



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105073799 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201480019185. 9 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2014. 03. 28 *C08F 220/10*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *H01L 51/50*(2006. 01)
2013-072059 2013. 03. 29 JP *H05B 33/04*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015. 09. 29
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/059292 2014. 03. 28
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/157668 JA 2014. 10. 02
(71) 申请人 日本化药株式会社
地址 日本东京
(72) 发明人 木户场润 松尾雄一郎 内藤伸彦
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 王海川 穆德骏

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

能量射线固化型树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

一种树脂组合物,其含有具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)、环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)和聚合引发剂(C),其中,环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)为与所述化合物(A)不同的(甲基)丙烯酸酯化合物,并且为选自由具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物和具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物组成的组中的至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物。

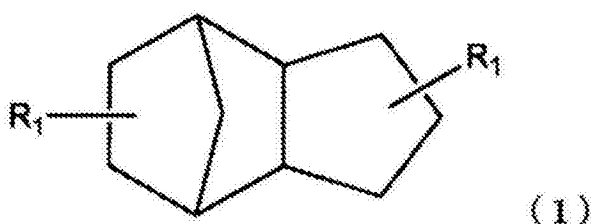
1. 一种树脂组合物,其含有具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)、环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)和聚合引发剂(C),其中,

环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)为与所述化合物(A)不同的(甲基)丙烯酸酯化合物,并且为选自由具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物和具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物组成的组中的至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物。

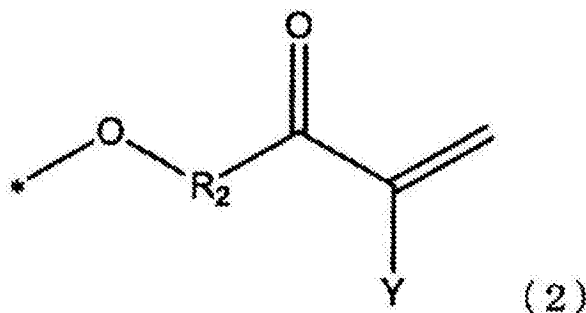
2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)为一分子中具有两个以上脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

3. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,各具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物中的脂环烃骨架各自为双环癸烷骨架、三环癸烷骨架或金刚烷骨架。

4. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)为由下式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物,

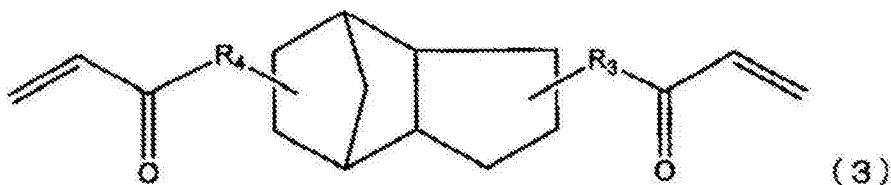


式中, R_1 各自独立地表示氢原子、碳原子数1~3的烷基、卤素原子或下式(2),并且至少一个 R_1 为下式(2),



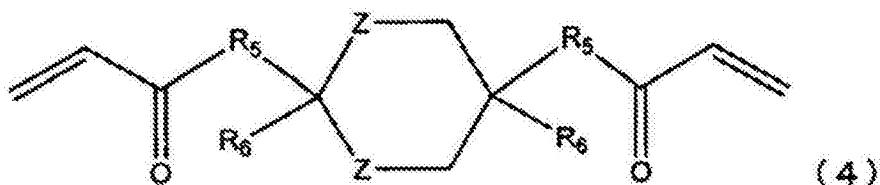
式中, R_2 表示直接键合或碳原子数1~10的(聚)亚烷氧基, Y 表示氢原子或甲基,*与环状骨架键合。

5. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)为由下式(3)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物,



式中, R_3 和 R_4 表示直接键合、或者碳原子数1~6的亚烷基或亚烷氧基。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物,其中,环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)为具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物为由下式(4)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物,



式中, R₅各自独立地表示直接键合、或者碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基或亚烷氧基, R₆各自独立地表示氢原子或碳原子数 1 ~ 4 的烷基, Z 各自独立地表示亚甲基、氧原子或氮原子, 但是 Z 不全部为亚甲基。

7. 如权利要求 6 所述的树脂组合物, 其中, 由上式 (1) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯化合物 (A) : 由上式 (4) 表示的环状 (甲基) 丙烯酸酯 (B) 的重量比为 9 : 1 ~ 1 : 9。

8. 一种低透湿阻挡膜, 其通过使权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的树脂组合物固化而得到。

9. 如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的树脂组合物, 其用于 OLED 用途。

能量射线固化型树脂组合物及其固化物

背景技术

[0001] 能量射线固化树脂一般可以在无溶剂的条件下加工,因此作业性优良。另外,由于固化速度快、能量需要量低,因此能量射线固化技术在以显示器周边材料为代表的各种产业中是重要的技术。近年来,显示器中,被称为平板显示器(FPD)的薄型显示器,特别是等离子体显示器(PDP)、液晶显示器(LCD)已被投入市场并广泛普及。另外,期待有机电致发光(EL)显示器(OLED)作为下一代的自发光型薄膜显示器,并且一部分制品已经实用化。有机EL显示器的有机EL元件具有在形成有TFT等驱动电路的玻璃等基板上形成有包含含有被阴极和阳极夹持的发光层的薄膜层叠体的元件部主体的结构。元件部的发光层或电极等层容易因水分或氧气而劣化,因劣化而产生亮度或寿命的降低、变色。因此,将有机EL元件密封以阻断来自外部的的水分或杂质的侵入。为了实现高品质且高可靠性的有机EL元件,期望更高性能的密封材料,一直以来在研究各种密封技术。

[0002] 作为有机EL元件的代表性的密封方法,研究了将预先插入有干燥剂的金属制或玻璃制的密封盖使用密封用胶粘剂固定在有机EL元件的基板上的方法(专利文献1)。该方法中,在有机EL元件的基板外周部涂布胶粘剂,在其上设置密封盖,然后使胶粘剂固化,由此将基板与密封盖固定,从而密封有机EL元件。在这样的方法中,利用玻璃制的密封盖进行的密封成为主流。但是,玻璃制的密封盖通过进行用于将干燥剂插入平坦的玻璃基板的挖孔加工而制作,因此具有成本变高的倾向。另外,利用密封盖进行的密封由于在密封盖的内侧插入干燥剂,因而无法从密封盖侧提取光。即,从元件的基板侧提取从光源发出的光,被限制于底部发光型元件。在底部发光型元件的情况下,存在的问题是:由形成在基板上的驱动电路部造成的开口率的降低,以及由于驱动电路部遮住一部分光而造成的提取效率的降低。因此,期望开发出可应用于从有机EL元件的基板的相反侧提取光的顶部发光型元件的密封方法。

[0003] 作为可应用于顶部发光型元件的代表性的密封方法,有薄膜密封法和固体密封法。薄膜密封法为在有机EL元件上层叠多层包含无机或有机材料的薄膜而形成钝化膜的方法(专利文献2)。为了通过该方法对元件赋予充分的防湿性,需要在元件上依次层叠数层的薄膜。因此,对于薄膜密封法而言,成膜工序长且成本高,另外,由于成膜所需要的大型真空系统设备的引入,因而具有初期投资变高的倾向。

[0004] 另一方面,固体密封法是以覆盖整个有机EL元件的元件部的方式设置钝化膜,并在其上经由密封材料设置密封用透明基板的方法(参见专利文献3)。通常,钝化膜通过蒸镀或溅射无机材料而形成,但多数情况下其为具有针孔的有缺陷的膜或机械强度弱的膜。因此,在固体密封法中,在元件上设置钝化膜后,经由密封用胶粘剂设置玻璃基板等密封用透明基板,由此提高密封的可靠性。这样的固体密封法作为可以简单且低成本地实施顶部发光型元件的密封的方法受到关注。

[0005] 在有机EL元件的利用固体密封法进行的密封中,可以使用热或光固化性树脂作为密封用胶粘剂,但是它们的特性由于有可能对元件的性能及密封作业的生产率产生显著影响,因此非常重要。例如,密封用胶粘剂的水蒸汽透过率不足时,有可能从钝化膜的针孔

侵入元件部,导致元件的劣化。另外,如果密封材料的固化反应慢,则固化工序耗费时间,密封作业的生产率有可能降低。

[0006] 对于在这些中使用的密封用胶粘剂,除了要求在可见光区域内的高透射率以外,还要求能耐受发光的耐光性、稳定的成形性、用于抑制残余应力的低固化收缩性、用于保护发光元件免受湿气的低水蒸汽透过率等。可以使用公知的胶粘剂作为有机 EL 元件的密封用胶粘剂并且通过固体密封法实施密封,但目前难以得到能够满足可靠性和生产率、水蒸汽透过率的结果,期望开发出能够适合用于固体密封法的密封用胶粘剂。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1 :日本专利第 3876630 号

[0010] 专利文献 2 :日本专利第 2679586 号

[0011] 专利文献 3 :日本专利第 4421938 号

[0012] 专利文献 4 :日本专利第 4655172 号

[0013] 专利文献 5 :日本特开 2001-81182 号公报

[0014] 专利文献 6 :日本特开 2000-169552 号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明的目的在于提供适合用于有机 EL 元件的密封材料的树脂组合物、以及可见光透射率优良、固化收缩率、透湿度和脆性低的该树脂组合物的固化物。

[0017] 用于解决问题的手段

[0018] 本发明人为了解决上述课题进行了广泛深入的研究,结果发现,具有特定组成的能量射线固化性树脂组合物及其固化物能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0019] 即,本发明涉及下述 (1) ~ (9)。

[0020] (1) 一种树脂组合物,其含有具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)、环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)和聚合引发剂(C),其中,

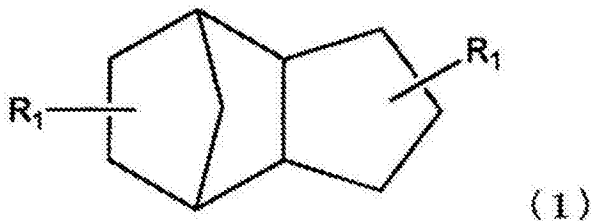
[0021] 环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)为与所述化合物(A)不同的(甲基)丙烯酸酯化合物,并且为选自由具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物和具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物组成的组中的至少一种(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0022] (2) 如(1)所述的树脂组合物,其中,具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)为一分子中具有两个以上脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0023] (3) 如(1)或(2)所述的树脂组合物,其中,各具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物中的脂环烃骨架各自为双环癸烷骨架、三环癸烷骨架或金刚烷骨架。

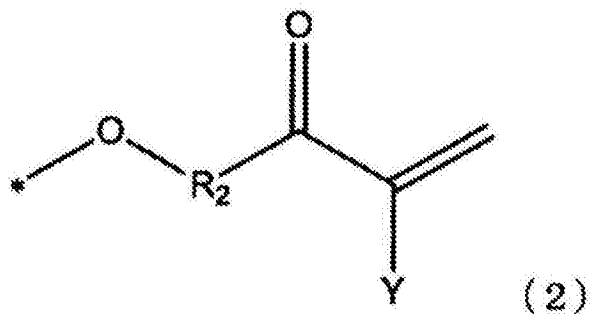
[0024] (4) 如(1)或(2)所述的树脂组合物,其中,具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)为由下式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物,

[0025]



[0026] 式中, R_1 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烷基、卤素原子或下式 (2), 并且至少一个 R_1 为下式 (2),

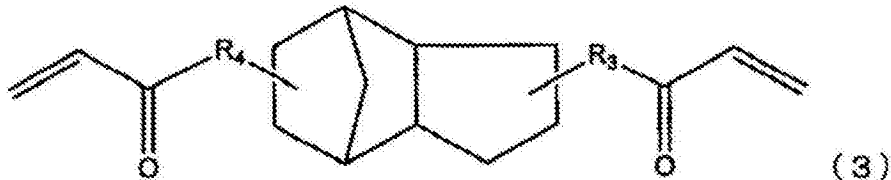
[0027]



[0028] 式中, R_2 表示直接键合或碳原子数 1 ~ 10 的 (聚)亚烷氧基, Y 表示氢原子或甲基, * 与环状骨架键合。

[0029] (5) 如 (1) 或 (2) 所述的树脂组合物, 其中, 具有脂环烃骨架的 (甲基)丙烯酸酯化合物 (A) 为由下式 (3) 表示的 (甲基)丙烯酸酯化合物,

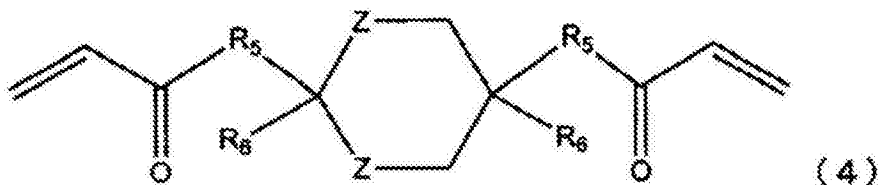
[0030]



[0031] 式中, R_3 和 R_4 表示直接键合、或者碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基或亚烷氧基。

[0032] (6) 如 (1) ~ (5) 中任一项所述的树脂组合物, 其中, 环状 (甲基)丙烯酸酯化合物 (B) 为具有杂环骨架的 (甲基)丙烯酸酯化合物, 具有杂环骨架的 (甲基)丙烯酸酯化合物为由下式 (4) 表示的 (甲基)丙烯酸酯化合物,

[0033]



[0034] 式中, R_5 各自独立地表示直接键合、或者碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基或亚烷氧基, R_6 各自独立地表示氢或碳原子数 1 ~ 4 的烷基, Z 各自独立地表示亚甲基、氧原子或氮原子, 但是 Z 不全部为亚甲基。

[0035] (7) 如 (6) 所述的树脂组合物, 其中, 由上式 (1) 表示的 (甲基)丙烯酸酯化合物 (A): 由上式 (4) 表示的环状 (甲基)丙烯酸酯 (B) 的重量比为 9 : 1 ~ 1 : 9。

[0036] (8) 一种低透湿阻挡膜, 其通过使 (1) ~ (7) 中任一项所述的树脂组合物固化而得

到。

[0037] (9) 如 (1) ~ (7) 中任一项所述的树脂组合物,其用于 OLED 用途。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明的树脂组合物及其固化物的可见光透射率优良,固化收缩率、透湿度和脆性低,因此特别适合用于有机 EL 元件的密封材料。

具体实施方式

[0040] 本发明的树脂组合物含有具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)、环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)和聚合引发剂(C)。

[0041] 通过上述构成,两种骨架不同的(甲基)丙烯酸酯化合物在固化时相互引入到固化体系中,在实现低收缩率的同时可以实现仅仅通过含有一种具有环状骨架的化合物不能实现的极其优良的低水蒸汽透过率的效果。

[0042] 另外,本发明中记载的骨架可以具有取代基,也可以不具有取代基,具有取代基时,该取代基优选为碳原子数 1~6 的烷基、碳原子数 1~6 的烷氧基或碳原子数 1~6 的烯基。

[0043] 作为本发明中可以使用的、具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A),可以没有特别限制地使用公知的具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,脂环烃骨架优选为饱和烃骨架。这样的环式骨架与链状结构的骨架等其它骨架相比,具有防止水蒸汽透过的效果,通过与环状(甲基)丙烯酸酯化合物一起配置在固化体系中,利用协同效果可以显著地防止水蒸汽的透过。

[0044] 作为脂环烃骨架,作为具体地可以使用的骨架,可以列举环戊烷骨架、环己烷骨架、环庚烷骨架、双环癸烷骨架、三环癸烷骨架、金刚烷骨架、异冰片基骨架等。

[0045] 其中,优选具有三环癸烷骨架、金刚烷骨架等桥环式烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。这样的化合物中,脂环烃骨架上形成桥接,因此形成立体结构而将碳原子配置在环状结构的空间中,因此可以更有效地防止水蒸汽透过。而且,上述协同效果通过与这样的具有桥环式烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物混合而变得更高。

[0046] 另外,优选(甲基)丙烯酰基连接在环式烃骨架上。具体地,优选(甲基)丙烯酰基直接或者经由烃基连接在上述环式烃骨架上,作为经由烃基连接时的烃基,可以列举碳原子数 1~10 的亚烷基或者具有醚键的碳原子数 1~10 的亚烷基。

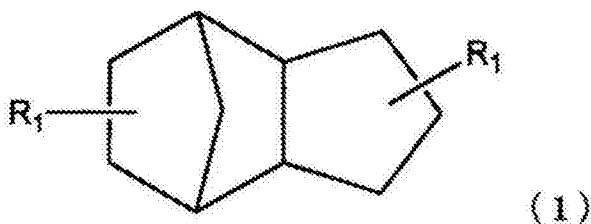
[0047] 作为这样的具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例,可以列举下述的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物或双官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0048] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可以列举(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸四氢二聚环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸二氢二聚环戊二烯基酯、(甲基)丙烯酸二氢二聚环戊二烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸环己酯、1,3-金刚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-金刚烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-金刚烷基酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯。作为双官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,可以列举三环癸烷二甲醇(甲基)丙烯酸酯等脂环式(甲基)丙烯酸酯等。

[0049] 作为这样的具有环式烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,优选地可以使用具有由

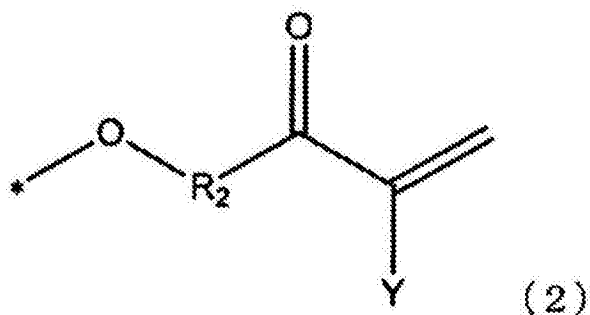
下式 (1) 表示的结构的 (甲基) 丙烯酸酯化合物。

[0050]



[0051] 式中, R_1 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烷基、卤素原子或下式 (2), 并且至少一个 R_1 为下式 (2),

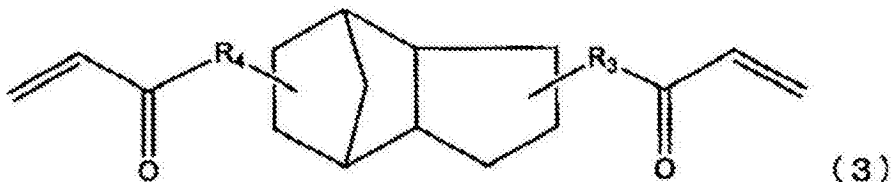
[0052]



[0053] 式中, R_2 表示直接键合或碳原子数 1 ~ 10 的 (聚) 亚烷氧基, Y 表示氢原子或甲基, * 与环状骨架键合。

[0054] 另外, 优选可以使用由下式 (3) 表示的 (甲基) 丙烯酸酯化合物。

[0055]



[0056] 式中, R_3 和 R_4 表示直接键合、或者碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基或亚烷氧基。在此, 作为这样的 (甲基) 丙烯酸酯化合物的具体例, 可以列举三环癸烷二甲醇 (甲基) 丙烯酸酯等脂环式 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0057] 具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸酯化合物在树脂组合物中的含量相对于树脂组合物 100 重量份通常优选为 5 ~ 95 重量份, 更优选为 10 ~ 80 重量份, 特别优选为 20 ~ 70 重量份。

[0058] 作为本发明中使用的环状 (甲基) 丙烯酸酯 (B), 可以使用具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸酯、具有杂环骨架的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0059] 在此, 使用具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸酯化合物作为环状 (甲基) 丙烯酸酯化合物时, 树脂组合物成为含有具有不同的两种结构的具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸酯化合物的树脂组合物。而且, 可以作为环状 (甲基) 丙烯酸酯使用的具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸酯, 可以使用与上述相同的 (甲基) 丙烯酸酯化合物。

[0060] 象这样使用两种具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸酯化合物时, 与链状结构的骨架等其它骨架相比, 具有防止水蒸汽透过的效果, 通过与具有脂环烃骨架的 (甲基) 丙烯酸

酯化合物一起配置在固化体系中,利用协同效果可以显著地防止水蒸汽的透过。

[0061] 以下对本发明中可以作为环状(甲基)丙烯酸酯化合物使用的具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物进行说明。

[0062] 这样的杂环骨架与链状结构的骨架等其它骨架相比,具有防止水蒸汽透过的效果,通过与具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物一起配置在固化体系中,利用协同效果可以显著地防止水蒸汽的透过。

[0063] 作为杂环骨架,作为具体地可以使用的骨架,可以列举二氧杂环己烷骨架、三氧杂环己烷骨架、异氰脲酸酯骨架等。

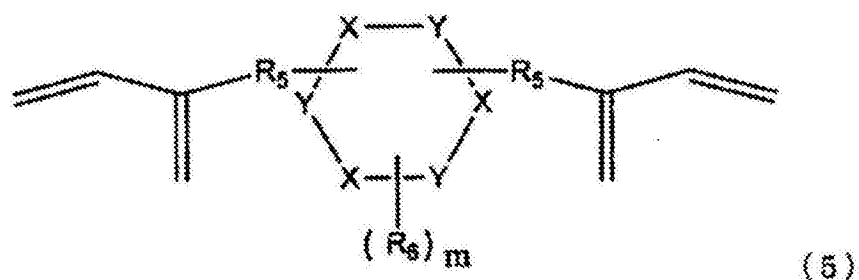
[0064] 另外,优选(甲基)丙烯酰基连接在杂环骨架上。具体地,优选(甲基)丙烯酰基直接或经由烃基连接在上述杂环骨架上,作为经由烃基连接时的烃基,可以列举碳原子数1~10的烷基或者具有醚键的碳原子数1~10的烷基。

[0065] 作为这样的具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例,可以列举下述的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0066] 即,可以列举:(甲基)丙烯酸四氢糠酯、烷氧基化丙烯酸四氢糠酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸四氢糠酯、吗啉(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸 EO 改性二丙烯酸酯(M-215)、 ϵ -己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯(M-327)、异氰脲酸 EO 改性二丙烯酸酯和三丙烯酸酯(M-313或M-315)、羟基新戊醛改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯(R-604)、甲基丙烯酸五甲基哌啶酯(FA-711)、甲基丙烯酸四甲基哌啶酯(FA-712HM)、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯(SR531)。

[0067] 作为这样的具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如作为杂环的例子,可以列举:吗啉骨架、四氢呋喃骨架、氧杂环己烷骨架、二氧杂环己烷骨架、三嗪骨架、咪唑骨架、吡咯烷骨架、哌啶骨架,优选可以使用具有由下式(5)表示的结构的(甲基)丙烯酸酯化合物。

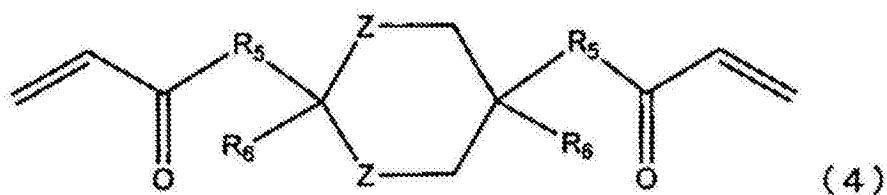
[0068]



[0069] 式中, R_5 各自独立地表示直接键合、或者碳原子数1~6的亚烷基或亚烷氧基, R_6 表示氢原子、或者碳原子数1~4的烷基或烯基, X 各自独立地表示氮原子、氧原子或亚甲基, Y 各自独立地表示亚甲基或羰基, m 表示1~4的整数,但是, X 不全部为亚甲基。

[0070] 在此,优选可以使用由下式(4)表示的化合物。

[0071]

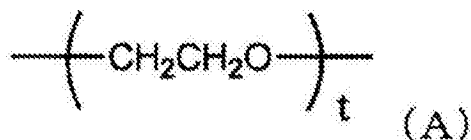


[0072] 式中, R_5 各自独立地表示直接键合、或者碳原子数 1~6 的亚烷基或亚烷氧基, R_6 各自独立地表示氢原子或碳原子数 1~4 的烷基, Z 各自独立地表示亚甲基、氧原子或氮原子。但是, Z 不全部为亚甲基。

[0073] 具有杂环骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物在树脂组合物中的含量相对于树脂组合物 100 重量份通常优选为 5~95 重量份,更优选为 10~80 重量份,特别优选为 20~70 重量份。

[0074] 关于本发明的树脂组合物,树脂组合物中的(甲基)丙烯酸酯化合物成分中,优选具有由下述部分结构式(A)表示的结构的(甲基)丙烯酸酯化合物(以下称为聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物)的总重量少于除聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物以外的(甲基)丙烯酸酯化合物的总重量,更优选为 1/2 以下。这是因为,上述聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物的水蒸汽透过率差,当该聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物的含量多、在树脂组合物中占优势时,有可能水蒸汽透过率差。

[0075]



[0076] 式中, t 表示 2 以上的整数。

[0077] 而且,树脂组合物中聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物的总重量相对于树脂组合物 100 重量份优选为 10 重量份以下,更优选为 5 重量份以下,特别优选为 2 重量份以下。

[0078] 本发明中,作为环状(甲基)丙烯酸酯化合物且作为聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物的、环状聚 EO 改性(甲基)丙烯酸酯化合物,优选不作为本发明的具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物或环状(甲基)丙烯酸酯化合物使用,因此即使使用,相对于树脂组合物 100 重量份也优选为 20 重量份以下,特别优选为 10 重量份以下。

[0079] 本发明中,树脂组合物中含有的具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯(A)与环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)的比例以重量比计优选为 1:9~9:1,更优选为 7:3~9:1,特别优选为 5:5~9:1。

[0080] 通过设定为上述优选的范围,可以得到水蒸汽透过率极其优良的树脂组合物。

[0081] 作为本发明中使用的聚合引发剂(C),可以使用光聚合引发剂、热自由基聚合引发剂等各种聚合引发剂。

[0082] 另外,作为光聚合引发剂,具体地可以列举:苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻类;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、2-羟基-2-甲基苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基甲酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]等苯乙酮类;2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等蒽醌类;2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、联苯酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、4,4'-二甲氨基二苯甲酮等二苯甲酮类;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等氧化膦类;等。优选为苯乙酮类,更优选可以列举 2-羟基-2-甲基苯基丙烷-1-酮、1-羟

基环己基苯基甲酮。需要说明的是,本发明的树脂组合物中,光聚合引发剂可以单独使用或者多种混合使用。

[0083] 另外,作为热自由基聚合引发剂,只要是通过加热产生自由基并且引发连锁聚合反应的化合物则没有特别限制,可以列举有机过氧化物、偶氮化合物、苯偶姻化合物、苯偶姻醚化合物、苯乙酮化合物、苯频那醇等,优选使用苯频那醇。例如,作为有机过氧化物的 Kayamek(商标)A、M、R、L、LH、SP-30C、Perkadox(商标)CH-50L、BC-FF、Cadox(商标)B-40ES、Perkadox(商标)14、Trigonox(商标)22-70E、23-C70、121、121-50E、121-LS50E、21-LS50E、42、42LS、Kayaester(商标)P-70、TMP0-70、CND-C70、00-50E、AN、Kayabutyl(商标)B、Perkadox 16、Kayacarbon(商标)BIC-75、AIC-75(化药アクゾ株式会社制造)、Permek(商标)N、H、S、F、D、G、Perhexa(商标)H、HC、TMH、C、V、22、MC、Percure(商标)AH、AL、HB、Perbutyl(商标)H、C、ND、L、Percumyl(商标)H、D、Peroyl(商标)IB、IPP、Perocta(商标)ND(日油株式会社制造)等可以作为市售品得到。另外,作为偶氮化合物的 VA-044、V-070、VPE-0201、VSP-1001 等(和光纯药工业株式会社制造)等可以作为市售品得到。

[0084] 作为上述热自由基聚合引发剂,优选苯频那醇类热自由基聚合引发剂(包括对苯频那醇进行化学修饰后的物质)。具体地可以列举:苯频那醇、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-二乙氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-二苯氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-二甲氧基-1,1,2,2-四(4-甲基苯基)乙烷、1,2-二苯氧基-1,1,2,2-四(4-甲氧基苯基)乙烷、1,2-双(三甲基甲硅烷氧基)-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-双(三乙基甲硅烷氧基)-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-双(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-1,1,2,2-四苯基乙烷、1-羟基-2-三甲基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1-羟基-2-三乙基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1-羟基-2-叔丁基二甲基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷等,优选 1-羟基-2-三甲基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1-羟基-2-三乙基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1-羟基-2-叔丁基二甲基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-双(三甲基甲硅烷氧基)-1,1,2,2-四苯基乙烷,进一步优选 1-羟基-2-三甲基甲硅烷氧基-1,1,2,2-四苯基乙烷、1,2-双(三甲基甲硅烷氧基)-1,1,2,2-四苯基乙烷,特别优选 1,2-双(三甲基甲硅烷氧基)-1,1,2,2-四苯基乙烷。

[0085] 上述苯频那醇由东京化成工业株式会社、和光纯药工业株式会社等出售。另外,将苯频那醇的羟基醚化可以通过公知的方法容易地进行合成。另外,将苯频那醇的羟基甲硅烷基醚化可以通过在吡啶等碱性催化剂下加热对应的苯频那醇和各种甲硅烷基化剂的方法进行合成而得到。作为甲硅烷基化剂,可以列举通常已知的作为三甲基甲硅烷基化剂的三甲基氯硅烷(TMCS)、六甲基二硅氮烷(HMDS)、N,0-双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)、作为三乙基甲硅烷基化剂的三乙基氯硅烷(TECS)、作为叔丁基二甲基甲硅烷基化剂的叔丁基甲基硅烷(TBMS)等。这些试剂可以从硅衍生物制造商等市场上容易地获得。作为甲硅烷基化剂的反应量,相对于对象化合物的羟基 1 摩尔优选为 1.0~5.0 倍摩尔。进一步优选为 1.5~3.0 倍摩尔。少于 1.0 倍摩尔时,反应效率差,反应时间长,因此有可能促进热分解。多于 5.0 倍摩尔时,有可能回收时分离变差或者难以纯化。

[0086] 本发明的成分(C)的含量相对于树脂组合物的总量 100 质量份优选为 0.1~10 质量份,更优选为 0.5~5 质量份。需要说明的是,本发明的树脂组合物中,聚合引发剂(C)可以单独使用或者多种混合使用。

[0087] 作为本发明的树脂组合中可以任选地含有的具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(D),只要是分子内具有至少一个芳香环的(甲基)丙烯酸酯化合物,则可以任意使用公知的化合物。在这样的具有芳香环的化合物中,由于具有芳香环,因此可以使树脂组合具有拒水性,可以降低水蒸汽透过率。而且,如果为分子内具有一个以上芳香环的(甲基)丙烯酸酯化合物,则该效果可以充分地实现。另外,通过分子内具有两个以上芳香环,该效果更加优良,因此优选。作为这样的分子中具有两个以上芳香环的骨架,可以列举联苯骨架或双酚骨架,这些骨架能够实现表现出优良的水蒸汽透过率。

[0088] 作为这样的具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例,可以列举下述的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物或双官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0089] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可以列举:(甲基)丙烯酸苄酯、乙氧基改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、丙氧基改性甲酚(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、邻苯基苯酚单乙氧基(甲基)丙烯酸酯、邻苯基苯酚聚乙氧基(甲基)丙烯酸酯、对苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、对苯基苯酚单乙氧基(甲基)丙烯酸酯、对苯基苯酚聚乙氧基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸邻苯基苄基酯、丙烯酸对苯基苄基酯等具有单环的(甲基)丙烯酸酯化合物;咪唑(聚)乙氧基(甲基)丙烯酸酯、咪唑(聚)丙氧基(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性咪唑(甲基)丙烯酸酯等具有杂环的(甲基)丙烯酸酯化合物;(甲基)丙烯酸萘酯、(聚)乙氧基(甲基)丙烯酸萘酯、(聚)丙氧基(甲基)丙烯酸萘酯、(聚)己内酯改性(甲基)丙烯酸萘酯、联萘酚(甲基)丙烯酸酯、联萘酚(聚)乙氧基(甲基)丙烯酸酯、联萘酚(聚)丙氧基(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性联萘酚(甲基)丙烯酸酯、萘酚(甲基)丙烯酸酯、萘酚(聚)乙氧基(甲基)丙烯酸酯、萘酚(聚)丙氧基(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性萘酚(甲基)丙烯酸酯等具有稠环的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0090] 作为双官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物,可以列举:(聚)乙氧基改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性双酚A二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙氧基改性双酚F二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性双酚F二(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙氧基改性双酚S二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性双酚S二(甲基)丙烯酸酯、六氢邻苯二甲酸二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基(聚)乙氧基苄等具有单环的(甲基)丙烯酸酯化合物;联苯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等具有杂环的(甲基)丙烯酸酯化合物;联萘酚二(甲基)丙烯酸酯、联萘酚(聚)乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、联萘酚(聚)丙氧基二(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性联萘酚二(甲基)丙烯酸酯等具有稠环的(甲基)丙烯酸酯化合物;双酚苄二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基甲醇苄二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基乙醇苄二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基己内酯苄二(甲基)丙烯酸酯等具有多环芳香族的(甲基)丙烯酸酯化合物等。

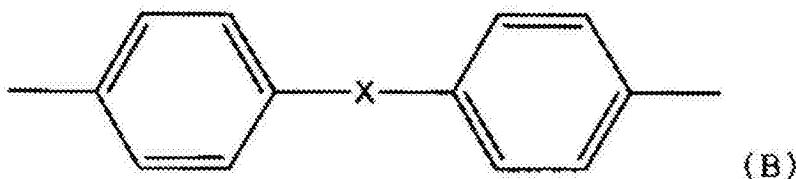
[0091] 作为具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,除了上述(甲基)丙烯酸酯单体以外,还可以列举环氧(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0092] 作为环氧(甲基)丙烯酸酯,可以列举:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型苯酚芳烷基树脂、双酚A的环氧丙烷加合物的末端缩水甘油基醚、苄环氧树脂、双酚S型环氧树脂等环氧树脂类与(甲基)丙烯酸酯的反应产物等。

[0093] 其中,作为具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,具体地可以优选使用例如

具有下述的部分骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0094]



[0095] 式中, X 表示直接键合或碳原子数 1 ~ 3 的亚烷基。

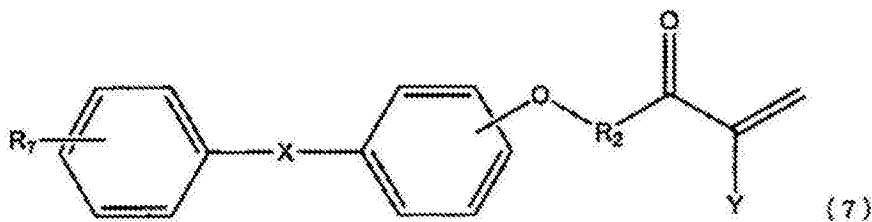
[0096] 认为通过具有上述的部分骨架, 可以更有效地表现出芳香环能够赋予的拒水性。

[0097] 具体地, 在上述的(甲基)丙烯酸酯化合物中, 具有双酚骨架或联苯骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物对应于上述式(B), 可以优选使用。

[0098] 另外, 优选(甲基)丙烯酰基连接在芳香烃骨架上。具体地, 优选(甲基)丙烯酰基直接或者经由烃基连接在上述芳香烃骨架上, 作为经由烃基连接时的烃基, 可以列举碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基或者具有醚键的碳原子数 1 ~ 10 的亚烷基。

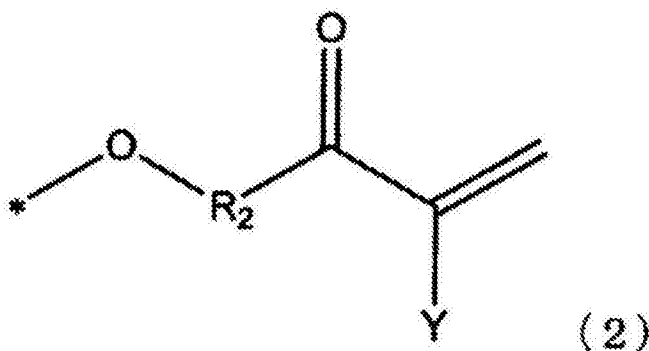
[0099] 另外, 作为本发明中使用的具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物, 优选由下式(7)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0100]



[0101] 式中, X 表示直接键合或碳原子数 1 ~ 3 的亚烷基, Y 表示氢原子或甲基, R₇ 表示氢原子、碳原子数 1 ~ 3 的烷基、卤素原子或下式(2), R₂ 表示直接键合或碳原子数 1 ~ 10 的(聚)亚烷氧基;

[0102]



[0103] 式中, R₂ 表示直接键合或碳原子数 1 ~ 10 的(聚)亚烷氧基, Y 表示氢原子或甲基, * 与苯骨架键合。

[0104] 这样的(甲基)丙烯酸酯化合物的具体例, 可以列举邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、邻苯基苯酚单乙氧基(甲基)丙烯酸酯、邻苯基苯酚聚乙氧基(甲基)丙烯酸酯、对苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、对苯基苯酚单乙氧基(甲基)丙烯酸酯、对苯基苯酚聚乙氧基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸邻苯基苯基酯、丙烯酸对苯基苯基酯、(聚)丙氧基改性双酚 A 二(甲

基)丙烯酸酯、(聚)乙氧基改性双酚 F 二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性双酚 F 二(甲基)丙烯酸酯等。

[0105] 具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物在树脂组合物中的含量相对于树脂组合物 100 重量份通常优选为 5~95 重量份,更优选为 10~80 重量份,特别优选为 20~70 重量份。

[0106] 另外,本发明的树脂组合物中,考虑所得到的本发明的树脂组合物的粘度、折射率、粘附性等,可以使用除具有脂环烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(A)、环状(甲基)丙烯酸酯化合物(B)、具有芳香烃骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(D)以外的(甲基)丙烯酸酯化合物。具体地,可以列举(甲基)丙烯酸酯单体,作为该(甲基)丙烯酸酯单体,可以使用单官能(甲基)丙烯酸酯、双官能(甲基)丙烯酸酯、分子内具有三个以上(甲基)丙烯酸基的多官能(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0107] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:具有酰亚胺环结构的酰亚胺(甲基)丙烯酸酯;丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、(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 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯、二丙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等具有烷基的(甲基)丙烯酸酯;乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯等多元醇的(甲基)丙烯酸酯等。

[0108] 作为具有两个官能团的(甲基)丙烯酸酯单体,可以列举:二丙烯酸化异氰脲酸酯等异氰酸酯的丙烯酸化物;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、聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯等具有直链亚甲基结构的(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等多元醇的二(甲基)丙烯酸酯等。

[0109] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯单体,可以列举:异氰脲酸三(丙烯酰氧基乙基)酯、(聚)己内酯改性异氰脲酸三(丙烯酰氧基乙基)酯等具有异氰脲酸酯环的多官能(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、(聚)乙氧基改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙氧基改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(聚)己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙氧基改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、聚季戊四醇多(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙氧基改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙氧基改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯等多元醇的多官能(甲基)丙烯酸酯;磷酸三(甲基)丙烯酸酯等含磷多官能(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基

丙烷苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等具有芳香族基团的多官能(甲基)丙烯酸酯;2,2,2-三丙烯酰氧基甲基琥珀酸等酸改性的多官能(甲基)丙烯酸酯;聚硅氧烷六(甲基)丙烯酸酯等的具有聚硅氧烷骨架的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0110] 这样的除(甲基)丙烯酸酯化合物(A)、(甲基)丙烯酸酯化合物(B)、(甲基)丙烯酸酯化合物(D)以外的(甲基)丙烯酸酯单体在树脂组合物中的含量相对于树脂组合物100重量份通常优选为5~95重量份,更优选为10~80重量份,特别优选为20~70重量份。

[0111] 本发明中,在不损害特性的程度内,可以使用氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0112] 作为氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,可以列举例如:二元醇化合物(例如,乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、环己烷-1,4-二甲醇、聚乙二醇、聚丙二醇、双酚A聚乙氧基二醇、双酚A聚丙氧基二醇等)或作为这些二元醇化合物与二元酸或其酸酐(例如,琥珀酸、己二酸、壬二酸、二聚酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸或它们的酸酐)的反应产物的聚酯二元醇、与有机多异氰酸酯(例如,四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等链状饱和烃异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯等环状饱和烃异氰酸酯;2,4-甲苯二异氰酸酯、1,3-苯二亚甲基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯、6-异丙基-1,3-苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等芳香族多异氰酸酯)反应,然后加成含有羟基的(甲基)丙烯酸酯而得到的反应产物等。

[0113] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物在树脂组合物中的含量相对于树脂组合物100重量份通常优选为5~95重量份,更优选为10~80重量份,特别优选为20~70重量份。

[0114] 本发明中,树脂组合物中可以适当含有微粒。作为微粒,可以列举有机微粒、无机微粒。另外,微粒(E)可以考虑所需的透光率、硬度、耐擦伤性、固化收缩率、折射率而单独使用或者多种混合使用。

[0115] 另外,从提高透射率(特别是380nm~780nm下的透射率)的观点考虑,优选不含有微粒。

[0116] 另外,本发明的树脂组合物的玻璃化转变温度优选为70℃以上,特别优选为100℃以上。

[0117] 作为本发明中可以使用的有机微粒,可以列举:聚苯乙烯树脂小球、丙烯酸类树脂小球、聚氨酯树脂小球、聚碳酸酯树脂小球等有机聚合物小球;多孔聚苯乙烯树脂小球、多孔丙烯酸类树脂小球、多孔聚氨酯树脂小球、多孔聚碳酸酯树脂小球等的多孔有机聚合物小球;苯基胍胺-甲醛缩合物的树脂粉末、苯基胍胺-三聚氰胺-甲醛缩合物的树脂粉末、脲-甲醛缩合物的树脂粉末、天冬氨酸酯衍生物的粉末、硬脂酸锌粉末、硬脂酰胺粉末、环氧树脂粉末、聚乙烯粉末等,优选交联聚甲基丙烯酸甲酯树脂小球、交联聚甲基丙烯酸甲酯·苯乙烯树脂小球等。这些有机微粒可以作为市售品容易地获得,另外也可以参考公知

文献进行制备。

[0118] 作为本发明中可以使用的无机微粒,可以列举:导电性金属氧化物、透明金属氧化物、其它无机填料等。

[0119] 作为本发明中可以使用的导电性金属氧化物,可以列举:铋酸锌、氧化锡掺杂氧化铟(ITO)、铋掺杂氧化锡(ATO)、五氧化二铋、氧化锡、铝掺杂氧化锌、镓掺杂氧化锌、氟掺杂氧化锡等。

[0120] 作为本发明中可以使用的透明金属氧化物,可以列举:二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铈、氧化锌、氧化铁、氧化钛/氧化锆/氧化锡/五氧化二铋复合物、氧化锆/氧化锡/五氧化二铋复合物、氧化钛/氧化锆/氧化锡复合物等。

[0121] 作为本发明中可以使用的其它无机填料,可以列举:氧化钙、氯化钙、沸石、硅胶等。

[0122] 作为本发明中可以使用的微粒,优选硬度及耐擦伤性优良、折射率高的微粒,可以优选使用氧化钛、氧化锆、氧化铈、氧化锌、氧化铁、氧化钛/氧化锆/氧化锡/五氧化二铋复合物、氧化锆/氧化锡/五氧化二铋复合物、氧化钛/氧化锆/氧化锡复合物。另外,由于在显示器中使用的光学片要求高透光率,因此微粒的一次粒径优选为100nm以下。它们的配合比例相对于成分(A)+成分(B)的总量100质量份优选为1~30质量份,更优选为5~20质量份。

[0123] 另外,也可以并用多元羧酸类分散剂、硅烷偶联剂、钛酸酯类偶联剂、改性硅油等聚硅氧烷类分散剂、有机共聚物类分散剂等作为微粒的分散剂。它们的配合比例相对于本发明的树脂组合物的总质量为约0~约30质量%,优选为约0.05~约5质量%。

[0124] 需要说明的是,一次粒径是指打散聚集时该粒子具有的最小的粒径。即,在椭圆形的微粒的情况下,将短径作为一次粒径。一次粒径可以通过动态光散射法、电子显微镜观察等进行测定。具体地,可以使用日本电子株式会社制JSM-7700F电场发射型扫描电子显微镜在加速电压30kV的条件下测定一次粒径。

[0125] 本发明中,一次粒径优选为100nm以下。而且,可以优选使用一次粒径为5nm~100nm的微粒。通过一次粒径为100nm以下,可以赋予耐擦伤性并且提供透射率高的固化物。

[0126] 这些微粒可以分散在溶剂中使用。特别是无机微粒容易以分散在水或有机溶剂中的形态获得市售品,作为所使用的有机溶剂,可以列举:烃类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂和酮类溶剂。作为烃类溶剂,可以列举:甲苯、二甲苯、乙苯、四甲苯等芳香烃溶剂;己烷、辛烷、癸烷等脂肪烃溶剂;以及作为它们的混合物的石油醚、无铅汽油、溶剂石脑油等。作为酯类溶剂,可以列举:乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等乙酸烷基酯类; γ -丁内酯等环状酯类;乙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单甲醚单乙酸酯、二乙二醇单乙醚单乙酸酯、三乙二醇单乙醚单乙酸酯、二乙二醇单丁醚单乙酸酯、丙二醇单甲醚单乙酸酯、丁二醇单甲醚单乙酸酯等(单或聚)亚烷基二醇单烷基醚单乙酸酯类;戊二酸二烷基酯、琥珀酸二烷基酯、己二酸二烷基酯等多元羧酸烷基酯类等。作为醚类溶剂,可以列举:乙醚、乙基丁基醚等烷基醚类;乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇二乙醚等二醇醚类;四氢呋喃等环状醚类等。作为酮类溶剂,可以列举:丙酮、甲基乙基酮、环己酮、异佛尔酮等。

[0127] 本发明中使用微粒时,微粒的含量相对于树脂组合物 100 重量份通常优选为 0.001 ~ 20 重量份,更优选为 0.001 ~ 10 重量份,特别优选为 0.001 ~ 5 重量份。

[0128] 本发明的树脂组合物中,除了上述成分以外,为了改善处理时的便利性等,可以根据情况并用含有脱模剂、消泡剂、流平剂、光稳定剂、抗氧化剂、阻聚剂、增塑剂、防静电剂等。

[0129] 另外,有许多为了得到耐久性、挠性而使用增塑剂的例子。所使用的材料根据所期望的粘度、耐久性、透明性、挠性等来选择。具体可以列举例如:聚乙烯、聚丙烯等烯烃类聚合物;邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸丁基酯苄基酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二环己酯、乙醇酸乙基邻苯二甲酰基乙基酯、乙醇酸丁基邻苯二甲酰基丁基酯等邻苯二甲酸酯;偏苯三酸三(2-乙基己基)酯等偏苯三酸酯;己二酸二丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二异壬酯、己二酸二异癸酯、己二酸二(2-(2-丁氧基乙氧基)乙基)酯、壬二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、琥珀酸二乙酯等脂肪族二元酸酯;磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸甲苯酯二苯酯、磷酸2-乙基己酯二苯酯等正磷酸酯;乙酰基蓖麻油酸甲酯等蓖麻油酸酯;聚(己二酸1,3-丁二醇酯)等聚酯;三乙酸甘油酯等乙酸酯;N-丁基苯磺酰胺等磺酰胺;聚乙二醇苯甲酸酯、聚乙二醇二苯甲酸酯、聚丙二醇苯甲酸酯、聚丙二醇二苯甲酸酯、聚四亚甲基二醇苯甲酸酯、聚四亚甲基二醇二苯甲酸酯等聚环氧烷(二)苯甲酸酯;聚丙二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基二醇等聚醚;聚乙氧基改性双酚A、聚丙氧基改性双酚A等聚烷氧基改性双酚A;聚乙氧基改性双酚F、聚丙氧基改性双酚F等聚烷氧基改性双酚F;萘、菲、蒽等多环芳香族化合物;(联)萘酚、(聚)乙氧基改性(联)萘酚、(聚)丙氧基改性(联)萘酚、(聚)四亚甲基二醇改性(联)萘酚、(聚)己内酯改性(联)萘酚等萘酚衍生物;二苯硫醚、二苯基多硫化物、苯并噻唑基二硫化物、二苯基硫脲、吗啉基二硫代苯并噻唑、环己基苯并噻唑-2-次磺酰胺、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆、四硫化双五亚甲基秋兰姆等含硫化合物。优选可以列举(聚)乙二醇二苯甲酸酯、(聚)丙二醇二苯甲酸酯、联萘酚、(聚)乙氧基改性联萘酚、(聚)丙氧基改性联萘酚、二苯硫醚。

[0130] 另外,根据需要还可以添加丙烯酸类聚合物、聚酯弹性体、氨基甲酸酯聚合物和腈橡胶等聚合物类。

[0131] 关于不具有反应性基团的有机化合物成分,从相容性的观点考虑,其重均分子量优选为 10000g/mol 以下,特别优选为 5000g/mol 以下。本发明中,不具有反应性基团的有机化合物在树脂组合物中的含量相对于树脂组合物优选为 1.5 重量%以下,更优选为 1.0 重量%以下,特别优选为 0.5 重量%以下。通过设定为 1.5 重量%以下,可以防止不具有反应性基团的成分不相容而以固体状或凝胶状等不溶成分的形式残留的情况,因此可以防止作为固化物性的透明性、耐热性变差,因此优选。另外,为了降低水蒸汽透过率,也可以添加烷基铝等有机金属化合物。也可以添加溶剂,但是优选不添加溶剂。

[0132] 对于本发明的树脂组合物而言,关于透射率优选具有优良的特性,具体地,波长 380nm ~ 780nm 范围中各波长的透光率优选为 90%以上。透光率可以通过株式会社日立高

科制造的分光光度计 U-3900H 等测定仪器来测定。

[0133] 本发明的树脂组合物可以通过根据常规方法将各成分混合溶解来制备。例如,可以将各成分投入带有搅拌装置、温度计的圆底烧瓶中,并在 20 ~ 80°C、优选 40 ~ 80°C 下搅拌 0.5 小时 ~ 6 小时而得到。

[0134] 关于本发明的树脂组合物的粘度,作为适合作业性的粘度,优选使用 E 型粘度计 (TV-200;东机产业株式会社制) 测定的粘度在 25°C 下为 1000mPa · s 以下的组合物,特别优选为 500mPa · s 以下。

[0135] 本发明的树脂组合物可以通过能量射线容易地使其固化。在此,作为能量射线的具体例,可以列举:紫外线、可见光、红外线、X 射线、 γ -射线、激光射线等电磁波; α 射线、 β 射线、电子射线等粒子射线等。在本发明中,这些能量射线之中,优选紫外线、激光射线、可见光或电子射线。

[0136] 通过根据常规方法对本发明的树脂组合物照射上述能量射线,可以得到本发明的固化物。本发明的树脂组合物的液体折射率通常为 1.45 ~ 1.55,优选为 1.48 ~ 1.52。折射率可以通过阿贝折射率计(型号:DR-M2、株式会社爱宕(アタゴ)制)等测定。

[0137] 本发明的树脂组合物的厚度 100 μ m 的 60°C 下的水蒸汽透过率优选为 200g/m² · 天以下,更优选为 100g/m² · 天以下,特别优选为 60g/m² · 天以下。通过调节到该范围,可以有效地防止由于水分的透过而对元件产生损害。

[0138] 使用本发明的树脂组合物的有机 EL 元件的固体密封方法优选包括以下工序:在形成于基板上的有机 EL 元件上形成钝化膜的工序;在上述钝化膜上涂布密封用胶粘剂,并设置密封用透明基板的工序;和使上述密封用胶粘剂固化的工序。可以使用上述本发明的固化性树脂组合物作为密封用胶粘剂。

[0139] 要密封的有机 EL 元件例如由基板、以及包含下部电极、至少包含发光层的有机 EL 层和上部电极的元件部主体构成。使用玻璃基板、包含环烯烃或聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯等的透明有机材料、将该透明有机材料用玻璃纤维等进行高刚性化而得到的有机 / 无机混合透明基板等包含电绝缘性物质的平坦基板作为基板。另外,作为元件部主体的代表性构成,可以列举以下的构成。

[0140] (1) 下部电极 / 发光层 / 上部电极

[0141] (2) 下部电极 / 电子传输层 / 发光层 / 上部电极

[0142] (3) 下部电极 / 发光层 / 空穴传输层 / 上部电极

[0143] (4) 下部电极 / 电子传输层 / 发光层 / 空穴传输层 / 上部电极

[0144] 例如具有上述 (4) 的层结构的有机 EL 元件可以通过在基板的单面上通过电阻加热蒸镀法或溅射法形成包含 Al-Li 合金等的下部电极(阴极),然后通过电阻加热蒸镀法或离子束溅射法等薄膜形成方法依次层叠包含二噻吩衍生物、三噻吩衍生物等的电子传输层、发光层、包含 TPD 等的空穴传输层及上部电极(阳极)作为有机 EL 层来制作。需要说明的是,有机 EL 元件的层结构或材料只要起到作为显示元件功能,则没有特别限定。另外,本发明的树脂组合物在任何结构的有机 EL 元件中均可以应用。

[0145] 钝化膜以覆盖有机 EL 元件的方式形成。钝化膜可以使用氮化硅、氧化硅等无机材料通过蒸镀或溅射等方法形成。钝化膜为了防止水分、离子杂质等侵入有机 EL 元件而设置。钝化膜的厚度优选为 10nm ~ 100 μ m 的范围,更优选为 100nm ~ 10 μ m 的范围。

[0146] 对于钝化膜而言,虽然取决于成膜方法,但是一般为存在针孔的有缺陷的膜,多数情况下为机械强度弱的膜。因此,在使用本发明的树脂组合物的固体密封方法中,在钝化膜上进一步涂布胶粘剂,使用密封用透明基板进行压接,并使胶粘剂固化,由此提高密封的可靠性。

[0147] 实施例

[0148] 接下来,通过实施例更详细地说明本发明。本发明不受以下实施例的任何限定。需要说明的是,数值的单位“份”表示质量份。

[0149] 根据表 1 的实施例 1 ~ 5、比较例 1 ~ 2 所示的组成(数值为“份”)得到紫外线固化型的本发明的树脂组合物和比较用的紫外线固化型树脂组合以及它们的固化物。另外,关于树脂组合物及固化物的评价方法及评价标准按如下所述进行。需要说明的是,关于含有有机溶剂的实施例,在利用蒸发器使有机溶剂充分挥发后进行评价。

[0150] (1) 透湿度:用 5mm 厚的玻璃基板夹住紫外线固化型树脂,使用 100 μm 的间隔物调节膜厚,并用高压汞灯(120W/cm、无臭氧)以 3000mJ/cm²进行固化,从而制作试验片。对于得到的试验片,使用 Lyssy 水蒸汽透过度计 L80-5000(Systech Illinois 公司制),测定 60°C × 90% RH 条件下的透湿度。结果如表 1 所示。

[0151] (2) Tg(玻璃化转变温度):对于固化后的紫外线固化型树脂层的 Tg 点,以粘弹性测定系统 EXSTAR DMS-6000(SII NanoTechnology 株式会社制)、拉伸模式、频率 1Hz 进行测定。结果如表 1 所示。

[0152] (3) 脆性:在易胶粘 PET(A4300100 μm 厚:东洋纺织株式会社制造)上,使用迈耶刮棒涂布机(メイヤーバーコーター)以 20 μm 的厚度进行涂布,并使用高压汞灯(80W/cm、无臭氧)进行 3000mJ/cm²的照射使其固化而得到试验片。然后,通过将该试验片折弯 180° 进行评价。

[0153] (4) 透射率:用玻璃基板夹住紫外线固化型树脂,使用 60 μm 的间隔物调节膜厚,并用高压汞灯(120W/cm、无臭氧)以 3000mJ/cm²进行固化,从而制作试验片。对于得到的试验片,使用分光光度计 U-3900(株式会社日立高科制),以测定范围 780 ~ 380nm、光源 C、视角 2° 进行测定,并记录 400nm 下的透射率。

[0154] (5) 固化收缩率:由 25°C 下的固化前的液体比重和通过固化而得到的 25°C 下的膜比重,使用以下数学式(1) 计算固化收缩率。需要说明的是,固化收缩率的试验片使用通过与透湿度的试验片相同的方法固化后的试验片。

[0155] 固化收缩率 = (膜比重 - 液体比重) / 膜比重 × 100 (1)

[0156] 表 1

[0157]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2
ADAMANTATE M-104	1.0	2.0	5.0	8.0	5.0		
R-684	9.0	8.0	5.0	2.0		5.0	5.0
R-604					5.0		
UC-203						5.0	
NIKANOL Y-50							5.0
Irgacure 184D	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合计	10.30	10.30	10.30	10.30	10.30	10.30	10.30
Tg	130	125	110	100	100	60	50
透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot 60^\circ\text{C}, 100\mu\text{m}$)	35	31	28	30	40	90	100

[0158] ADAMANTATE M-104: 甲基丙烯酸金刚烷基酯, 出光兴产株式会社制造

[0159] R-684: 三环癸烷二甲醇丙烯酸酯, 日本化药株式会社制造

[0160] R-604: 羟基新戊醛改性三羟甲基丙烷二丙烯酸酯, 日本化药株式会社制造

[0161] UR203: 液态聚异戊二烯, 可乐丽公司制造

[0162] NIKANOL Y-50: 间二甲苯与甲醛的反应产物(数均分子量 250), Fudow 株式会社制造

[0163] Irgacure 184D: 1-羟基环己基苯基甲酮, BASF 株式会社制造

[0164] 测定的结果确认, 实施例 1~5 全部在脆性试验中未产生裂纹, 透射率全部为 90% 以上, 固化收缩率为 3~4% 的低收缩。

[0165] 从实施例 1~5 和比较例 1~2 的评价结果可以看出, 具有特定组成的本发明的树脂组合物的 Tg 高, 透湿度、固化收缩率低。因此, 适合用于例如各种密封材料, 特别是有机 EL 元件的密封材料。

[0166] 参照特定的方式本发明进行了详细说明, 但是对于本领域技术人员而言显而易见的是, 可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下进行各种变更和修正。

[0167] 另外, 本申请基于 2013 年 3 月 29 日提交的日本专利申请 (2013-072059), 该申请整体通过引用进行援引。另外, 在此引用的全部参考作为整体并入本说明书中。

[0168] 产业实用性

[0169] 本发明的树脂组合物及其固化物的可见光透射率优良, Tg 高, 透湿度、脆性和固化收缩率低, 因此适合用于各种密封材料, 特别是有机 EL 元件的密封材料。