

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

光硬化性樹脂組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係有關光硬化性樹脂組成物，其具有優異之膜厚硬化性及硬化物具有高的遮蔽性，且具有優異之貯存安定性。

【0002】 以往，遮蔽性高的一種光硬化性樹脂組成物常用於撓性配線板用的被覆材料(參照日本特開 2013-194156 號公報)、原始模型之複製品用鑄造材料(參照日本特開平 11-060962 號公報)、雙凸透鏡之黑條(參照日本特開 2013-082924 號公報)及電子設備等之組裝用接著劑(參照日本特開 2014-025021 號公報)等。對光硬化性樹脂組成物賦予遮蔽性的代表方法係可列舉如調配碳黑顏料，惟得到遮蔽性的同時，因紫外線等之活性能量射線的大部分由碳黑吸收，故產生顏料的濃度過高之硬化性不佳的問題。

【先前技術】

【0003】 從上述背景，在日本特開平 11-060962 號公報中揭示：因含有具有經由光自由基聚合起始劑、酸而著色之特徵的無色染料、光酸產生劑及乙烯性不飽和化合物之澆注用感光性樹脂組成物，使硬化物為黑色，且具有優異之膜厚硬

化性。此係利用「經光的照射而產生之自由基種」比「經光的照射而產生之酸」的產生速度更快。亦即，經由酸而變黑之前，透過光而硬化至底部。

【發明內容】

【0004】 然而，爲了在澆注用樹脂中使用雖需有優異之膜厚硬化性，惟在日本特開平 11-060962 號公報中揭示之澆注用感光性樹脂組成物中的膜厚硬化性並不足。

【0005】 本發明者等殷鑑於上述課題，專心致志進行檢討。其結果完成有關光硬化性樹脂組成物之本發明。接著，說明本發明之重點。本發明之一實施形態係含有(A)至(E)成分之光硬化性樹脂組成物。

(A)成分：無色染料(leuco dye)

(B)成分：光酸產生劑(PAG：photo-acid generator)

(C)成分：自由基聚合性化合物(具有 3 級胺骨架之(甲基)丙烯酸酯除外)

(D)成分：光自由基聚合起始劑

(E)成分：3 級胺化合物。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

【0006】 本發明之一實施形態係含有(A)至(E)成分之光硬化性樹脂組成物。

(A)成分：無色染料(leuco dye)

(B)成分：光酸產生劑(PAG：photo-acid generator)

(C)成分：自由基聚合性化合物(具有 3 級胺骨架之(甲基)丙烯酸酯除外)

(D)成分：光自由基聚合起始劑

(E)成分：3 級胺化合物

【0007】 利用該結構，可得到具有優異之膜厚硬化性且硬化物具有高的遮蔽性之光硬化性樹脂組成物。而且，上述光硬化性樹脂可具有優異之貯存安定性。

【0008】 以下說明本發明之實施形態。而且，本發明並不限於以下之實施形態。

【0009】 本說明書中，呈示範圍之「X 至 Y」係「X 以上(包含 X)至 Y 以下(包含 Y)」之意，「重量」與「質量」、「重量%」與「質量%」及「重量份」與「質量份」視為同義詞。而且，除非另有說明，操作及物性等之測定係在室溫(20 至 25℃)/相對濕度 40 至 50%之條件下測定。另外，「(甲基)丙烯酸酯」係「丙烯酸酯」或「甲基丙烯酸酯」之意。

<(A)成分>

【0010】 本發明之(A)成分的無色染料係經由與酸的接觸而顯色之化合物，可對硬化物賦予遮蔽性。而且，無色染料可依種類而顯色成黑色、藍色、綠色及紅色等，惟從遮蔽性優異之觀點，以得到黑色顯色之無色染料為佳。

【0011】 (A)成分之中，得到黑色顯色之無色染料並無特別限定，其例可列舉如：3-二丁胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃

母體、3-二丙基胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體、3-二乙胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體、3-二甲胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體、3-二乙胺基-6-甲基-7-二甲基苯胺基螢光黃母體、3-(4-二乙胺基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮雜苯酞等。該等可使用 1 種或將 2 種以上(包含 2 種)混合使用。該等之中，由硬化物之遮蔽性及光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性的觀點，以 3-二丁胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體、3-二乙胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體為佳。

【0012】 作為本發明之(A)成分的市售品，並無特別限定，可列舉：S-205、BLACK305、ETAC、BLACK100、NIR BLACK78(山田化學工業股份有限公司製造)；ODB、ODB-2、ODB-4、ODB-250、Black-XV(山本化成股份有限公司製造)等。

【0013】 本發明之(A)成分的較佳調配量，相對於下述(C)成分 100 質量份，係在 0.01 至 20 質量份之範圍，以 0.05 至 10 質量份為佳，以 0.5 至 5 質量份更佳。(A)成分為 0.01 質量份以上(包含 0.01 質量份)時，硬化物可具有高的遮蔽性。而且，(A)成分為 20 質量份以下(包含 20 質量份)時，光硬化性樹脂組成物可具有優異之膜厚硬化性。

<(B)成分>

【0014】 本發明之(B)成分的光酸產生劑係經活性能量射線的照射而產生路易斯酸或布氏酸等酸之化合物。通過由上述(B)成分產生之酸可使上述(A)成分的無色染料顯色。而且，從可兼顧遮蔽性及光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性的觀

點，以在 365nm 以上之波長區域具有吸收之光酸產生劑為佳。上述(B)成分大致可分為鎔鹽系光酸產生劑與非離子性光酸產生劑。

【0015】 可在本發明中使用之鎔鹽並無特別限定，其例可列舉如：六氟銻酸鹽陰離子、四氟硼酸鹽陰離子、六氟磷酸鹽陰離子、 $[\text{PR}_6]^-$ (惟 R 各自獨立為氟原子或碳數 1 至 12 之氟烷基，至少 1 個 R 為碳數 1 至 12 之氟烷基。)所示之陰離子、 $[\text{BR}_4]^-$ (惟 R 各自獨立為氟原子或碳數 1 至 12 之氟烷基，至少 1 個 R 為碳數 1 至 12 之氟烷基。)所示之陰離子、 $[\text{SbR}_6]^-$ (惟 R 各自獨立為氟原子或碳數 1 至 12 之氟烷基，至少 1 個 R 為碳數 1 至 12 之氟烷基。)所示之陰離子、六氟銻酸鹽陰離子、三氟甲磺酸離子、或氟磺酸離子等具有抗衡離子之芳基鎔鹽、芳基銻鹽或芳基重氮鹽等。該等可將 1 種或 2 種以上(包含 2 種)混合使用。該等之中，從硬化物的遮蔽性及光硬化性樹脂組成物的膜厚硬化性之觀點，以具有六氟銻酸鹽陰離子、四氟硼酸鹽陰離子、六氟磷酸鹽陰離子、 $[\text{PR}_6]^-$ 所示之陰離子、 $[\text{BR}_4]^-$ 所示之陰離子、 $[\text{SbR}_6]^-$ 所示之陰離子的任一者之抗衡離子的芳基銻鹽為佳，從對環境的負荷少之觀點，以具有四氟硼酸鹽陰離子、六氟磷酸鹽陰離子、 $[\text{PR}_6]^-$ 所示之陰離子或 $[\text{BR}_4]^-$ 所示之陰離子的任一者之抗衡離子的芳基銻鹽更佳，具體上可列舉如：三芳基銻-六氟磷酸鹽等。

【0016】 上述鎔鹽系光酸產生劑之市售品，其例可列舉如：IRGACURE 250、IRGACURE 270(BASF 公司製造)；WPI-113、WPI-116、WPI-169、WPI-170、WPI-124、WPAG-638、

WPAG-469、WPAG-370、WPAG-367、WPAG-363(和光純藥工業股份有限公司製造)；B2380、B2381、C1390、D2238、D2248、D2253、I0591、T1608、T1609、T2041、T2042(東京化成工業股份有限公司製造)；AT-6992、AT-6976(ACETO 公司製造)；CPI-100、CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S(SAN-APRO 股份有限公司製造)；SP-056、SP-066、SP-130、SP-140、SP-150、SP-170、SP-171、SP-172(ADEKA 股份有限公司製造)；CD-1010、CD-1011、CD-1012(Sartomer 公司製造)；San-Aid SI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-L145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147(三新化學工業股份有限公司製造)；PI2074(Rhodia Japan 製造)等，並無特別限定。

【0017】 上述非離子性光酸產生劑之例可列舉如：苯甲醯甲基磺型光酸產生劑、鄰硝基苄酯型光酸產生劑、亞胺基磺酸鹽型光酸產生劑、N-羥基亞胺之磺酸酯型光酸產生劑等，惟並不限定於此。該等可使用 1 種或將 2 種以上(包含 2 種)混合使用。非離子性光酸產生劑之具體化合物可列舉如：磺醯基重氮甲烷、肟磺酸鹽、亞胺基磺酸鹽、2-硝基苄基磺酸鹽、二磺、鄰苯三酚磺酸鹽、對-硝基苄基-9,10-二甲氧基蒽-2-磺酸鹽、N-磺醯基-苯磺醯胺、三氟甲磺酸-1,8-萘二甲醯亞胺、九氟丁磺酸-1,8-萘二甲醯亞胺、全氟辛磺酸-1,8-萘二甲醯亞胺、五氟苯磺酸-1,8-萘二甲醯亞胺、九氟丁磺酸-1,3,6-三側氧基-3,6-二氫-1H-11-硫雜-氮雜環五蒽-2-基酯、九氟丁磺酸-8-異丙基-1,3,6-三側氧基-3,6-二氫-1H-11-硫雜-2-氮雜環五蒽

-2-基酯、1,2-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸氯化物、1,2-萘醌-2-二疊氮基-4-磺酸氯化物、1,2-苯醌-2-二疊氮基-4-磺酸氯化物、1,2-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸鈉、1,2-萘醌-2-二疊氮基-4-磺酸鈉、1,2-苯醌-2-二疊氮基-4-磺酸鈉、1,2-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸鉀、1,2-萘醌-2-二疊氮基-4-磺酸鉀、1,2-苯醌-2-二疊氮基-4-磺酸鉀、1,2-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸甲酯、1,2-苯醌-2-二疊氮基-4-磺酸甲酯等。

【0018】 上述非離子性光酸產生劑之市售品可列舉如：WPAG-145、WPAG-149、WPAG-170、WPAG-199(和光純藥工業股份有限公司製造)；D2963、F0362、M1209、M1245(東京化成工業股份有限公司製造)；SP-082、SP-103、SP-601、SP-606(ADEKA 股份有限公司製造)；SIN-11(三寶化學研究所股份有限公司製造)；NT-1TF(SAN-APRO 股份有限公司製造)等。

【0019】 本發明之(B)成分之較佳調配量，相對於下述(C)成分 100 質量份係在 0.01 至 20 質量份之範圍，以 0.01 至 10 質量份為佳，以 0.3 至 10 質量份更佳。上述(B)成分在 0.01 質量份以上(包含 0.01 質量份)時，使(A)成分之無色染料顯色效果增大，因此，硬化物可具有高的遮蔽性。而且，(B)成分在 20 質量份以下(包含 20 質量份)時，硬化物可具有充分之耐熱性。而且，從顯色性之觀點，相對於(A)成分 1 質量份，(B)成分以 0.1 至 20 質量份為佳。

<(C)成分>

5

【0020】 本發明之(C)成分的自由基聚合性化合物可使用接著劑及塗料等一般使用之具有乙烯性不飽和基之化合物，具體上可列舉含有(甲基)丙烯酸鹽基之化合物等。上述(C)成分係可使用單官能性、二官能性、三官能性及多官能性之單體與寡聚物等。該等可單獨或以2種以上(包含2種)之混合物使用。其中從光硬化性及硬化物之物性優異之觀點，上述(C)成分宜包含寡聚物與單體。亦即，以包含寡聚物、與單官能性、二官能性、三官能性及多官能性之單體的至少1種者為佳。另外，本發明中具有3級胺骨架之(甲基)丙烯酸酯係視為下述的(E)成分。

【0021】 上述單官能性單體之例可列舉如：丙烯酸、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸丁氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、琥珀酸2-甲基丙烯酸鹽氧基乙酯、六氫酞酸2-甲基丙烯酸鹽氧基乙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、己內酯改質四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧酯、(甲基)丙烯酸異苡酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸苈酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基四乙二醇酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-

羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、甲基丙烯酸醯氧基乙基酸性磷酸酯、磷酸 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、 γ -甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷等。從本發明之(A)成分及(B)成分之互溶性及硬化性優異之觀點，以(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯及(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯等為佳。

【0022】 上述二官能性單體之例可列舉如：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(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、甘油二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、硬脂酸改質新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯二丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸醯基異氰脲酸酯、環氧烷改質雙酚二(甲基)丙烯酸酯及二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯等。

【0023】 上述三官能性單體之例可列舉如：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(丙烯酸醯氧乙基)異氰脲酸酯等。

【0024】 上述多官能性單體之例可列舉如：二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇單羥基五(甲基)丙烯酸酯、烷基改質二新戊四醇五丙烯酸

酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、氰脲酸 EO 改質二及三丙烯酸酯等。

【0025】 該等單官能性、二官能性、三官能性及多官能性單體可單獨使用或以 2 種以上(包含 2 種)之混合物使用。

<(C)成分>

【0026】 上述寡聚物之例可列舉如：聚丁二烯骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、氫化聚丁二烯骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、蓖麻油骨架之胺甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、異戊二烯系(甲基)丙烯酸酯、氫化異戊二烯系(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯、含(甲基)丙烯酸基之丙烯酸聚合物等。

<(D)成分>

【0027】 本發明中作為(D)成分使用之光自由基聚合起始劑，如為藉由活性能量射線照射而產生自由基的化合物即可而無特別限定。而且，從可兼具硬化物之遮蔽性及光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性的觀點，以在 365nm 以上(包含 365nm)之波長區域具有吸收之光自由基聚合起始劑為佳。而且，(D)成分之例可列舉如：苯乙酮系光自由基聚合起始劑、安息香系光自由基聚合起始劑、二苯基酮系光自由基聚合起始劑、硫雜蒽酮系光自由基聚合起始劑、醯基磷氧化物系光

自由基聚合起始劑及二茂鈦系光自由基聚合起始劑等，該等之中，從光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性及硬化物之遮蔽性優異的觀點，以包含苯乙酮系光自由基聚合起始劑及醯基膦氧化物系光自由基聚合起始劑之至少 1 種為佳。而且，該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上(包含 2 種)。

【0028】 上述苯乙酮系光自由基聚合起始劑之例可列舉如：二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、苄基二甲基縮酮、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥基-2-丙基)酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-甲基-2-N-嗎福林基(4-硫甲基苯基)丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎福林基苯基)丁酮、2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮寡聚物等，惟並不限於此。上述苯乙酮系光自由基聚合起始劑之市售品，可列舉如：IRGACURE 184、DAROCUR 1173、IRGACURE 2959、IRGACURE 127(BASF 股份有限公司製造)；ESACURE KIP-150(Lamberti s.p.a.股份有限公司製造)等。

【0029】 上述醯基膦氧化物系光自由基聚合起始劑之例可列舉如：雙(2,4,6-三甲基苄醯基)-苯基-膦氧化物、2,4,6-三甲基苄醯基-二苯基-膦氧化物等，惟並不限於此。上述醯基膦氧化物系光自由基聚合起始劑之市售品，可列舉如：LUCIRIN TPO、IRGACURE 819、IRGACURE 819DW(BASF 公司製造)等。

【0030】 本發明之(D)成分的調配量，相對於(C)成分 100 質量份係以 0.1 至 15 質量份為佳，以 1 至 10 質量份更佳。上述(D)成分在 0.1 質量份以上(包含 0.1 質量份)時，因活性能量

射線而可提高光硬化性樹脂組成物的膜厚硬化性，在 15 質量份以下(包含 15 質量份)時，可提高光硬化性樹脂組成物的保存安定性。

<(E)成分>

【0031】 本發明之(E)成分的 3 級胺化合物，藉由本發明之(A)至(D)成分之組合，即可提供兼具有優異之貯存安定性及膜厚硬化性之光硬化性樹脂組成物。上述(E)成分，從光硬化性樹脂組成物之貯存安定性之觀點，以不含 1 級或 2 級胺基而僅具有 3 級胺基之化合物為佳。而且，藉由上述(E)成分而提高光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性的原理雖不明確，惟可推測其係由於(E)成分可將經酸而使無色染料的顯色延緩，在形成膜時可使光穿透至深部之原因。而且，藉由上述(E)成分而提高光硬化性樹脂組成物之貯存安定性的原理雖不明確，惟可認為其係在 1 級或 2 級胺化合物與(C)成分之間產生邁克爾加成反應，故為光硬化性樹脂組成物之貯存安定性低劣者。而且，如為本發明之(E)成分時，推測因不與(C)成分產生邁克爾加成反應，故光硬化性樹脂組成物之貯存安定性得到改進。然而，本發明的技術範圍並不受上述推理的限制。

【0032】 上述(E)成分並無特別限定，其例可列舉如：N-苯基二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、對甲基苯基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、三乙醇胺、三丁醇胺，三異丙醇胺、N-甲基二乙醇胺或 N-甲基二甲醇胺等之取代基的至少 1 者為碳數 1 至 8 之直鏈狀或分枝狀

的羥烷基之 3 級胺化合物；三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基-對甲苯胺、N,N-二甲基-苯胺、N,N-(二甲基胺基)乙基-甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基苯乙酮、N,N-二甲基胺基二苯基酮、N,N-二乙基胺基二苯基酮、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基環己胺、丙烯醯基嗎福林、N-嗎福林基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及 N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸酯等。該等可使用 1 種或將 2 種以上(包含 2 種)混合使用。該等之中，由於光硬化性樹脂組成物之貯存安定性優異、硬化物之遮蔽性及光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性優異，故(E)成分係以上述取代基的至少 1 者為碳數 1 至 8 之直鏈狀或分枝狀的羥烷基之 3 級胺化合物；選自丙烯醯基嗎福林、N-嗎福林基乙基(甲基)丙烯酸酯、二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及 N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸酯所成群組中之至少 1 種為佳。而且，除了上述觀點以外，從可減少相對於上述(C)成分之(E)成分的調配量之觀點，(E)成分係以包含取代基的至少 1 者為碳數 1 至 8 之直鏈狀或分枝狀的羥烷基之 3 級胺化合物的至少 1 種更佳。

【0033】 本發明之(E)成分的調配量，相對於(C)成分 100 質量份，以 0.01 至 200 質量份為佳，以 0.05 至 150 質量份更佳，以 0.1 至 100 質量份為特佳。(E)成分的調配量在 0.01 質量份以上(包含 0.01 質量份)時，由活性能量射線而可提高光

硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性，如在 200 質量份以下(包含 200 質量份)時，即可提高硬化物之遮蔽性。而且，(E)成分包含取代基的至少 1 者為碳數 1 至 8 之直鏈狀或分枝狀的羧烷基之 3 級胺化合物之至少 1 種時，可減少相對於(C)成分之(E)成分的調配量，相對於(C)成分 100 質量份為 0.01 至 20 質量份，以 0.05 至 15 質量份為佳，以 0.1 至 10 質量份更佳。

【0034】 而且，(E)成分及(B)成分之調配量，從可兼具高的遮蔽性與膜厚硬化性之觀點，相對於(C)成分 100 質量份，以含有上述(E)成分 0.01 至 100 質量份及上述(B)成分 0.01 至 10 質量份為佳。

【0035】 對於本發明，在無損本發明之目的的範圍下，可使用：苯乙烯系共聚物等之各種彈性體、聚硫醇化合物、增敏劑、填充材、保存安定劑、抗氧化劑、光安定劑、保存安定劑、重金屬惰性劑、密著賦予劑、塑化劑、消泡劑、顏料、防鏽劑、勻染劑、分散劑、流變調節劑、阻燃劑及界面活性劑等之添加劑。

【0036】 對本發明，以提高光硬化性之目的可添加聚硫醇化合物。聚硫醇化合物係可列舉如：三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、新戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷三(3-巰基丁酸酯)、三羥甲基乙烷三(3-巰基丁酸酯)、乙二醇雙(3-巰基乙醇酸酯)、丁二醇雙(3-巰基乙醇酸酯)、三羥甲基丙烷三(3-巰基乙醇酸酯)、新戊四醇四(3-巰基乙醇酸酯)、三-[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-異氰脲酸酯、新戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、四乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、二新戊四醇六(3-巰基丙酸酯)、

新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷及1,3,5-三(3-巰基丁基氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮等。

【0037】 對本發明，以提高光硬化性之目的可添加增敏劑。增敏劑之例可列舉如：蔥、茈、茈、氧蔥酮、硫雜蔥酮、曙紅、酮基香豆素、香豆素及異苯并呋喃等。

【0038】 對本發明，以改善硬化物之彈性模量、流動性的等之目的，可添加無損光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性及貯存安定性之程度的填充材。具體上可列舉如：有機質粉體、無機質粉體及金屬質粉體等。

【0039】 上述無機質粉體之填充材可列舉如：玻璃、氣相二氧化矽、氧化鋁、雲母、陶瓷、矽橡膠粉、碳酸鈣、氮化鋁、碳粉、高嶺土、乾燥黏土礦物及乾燥矽藻土等。無機粉末之調配量，相對於(A)成分 100 質量份，以 0.1 至 100 質量份為佳。在 0.1 質量份以上(包含 0.1 質量份)時，可得到硬化物之彈性模量、流動性等之改善效果，在 100 質量份以下(包含 100 質量份)時，光硬化性樹脂組成物之流動性優異，提高操作性。

【0040】 上述氣相二氧化矽係以調整光硬化性樹脂組成物的黏度或改善硬化物之機械強度之目的而可調配。較佳者係使用表面經二甲基矽烷、三甲基矽烷、烷基矽烷、甲基丙烯酸醯氧基矽烷、有機氯矽烷、聚二甲基矽氧烷及六甲基二矽氮烷等處理之氣相二氧化矽。氣相二氧化矽之市售品，可列舉如：AEROSIL(註冊商標)R972、R972V、R972CF、R974、 S

R976、R976S、R9200、RX50、NAX50、NX90、RX200、RX300、R812、R812S、R8200、RY50、NY50、RY200S、RY200、RY300、R104、R106、R202、R805、R816、T805、R711、RM50 及 R7200(日本 Aerosil 股份有限公司製造)等。

【0041】 上述有機質粉體之填充材之例可列舉如：聚乙烯、聚丙烯、尼龍、交聯丙烯酸、交聯聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛及聚碳酸酯等。有機質粉體之調配量，相對於(A)成分 100 質量份，以 0.1 至 100 質量份為佳。如為 0.1 質量份以上(包含 0.1 質量份)，即可得到硬化物之彈性模數、流動性等之改良效果，如為 100 質量份以下(包含 100 質量份)，則光硬化性樹脂組成物之流動性優異，作業性提高。

【0042】 對本發明可添加保存安定劑。作為上述保存安定劑係可添加：苯醌、氫醌、氫醌單甲基醚等自由基吸收劑；乙二胺四乙酸或其 2-鈉鹽、草酸、乙醯丙酮、鄰胺酚等金屬螯合劑等。

【0043】 對本發明可添加抗氧化劑。上述抗氧化劑之例可列舉如： β -萘醌、2-甲氧基-1,4-萘醌、甲基氫醌、氫醌、氫醌單甲基醚、單三級丁基氫醌、2,5-二-三級丁基氫醌、對苯醌、2,5-二苯基-對苯醌，2,5-二-三級丁基對苯醌等之醌系化合物；酚噻嗪、2,2-亞甲基-雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、兒茶酚、三級丁基兒茶酚、2-丁基-4-羥基苯甲醚、2,6-二-三級丁基對甲酚、2-三級丁基-6-(3-三級丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-[1-(2-羥基-3,5-二-三級戊基苯基)乙基]-4,6-二-三級戊基苯基丙烯酸酯、4,4'-亞丁基雙(6-三級丁基-3-甲基

酚)、4,4'-硫雙(6-三級丁基-3-甲基酚)、3,9-雙[2-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、新戊四醇四[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、硫二伸乙基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、十八烷基-3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、苯丙酸、3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基，C7至C9側鏈烷酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)酚、二乙基[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]膦酸酯、3,3',3'',5,5',5''-六-三級丁基-a, a', a''-(均三甲苯-2,4,6-甲苯基)三-對甲酚、鈣二乙基雙[[3,5-雙(1,1-二甲基乙基)-4-羥基苯基]甲基]膦酸酯、4,6-雙(辛基硫甲基)鄰甲酚、伸乙基雙(氧伸乙基)雙[3-(5-三級丁基-4-羥基-間甲苯基)丙酸酯]、六亞甲基雙[3-(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,3,5-三(3,5-二-三級丁基-4-羥基苯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三[(4-三級丁基-3-羥基-2,6-二甲苯基)甲基]-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮、N-苯基苯胺與2,4,6-三甲基戊烯之反應產物、2,6-二-三級丁基-4-(4,6-雙(辛硫基)-1,3,5-三嗪-2-基胺基)酚及苦味酸等之酚系化合物；三(2,4-二-三級丁基苯基)亞磷酸酯、三[2-[[2,4,8,10-四-三級丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷-6-基]氧基]乙基]胺、雙(2,4-二-三級丁基苯基)新戊四醇二亞磷酸酯、雙[2,4-雙(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙基酯亞磷酸、四(2,4-二-三級丁基苯基)[1,1-雙苯基]-4,4'-二基雙亞磷酸酯、6-[3-(3-三級丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙氧基]-2,4,8,10-四-三級

丁基二苯並[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚烯等磷系化合物；二月桂基-3,3'-硫二丙酸酯、二肉荳蔻基-3,3'-硫二丙酸酯、二硬脂基-3,3'-硫二丙酸酯、新戊四醇基四(3-月桂基硫丙酸酯)、內酯系化合物；維生素 E 系化合物等。其中，以酚系化合物為佳。

【0044】 對本發明可添加密著賦予劑。上述密著賦予劑係可列舉如： γ -氯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基-三(β -甲氧基乙氧基)矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三乙氧基矽烷等。密著賦予劑之調配量，相對於(C)成分 100 質量份，以 0.05 至 30 質量份為佳，以 0.2 至 10 質量份更佳。

【0045】 本發明之光硬化性樹脂組成物可依習知方法製造。例如：調配(A)至(E)成分的預定量，使用攪拌機等之混合裝置，藉由在 10 至 70℃ 之溫度下混合 0.1 至 5 小時即可製造。

【0046】 本發明之光硬化性樹脂組成物藉由紫外線、可見光等光的照射使其硬化時的光源並無特別限定，其例可列舉如：低壓汞燈、中壓汞燈、高壓汞燈、超高壓汞燈、黑光燈、微波激發汞燈、金屬鹵素燈、鈉燈、鹵素燈、氙燈、LED、螢光燈、日光及電子束照射裝置等。光照射之照射量，從硬化物的特性之觀點，係以 10KJ/m² 以上(包含 10KJ/m²)為佳，以 20KJ/m² 以上(20KJ/m²)更佳。上述光照射之照射量的上限係以 1000 KJ/m² 以下(包含 1000KJ/m²)為佳。

【0047】 本發明之光硬化性樹脂組成物係以作為(A)成分

之無色染料與酸的接觸而顯色，上述光硬化性樹脂組成物硬化而得的硬化物可顯色為黑色、藍色、綠色及紅色等。從遮蔽性優異之觀點上，上述硬化物係以黑色為佳。

【0048】 本發明之光硬化性樹脂組成物適當地使用之用途係可列舉如：澆注用樹脂、密封劑、密封材料、灌封劑、接著劑、被覆材料、內襯材料及印墨等。其中上述用途方面，由於本發明之光硬化性樹脂組成物之貯存安定性優異、硬化物具有高的遮蔽性與優異之膜厚硬化性，故以澆注用樹脂、密封劑、灌封劑、接著劑或被覆材料之用途為佳。另外，在如此用途中使用時，本發明之光硬化性樹脂組成物以在 25℃ 下為液態者為佳。

【0049】 本發明之光硬化性樹脂組成物的特佳用途係可列舉如：撓性配線板用之被覆材料、澆注用樹脂、透鏡的黑色條紋、影像顯示裝置、光學構件、CMOS 感測器、外殼及透鏡等之組裝用接著劑等。

[實施例]

【0050】 以下，列舉實施例以更詳細地說明本發明，惟本發明並不限於該等實施例。

<光硬化性樹脂組成物之調製>

【0051】 以表 1 所示之質量份取用各成分，在室溫(25℃)下以行星式攪拌機混合 60 分鐘，調製光硬化性樹脂組成物。另外，詳細的調製量係根據表 1，數值全部以質量份表示。

< (A)成分 >

【0052】 a1：3-二丁基胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體
(ODB-2；山本化成股份有限公司製造)

【0053】 a2：3-二乙基胺基-6-甲基-7-苯胺基螢光黃母體
(ODB；山本化成股份有限公司製造)

< (A)成分之比較成分 >

【0054】 a'1：碳黑(SRB 黑色 T-04；MIKUNI COLOR 股份有限公司製造)

< (B)成分 >

【0055】 b1：三芳基銻-六氟磷酸鹽(CPI-100P；SAN-APRO 股份有限公司製造)

< (C)成分 >

【0056】 c1：胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(UV-3000B；日本合成化學工業股份有限公司製造)

【0057】 c2：異氰脲酸 EO 改質二及三丙烯酸酯(M-313；東亞合成股份有限公司製造)

【0058】 c3：二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯(DCP-A；共榮社化學股份有限公司製造)

【0059】 c4：丙烯酸異苄酯(Light Acrylate IBX-A；共榮社化學股份有限公司製造)

< (D)成分 >

【0060】 d1 : 2- 羥 基 -2- 甲 基 -1- 苯 基 - 丙 -1- 酮
(DAROCUR1173 ; BASF 公司製造)

【0061】 d2 : 2,4,6- 三 甲 基 苺 醯 基 - 二 苯 基 - 磷 氧 化 物
(LUCIRIN TPO ; BASF 公司製造)

< (E)成分 >

【0062】 e1 : 丙 烯 醯 基 嗎 福 啉 (ACMO ; KJ Chemicals 股 份
有 限 公 司 製 造)

【0063】 e2 : 三 異 丙 醇 胺 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公 司 製
造)

【0064】 e3 : 三 乙 醇 胺 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公 司 製 造)

【0065】 e4 : N- 苯 基 二 乙 醇 胺 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公
司 製 造)

< (E)成分之比較成分 >

【0066】 e'1 : N- 羥 甲 基 丙 烯 醯 胺

【0067】 e'2 : 甲 基 丙 烯 醯 胺

【0068】 e'3 : 1,3- 雙 胺 基 甲 基 環 己 烷 (1,3-BAC ; 三 菱 瓦 斯
化 學 股 份 有 限 公 司 製 造)

【0069】 e'4 : 3,3'- 二 乙 基 -4,4'- 二 胺 基 二 苯 基 甲 烷
(KAYAHARD A-A ; 日 本 化 藥 股 份 有 限 公 司 製 造)

【0070】 e'5 : 聚 氧 伸 丙 二 胺 (Jeffamine D-230)

【0071】 e'6 : 間 萘 二 胺 (MXDA ; 三 菱 瓦 斯 化 學 股 份 有 限

S

公司製造)。

【0072】 實施例及比較例中使用之試驗方法係如下所述。

<硬化物之外觀確認>

【0073】 使光硬化性樹脂組成物之厚度成為 0.5mm 之方式，作成表面平滑之試驗片，使用 LED 照射機(波長 365nm)，在 $100\text{mW}/\text{cm}^2 \times 120$ 秒的條件下照射紫外光，得到硬化物。該硬化物的外觀以肉眼觀察，將該結果彙整於表 1。

<遮蔽性之評定>

【0074】 使硬化性樹脂組成物之厚度成為 0.5mm 之方式，作成表面平滑之試驗片，使用 LED 照射機(波長 365nm)，在 $100\text{mW}/\text{cm}^2 \times 120$ 秒的條件下照射紫外光，得到硬化物。在描有黑點之紙上放置所得之硬化物，以肉眼檢查黑點，並以下述基準進行評定。將該結果彙整於表 1。

[評定基準]

○：黑點的輪廓不清楚，可確認遮蔽性之情形。

×：黑點的輪廓清楚時而可確認。

<膜厚硬化性之評定>

【0075】 將光硬化性樹脂組成物放入深度 5mm 之金屬管中，使用 LED 照射機(波長 365nm)，在 $100\text{mW}/\text{cm}^2 \times 120$ 秒的條件下照射紫外光，使光硬化而得到硬化物。然後，藉由將未硬化部分以溶劑去除並將硬化部分以游標尺測定，求出膜

厚硬化性。將該結果彙整於表 1。

【0076】 另外，為使用在澆注用樹脂，係以 1mm 以上之膜厚硬化性為佳。

< 貯存安定性之評定 >

【0077】 將硬化性樹脂組成物 5g 在 25℃ 室內放入遮光容器中，密閉保存 1 個月，然後，根據以下標準以肉眼評定。將該結果彙整於表 1。

[評定基準]

○：保持液態，貯存安定性良好。

×：確認凝膠化。

[表 1]

成分		實 施 例 1	實 施 例 2	實 施 例 3	實 施 例 4	實 施 例 5	實 施 例 6	實 施 例 7	比 較 例 1	比 較 例 2	比 較 例 3	比 較 例 4	比 較 例 5	比 較 例 6	比 較 例 7	比 較 例 8		
(A)	a1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
	a2							0.5										
比較	a'1																	
	b1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0.1		
(B)	c1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
	c2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	c3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	c4		40	40					50									
(D)	d1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	d2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
(E)	e1	50	10	10												50		
	e2			0.1	0.3			0.3										
	e3					0.3												
	e4						0.3											
比較	e'1									0.1								
	e'2										0.1							
	e'3											0.1						
	e'4												0.1					
	e'5													0.1				
	e'6														0.1			
外觀確認		黑色	黑色	黑色	黑色	黑色	黑色	黑色	黑色								黑色	
隱蔽性		○	○	○	○	○	○	○	○								○	
膜厚硬化性		1.5 mm	1.2 mm	1.8 mm	2.1 mm	1.8 mm	1.6 mm	1.9 mm	0.9 mm								0.2 mm	
貯存安定性		○	○	○	○	○	○	○	○								○	
		組成物製造時確認凝膠化。																

【0078】 如依表 1，可知實施例 1 至 7 係含有(E)成分之 3 級胺化合物的光硬化性樹脂組成物，具有優異之膜厚硬化性，且硬化性具有高的遮蔽性，並具有優異之貯存安定性。

【0079】 並且，比較例 1 係不具有本發明之(E)成分的光硬化性樹脂組成物，可知相較於實施例 1 至 7，膜厚硬化性較差。並且，比較例 2 及 3 含有非為本發明之(E)成分的 e'1、e'2 成分之光硬化性樹脂組成物，惟無法溶解於本發明之(C)成分。而且，比較例 4 至 7 係含有非為本發明之(E)成分的 1 級或 2 級胺化合物之 e'3 至 6 的任一者之光硬化性樹脂組成物，惟在製造組成物時觀察到凝膠化，而有貯存安定性低劣之結果。而且，比較例 8 係含有非為本發明之(A)成分的碳黑之光硬化性樹脂組成物，由於碳黑吸收紫外光，故光硬化性樹脂組成物之膜厚硬化性有明顯惡化之結果。

< 硬化物之透過率測定 >

【0080】 使實施例 1 至 7 之各硬化性樹脂組成物之厚度成為 $150\ \mu\text{m}$ 之方式，作成表面平滑之試驗片，在 $100\text{mW}/\text{cm}^2 \times 120$ 秒的條件下照射紫外光而得到硬化物。將該硬化物之透過率於分光光度計 UV-2450(島津製作所製造)測定(表 1 中並未記載)。實施例 1 至 7 之各硬化性樹脂組成物的硬化物之評定結果在 550nm 波長之透過率均為 3%以下(包含 3%)，確認有優異之遮蔽性。

[產業上之可利用性]

【0081】 本發明之光硬化性樹脂組成物係貯存安定性優異，且具有高的遮蔽性與膜厚硬化性，故可應用在各種接著用途。具體而言，作為被覆材料、澆注用樹脂、密封劑、密封材料、灌封劑、接著劑、被覆材料、內襯材料及印墨等極為有效，可應用在廣泛的領域中。

【0082】 順便提及，本發明的應用不限於上述實施形態，在不脫離本發明的主旨的範圍內可作適當地變更。

【0083】 本申請案是依據 2014 年 9 月 29 日提出日本專利申請號 2014-197803 號，參照其揭示內容並將全部內容納入。

I648321

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

光硬化性樹脂組成物

【中文】

本發明之目的係提供一種光硬化性樹脂組成物，其具有優異之膜厚硬化性，且硬化物具有高的遮蔽性，甚至具有優異之貯存安定性。

本發明之光硬化性樹脂組成物，其含有下述(A)至(E)成分。

(A) 成分：無色染料(leuco dye)

(B) 成分：光酸產生劑(PAG：photo-acid generator)

(C) 成分：自由基聚合性化合物(具有 3 級胺骨架之(甲基)丙烯酸酯除外)

(D) 成分：光自由基聚合起始劑

(E) 成分：3 級胺化合物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【無】

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

【無】

申請專利範圍

1. 一種光硬化性樹脂組成物，其含有下述(A)至(E)成分：

(A) 成分：無色染料(leuco dye)

(B) 成分：光酸產生劑(PAG：photo-acid generator)

(C) 成分：自由基聚合性化合物(具有 3 級胺骨架之(甲基)丙烯酸酯除外)

(D) 成分：光自由基聚合起始劑

(E) 成分：3 級胺化合物；

其中上述(E)成分係選自：N-苯基二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、p-甲基苯基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、三乙醇胺、三丁醇胺、三異丙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N-甲基-二甲醇胺、三甲胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基-p-甲苯胺、N,N-二甲基-苯胺、N,N-(二甲基胺基)乙基-甲基丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基苯乙酮、N,N-二甲基二苯基酮、N,N-二乙基胺基二苯基酮、N-甲基哌啶、N-乙基哌啶、N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基環己基胺、丙烯醯基嗎福林、N-嗎福林基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯及 N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸酯所成群組中之至少 1 種。

2. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中相對於上述(C)成分 100 質量份，含有上述(E)成分 0.01 至 200 質量份。

(2018 年 11 月修正)

3. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中相對於上述(C)成分 100 質量份，含有上述(E)成分 0.01 至 100 質量份及(B)成分 0.01 至 10 質量份。
4. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中上述(C)成分包含寡聚物與單體。
5. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中上述(D)成分包含苯乙酮系光自由基聚合起始劑及醯基磷氧化物系光自由基聚合起始劑之至少 1 者。
6. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中上述(B)成分係鎢鹽系光酸產生劑。
7. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中上述(B)成分係芳基鎢鹽。
8. 如請求項 1 之光硬化性樹脂組成物，其中之硬化物為黑色。
9. 如請求項 1 至 8 中任一項之光硬化性樹脂組成物，其係澆注用樹脂、密封劑、灌封劑、接著劑或被覆材用光硬化性樹脂組成物。