



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119731220 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202380063115.2

(22) 申请日 2023.11.30

(30) 优先权数据

2022-192749 2022.12.01 JP

2022-192750 2022.12.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/042972 2023.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/117230 JA 2024.06.06

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 石立凉马 木田拓身 奥原千春

河田晋治 绪方雄大

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.

C08F 220/10 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

光固化性树脂组合物、粘合片和层叠体的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供粘接性和耐蠕变性优异的光固化性树脂组合物。另外,本发明的目的在于提供使用该光固化性树脂组合物而成的粘合片、以及使用了该光固化性树脂组合物的层叠体的制造方法。本发明为一种光固化性树脂组合物,其含有单官能(甲基)丙烯酸类单体、多官能(甲基)丙烯酸类单体、光聚合引发剂和热塑性树脂,上述热塑性树脂具有嵌段结构或接枝结构,所述光固化性树脂组合物的25°C时的粘度为0.001Pa·s以上且500Pa·s以下。

1. 一种光固化性树脂组合物,其特征在于,含有单官能(甲基)丙烯酸类单体、多官能(甲基)丙烯酸类单体、光聚合引发剂和热塑性树脂,
所述热塑性树脂具有嵌段结构或接枝结构,
所述光固化性树脂组合物的25℃时的粘度为0.001Pa·s以上且500Pa·s以下。
2. 根据权利要求1所述的光固化性树脂组合物,其中,所述热塑性树脂包含具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂。
3. 根据权利要求2所述的光固化性树脂组合物,其中,所述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂为(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物。
4. 根据权利要求2或3所述的光固化性树脂组合物,其中,所述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂中的所述源自苯乙烯的结构含有比例为3质量%以上。
5. 根据权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物,其中,所述热塑性树脂包含三嵌段共聚物,所述热塑性树脂中的所述三嵌段共聚物含有比例为50质量%以上。
6. 根据权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物,其中,所述热塑性树脂的重均分子量为10万以上且50万以下。
7. 根据权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物,其中,所述光固化性树脂组合物中的所述热塑性树脂含有比例为1质量%以上且60质量%以下。
8. 根据权利要求7所述的光固化性树脂组合物,其中,所述光固化性树脂组合物中的所述热塑性树脂含有比例为10质量%以上且40质量%以下。
9. 根据权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物,其中,所述光固化性树脂组合物中的所述多官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例为0.3质量%以上且40质量%以下。
10. 根据权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物,其中,以使照射量成为3000mJ/cm²的方式对所述光固化性树脂组合物照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到的固化物的凝胶分率为25质量%以上且60质量%以下。
11. 一种粘合片,其具有包含权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物的固化物的粘合剂层。
12. 根据权利要求11所述的粘合片,其具有基材和位于所述基材的至少一面且包含所述光固化性树脂组合物的固化物的粘合剂层。
13. 一种层叠体的制造方法,其具有:印刷权利要求1、2或3所述的光固化性树脂组合物的工序;以及使用所印刷的该光固化性树脂组合物贴附被粘物的工序。
14. 根据权利要求13所述的层叠体的制造方法,其中,印刷所述光固化性树脂组合物的方法为丝网印刷、喷墨印刷或柔版印刷。

光固化性树脂组合物、粘合片和层叠体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光固化性树脂组合物。另外,本发明涉及使用该光固化性树脂组合物而成的粘合片、以及使用了该光固化性树脂组合物的层叠体的制造方法。

背景技术

[0002] 在智能手机、PC等电子设备的内部,在电子部件的贴合中使用粘合剂。在利用粘合剂进行贴合的通常的方法中,首先,制作在粘合剂的两面分别配置有隔离件的粘合片,接下来,将粘合片裁断成所期望的形状。然后,从裁断后的粘合片剥离一个隔离件,进行露出的粘合剂的一个面与第一被粘物的贴合,接着,剥离另一个隔离件,进行露出的粘合剂的另一面与第二被粘物的贴合。在该方法的情况下,由于裁断后粘合片的一部分被废弃,所以会产生废弃物。

[0003] 对此,研究了将粘合剂组合物印刷成所期望的形状之后进行与被粘物的贴合的方法。根据该方法,能够抑制废弃物的产生。

[0004] 作为能够用于这样的方法的粘合剂组合物的发明,例如,在专利文献1中公开了用于提供辐射固化型的粘合剂组合物的发明,所述组合物能够进行微细的图案化,并且对金属、塑料等各种被粘物发挥高粘接性。在该专利文献1中记载了含有不含芳香环的烯属不饱和单体10~70重量%、光聚合引发剂1~10重量%和交联剂10~55重量%的辐射固化性粘合组合物。

[0005] 另外,在专利文献2中公开了用于提供光固化型粘接组合物的发明,所述光固化型粘接组合物提供即使在氧存在下进行光照射的情况下也具有与不存在氧的情况同等的粘接强度的层叠体。在该专利文献2中记载了一种光固化型粘接组合物,其包含(A) (甲基)丙烯酸酯低聚物、(B) 单官能的(甲基)丙烯酸类单体、(C) 2~4官能的(甲基)丙烯酸类单体、(D) 光反应引发剂、(E) 软化点为70~150℃的增粘剂和(F) 液态增塑剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2013-216742号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2016/163152号

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 如上所述,根据将粘合剂组合物印刷成所期望的形状之后进行与被粘物的贴合的方法,能够抑制废弃物的产生。另一方面,作为使粘合剂组合物固化的方法,为了避免被粘物的加热,理想的是利用光照射的方法,但在如果在固化时粘合剂组合物未被隔离件被覆而在氧存在下露出,则最外表面未固化,有时无法充分得到粘接性。因此,为了防止氧阻碍,需要将粘合剂组合物用隔离件密封,在非活性气体气氛下照射光而使反应进行。另外,即使在使用不易受到氧阻碍的材料来提高粘接性的情况下,蠕变保持力有时也变低,要求粘接性

和耐蠕变性这两者优异的光固化性树脂组合物。

[0012] 本发明的目的在于提供粘接性和耐蠕变性优异的光固化性树脂组合物。另外,本发明的目的在于提供使用该光固化性树脂组合物而成的粘合片、以及使用了该光固化性树脂组合物的层叠体的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本公开1涉及一种光固化性树脂组合物,其含有单官能(甲基)丙烯酸类单体、多官能(甲基)丙烯酸类单体、光聚合引发剂和热塑性树脂,上述热塑性树脂具有嵌段结构或接枝结构,上述光固化性树脂组合物的25℃时的粘度为0.001Pa·s以上且500Pa·s以下。

[0015] 本公开2涉及本公开1的光固化性树脂组合物,其中,上述热塑性树脂包含具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂。

[0016] 本公开3涉及本公开2的光固化性树脂组合物,其中,上述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂为(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物。

[0017] 本公开4涉及本公开2或3的光固化性树脂组合物,其中,上述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂中的上述源自苯乙烯的结构含有比例为3质量%以上。

[0018] 本公开5涉及本公开1、2、3或4的光固化性树脂组合物,其中,上述热塑性树脂包含三嵌段共聚物,上述热塑性树脂中的上述三嵌段共聚物的含有比例为50质量%以上。

[0019] 本公开6涉及本公开1、2、3、4或5的光固化性树脂组合物,其中,上述热塑性树脂的重均分子量为10万以上且50万以下。

[0020] 本公开7涉及本公开1、2、3、4、5或6的光固化性树脂组合物,其中,上述光固化性树脂组合物中的上述热塑性树脂的含有比例为1质量%以上且60质量%以下。

[0021] 本公开8涉及本公开7的光固化性树脂组合物,其中,上述光固化性树脂组合物中的上述热塑性树脂的含有比例为10质量%以上且40质量%以下。

[0022] 本公开9涉及本公开1、2、3、4、5、6、7或8的光固化性树脂组合物,其中,上述光固化性树脂组合物中的上述多官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例为0.3质量%以上且40质量%以下。

[0023] 本公开10涉及本公开1、2、3、4、5、6、7、8或9的光固化性树脂组合物,其中,以使照射量成为3000mJ/cm²的方式对上述光固化性树脂组合物照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到的固化物的凝胶分率为25质量%以上且60质量%以下。

[0024] 本公开11涉及一种粘合片,其具有包含本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9或10的光固化性树脂组合物的固化物的粘合剂层。

[0025] 本公开12涉及本公开11的粘合片,其具有基材和位于上述基材的至少一面且包含上述光固化性树脂组合物的固化物的粘合剂层。

[0026] 本公开13涉及一种层叠体的制造方法,其具有:印刷本公开1、2、3、4、5、6、7、8、9或10的光固化性树脂组合物的工序;以及使用所印刷的该光固化性树脂组合物贴附被粘物的工序。

[0027] 本公开14涉及本公开13的层叠体的制造方法,其中,印刷上述光固化性树脂组合物方法为丝网印刷、喷墨印刷或柔版印刷。

[0028] 以下,对本发明进行详述。

[0029] 从印刷性等观点出发,本发明人等研究了在将粘度调整为特定的范围的同时,使

光固化性树脂组合物含有单官能(甲基)丙烯酸类单体、多官能(甲基)丙烯酸类单体、光聚合引发剂和具有嵌段结构或接枝结构的热塑性树脂。其结果发现,能够得到粘接性和耐蠕变性优异的光固化性树脂组合物,从而完成了本发明。

[0030] 本发明的光固化性树脂组合物含有单官能(甲基)丙烯酸类单体。

[0031] 上述单官能(甲基)丙烯酸类单体是通过后述的光聚合引发剂的反应而进行聚合的聚合性单体,通过含有上述单官能(甲基)丙烯酸类单体,从而本发明的光固化性树脂组合物对各种基材的粘接性等变得优异。

[0032] 需要说明的是,在本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸或甲基丙烯酸,上述“(甲基)丙烯酸类单体”是指具有(甲基)丙烯酰基的单体,上述“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。另外,在本说明书中,上述“单官能(甲基)丙烯酸类单体”是指在1个分子中具有1个(甲基)丙烯酰基的单体。

[0033] 作为上述单官能(甲基)丙烯酸类单体,例如可举出单官能的(甲基)丙烯酸酯化合物、单官能的(甲基)丙烯酰胺化合物、单官能的(甲基)丙烯酰亚胺化合物等。

[0034] 作为上述单官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(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-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸双环戊烯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、四氢糠醇丙烯酸多聚体酯(日文:テトラヒドロフルフリルアルコールアクリル酸多量体エステル)、乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基琥珀酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基2-羟基丙基邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸2-(((丁基氨基)羰基)氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸(3-丙基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-丁基氧杂环丁烷-3-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)乙酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)丙酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)丁酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)戊酯、(甲基)丙烯酸(3-乙基氧杂环丁烷-3-基)己酯、 γ -丁内酯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-异丁基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-环己基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯等。

[0035] 需要说明的是,在本说明书中,上述“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0036] 作为上述单官能的(甲基)丙烯酸胺化合物,例如可举出:N,N-二甲基(甲基)丙烯酸胺、N-(甲基)丙烯酸基吗啉、N-羟基乙基(甲基)丙烯酸胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸胺、N-异丙基(甲基)丙烯酸胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酸胺等。

[0037] 作为上述单官能的(甲基)丙烯酸亚胺化合物,例如可举出N-(甲基)丙烯酸氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺等。

[0038] 本发明的光固化性树脂组合物中的上述单官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例的优选的下限为20质量%,优选的上限为90质量%。通过使上述单官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例为该范围,从而所得到的光固化性树脂组合物对各种基材的粘接性等变得更优异。上述单官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例的更优选的下限为30质量%,更优选的上限为85质量%。

[0039] 本发明的光固化性树脂组合物含有多官能(甲基)丙烯酸类单体。

[0040] 上述多官能(甲基)丙烯酸类单体是通过后述的光聚合引发剂的反应而进行聚合的聚合性单体,上述多官能的(甲基)丙烯酸类单体具有作为交联成分的作用。

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,上述“多官能(甲基)丙烯酸类单体”是指在1个分子中具有2个以上(甲基)丙烯酰基的单体。

[0042] 作为上述多官能(甲基)丙烯酸类单体,例如可举出多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、多官能的(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能的环氧(甲基)丙烯酸酯等。

[0043] 需要说明的是,在本说明书中,上述“环氧(甲基)丙烯酸酯”表示使环氧化合物中的全部环氧基与(甲基)丙烯酸反应而得到的化合物。

[0044] 上述多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯例如可以通过使具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物在催化剂量的锡系化合物的存在下与异氰酸酯化合物进行反应而得到。

[0045] 作为成为上述多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,例如可举出:异佛尔酮二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、氢化MDI、聚合MDI、1,5-萘二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化XDI、赖氨酸二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基)硫代磷酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、1,6,11-十一烷三异氰酸酯等。

[0046] 另外,作为成为上述多官能的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的原料的异氰酸酯化合物,也可以使用通过多元醇与过量的异氰酸酯化合物的反应而得到的链延长了的异氰酸酯化合物。

[0047] 作为上述多元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、甘油、山梨糖醇、三羟甲基丙烷、碳酸酯二醇、聚醚二醇、聚酯二醇、聚己内酯二醇等。

[0048] 作为上述具有羟基的(甲基)丙烯酸衍生物,例如可举出羟基烷基单(甲基)丙烯酸酯、二元醇的单(甲基)丙烯酸酯、三元醇的单(甲基)丙烯酸酯或二(甲基)丙烯酸酯等。

[0049] 作为上述羟基烷基单(甲基)丙烯酸酯,例如可举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0050] 作为上述二元醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、聚乙二醇等。

[0051] 作为上述三元醇,例如可举出三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油等。

[0052] 作为上述多官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可举出: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、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、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、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成双酚A二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成双酚F二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基二环戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改性异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚醚二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚己内酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷加成异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、环氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0053] 作为上述多官能的环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可举出双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚F型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚E型环氧(甲基)丙烯酸酯和它们的己内酯改性物等。

[0054] 本发明的光固化性树脂组合物中的上述多官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例的优选的下限为0.3质量%,优选的上限为40质量%。通过使上述多官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例为该范围,从而所得到的光固化性树脂组合物对各种基材的粘接性和耐蠕变性变得更优异。上述多官能(甲基)丙烯酸类单体的含有比例的更优选的下限为0.5质量%,更优选的上限为30质量%。

[0055] 本发明的光固化性树脂组合物优选含有具有包含氮原子的环式结构的化合物(以下,也称为“含氮环化合物”)作为聚合性单体。通过含有上述含氮环化合物,从而所得到的光固化性树脂组合物在氧存在下的光固化性变得更优异。上述含氮环化合物可以包含在上述单官能(甲基)丙烯酸类单体、上述多官能(甲基)丙烯酸类单体中,也可以不包含在上述单官能(甲基)丙烯酸类单体、上述多官能(甲基)丙烯酸类单体中。

[0056] 上述含氮环化合物优选包含选自具有内酰胺结构的单官能自由基聚合性单体和马来酰亚胺衍生物中的至少1种,更优选包含马来酰亚胺衍生物。

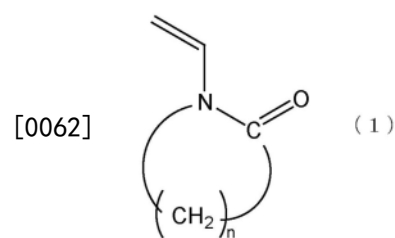
[0057] 上述具有内酰胺结构的单官能自由基聚合性单体和上述马来酰亚胺衍生物的反应体系基本上通过夺氢(Type II)反应来进行。基于夺氢反应的光自由基聚合不易受到氧阻碍,因此能够提高表面固化性。另外,在基于夺氢反应的光自由基聚合中,不是像裂解(Type I)反应那样得到线性的聚合物,而是得到支化聚合物,内聚力也变高。因此,通过含有上述具有内酰胺结构的单官能自由基聚合性单体、上述马来酰亚胺衍生物,从而所得到的光固化性树脂组合物能够得到更不易发生伴随表面固化性降低的渗出、伴随表面固化性和内聚力降低的内聚破坏的固化物。

[0058] 作为上述马来酰亚胺衍生物中的单官能马来酰亚胺,例如可举出:N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、4-羟基苯基马来酰亚胺、N-(4-羧基环己基甲基)马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(4-甲基苯基)马来酰亚胺、N-(2,6-二乙基苯基)马来酰亚胺、N-(2-氯苯基)马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-异丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-苯基甲基马来酰亚胺、N-(2,4,6-三溴苯基)马来酰亚胺、N-(3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基)马来酰亚胺、N-十八碳烯基马来酰亚胺、N-十二碳烯基马来酰亚胺、N-(2-甲氧基苯基)马来酰亚胺、N-(2,4,6-三氯苯基)马来酰亚胺、N-(1-羟基苯基)马来酰亚胺等。其中,从提高反应率的观点出发,理想的是,选择不具有氢键合于杂原子的结构的马来酰亚胺衍生物。另外,从提高粘接力的观点出发,可以使用具有氢键合于杂原子的结构的马来酰亚胺衍生物。作为上述单官能马来酰亚胺,具体而言,优选选自N-环己基马来酰亚胺、4-羟基苯基马来酰亚胺和N-(4-羧基环己基甲基)马来酰亚胺中的至少1种,更优选N-环己基马来酰亚胺。

[0059] 另外,作为上述马来酰亚胺衍生物中的多官能马来酰亚胺,例如可举出N,N'-亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-三亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-十二亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺、1,4-二马来酰亚胺环己烷、异佛尔酮双氨基甲酸酯双(N-乙基马来酰亚胺)、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间甲苯双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-亚联苯基双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基-亚联苯基)双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二甲基二苯基甲烷)双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-(3,3'-二乙基二苯基甲烷)双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基丙烷双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、N,N'-3,3'-二苯基砷双马来酰亚胺、N,N'-4,4'-二苯基砷双马来酰亚胺等。从提高反应率的观点出发,作为上述马来酰亚胺衍生物,可以并用上述单官能马来酰亚胺和这些多官能马来酰亚胺,但由于凝胶分率变高,所以不优选并用大量的多官能马来酰亚胺。

[0060] 上述具有内酰胺结构的单官能自由基聚合性单体优选为下述式(1)所示的化合物。

[0061] [化学式1]



[0063] 式(1)中,n表示2~6的整数。

[0064] 作为上述式(1)所示的化合物,例如可举出N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-ε-己内酰胺等。其中,优选N-乙烯基-ε-己内酰胺。

[0065] 本发明的光固化性树脂组合物中的上述含氮环化合物的含有比例的优选的下限为0.1质量%,优选的上限为30质量%。通过使上述含氮环化合物的含有比例为该范围,从而所得到的粘合片的表面固化性和对各种基材的粘接性变得更优异。上述含氮环化合物的含有比例的更优选的下限为0.5质量%,更优选的上限为25质量%。

[0066] 本发明的光固化性树脂组合物含有光聚合引发剂。

[0067] 上述光聚合引发剂优选包含选自夺氢型光聚合引发剂和聚合物型光聚合引发剂中的至少1种。通过使用选自上述夺氢型光聚合引发剂和上述聚合物型光聚合引发剂中的至少1种作为上述光聚合引发剂,从而所得到的固化物更不易发生伴随表面固化性降低的渗出、伴随表面固化性和内聚力降低的内聚破坏。上述光聚合引发剂更优选包含聚合物型光聚合引发剂。

[0068] 作为上述聚合物型光聚合引发剂,例如可举出(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦酸乙酯的聚合物、聚乙二醇二(β -4(4-(2-二甲基氨基-2-苄基)丁酰基苯基)哌嗪)丙酸酯、双(二苯甲酮-2-羧酸)聚乙二醇酯等。

[0069] 作为上述聚合物型光聚合引发剂中的市售品,例如可举出Omnipol TP、Omnipol 910、Omnipol 2702(均为IGM Resins公司制)等。

[0070] 作为上述夺氢型光聚合引发剂,优选二苯甲酮系光聚合引发剂。作为上述二苯甲酮系光聚合引发剂,例如可举出:二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基-二苯基硫醚、4-吗啉代二苯甲酮、4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、2-羧基二苯甲酮、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、1-(4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基)-2-甲苯磺酰基-2-甲基-1-丙酮、3-香豆素酮等。

[0071] 作为上述光聚合引发剂,也可以使用裂解型光聚合引发剂。

[0072] 作为上述裂解型光聚合引发剂,例如可举出1-羟基环己基苯基酮、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)苯基氧化膦等。

[0073] 本发明的光固化性树脂组合物中的上述光聚合引发剂的含量的优选的下限为1质量%,优选的上限为15质量%。通过使上述光聚合引发剂的含量为该范围,从而所得到的光固化性树脂组合物的保存稳定性和固化性变得更优异,并且所得到的粘合片对各种基材的粘接性变得更优异。上述光聚合引发剂的含量的更优选的下限为3质量%,更优选的上限为8质量%。

[0074] 本发明的光固化性树脂组合物含有热塑性树脂。

[0075] 上述热塑性树脂具有嵌段结构或接枝结构。

[0076] 通过含有具有上述嵌段结构或上述接枝结构的热塑性树脂,从而本发明的光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得优异。其中,上述热塑性树脂优选具有嵌段结构。

[0077] 需要说明的是,上述嵌段结构或上述接枝结构只要存在于上述热塑性树脂的分子中的任意部分即可,也可以在除此以外的部分存在无规结构。另外,即使上述热塑性树脂为具有共通结构的2种以上单体的聚合物,在该2种以上的单体为不同的化合物、且具有嵌段结构或接枝结构的情况下,也作为具有嵌段结构或接枝结构的热塑性树脂来看待。作为这样的例子,可举出源自3种丙烯酸类单体的丙烯酸系三嵌段共聚物等。

[0078] 上述热塑性树脂优选包含具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂或具有源自(甲基)丙烯酸类化合物的结构的热塑性树脂。通过含有上述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂或具有源自(甲基)丙烯酸类化合物的结构的热塑性树脂,从而所得到的光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得更优异。其中,上述热塑性树脂更优选包含具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂。

[0079] 作为上述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂,可举出(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物、丁二烯/苯乙烯、异戊二烯/苯乙烯、乙烯丁烯/苯乙烯、乙烯丙烯/苯乙烯等。其中,从提高与单官能(甲基)丙烯酸类单体和多官能(甲基)丙烯酸类单体的相容性和耐蠕变性的观点出发,优选(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物。

[0080] 上述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂中的上述源自苯乙烯的结构含有比例的优选的下限为3质量%。通过使上述源自苯乙烯的结构含有比例为3质量%以上,从而所得到的光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得更优异。上述源自苯乙烯的结构含有比例的更优选的下限为4质量%。

[0081] 另外,从与单官能(甲基)丙烯酸类单体和多官能(甲基)丙烯酸类单体的相容性和对被粘物的密合性的观点出发,上述具有源自苯乙烯的结构的热塑性树脂中的上述源自苯乙烯的结构含有比例的优选的上限为40质量%,更优选的上限为30质量%。

[0082] 作为上述具有源自(甲基)丙烯酸类化合物的结构的热塑性树脂,例如可举出:聚(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈/苯乙烯/(甲基)丙烯酸类共聚物、(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸类共聚物/丙烯酸/甲基丙烯酸类共聚物等。其中,从提高与单官能(甲基)丙烯酸类单体和多官能(甲基)丙烯酸类单体的相容性和耐蠕变性的观点出发,优选(甲基)丙烯酸/苯乙烯共聚物。

[0083] 上述热塑性树脂优选包含三嵌段共聚物。通过含有作为上述三嵌段共聚物的热塑性树脂,从而所得到的光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得更优异。

[0084] 其中,上述热塑性树脂更优选包含作为ABA型三嵌段共聚物的(甲基)丙烯酸/苯乙烯系三嵌段共聚物。

[0085] 上述热塑性树脂中的上述三嵌段共聚物含有比例的优选的下限为50质量%。通过使上述三嵌段共聚物含有比例为50质量%以上,从而所得到的光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得更优异。上述三嵌段共聚物含有比例的更优选的下限为70质量%。

[0086] 另外,上述三嵌段共聚物含有比例可以为100质量%,即,上述热塑性树脂可以仅包含上述三嵌段共聚物。

[0087] 上述热塑性树脂的重均分子量的优选的下限为10万,优选的上限为50万。通过使上述热塑性树脂的重均分子量为该范围,从而所得到的光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得更优异。上述热塑性树脂的重均分子量的更优选的下限为15万,更优选的上限为40万。

[0088] 需要说明的是,上述重均分子量例如可以通过使用凝胶渗透色谱(GPC)测定聚苯乙烯换算的分子量分布而求出。具体而言,例如通过使用凝胶渗透色谱(Waters公司制,“2690 Separations Module”等),在以下的条件下进行测定等而求出。

[0089] 溶剂:四氢呋喃

[0090] 样品流量:1mL/min

[0091] 检测器:差示折射计RI

[0092] 柱:GPC KF-806L(昭和电工公司制)

[0093] 柱温(测定温度):40℃

[0094] 注入量:20 μ L

[0095] 本发明的光固化性树脂组合物的上述热塑性树脂含有比例的优选的下限为1质量%,优选的上限为60质量%。通过使上述热塑性树脂含有比例为该范围,从而所得到的

光固化性树脂组合物的耐蠕变性变得更优异。上述热塑性树脂的含有比例的更优选的下限为10质量%，更优选的上限为40质量%。

[0096] 本发明的光固化性树脂组合物优选进一步含有增粘剂。

[0097] 作为上述增粘剂，例如可举出松香系树脂、萜烯系树脂等。

[0098] 作为上述松香系树脂，例如可举出松香二醇等。

[0099] 上述松香二醇只要是在分子内分别具有松香骨架和羟基各2个的松香改性二醇就没有特别限定。分子内具有松香成分的二醇被称为松香多元醇，其中除了松香成分以外的骨架有聚丙二醇 (PPG) 那样的聚醚型、和缩合系聚酯多元醇、内酯系聚酯多元醇、聚碳酸酯二醇那样的聚酯型。

[0100] 作为上述松香二醇，例如可举出：使松香与多元醇反应而得到的松香酯、使松香与环氧化合物反应而得到的环氧改性松香酯、具有松香骨架的聚醚等具有羟基的改性松香等。它们可以通过以往公知的方法来制造。

[0101] 作为上述松香成分，例如可举出：松香酸、脱氢松香酸、二氢松香酸、四氢松香酸、二松香酸、新松香酸等松香酸衍生物、左旋海松酸等海松酸型树脂酸、将它们氢化而得到的氢化松香、将它们歧化而得到的歧化松香等。

[0102] 作为上述松香系树脂中的市售品，例如可举出：PINECRYSTAL D-6011、PINECRYSTAL KE-615-3、PINECRYSTAL KR-614、PINECRYSTAL KE-100、PINECRYSTAL KE-311、PINECRYSTAL KE-359、PINECRYSTAL KE-604、PINECRYSTAL D-6250 (均为荒川化学工业公司制) 等。

[0103] 作为上述萜烯系树脂，例如可举出萜烯酚系树脂等。

[0104] 上述萜烯酚系树脂是指作为由松脂、橘子皮等天然物得到的精油成分的萜烯系树脂与酚的共聚物，也包括该共聚物的至少一部分氢化而得到的部分氢化萜烯酚系树脂或完全氢化而得到的完全氢化萜烯酚系树脂。

[0105] 这里，完全氢化萜烯酚系树脂是通过将萜烯酚系树脂实质上完全氢化而得到的萜烯系树脂，部分氢化萜烯酚系树脂是通过将萜烯酚系树脂部分氢化而得到的萜烯系树脂。并且，萜烯酚系树脂具有来自萜烯的双键和来自酚类的芳香族环双键。因此，完全氢化萜烯酚系树脂是指萜烯部位和酚部位这两个部位完全或几乎被氢化的树脂，部分氢化萜烯酚系树脂是指这些部位的氢化程度不完全而是部分氢化的树脂。作为上述进行氢化的方法、反应形式，没有特别限定。

[0106] 作为上述萜烯酚系树脂中的市售品，例如可举出YASUHARA CHEMICAL公司制的YS Polyester NH (完全氢化萜烯酚系树脂) 等。

[0107] 本发明的光固化性树脂组合物中的上述增粘剂的含有比例的优选的下限为5质量%，优选的上限为50质量%。通过使上述增粘剂的含有比例为该范围，从而所得到的光固化性树脂组合物对各种基材的粘接性变得更优异。上述增粘剂的含有比例的更优选的下限为10质量%，更优选的上限为40质量%。

[0108] 从通过调整粘度来提高印刷性等观点出发，本发明的光固化性树脂组合物可以含有填料。

[0109] 作为上述填料，可以使用无机填料、有机填料。

[0110] 作为上述无机填料，例如可举出：二氧化硅、滑石、玻璃珠、石棉、石膏、硅藻土、绿

土、膨润土、蒙脱石、绢云母、活性白土、氧化铝、氧化锌、氧化铁、氧化镁、氧化锡、氧化钛、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化镁、氢氧化铝、氮化铝、氮化硅、硫酸钡、硅酸钙等。

[0111] 作为上述有机填料,例如可举出聚酯微粒、聚氨酯微粒、乙烯基聚合物微粒、(甲基)丙烯酸类聚合物微粒等。

[0112] 其中,优选二氧化硅,更优选气相二氧化硅。

[0113] 本发明的光固化性树脂组合中的上述填料的含有比例的优选的下限为0.3质量%,优选的上限为15质量%。通过使上述填料的含有比例为该范围,从而所得到的光固化性树脂组合维持优异的粘接性,并且容易进行粘度调整等。上述填料的含有比例的更优选的下限为0.5质量%,更优选的上限为10质量%。

[0114] 从提高印刷性等观点出发,本发明的光固化性树脂组合可以含有消泡剂。

[0115] 作为上述消泡剂,例如可举出有机硅系消泡剂、丙烯酸类聚合物系消泡剂、乙烯基醚聚合物系消泡剂、烯炔聚合物系消泡剂等。

[0116] 本发明的光固化性树脂组合中的上述消泡剂的含有比例的优选的下限为0.3质量%,优选的上限为5质量%。通过使上述消泡剂的含有比例为该范围,从而所得到的光固化性树脂组合的印刷性变得更优异。上述消泡剂的含有比例的更优选的下限为0.5质量%,更优选的上限为3质量%。

[0117] 本发明的光固化性树脂组合可以在不妨碍本发明目的的范围进一步含有增塑剂、硅烷偶联剂、敏化剂、热固化剂、固化延迟剂、抗氧化剂、储存稳定剂、分散剂等公知的各种添加剂。

[0118] 另外,从防止光反应性降低的观点出发,本发明的光固化性树脂组合优选实质上不含有机溶剂,具体而言,光固化性树脂组合中的有机溶剂的含量优选为1.5质量%以下。

[0119] 作为制备本发明的光固化性树脂组合的方法,例如可举出:使用混合机将上述单官能(甲基)丙烯酸类单体、上述多官能(甲基)丙烯酸类单体、上述光聚合引发剂、上述热塑性树脂和根据需要添加的添加剂等进行混合的方法等。作为上述混合机,例如可举出均质分散机、均质混合机、万能混合机、行星式混合机、捏合机、三辊机等。

[0120] 本发明的光固化性树脂组合适合用于印刷。如果通过印刷在被粘物(基材)上以所期望的图案进行涂敷而形成粘合剂层,则与通过在即将贴合片状的粘合剂之前进行裁断而得到所期望的形状的粘合剂的情况相比,具有能够省略裁断作业的优点。其结果是,能够抑制废弃物的产生,降低环境负荷。

[0121] 本发明的光固化性树脂组合的25℃时的粘度的下限为0.001Pa·s,上限为500Pa·s。通过使上述粘度为该范围,从而本发明的光固化性树脂组合适合用于印刷。上述粘度的优选的下限为0.01Pa·s,优选的上限为300Pa·s,更优选的下限为0.1Pa·s,更优选的上限为100Pa·s。

[0122] 需要说明的是,上述粘度例如可以通过如下方式测定:使用VISCOMETER TV-22(东机产业公司制)作为E型粘度计,利用CP1的锥板,从各粘度区域中的最佳扭矩数中适当选择1~100rpm的转速。

[0123] 对于本发明的光固化性树脂组合而言,通过以使照射量成为3000mJ/cm²的方式对该光固化性树脂组合照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,从而所得到的固化物

的凝胶分率的优选的下限为25质量%，优选的上限为60质量%。

[0124] 通过使上述固化物的凝胶分率为该范围，从而所得到的光固化性树脂组合物的固化后的粘接性和耐蠕变性变得更优异。上述固化物的凝胶分率的更优选的下限为30质量%，更优选的上限为50质量%。

[0125] 需要说明的是，上述固化物的凝胶分率可以通过以下的方法进行测定。

[0126] 即，首先，以使照射量成为 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式对光固化性树脂组合物照射波长395nm、照度 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线，由此得到固化物。在玻璃瓶中计量0.15g所得到的固化物后，浸渍于四氢呋喃30g中，在 23°C 振荡浸渍24小时。接下来，经由200目的过滤器取出固化物后，在 110°C 加热1小时进行干燥。然后，测定固化物的质量，可以通过下述式算出凝胶分率。

[0127] 凝胶分率(质量%) = $(W_2/W_1) \times 100$

[0128] W_1 : 浸渍于 23°C 的四氢呋喃之前的固化物的质量

[0129] W_2 : 浸渍于 23°C 的四氢呋喃后取出并进行干燥后的固化物的质量

[0130] 对于本发明的光固化性树脂组合物而言，将该光固化性树脂组合物涂敷于基材上，以使照射量成为 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射波长395nm、照度 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线，由此得到的固化物的玻璃化转变温度的优选的下限为 -10°C ，优选的上限为 25°C 。通过使上述固化物的玻璃化转变温度为该范围，从而所得到的光固化性树脂组合物对各种基材的粘接性变得更优异。上述固化物的玻璃化转变温度的更优选的下限为 -5°C ，更优选的上限为 15°C 。

[0131] 需要说明的是，上述固化物的玻璃化转变温度可以通过以下的方法进行测定。

[0132] 即，首先，将上述光固化性树脂组合物涂敷在作为基材的脱模PET膜上。然后，使用紫外线照射装置，以使照射量成为 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射波长395nm、照度 $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线，由此使光固化性树脂组合物固化而得到固化物。

[0133] 对于所得到的固化物，可以使用动态粘弹性测定装置求出在以下的条件下进行动态粘弹性测定时的 $\tan\delta$ 峰温度作为玻璃化转变温度。作为上述动态粘弹性测定装置，例如可以使用DVA-200 (IT计测控制公司制) 等。

[0134] <条件>

[0135] 剪切法

[0136] 测定温度： $-70^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$

[0137] 升温速度： $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$

[0138] 应变量： 0.1%

[0139] 频率： 1Hz

[0140] 本发明的光固化性树脂组合物可以通过照射紫外线使其固化来形成粘合剂层，作为其使用方法，可以在基材(隔离件)上形成粘合剂层而制作能够转印至被粘物的粘合片，也可以在被粘物上直接形成粘合剂层。就在被粘物上直接形成粘合剂层的方法而言，能够使贴合的次数为最低限度，且能够防止贴合时气泡进入界面。另一方面，就在基材(隔离件)上形成粘合剂层的方法而言，粘合剂层通过转印而配置在被粘物上，因此具有施工上的制约少的优点。

[0141] 具有包含本发明的光固化性树脂组合物的固化物的粘合剂层的粘合片也是本发明之一。

[0142] 本发明的粘合片可以是不具有基材的非支撑型的粘合片,也可以是支撑型的粘合片,即具有基材和位于上述基材的至少一面且包含本发明的光固化性树脂组合物的固化物的粘合剂层的粘合片。

[0143] 在本发明的粘合片具有基材的情况下,可以是在基材的单面具有上述粘合剂层的单面粘合片,也可以是在两面具有上述粘合剂层的两面粘合片。

[0144] 作为上述基材,例如可举出:由丙烯酸类树脂(日文:アクリル)、烯炔、聚碳酸酯、氯乙烯、ABS、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、尼龙、氨基甲酸酯、聚酰亚胺等树脂形成的片材、具有网眼状的结构片材、开有孔的片材等。

[0145] 具有印刷本发明的光固化性树脂组合物的工序、以及使用所印刷的该光固化性树脂组合物贴附被粘物的工序的层叠体的制造方法也是本发明之一。

[0146] 在本发明的层叠体的制造方法中,作为印刷本发明的光固化性树脂组合物的方法,例如可举出丝网印刷、喷墨印刷、柔版印刷、凹版印刷、狭缝涂布(日文:スロットダイコーティング)、刮刀涂布、喷涂、旋涂、模版印刷(日文:ステンシル印刷)、点胶、喷射点胶、反向胶印等。其中,优选丝网印刷、喷墨印刷或柔版印刷,更优选丝网印刷。

[0147] 作为上述被粘物的材质,例如可举出不锈钢、铝等金属、树脂等。

[0148] 发明效果

[0149] 根据本发明,能够提供粘接性和耐蠕变性优异的光固化性树脂组合物。另外,根据本发明,能够提供使用该光固化性树脂组合物而成的粘合片、以及使用了该光固化性树脂组合物的层叠体的制造方法。

具体实施方式

[0150] 以下,举出实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0151] (实施例1~13、比较例1~5)

[0152] 按照表1、2中记载的配合比,将各材料用行星式搅拌机(THINKY公司制,“Awatori Rentaro”)混合,得到了实施例和比较例的各光固化性树脂组合物。

[0153] 表中以缩写记载的材料的具体情况如下所述。

[0154] (单官能(甲基)丙烯酸类单体)

[0155] • CBA:乙基卡必醇丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制,“VISCOAT # 190”)

[0156] • MEDOL-10:(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲基丙烯酸酯(大阪有机化学工业公司制)

[0157] • M-140:N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺(东亚合成公司制,含氮环化合物)

[0158] (多官能(甲基)丙烯酸类单体)

[0159] • UA-160TM:聚醚系多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯(新中村化学工业公司制)

[0160] (含氮环化合物)

[0161] • CHMI:N-环己基马来酰亚胺(日本触媒公司制)

[0162] (光聚合引发剂)

[0163] • Omnipol TP:(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦酸乙酯的聚合物(IGM Resins公司制,聚合物型光聚合引发剂)

- [0164] • Ominopol 910:聚乙二醇二(β-4(4-(2-二甲基氨基-2-苄基)丁酰基苯基)哌嗪)丙酸酯(IGM Resins公司制,聚合物型光聚合引发剂)
- [0165] (热塑性树脂)
- [0166] • 丙烯酸类聚合物A:丙烯酸系无规共聚物(Saiden Chemical Industry制,重均分子量46万,单体组成(丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯))
- [0167] • LA2330:丙烯酸系三嵌段共聚物(Kuraray公司制,重均分子量12万)
- [0168] • 丙烯酸/苯乙烯聚合物A:苯乙烯/丙烯酸丁酯/苯乙烯系三嵌段共聚物(源自苯乙烯的结构含有比例20质量%,重均分子量30万,三嵌段比率90%)
- [0169] • 丙烯酸/苯乙烯聚合物B:苯乙烯/丙烯酸丁酯/苯乙烯系三嵌段共聚物(源自苯乙烯的结构含有比例2.8质量%,重均分子量30万,三嵌段比率90%)
- [0170] • 丙烯酸/苯乙烯聚合物C:苯乙烯/丙烯酸丁酯/苯乙烯系三嵌段共聚物(源自苯乙烯的结构含有比例20质量%,重均分子量30万,三嵌段比率50%)
- [0171] • 丙烯酸/苯乙烯聚合物D:苯乙烯/丙烯酸丁酯/苯乙烯系三嵌段共聚物(源自苯乙烯的结构含有比例20质量%,重均分子量30万,三嵌段比率40%)
- [0172] • 丙烯酸类接枝聚合物A:后述的“(丙烯酸类接枝聚合物A的合成)”中得到的聚合物(重均分子量48万),相当于聚(甲基)丙烯酸酯
- [0173] (增粘剂)
- [0174] • KE-359:松香酯(荒川化学工业公司制)
- [0175] • D-6011:松香二醇(荒川化学工业公司制)
- [0176] (填料)
- [0177] • R805:气相二氧化硅(NIPPON AEROSIL公司制)
- [0178] (消泡剂)
- [0179] • KS-66:有机硅系消泡剂(信越化学工业公司制)
- [0180] (丙烯酸类接枝聚合物A的合成)
- [0181] 准备具备温度计、搅拌机、冷却管的反应器。在该反应器内加入丙烯酸丁酯73.8质量份、丙烯酸0.2质量份、烯-丁烯大分子单体20质量份、十二烷基硫醇0.014质量份和乙酸乙酯80质量份后,将反应器加热而开始回流。接着,在上述反应器内添加作为聚合引发剂的1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷0.01质量份,在回流下开始聚合。接下来,在聚合开始起1小时后和2小时后,也各添加0.01质量份的1,1-双(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷,此外,在聚合开始起4小时后添加0.05质量份的过氧化新戊酸叔己酯,继续聚合反应。然后,从聚合开始起8小时后,得到了固体成分60质量%、重均分子量48万的丙烯酸类接枝聚合物A的乙酸乙酯溶液。
- [0182] 需要说明的是,所得到的丙烯酸类接枝聚合物A的重均分子量是使用凝胶渗透色谱(Waters公司制,“2690 Separations Module”等),在以下的条件下测定的。
- [0183] <条件>
- [0184] 溶剂:四氢呋喃
- [0185] 样品流量:1mL/min
- [0186] 检测器:差示折射计RI
- [0187] 柱:GPC KF-806L(昭和电工公司制)

[0188] 柱温(测定温度):40℃

[0189] 注入量:20μL

[0190] (粘度)

[0191] 采集0.4mL所得到的各光固化性树脂组合物,使用VISCOMETER TV-22(东机产业公司制)作为E型粘度计,利用CP1的锥板,在25℃、10rpm的条件下测定粘度。将结果示于表1、2。

[0192] (固化物的凝胶分率)

[0193] 使用涂抹器将所得到的各光固化性树脂组合物涂敷于脱模PET膜(NIPPA公司制,“1-E”,厚度50μm)上。接下来,使用间歇式UV LED固化装置(CSS公司制,“UV-LED PROCESSOR LSS-61”),以使照射量成为3000mJ/cm²的方式照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到了厚度50μm的固化物。然后,用脱模PET膜(NIPPA公司制,“1-C”,厚度38μm)将大气面密封,得到了层叠体。

[0194] 从所得到的层叠体剥离两个脱模膜,在玻璃瓶中计量光固化性树脂组合物的固化物0.15g后,浸渍于四氢呋喃30g中,在23℃振荡浸渍24小时。接下来,介由200目的过滤器取出固化物后,在110℃加热1小时进行干燥。然后,测定固化物的质量,通过下述式算出凝胶分率。将结果示于表1、2。

[0195] 凝胶分率(质量%) = $(W_2/W_1) \times 100$

[0196] W_1 :浸渍于23℃的四氢呋喃之前的固化物的质量

[0197] W_2 :浸渍于23℃的四氢呋喃后取出并干燥后的固化物的质量

[0198] (固化物的玻璃化转变温度)

[0199] 从与上述“(固化物的凝胶分率)”同样地操作而得到的层叠体剥离两个脱模膜,将光固化性树脂组合物的固化物层叠而制成厚度1mm后,贴附于夹具,使用动态粘弹性测定装置(IT计测控制公司制,“DVA-200”) 在以下的条件下进行动态粘弹性测定,得到了粘弹性曲线图。求出所得到的粘弹性曲线图中的tanδ峰温度作为上述玻璃化转变温度。将结果示于表1、2。

[0200] <条件>

[0201] 剪切法

[0202] 测定温度:-70~200℃

[0203] 升温速度:1℃/分钟

[0204] 应变量:0.1%

[0205] 频率:1Hz

[0206] <评价>

[0207] 对实施例和比较例中得到的各光固化性树脂组合物进行了以下的评价。将结果示于表1、2。

[0208] (180°剥离粘接力)

[0209] 利用涂抹器将所得到的各光固化性树脂组合物涂布于易粘接性聚酯膜(东洋纺公司制,“Cosmoshine A4100”)的内侧处理面上。然后,在不密封涂敷层上表面的情况下,在大气环境下,使用间歇式UV LED固化装置(CSS公司制,“UV-LED PROCESSOR LSS-61”),以使照射量成为3000mJ/cm²的方式照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到了厚度50μm

的固化物。照度和累积光量使用紫外线照射计UVR-T2、受光部UD-T36T2(TOPCON公司制)进行测定。接下来,用脱模PET膜(NIPPA公司制,“1-C”,厚度38 μm)将大气面密封,以成为宽度25mm、长度200mm(被粘面25mm \times 125mm)的方式进行切割,制作了层叠膜。然后,从层叠膜剥离脱模PET膜,将露出的面贴合于SUS基板,用2kg辊往复一次,由此进行压接,得到了试验片。将所得到的试验片在25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下保存24小时,使用万能试验机(A&D公司制,“Tensilon RTI-1310”),以300mm/min的速度进行180 $^{\circ}$ 剥离,由此测定了180 $^{\circ}$ 剥离粘接力。

[0210] (耐蠕变性)

[0211] 将与上述“(固化物的凝胶分率)”同样地操作而得到的层叠体切割成25mm \times 25mm,剥离一个脱模PET膜(1-C),将固化物贴合于宽度25mm、长度100mm、厚度2mm、长边端部开有5mm孔的经镜面研磨的SUS基板。接下来,剥离另一个脱模PET膜(1-E),在露出的固化物面上贴合同样的SUS基板的镜面研磨面后,使用万能试验机(A&D公司制,“Tensilon RTI-1310”)以215N进行压接,在25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下静置24小时,得到了试验片。

[0212] 将S字钩挂在一个SUS基板上而将所得到的试验片悬挂,进一步地在另一个SUS基板上悬挂1kg的重物。

[0213] 将其在25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置,测定直至重物落下为止的时间,按照以下的基准评价耐蠕变性。

[0214] ○:即使经过48小时,重物也不落下

[0215] △:至重物落下为止的时间为24小时以上且小于48小时

[0216] ×:至重物落下为止的时间小于24小时

[0217] (印刷性)

[0218] (1)印刷方式

[0219] (1-1)柔版印刷(实施例1、比较例4)

[0220] 对于所得到的光固化性树脂组合物,使用柔版印刷装置(MT TECH公司制,“小型柔版印刷试验机 FC11”),以成为10 μm 厚度的方式涂敷在PET膜(NIPPA公司制,“1-E”,厚度50 μm)上。接下来,使用间歇式UV LED固化装置(CSS公司制,“UV-LED PROCESSOR LSS-61”),以使照射量成为3000mJ/cm²的方式照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到了厚度50 μm 的固化物。

[0221] (1-2)丝网印刷(实施例2~12、比较例1~3、5)

[0222] 对于所得到的光固化性树脂组合物,使用丝网印刷机(SERIA公司制,“SSA-PC560E”),在PET膜(NIPPA公司制,“1-E”,厚度50 μm)的内侧处理面上进行图案涂敷,进行丝网印刷。丝网印刷版使用了经图案处理的80目的印刷版。接下来,使用间歇式UV LED固化装置(CSS公司制,“UV-LED PROCESSOR LSS-61”),以使照射量成为3000mJ/cm²的方式照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到了厚度50 μm 的固化物。

[0223] (1-3)喷墨印刷(实施例13)

[0224] 对于所得到的光固化性树脂组合物,使用喷墨装置(富士胶片公司制,“Materials Printer DMP-2831”),以使厚度成为约2 μm 的方式涂敷在PET膜(NIPPA公司制,“1-E”,厚度50 μm)上。接下来,使用间歇式UV LED固化装置(CSS公司制,“UV-LED PROCESSOR LSS-61”),以使照射量成为3000mJ/cm²的方式照射波长395nm、照度500mW/cm²的紫外线,由此得到了固化物。

- [0225] (2)印刷性的评价
- [0226] 通过目视来确认所得到的各固化物,按照以下的基准评价印刷性。
- [0227] ○:得到均匀的厚度、表面平滑性的固化物的情况
- [0228] ×:厚度不均匀、产生了表面凹凸、收缩(日文:ハジキ)的情况
- [0229] [表1]

[0230]

		实施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
单官能 (甲基)丙烯酸类 单体	无氮环	26.2	24.1	22.6	26.2	23.4	22.6	25.5	26.7	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	
	含氮环化合物	26.2	24.1	22.6	26.2	23.4	22.6	25.5	26.7	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	
多官能 (甲基)丙烯酸类单体 含氮环化合物	无氮环	13.1	12.0	11.3	13.1	11.7	11.3	12.7	13.4	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	
	马来酰亚胺衍生物	3.3	2.9	2.7	3.3	3.0	2.7	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
组成 (质量份)	光聚合引发剂	1.3	1.2	1.1	1.3	1.3	1.1	1.3	-	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	
	丙烯酸系 无规共聚物	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
热塑性树脂	丙烯酸类 三胺段共聚物	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
	丙烯酸系 二胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	丙烯酸/苯乙烯系 三胺段共聚物	13	20	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	
	丙烯酸/苯乙烯系 三胺段共聚物	-	-	-	13	20	25	13	13	-	-	-	-	-	
	丙烯酸/苯乙烯系 二胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	-	-	-	
	丙烯酸/苯乙烯系 三胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	丙烯酸/苯乙烯系 三胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸系 三胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸系 二胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙烯酸系 三胺段共聚物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
增粘剂	丙烯酸系 接枝共聚物A	4.1	3.8	3.5	4.1	3.7	3.5	4.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	
	丙烯酸系 接枝共聚物A	8.3	7.6	7.1	8.3	7.4	7.1	8.1	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	
填料	R805	-	-	-	-	-	-	2.2	-	-	-	-	-	-	
	KS-86	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
固化物的凝胶分率(质量%)	粘度(Pa·s)	1.1	7.1	12.6	4.4	12.4	19.9	5.1	4.4	6.3	4.1	4.0	4.2	1.1	
	固化物的玻璃化转变温度(°C)	39.2	34.1	30.3	39.1	35.6	32.1	37.8	35.5	33.6	39.0	31.1	30.6	39.2	
评价	180°剥离粘接力(N/inch)	-1.3	-2.8	-3.6	1.7	2.2	2.9	1.7	1.7	0.8	1.6	1.1	1.1	-1.3	
	耐蠕变性	10.1	9.9	8.9	15.6	15.8	16.9	15.2	15.6	14.6	12.1	12.8	12.1	10.1	
印刷性	印刷方式	Δ	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	Δ	Δ	Δ	Δ	
	评价	柔版	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	丝网	喷墨	

[0231] [表2]

[0232]

				比较例					
				1	2	3	4	5	
组成 (质量份)	单官能 (甲基)丙烯酸类单体	无氮环	CBA	26.2	24.1	22.6	32.0	25.3	
			MEDOL-10	26.2	24.1	22.6	32.0	25.3	
		含氮环化合物	M-140	13.1	12.0	11.3	16.0	12.5	
	多官能 (甲基)丙烯酸类单体	无氮环	UA-160TM	3.3	2.9	2.7	3.0	-	
	含氮环化合物	马来酰亚胺衍生物	CHMI	1.3	1.2	1.1	1.2	1.2	
	光聚合引发剂			Omnipol TP	1.9	1.8	1.7	2.0	1.8
				Omnipol 910	1.9	1.8	1.7	2.0	1.8
	热塑性树脂		丙烯酸系 无规共聚物	丙烯酸类聚合物A	13	20	25	-	-
			丙烯酸系 三嵌段共聚物	LA2330	-	-	-	-	-
			丙烯酸/苯乙烯系 三嵌段共聚物	丙烯酸/苯乙烯 聚合物A	-	-	-	-	20
			丙烯酸/苯乙烯系 三嵌段共聚物	丙烯酸/苯乙烯 聚合物B	-	-	-	-	-
			丙烯酸/苯乙烯系 三嵌段共聚物	丙烯酸/苯乙烯 聚合物C	-	-	-	-	-
			丙烯酸/苯乙烯系 三嵌段共聚物	丙烯酸/苯乙烯 聚合物D	-	-	-	-	-
			丙烯酸系 接枝共聚物	丙烯酸类 接枝聚合物A	-	-	-	-	-
	增粘剂			KE-359	4.1	3.8	3.5	3.8	3.8
D-6011				8.3	7.6	7.1	7.6	7.6	
填料			R805	-	-	-	-	-	
消泡剂			KS-66	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
粘度 (Pa · s)				4.1	9.4	14.8	0.02	12.0	
固化物的凝胶分率 (质量%)				38.9	35.4	31.6	54.0	0.3	
固化物的玻璃化转变温度 (°C)				-2.8	-3.6	-4.8	-3.5	2.0	
评价	180° 剥离粘接性 (N/inch)			3.9	3.4	2.9	0.5	18.9	
	耐蠕变性			×	×	×	×	×	
	印刷性	印刷方式		丝网	丝网	丝网	柔版	丝网	
评价		○	○	○	×	○			

[0233] 产业上的可利用性

[0234] 根据本发明,能够提供粘接性和耐蠕变性优异的光固化性树脂组合物。另外,根据本发明,能够提供使用该光固化性树脂组合物而成的粘合片、以及使用了该光固化性树脂组合物的层叠体的制造方法。