基甲基化乙炔脲化合物及烷氧基甲基化脲化合物係可藉由將各自之羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯胍胺

化合物、經甲基乙炔脲化合物及經甲基脲化合物之經甲基轉換成烷氧基甲基而得。該烷氧基甲基之種類並非係受到特別限定者，可作成例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基等。尤其係以對人體或對環境友善之福馬林濃度0.2%以下之三聚氰胺衍生物為佳。

【0101】作為該等市售品，可舉出例如，Cymel300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266(皆為三井氰胺公司製)、NikalacMx-750、同Mx-032、同Mx-270、同Mx-280、同Mx-290、同Mx-706(皆為三和化學公司製)等。此種熱硬化成分係可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

【0102】異氰酸酯化合物、封閉異氰酸酯化合物為1分子內具有複數異氰酸酯基或封閉化異氰酸酯基之化合物。作為此種1分子內具有複數異氰酸酯基或封閉化異氰酸酯基之化合物，可舉出如聚異氰酸酯化合物、或封閉異氰酸酯化合物等。尚且，封閉化異氰酸酯基係指異氰酸酯基藉由與封閉劑之反應而受到保護並暫時性被惰性化之基，藉由加熱至規定溫度時，其之封閉劑進行解離而生成異氰酸酯基。藉由添加上述聚異氰酸酯化合物，或封閉異氰酸酯化合物，而可提升硬化性及取得之硬化物之強韌性。

【0103】作為此種聚異氰酸酯化合物，可使用例如，芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯。

【0104】作為芳香族聚異氰酸酯之具體例，可舉出例如，4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-伸甲苯基二異氰酸酯、2,6-伸甲苯基二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、o-伸萘基二異氰酸酯、m-伸萘基二異氰酸酯及2,4-伸甲苯基二聚物等。

【0105】作為脂肪族聚異氰酸酯之具體例，可舉出如四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、4,4-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)及異佛爾酮二異氰酸酯等。

【0106】作為脂環式聚異氰酸酯之具體例，可舉出如雙環庚烷三異氰酸酯。以及先前已舉出之異氰酸酯化合物之加成物、雙脲物及異三聚氰酸酯物等。

【0107】作為封閉異氰酸酯化合物，可使用如異氰酸酯化合物與異氰酸酯封閉劑之加成反應生成物。作為能與封閉劑反應之異氰酸酯化合物，可舉出例如，上述之聚異氰酸酯化合物等。

【0108】作為異氰酸酯封閉劑，可舉出例如，酚、甲酚、萘酚、氯酚及乙基酚等之酚系封閉劑； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺及 β -丙內醯胺等之內醯胺系封閉劑；乙醯乙酸乙酯及乙醯基丙酮等之活性亞甲基系封閉劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、苄基醚、乙醇酸甲酯、乙醇酸丁酯、二丙酮醇、乳酸甲酯及乳酸乙酯等之醇系封閉劑；甲醛肟、

乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、二乙醯基單肟、環己烷肟等之肟系封閉劑；丁基硫醇、己基硫醇、t-丁基硫醇、硫酚、甲基硫酚、乙基硫酚等之硫醇系封閉劑；乙酸醯胺、苜醯胺等之酸醯胺系封閉劑；琥珀酸醯亞胺及馬來酸醯亞胺等之醯亞胺系封閉劑；萘胺、苯胺、丁基胺、二丁基胺等之胺系封閉劑；咪唑、2-乙基咪唑等之咪唑系封閉劑；亞甲基亞胺及丙烯亞胺等之亞胺系封閉劑、吡唑系封閉劑等。

【0109】封閉異氰酸酯化合物亦可為市售者，可舉出例如，Sumidule BL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、Desmodur TPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、Desmosome 2170、Desmosome 2265(皆為住友拜耳胺基甲酸酯公司製)、Coronate 2512、Coronate 2513、Coronate 2520(皆為日本聚胺基甲酸酯工業公司製)、B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882(皆為三井武田化學公司製)、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T(皆為旭化成化學公司製)、7950、7951、7960、7961、7982、7990、7991、7992(皆為Baxenden chemicals公司製)等。尚且，Sumidule BL-3175、BL-4265係使用甲基乙基肟作為封閉劑而得者。此種1分子內具有複數之異氰酸酯基或封閉化異氰酸酯基之化合物係可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。

【0110】熱硬化成分之配合量係以本發明之硬化性組成物每100質量份為1~30質量份為佳。配合量若為1質量份

以上，塗膜之強韌性、耐熱性更加提升。另一方面，若為30質量份以下，可抑制保存安定性降低。

【0111】並且，本發明之硬化性組成物亦可包含具有羥基之(甲基)丙烯酸酯。藉由包含具有羥基之(甲基)丙烯酸酯，取得之被膜之與導體電路金屬或塑膠基板之密著性提升。

【0112】作為具有羥基之(甲基)丙烯酸酯，可舉出如2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇單羥基五(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯等。作為市售品，如有Aronix M-5700(東亞合成公司製之商品名)、4HBA、2HEA、CHDMMA(以上，日本化成公司製之商品名)、BHEA、HPA、HEMA、HPMA(以上，日本觸媒公司製之商品名)、輕酯HO、輕酯HOP、輕酯HOA(以上，共榮社化學公司製之商品名)等。(B)具有羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物係可使用1種類或可將複數種類組合使用。

【0113】其中，特別係以使用2-羥基-3-丙烯醯氧基丙基丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基乙基丙烯酸酯、2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基丙基丙烯酸酯、4-羥基丁基丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯為佳。又，從調整黏度之容易度之觀點，較佳使用單官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0114】以本發明之硬化性組成物每100質量份，具有羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物之配合量係以1~10質量份為佳，較佳為1~5質量份。

【0115】並且，本發明之硬化性組成物亦可包含多分枝狀寡聚物或多分枝狀聚合物。本發明中，具有乙烯性不飽和基之分枝狀之寡聚物或聚合物係為在多分枝狀之寡聚物或聚合物(意指1分子中具有複數分枝鏈之寡聚物或聚合物)骨架上至少具有1個乙烯性不飽和基之化合物。乙烯性不飽和基為源自(甲基)丙烯醯基等之官能基者，亦可在1分子內具有複數種之乙烯性不飽和基。尚且，(甲基)丙烯醯基係指包括丙烯醯基與甲基丙烯醯基雙方之概念。

【0116】作為具有乙烯性不飽和基之多分枝狀之寡聚物及／或聚合物(以下，單亦稱為「多分枝狀之寡聚物或聚合物」)，以具有樹枝狀高分子構造(樹狀構造)之化合物(以下，亦單稱為樹枝狀高分子)、具有超分枝(超分枝)構造之化合物(以下，亦單稱為超分枝(寡聚物、聚合物))、具有星狀構造之化合物(寡聚物、聚合物)，及具有接枝構造之化合物(寡聚物、聚合物)，且係具有乙烯性不飽和鍵之官能基，例如具有(甲基)丙烯醯基之化合物為佳。

【0117】尚且，本發明中樹枝狀高分子係廣泛係稱為具有枝分枝鏈呈放射狀擴散之構造之化合物。樹枝狀高分子之具體種類並無特別限定，可從醯胺胺系樹枝狀高分子、苯基醚系樹枝狀高分子、超分枝聚乙二醇等公知者當中選擇1種以上。

【0118】多分枝狀之寡聚物或聚合物之重量平均分子量(Mw)係一般為1000~20000，較佳為1000~8000。重量平均分子量(Mw)係根據凝膠滲透層析測量且基於分子量分布曲線之以聚苯乙烯換算之分子量。

【0119】本發明之多分枝狀之寡聚物或聚合物之一分子中之具有乙烯性不飽和鍵之官能基數，尤其係(甲基)丙烯酸酯基之數係以3以上為佳，特別係以4~30之範圍為佳，可在不損及本發明之組成物之所欲效果之範圍內選擇。尤其，為了使用於噴墨用途，本發明之光硬化性組成物係使用黏度係在室溫(25℃)下成為150mPa·s以下之30以下之官能基數者。

【0120】樹枝狀高分子之製造方法並無特別限定，可採用在中心核分子上以各世代別而使分子結合形成分枝之發散法，使預先已合成之枝部分與核分子之收斂法、使用在1分子內包含具有2個以上反應點B之分枝部分與具有其他反應點A之連接部分的單體AB_x並以1段階進行合成之方法等公知之製造方法。

【0121】樹枝狀高分子係也能使用市售品，可舉出例如Etercure 6361-100(永恆材料公司製)、Doublermer(DM) 2015(雙鍵化學公司製)、SP1106(美源特殊化工公司製)、Viscoat #1000(大阪有機化學工業股份有限公司製)。

【0122】除此之外，樹枝狀高分子也能從Iris Biotech公司、關東化學公司、莫克密理博公司、凱杰公司、西格瑪奧瑞奇公司、科技化學公司、雙鍵化學公司、大阪有機

化學工業公司、伯東公司等取得。

【0123】本發明係藉由使用具有乙烯性不飽和基之分枝狀之寡聚物或聚合物，而可使硬化性組成物與基板之密著性向上，並且可賦予硬化物高硬度。又，可提升處理條件嚴苛之鍍敷耐性。

【0124】並且，具有乙烯性不飽和基之分枝狀之寡聚物或聚合物由於即便係增加官能基數或使用量，也仍為較低黏度，故在將硬化性組成物作成高硬度上具有顯著意義。

【0125】具有乙烯性不飽和基之分枝狀之寡聚物或聚合物之配合量在相對於硬化性組成物之總質量而言，以0.1~40質量%為佳。藉由作成0.1以上，塗膜之硬度提升，且藉由作成40質量%以下，可抑制硬化組成物之黏度上昇。

【0126】又，本發明之硬化性組成物亦可包含3官能以上6官能以下之(甲基)丙烯酸酯化合物。藉由包含3官能以上6官能以下之(甲基)丙烯酸酯化合物，可期待組成物在光硬化後之無黏性(指觸乾燥性)提升。

【0127】作為3官能以上6官能以下之(甲基)丙烯酸酯化合物，可舉出如由三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基甲烷三丙烯酸酯、環氧乙烷改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧丙烷改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、環氧氯丙烷改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、環氧乙烷改質磷酸三丙烯酸酯、

環氧丙烷改質磷酸三丙烯酸酯、環氧氯丙烷改質丙三醇三丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯，或該等之半矽氧烷改質物等所代表之多官能丙烯酸酯，或對應該等之甲基丙烯酸酯單體、 ϵ -己內酯改質參丙烯酸醯氧基乙基異三聚氰酸酯。該3官能以上6官能以下之(甲基)丙烯酸酯化合物之配合量係以本發明之硬化性組成物每100質量份而言，例如為1~20質量份，較佳為1~10質量份。

【0128】本發明之硬化性組成物中因應必要亦可含有消泡・調平劑、觸變賦予劑・增稠劑、耦合劑、分散劑、難燃劑等之添加劑。

【0129】作為消泡劑・調平劑，可使用如聚矽氧、改質聚矽氧、礦物油、植物油、脂肪族醇、脂肪酸、金屬石鹼、脂肪酸醯胺、聚氧烷二醇、聚氧伸烷基烷基醚、聚氧伸烷基脂肪酸酯等之化合物等。

【0130】作為觸變賦予劑・增稠劑，可使用如高嶺石、膨潤石、蒙脫石、皂土、滑石、雲母、沸石等之黏度礦物或微粒子二氧化矽、二氧化矽膠、不定形無機粒子、聚醯胺系添加劑、改質脲系添加劑、蠟系添加劑等。

【0131】藉由添加消泡・調平劑、觸變賦予劑・增稠劑，而能進行硬化物之表面特性及組成物性狀之調整。

【0132】作為耦合劑，烷氧基如甲氧基、乙氧基、乙醯基等，反應性官能基如乙烯基、甲基丙烯酸醯基、丙烯酸醯基、環氧基、環狀環氧基、巰基、胺基、二胺基、酸酐、

脲基、硫醚基、異氰酸酯等，可使用例如，乙烯基乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基·參(β-甲氧基乙氧基)矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等之乙烯基系矽烷化合物、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β-(胺基乙基)γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β-(胺基乙基)γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-脲基丙基三乙氧基矽烷等之胺基系矽烷化合物、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷等之環氧基系矽烷化合物、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷等之巰基系矽烷化合物、N-苯基-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷等之苯基胺基系矽烷化合物等之矽烷耦合劑、異丙基三異硬脂醯基化鈦酸酯、四辛基雙(雙十三基亞磷酸酯)鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸酯鈦酸酯、異丙基參十二基苯磺醯基鈦酸酯、異丙基參(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸酯、四(1,1-二烯丙氧基甲基-1-丁基)雙-(雙十三基)亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)伸乙基鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯醯基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基三硬脂醯基二丙烯醯基鈦酸酯、異丙基三(二辛基磷酸酯)鈦酸酯、異丙基三異丙苯基苯基鈦酸酯、二異丙苯基苯基氧基乙酸酯鈦酸酯、二異硬脂醯基伸乙基鈦酸酯等之鈦酸酯系耦合劑、含乙烯性不飽和鋯酸酯之化合物、含新烷氧基鋯酸酯之化合物、新烷氧基參癸醯基鋯酸酯、新烷氧基參(十二基)苯磺醯基鋯酸酯、新烷氧基參(二辛基)磷酸酯鋯

酸酯、新烷氧基參(二辛基)焦磷酸酯鋅酸酯、新烷氧基參(伸乙基二胺基)乙基鋅酸酯、新烷氧基參(m-胺基)苯基鋅酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基二(雙十三基)亞磷酸酯鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三癸醯基鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三(十二基)苯-磺醯基鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三(二辛基)磷酸酯鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三(二辛基)焦磷酸酯鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三(N-伸乙基二胺基)乙基鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三(m-胺基)苯基鋅酸酯、新戊基(二烯丙基)氧基,三甲基丙烯醯基鋅酸酯(、新戊基(二烯丙基)氧基,三丙烯醯基鋅酸酯、二新戊基(二烯丙基)氧基,二對胺基苄醯基鋅酸酯、二新戊基(二烯丙基)氧基,二(3-巰基)丙鋅酸酯、鋅(IV)2,2-雙(2-丙烯醇酸根甲基)丁醇酸根,環二[2,2-(雙2-丙烯醇酸根甲基)丁醇酸根]焦磷酸酯-O,O等之鋅酸酯系耦合劑、二異丁基(油醯基)乙醯乙醯基鋁酸酯、烷基乙醯乙醯基鋁二異丙酯等之鋁酸酯系耦合劑等。

【0133】作為分散劑，可使用如聚羧酸系、萘磺酸福馬林縮合系、聚乙二醇、聚羧酸部分烷基酯系、聚醚系、聚烯烴聚胺系等之高分子型分散劑、烷基磺酸系、四級銨系、高級醇環氧烷系、多價醇酯系、烷基聚胺系等之低分子型分散劑等。

【0134】作為難燃劑，可使用如氫氧化鋁、氫氧化鎂等之水合金屬系、紅磷、磷酸銨、碳酸銨、硼酸鋅、錫酸鋅、鋁化合物系、溴化合物系、氯化化合物系、磷酸酯、含

磷聚醇、含磷胺、三聚氰酸三聚氰胺酯、三聚氰胺化合物、三嗪化合物、胍化合物、矽聚合物等。

【0135】為了調整聚合速度或聚合度，亦能更添加聚合禁止劑、聚合遲延劑。

【0136】並且，本發明之硬化性組成物為了調整黏度也可使用溶劑，但為了防止硬化後之膜厚降低，其添加量係以少為佳。又，以不包含用來調整黏度之溶劑為較佳。

【0137】本發明之硬化性組成物中，以著色為目的，亦可添加著色顏料或染料等。作為著色顏料或染料等，能使用如以色指數代表之公知慣用者。可舉出例如，顏料 (pigment) 藍 15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、60、溶劑藍 35、63、68、70、83、87、94、97、122、136、67、70、顏料綠 7、36、3、5、20、28、溶劑黃 163、顏料黃 24、108、193、147、199、202、110、109、139、179、185、93、94、95、128、155、166、180、120、151、154、156、175、181、1、2、3、4、5、6、9、10、12、61、62、62:1、65、73、74、75、97、100、104、105、111、116、167、168、169、182、183、12、13、14、16、17、55、63、81、83、87、126、127、152、170、172、174、176、188、198、顏料橙 1、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、61、63、64、71、73、顏料紅 1、2、3、4、5、6、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、112、114、146、147、151、170、184、187、188、193、210、245、

253、258、266、267、268、269、37、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53:1、53:2、57:1、58:4、63:1、63:2、64:1、68、171、175、176、185、208、123、149、166、178、179、190、194、224、254、255、264、270、272、220、144、166、214、220、221、242、168、177、216、122、202、206、207、209、溶劑紅 135、179、149、150、52、207、顏料紫 19、23、29、32、36、38、42、溶劑紫 13、36、顏料棕 23、25、顏料黑 1、7 等。該等著色顏料、染料等在相對於硬化性組成物 100 質量份而言，以添加 0.01~5 質量份為佳。

【0138】本發明之硬化性組成物係能適用於利用噴墨法之印刷。為了能適用於利用噴墨法之印刷，以藉由噴墨印表機而能噴射之黏度為佳。

【0139】黏度係指根據 JIS Z8803 所測量之黏度。又，上述之噴墨用硬化性組成物之黏度係以在常溫 (25℃) 下 150mPa·s 以下為佳。如上述般，噴墨印表機使用之墨液黏度在塗布時之溫度係以約 20mPa·s 以下為佳。但，在常溫下若為 150mPa·s 以下之黏度，藉由在塗布前，或塗布時之加溫就能滿足上述條件。

【0140】因此，藉由本發明之硬化性組成物而可在印刷配線板用之基板等直接印刷圖型。

【0141】並且，本發明之硬化性組成物由於在常溫下不會產生聚合反應，故能安定地保存作為單液型之硬化性

組成物。

【0142】 本發明之硬化性組成物係作為墨液供給至噴墨印表機，且使用於在基板上之印刷。由於本發明之組成物之墨液黏度非常低，故利用噴墨法之印刷・塗布在印刷・塗布於基材上之圖型或文字經過長時間時，則會產生濕潤擴散、滲入。

【0143】

<硬化性組成物之硬化物>

本發明之硬化性組成物之硬化物係例如對上述剛印刷後之組成物層進行 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 光照射來使組成物層光硬化而得。光照射係藉由紫外線、電子線、化學線等之活性能量線之照射，較佳紫外線照射來進行。

【0144】 噴墨印表機中之紫外線照射係例如可在噴墨頭之側面裝設高壓水銀燈、金屬鹵素燈、紫外線LED等之光源，並藉由利用使噴墨頭或基材移動之掃描來進行。於此情況，印刷與紫外線照射係能幾乎同時進行。

【0145】 光硬化後之硬化物在包含熱硬化成分時，藉由使用公知之加熱手段、例如，熱風爐、電氣爐、紅外線衍生加熱爐等之加熱爐進行熱硬化。作為加熱條件，以在 $130^\circ\text{C}\sim 170^\circ\text{C}$ 下加熱5分~90分為佳。

【0146】

<使用硬化性組成物之硬化物作為絕緣性硬化被膜之電子零件>

如此般在基板等之基材上將由已印刷圖型之硬化性組

成物所構成之被膜(硬化物)使用作為抗焊劑時，以用來安裝零件之焊接步驟來加熱。焊接係可以使用手焊接、流焊、回流焊接等之任一者來進行，例如，在回流焊接之情況，重複複數次(例如，2~4次)在100°C~140°C下1~4小時之預熱，與其後之240~280°C下5~20秒程度之加熱，並提供至使焊料加熱・熔融之回焊步驟，冷卻後，因應必要安裝零件而完成電子零件。

【0147】尚且，本發明中電子零件係意指使用於電子電路之零件，包括印刷配線板、電晶體、發光二極體、雷射二極體等之能動零件之外，也包括電阻、電容器、電感器、連接器等之被動零件，本發明之硬化性組成物之硬化物係作為該等之絕緣性硬化塗膜而達成本發明之效果者。

【0148】又，在基板係所謂之剛性基板，即，使兩面印刷有配線之兩面板或基板層合而成之多層板的情況，具有由上述硬化性組成物所構成之被膜之基板係會複數次提供至上述焊接步驟從而受到重複加熱。

【0149】根據本發明之硬化性組成物，取得之被膜(硬化物)即使係在受到假設有複數次焊接之熱履歷後，在被膜上仍無龜裂產生，且維持充足之與基板之密著性及被膜硬度，具有作為施加於剛性基板上之抗焊劑所期待之良好機械特性。

【0150】本發明之硬化性組成物由於可塑性、耐衝擊性、密著性、耐藥品性、耐熱性(包括加熱後之耐龜裂性、密著性及硬度之維持特性)，及絕緣性等優異，故能

適用於各種用途，且適用對象並無特別限制。例如，可利用在使用噴墨法之印刷配線板之蝕刻阻劑、抗焊劑、標示阻劑之製作等，其中亦係可適宜使用作為要求高耐熱性之抗焊劑。

【0151】又，也能利用於UV成形品材料、光造形用材料、3D噴墨用材料等之用途。

【0152】尚且，本發明並非係受限於上述實施形態之構成及實施例者，在發明要旨之範圍內皆能施以各種變形。

[實施例]

【0153】以下，展示實施例具體地說明關於本發明，但本發明並非係受限於該等實施例者。尚且，以下在並無特別界定時，「份」係意指質量份。

實施例 A

[實施例 A1~5及比較例 A1~3]

1.組成物之調製

以表1所示之比例(單位：質量份)來配合各成分，並以溶解器將此攪拌。其後使用珠磨機以1mm之氧化鋯珠粒來進行分散2小時，而取得本發明之組成物(實施例A1~5)及非本發明之組成物(比較例A1~3)。

【0154】

【表 1】

	收縮率	實施例 A1	實施例 A2	實施例 A3	實施例 A4	實施例 A5	比較例 A1	比較例 A2	比較例 A3
(A)EBECRYL 150	7.1%	18	24	36		10		24	
(A)HBPE-4	5.7%				24				
EBECRYL40	8.7%						24		
(B)HDDA	19.0%	22	22	10	22	46	22		46
(B1)DPGDA	13.0%	36	36	36	36	18	36		36
(B1)LC-9	11.8%	6	6	6	6	6	6		6
EBECRYL11	9.5%							64	
(C) Omnirad 379		3.6	3.6	3.6	3.6	6.0	3.6	3.6	3.6
(C) ITX		0.3	0.3	0.3	0.3	0.9	0.3	0.3	0.3
(C) Omnirad TPO		4.8	4.8	4.8	4.8	1.2	4.8	4.8	4.8
SP1106		3.0	3.0	3.0	3.0	8.0	3.0	3.0	3.0
Laromer LR8863		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
EA-1010LC		6.0				3.0			
BI 7982		14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3
4HBA		4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
三聚氰胺		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BYK-315N		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
pigment blue 15:3		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
pigment yellow 147		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
合計(質量份)		125.9	125.9	125.9	125.9	125.8	125.9	125.9	125.9

【0155】表1中之製品名及略稱係如以下所示。

【0156】EBECRYL 150：EO改質雙酚A二丙烯酸酯，
DAICEL-ALLNEX股份有限公司製

HBPE-4：EO改質氫化雙酚A二丙烯酸酯(EO4莫耳加
成物)，第一工業製藥股份有限公司製

EBECRYL40：季戊四醇烷氧基四丙烯酸酯，
DAICEL-ALLNEX股份有限公司製

HDDA：1,6-己二醇二丙烯酸酯，第一工業製藥股份
有限公司製

DPGDA：二丙二醇二丙烯酸酯，東洋化學股份有限
公司製

LC9：1,9-壬二醇二丙烯酸酯，第一工業製藥公司製

EBECRYL11：聚乙二醇600二丙烯酸酯，DAICEL-
ALLNEX股份有限公司製

Omnirad 379：2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-
1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮，IGM公司製

ITX：2-異丙基噻噸酮，日本化藥公司製

Omnirad TPO：2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷氧化物，
Omnirad 公司製

SP1106：18官能樹枝狀高分子：Mw1630、25℃、黏
度400cps，美源特殊化工公司製

Laromer LR8863：EO改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯
(EO6莫耳加成物)

EA-1010LC：含(甲基)丙烯醯基之雙酚A型環氧樹脂

(單官能)、新中村化學工業公司製

BI7982：3官能封閉異氰酸酯，Baxenden chemmical公司製

4HBA：4-羥基丁基丙烯酸酯，日本化成公司製

三聚氰胺：日產化學公司製

BYK-315N：矽系表面調整劑，BYK日本公司製

Pigment Blue 15：3：酞花青系藍色顏料、

Pigment Yellow 147：蔥醌系黃色顏料

※收縮率表示各製品之體積收縮率。

【0157】光聚合性單體之收縮率係使用以下方法進行算出者。

【0158】根據以下之條件測量硬化前與硬化後之(A)、(B)成分之密度。

【0159】使用器具：比重計

封入液：蒸餾水

溫度：室溫(25℃)

【0160】其次利用以下之計算式算出體積收縮率。

【0161】

$$\text{式： } S = (\rho C - \rho L) / \rho C \times 100$$

S = 體積收縮率(%)

ρC = 硬化後之密度

ρL = 硬化前之密度

【0162】

2. 試驗基板之製作及評價

2-1. 高溫處理後之耐龜裂性之評價

使用取得之各實施例及各比較例之硬化性組成物，根據以下之條件分別製作出試驗基板

<試驗基板之作成條件>

基材：貼銅層合板

研磨：拋光(buff)(Scotch brite SF(相當於#600)與UEF(相當於#1000)之2連續)

塗布：塗布機(ERICHSEN公司製)，塗布時之膜厚 $30\mu\text{m}$

暫時硬化條件： $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，使用高壓水銀燈(ORC公司製HMW-713)作為光源

熱硬化條件： 150°C 60分，加熱裝置使用DF610(大和科學股份有限公司製)

UV bump： $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，使用高壓水銀燈(ORC公司製HMW-713)作為光源。

【0163】使用八治機械公司製NIS-20-82C，根據下述之輸送器速度及熱源設定溫度，在與事前之回焊條件相同之條件下，測量回焊爐內之溫度5次(參照圖1)，確認出並無較大之差異。其後，在相同條件下，以氣相回焊對上述取得之試驗基板進行回焊處理。

【0164】輸送器速度：以約20秒通過 $1.0\text{m}/\text{min} \div 1$ 區域(約35cm)

熱源設定溫度：A. 210°C 、B. 190°C 、C.~F. 185°C 、G. 265°C 、H. 285°C 、I.~J.使用風扇之冷卻步驟

【0165】回焊處理係最多進行3次，第2次以後在每次回焊處理後確認試驗基板上之硬化被膜有無龜裂。其結果係如表2所示。

【0166】

【表2】

	實施例					比較例		
	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3
回焊2次後	0	0	0	0	0	0	0	全體出現龜裂
回焊3次後	0	0	0	0	0	0	0	全體出現龜裂

【0167】如表2所示，在包含(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體及(B)25℃之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體時，即使在回焊3次之熱履歷後，取得之被膜仍無龜裂產生，而具有充足之耐龜裂性。

【0168】

2-2. 高溫處理後之被膜特性之評價

使用「1.組成物之調製」取得之實施例A1~5及比較例A1~3之硬化性組成物，在與「2-1.高溫處理後之耐龜裂性之評價」之條件相同之條件下製作出各試驗基板。

【0169】對於製作之試樣，根據JIS C-5012之方法，實施在260℃之焊料槽中浸漬10秒鐘。

【0170】其後，對於焊料浸漬處理後之各試驗基板，根據下述「2-2-1.與貼銅層合板之密著性」及「2-2-2.鉛筆硬度」來評價被膜特性。

【0171】

2-2-1.與貼銅層合板之密著性

使用已製作之各試驗基板實施交叉切割膠帶撕離試驗 (JIS K 5600)。表3中，以百分率表示在試驗後仍殘留之塗膜之比例。

【0172】

2-2-2.鉛筆硬度

依據 JIS K 5600-5-4 進行測量已作成之各試驗基板之表面之鉛筆硬度。表3中展示塗膜表面之鉛筆硬度。

【0173】

【表3】

試驗項目	實施例					比較例		
	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3
260°C10秒×3 處理後之交叉切割	100	100	100	100	100	20	70	0
鉛筆硬度	5H	5H	4H	4H	3H	HB	H	B

【0174】如表3所示，在包含(A)具有環狀骨架且收縮率未滿10%之光聚合性單體及(B)25°C之黏度為100mPa·s以下且收縮率為10%以上20%以下之光聚合性2官能單體的情況，即使在回焊3次之熱履歷後，取得之被膜仍具有與基板上之導體良好之密著性，且具有充足之被膜硬度。另一方面，比較例A1~3之被膜在焊料步驟後被膜軟質化，並且有產生被膜從導體剝離之憂慮。故，判斷比較例之被膜之焊料耐熱性已降低。

【0175】

2-3.無電電鍍處理後之被膜特性之評價

更進一步，對於「2-1.高溫處理後之耐龜裂性之評價」中製作之各試驗基板，使用市售之無電鍍鎳及無電鍍金浴，在鎳 $0.5\mu\text{m}$ 、金 $0.03\mu\text{m}$ 之條件下在硬化被膜上進行鍍敷。

【0176】其後，依據上述「2-2-1.與貼銅層合板之密著性」及「2-2-2.鉛筆硬度」評價被膜特性。其結果係如表4所示。

【0177】

【表4】

試驗項目	實施例					比較例		
	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3
鍍金處理後之交叉切割	100	100	100	100	100	50	100	0
鉛筆硬度	4H	5H	4H	4H	3H	2H	3H	HB

【0178】如表4所示，得知實施例A1~5顯示已形成之被膜對導體之良好密著性及充足硬度，另一方面比較例A1、A3之已形成之被膜對導體之密著性降低，且耐藥品性低。

【0179】

3.噴墨吐出性之評價

使用以下之裝置調查噴墨印刷時之噴墨吐出性。評價基準係如以下所示。

【0180】

液滴能筆直連續安定地射出：○

液滴無法安定射出：×

【0181】

<噴墨吐出性之評價>

<使用噴墨印表機之吐出條件>

・裝置：使用壓電方式噴墨印表機(富士軟片全球圖像系統製材料印製機 DMP-2831(噴頭體積 10pL、溫度 50℃))

從吐出開始至 10 分後為止，使用裝設在印表機上之相機觀察液滴之飛翔狀態。

【0182】 其結果如表 5 所示。

【0183】

【表 5】

	實施例					比較例		
	A1	A2	A3	A4	A5	A1	A2	A3
評價	○	○	○	○	○	○	×	○

【0184】 如表 5 所示，實施例 A1~5 之噴墨吐出性優異。

【0185】

實施例 B

其次，說明關於實施例 B。

[實施例 B1~8 及比較例 B1~2]

1. 組成物之調製

以表 6 所示之比例(單位：質量份)配合各成分，並以

溶解器將此攪拌。

其後使用珠磨機，以 1mm 之氧化鋯珠粒來進行分散 2 小時，而取得本發明之組成物(實施例 B1~8)及比較組成物(比較例 B1 及 B2)。

【 0186 】

【表 6】

	實施例 B1	實施例 B2	實施例 B3	實施例 B4	實施例 B5	實施例 B6	實施例 B7	實施例 B8	比較例 B1	比較例 B2
(A') ABE-300	18									
(A') BPE-4		18	24	30	36		21	10		
(A') HBPE-4						24				
BPE-10										
(B1') DPGDA	36	36	36	36	36	36	50	46	36	36
(B2') A-NOD-N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(B2') HDDA	27	27	27	21	15	27	12	18	46	22
Laromer LR8863	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(C) Omnirad379	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	6.0	3.6	3.6
(C) ITX	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.9	0.3	0.3
(C) TPO	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	1.2	1.2	4.8	4.8
Viscoat #1000	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	8.0	3.0	3.0
EA-1010LC	6.0	6.0					3.0	3.0		6.0
4HBA	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
B17982	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
三聚氰胺	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
酞花青藍	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
chromophthal yellow AGR	0.36	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
BYK-315N	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2	0.2
組成份黏度 (mPa·s, 50°C, 100rpm)	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
合計 (質量份)	129.82	129.52	129.52	129.52	129.52	129.52	125.92	124.00	125.25	125.25

【0187】表6中之製品名及略稱係如以下所示。

【0188】ABE-300：EO改質雙酚A二丙烯酸酯(EO3莫耳加成物)，新中村化學工業公司製

BPE-4：EO改質雙酚A二丙烯酸酯(EO4莫耳加成物)，第一工業製藥股份有限公司製

HBPE-4：EO改質氫化雙酚A二丙烯酸酯(EO4莫耳加成物)，第一工業製藥股份有限公司製

BPE-10：EO改質雙酚A二丙烯酸酯(EO10莫耳加成物)，第一工業製藥股份有限公司製

DPGDA：二丙二醇二丙烯酸酯，東洋化學股份有限公司製

A-NOD-N：1,9-壬二醇二丙烯酸酯，新中村化學工業公司製

HDDA：1,6-己二醇二丙烯酸酯，第一工業製藥股份有限公司製

Laromer LR8863：EO改質三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(EO6莫耳加成物)

Omnirad 379：2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮，IGM Resins公司製

ITX：2-異丙基噻噸酮，日本化藥公司製

TPO：2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷氧化物、IGM Resins公司製

Viscoat #1000：樹枝狀高分子聚酯丙烯酸酯寡聚物(以末端具有丙烯酸酯基之多分枝(樹枝狀高分子型)聚酯丙

烯酸酯為主成分之樹枝狀高分子)，大阪有機化學工業公司製

EA-1010LC：含(甲基)丙烯酸酯基之雙酚A型環氧樹脂(單官能)，新中村化學工業公司製

BI7982：3官能封閉異氰酸酯，Baxenden chemmical公司製

4HBA：4-羥基丁基丙烯酸酯，日本化成公司製

三聚氰胺：日產化學公司製

酞花青藍：酞花青系藍色顏料、

cromophtal yellowAGR：蔥醌系黃色顏料、

BYK-315N：矽系表面調整劑，BYK日本公司製

組成物黏度：依據JIS K2283測量利用珠磨機剛分散後之50℃之黏度，並藉由下述基準進行判定。

【0189】

- ◎ 未滿15mPa·s
- 15mPa·s以上未滿150mPa·s
- × 超過150mPa·s黏度

【0190】

2.試驗基板之製作及評價

2-1.高溫處理後之耐龜裂性之評價

使用取得之各實施例及比較例之硬化性組成物，根據以下之條件分別製作出試驗基板

【0191】

<試驗基板之作成條件>

基材：貼銅層合板

研磨：拋光(buff)(Scotch brite SF(相當於#600)與UEF(相當於#1000)之2連)

塗布：塗布機(ERICHSEN公司製)，塗布時之膜厚
30 μ m

假硬化條件：300mJ/cm²，使用高壓水銀燈(ORC公司製HMW-713)作為光源

熱硬化條件：150 $^{\circ}$ C 60分，加熱裝置使用DF610(大和科學股份有限公司製)

UV bump：1000mJ/cm²，使用高壓水銀燈(ORC公司製HMW-713)作為光源。

【0192】使用八治機械公司製NIS-20-82C，根據下述之輸送器速度及熱源設定溫度，在與事前之回焊條件相同之條件下，測量回焊爐內之溫度5次(參照圖1)，確認出並無較大之差異。其後，在相同條件下，以氣相回焊對上述取得之試驗基板進行回焊處理。

【0193】輸送器速度：以約20秒通過1.0m/min \div 1區域(約35cm)

熱源設定溫度：A.210 $^{\circ}$ C、B.190 $^{\circ}$ C、C.~F.185 $^{\circ}$ C、G.265 $^{\circ}$ C、H.285 $^{\circ}$ C、I.~J.使用風扇之冷卻步驟

【0194】回焊處理係最多進行5次，第2次以後在每次回焊處理後確認試驗基板上之硬化被膜有無龜裂。其結果係如表7所示。

【0195】

【表 7】

	實施例								比較例	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B1	B2
回焊 2 次後	0	0	0	0	0	0	0	0	x	0
回焊 3 次後	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
回焊 4 次後	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0
回焊 5 次後	0	0	0	0	0	0	0	0	-	x

【0196】如表 7 所示，在組合使用(A')具有環狀骨架且具有 1 以上 6 以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1')不具有環狀骨架但具有 2 個以上烷二醇構造之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體，及(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體的情況，即使在回焊 5 次之熱履歷後，取得之被膜仍無龜裂產生，而具有充足之耐龜裂性。另一方面，不具有(A')具有環狀骨架且具有 1 以上 6 以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體的比較例(比較例 1、2)在回焊後產生龜裂，而成為無法滿足加熱後之耐龜裂性者。

【0197】

2-2. 高溫處理後之被膜特性之評價

使用實施例 B 之「1. 組成物之調製」取得之各實施例及比較例之硬化性組成物，

同樣地在與實施例 B 之「2-1. 高溫處理後之耐龜裂性之評價」之條件相同條件下製作出各試驗基板。

【0198】對於已製作之試樣，根據 JIS C-5012 之方法，實施在 260℃ 之焊料槽浸漬 10 秒鐘。

【0199】其後，對於焊料浸漬處理後之各試驗基板，

依據下述「2-2-1.與貼銅層合板之密著性」及「2-2-2.鉛筆硬度」來評價被膜特性。

【0200】

2-2-1.與貼銅層合板之密著性

使用已製作之各試驗基板實施交叉切割膠帶撕離試驗(JIS K 5600)。表8中，以百分率表示試驗後仍殘留之塗膜之比例。

【0201】

2-2-2.鉛筆硬度

依據JIS K 5600-5-4進行測量已作成之各試驗基板之表面之鉛筆硬度。表8中展示塗膜表面之鉛筆硬度。

【0202】

【表8】

試驗項目	實施例								比較例	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B1	B2
260°C10秒×3 處理後之交叉切割	100	100	100	100	100	100	100	100	50	0
鉛筆硬度	5H	5H	5H	5H	4H	4H	4H	3H	2H	B

【0203】如表8所示，在組合使用(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體、(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體的情況，即使在回焊3次之熱履歷後，取得之被膜仍具有與基板上之導體良好之密著性，且具有充足之被膜硬度。另一方面，比較

例 B1 及比較例 B2 在焊料步驟後之被膜硬度降低，並且被膜之與基板上之導體之密著性降低，且在焊料步驟後被膜軟質化，進而有產生被膜從導體剝離之憂慮。故，判斷出比較例之被膜之焊料耐熱性已降低。

【0204】

2-3. 無電電鍍處理後之被膜特性之評價

更進一步，對於實施例 B 之「2-1. 高溫處理後之耐龜裂性之評價」中所製作之各試驗基板，使用市售之無電鍍鎳及無電鍍金浴，在鎳 $0.5\mu\text{m}$ 、金 $0.03\mu\text{m}$ 之條件下在硬化被膜上進行鍍敷。

【0205】其後，根據上述實施例 B 之「2-2-1. 與貼銅層合板之密著性」及「2-2-2. 鉛筆硬度」評價被膜特性。其結果係如表 9 所示。

【0206】

【表 9】

試驗項目	實施例								比較例	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B1	B2
鍍敷處理後之交叉切割	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100
鉛筆硬度	4H	4H	5H	5H	4H	4H	4H	3H	H	3H

【0207】如表 9 所示，實施例 B1~8 顯現出已形成之被膜對導體之良好密著性及充足硬度，另一方面比較例 B1~2 之已形成之被膜對導體之密著性降低。即，得知不具有 (A') 具有環狀骨架且具有 1 以上 6 以下之環氧烷改質數之 (甲基) 丙烯酸酯單體的比較例 (比較例 B1)，及與 (A') 具有環狀

骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體僅在環氧烷改質數上相異(=改質數10)之比較例B2之耐藥品性較低。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種噴墨印刷用之硬化性組成物，其係包含

(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體、

(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體、

(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，及

(C')光聚合起始劑；

其中，硬化性組成物每100質量份之(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體之量為5質量份以上40質量份以下，

相對於(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體，(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之質量比為1.0以上3.0以下。

【第2項】

如請求項1之噴墨印刷用之硬化性組成物，其中相對於(B1')不具有環狀骨架但具有2個以上烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體及(B2')不具有環狀骨架但具有單烷二醇構造之2官能(甲基)丙烯酸酯單體之總量，(A')具有環狀骨架且具有1以上6以下之環氧烷改質數之(甲基)丙烯酸酯單體之質量比為0.10以上0.70以下。

第 108110235 號

民國 111 年 11 月 17 日修正

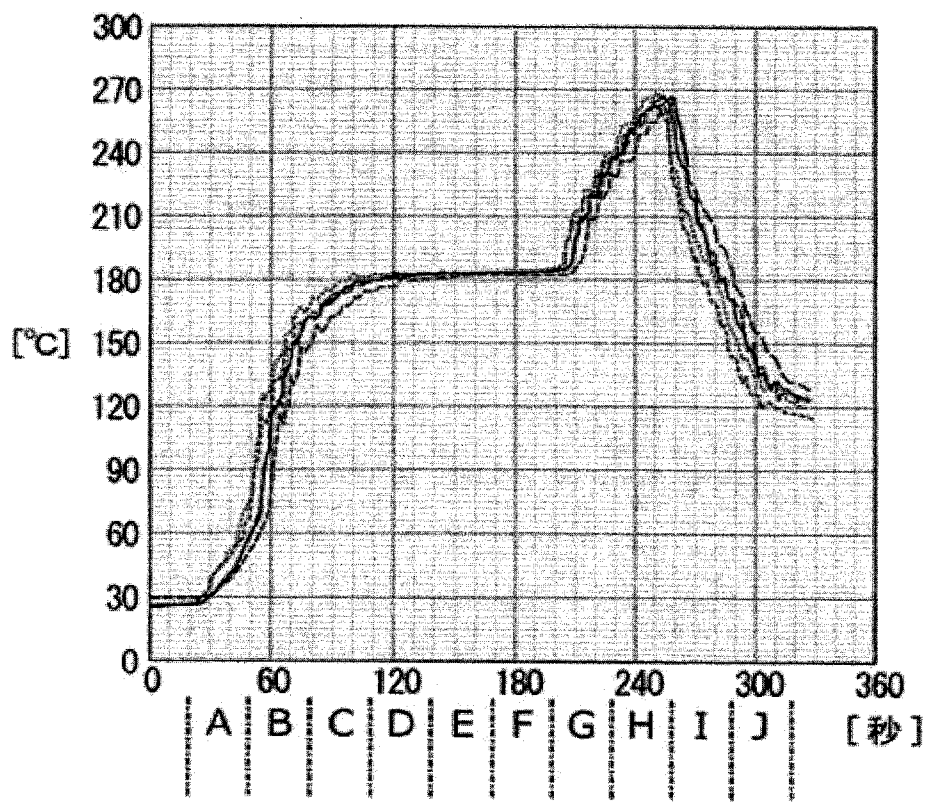
【第3項】

一種如請求項1或2之噴墨印刷用之硬化性組成物之硬化物。

【第4項】

一種電子零件，其係具有如請求項3之硬化物。

【發明圖式】



【圖 1】