



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073790 B

(45)授权公告日 2017.06.13

(21)申请号 201480019901.3

(72)发明人 服部隼人 山田智久

(22)申请日 2014.04.02

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105073790 A

代理人 杜丽利

(43)申请公布日 2015.11.18

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据  
2013-077714 2013.04.03 JP

*C08F 2/44*(2006.01)

*B32B 27/30*(2006.01)

*C09D 4/02*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.09.29

(56)对比文件

TW I228264 B,2005.02.21,

CN 101336132 A,2008.12.31,

CN 102471650 A,2012.05.23,

JP 2009084372 A,2009.04.23,

EP 1634907 B1,2008.03.26,

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2014/059705 2014.04.02

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/163100 JA 2014.10.09

审查员 曾玮

(73)专利权人 日产化学工业株式会社  
地址 日本东京都

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

无溶剂型光固化性树脂组合物

(57)摘要

本发明提供无溶剂型光固化性树脂组合物，其含有：(A)含有至少1种由下述式(1)表示的重复单元的丙烯酸系树脂、(B)硅烷偶联剂、(C)在1分子中具有至少3个(甲基)丙烯酰氧基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、(D)光聚合引发剂、和(E)具有1个或2个聚合性碳-碳双键的反应性稀



(1)  
(式中,R表

示氢原子或甲基。R<sup>1</sup>表示烷基)。

1. 无溶剂型光固化性树脂组合物, 其特征在于, 含有:

(A) 含有至少1种来自下述式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元的丙烯酸系树脂,



式中, R表示氢原子或甲基, R<sup>1</sup>表示烷基,

(B) 硅烷偶联剂,

(C) 在1分子中具有至少3个(甲基)丙烯酰氧基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,

(D) 光聚合引发剂, 和

(E) 具有1个或2个聚合性碳-碳双键的反应性稀释剂,

其中, (A) 丙烯酸系树脂还含有来自苯乙烯化合物的重复单元。

2. 权利要求1所述的无溶剂型光固化性树脂组合物, 其中, (A) 丙烯酸系树脂还含有来自(甲基)丙烯酸的重复单元。

3. 权利要求1或2所述的无溶剂型光固化性树脂组合物, 其中, (E) 反应性稀释剂的粘度在25℃下为200mPa·s以下。

4. 权利要求1或2所述的无溶剂型光固化性树脂组合物, 其中, (E) 反应性稀释剂为单官能(甲基)丙烯酸酯类。

5. 权利要求1或2所述的无溶剂型光固化性树脂组合物, 其中, 粘度在25℃下为10,000mPa·s以下。

6. 使用权利要求1~5的任一项所述的无溶剂型光固化性树脂组合物得到的固化膜。

7. 权利要求6所述的固化膜, 其为保护涂层材料。

8. 将权利要求6所述的固化膜在膜基板上层叠而成的层叠体。

9. 固化膜的制造方法, 其特征在于, 将权利要求1~5的任一项所述的无溶剂型光固化性树脂组合物涂布于基板, 照射紫外线。

## 无溶剂型光固化性树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无溶剂型光固化性树脂组合物。

### 背景技术

[0002] 现在,由于输送、保存上的要求,代替玻璃基板的膜基板的利用在不断增加。对于膜基板,在保存时制成卷状等保存,此时,由于基板弯曲,因此对于在膜基板上涂布的材料也要求膜同样的柔软性。

[0003] 此外,在ITO膜等膜上形成了电极的基板中,在基板的贴合中使用了粘合剂的情况下,由于粘合剂的水分,银配线劣化,发生短路等问题,因此需求保护电极和配线的保护涂层材料。

[0004] 另一方面,以往的保护涂层材料以在玻璃基板上的涂布为目的,为了提高硬度,含有无机微粒(专利文献1)。但是,对于含有无机微粒等以往的方法,虽然硬度得以改善,但不具有柔软性,例如,在弯曲的情况下发生裂纹产生等不利情形,因此现状是不能适用于在膜基板的涂布。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:特开2012-116975号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明人发现:利用含有特定的(共)聚合物、硅烷偶联剂、多官能丙烯酸酯化合物、自由基聚合引发剂和溶剂的组合物,可解决上述问题,在特愿2013-004307号中已报道。但是,上述组合物由于包含溶剂,因此在固化膜形成时烧成是必要的,在节能性、作业的效率化的方面存在改进的余地。

[0010] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供可用作具有高透射率、与ITO膜的高密合性、高硬度、高柔软性和长期可靠性的保护涂层材料,而且节能性、作业性也优异的无溶剂型光固化性树脂组合物。

[0011] 用于解决课题的手段

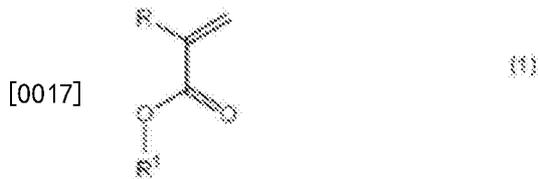
[0012] 本发明人为了解决上述问题,反复深入研究,结果发现:通过代替溶剂而使用反应性稀释剂,即,利用含有丙烯酸系树脂、硅烷偶联剂、多官能丙烯酸酯化合物、光聚合引发剂和反应性稀释剂的无溶剂型组合物,可解决上述课题,完成了本发明。

[0013] 即,本发明提供下述无溶剂型光固化性树脂组合物。

[0014] 1.无溶剂型光固化性树脂组合物,其特征在于,含有:

[0015] (A) 含有至少1种来自下述式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元的丙烯酸系树脂,

[0016] [化1]



[0018] (式中,R表示氢原子或甲基。R<sup>1</sup>表示烷基。)

[0019] (B) 硅烷偶联剂,

[0020] (C) 在1分子中具有至少3个(甲基)丙烯酸酯氧基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,

[0021] (D) 光聚合引发剂,和

[0022] (E) 具有1个或2个聚合性碳-碳双键的反应性稀释剂。

[0023] 2. 1的无溶剂型光固化性树脂组合物,其中,(A) 丙烯酸系树脂还含有来自(甲基)丙烯酸的重复单元。

[0024] 3. 1或2的无溶剂型光固化性树脂组合物,其中,(A) 丙烯酸系树脂还含有来自苯乙烯化合物的重复单元。

[0025] 4. 1~3的任一项的无溶剂型光固化性树脂组合物,其中,(E) 反应性稀释剂的粘度在25℃下为200mPa·s以下。

[0026] 5. 1~4的任一项的无溶剂型光固化性树脂组合物,其中,(E) 反应性稀释剂为单官能(甲基)丙烯酸酯类。

[0027] 6. 1~5的任一项的无溶剂型光固化性树脂组合物,其中,粘度在25℃下为10,000mPa·s以下。

[0028] 7. 使用1~6的任一项的无溶剂型光固化性树脂组合物得到的固化膜。

[0029] 8. 7的固化膜,其为保护涂层材料。

[0030] 9. 将7的固化膜在膜基板上层叠而成的层叠体。

[0031] 10. 固化膜的制造方法,其特征在于,将1~6的任一项的无溶剂型光固化性树脂组合物涂布于基板,照射紫外线。

[0032] 发明的效果

[0033] 本发明的无溶剂型光固化性树脂组合物,由于不含溶剂,因此在固化膜形成时不需要烧成,能够只通过光照射使其固化,实现节能化、环境负荷的减轻和作业效率的提高。使用本发明的组合物得到的固化膜的柔软性优异,硬度高,密合性也优异。因此,也可用作形成有机电致发光(EL)元件等的各种显示器中的保护膜、平坦化膜、绝缘膜等固化膜的材料,特别适合作为ITO膜用的保护涂层材料。

## 具体实施方式

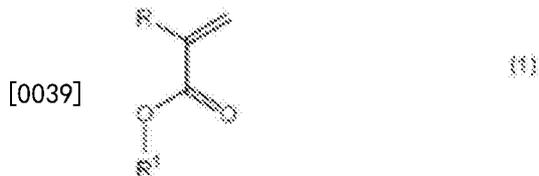
[0034] [无溶剂型光固化性树脂组合物]

[0035] 本发明的无溶剂型光固化性树脂组合物含有(A) 丙烯酸系树脂、(B) 硅烷偶联剂、(C) 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、(D) 光聚合引发剂、和(E) 反应性稀释剂。

[0036] [(A) 丙烯酸系树脂]

[0037] 本发明的组合物中所含的(A) 成分是含有至少1种来自由下述式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元的丙烯酸系树脂。

[0038] [化2]



[0040] 式中,R表示氢原子或甲基,优选甲基。 $R^1$ 表示烷基。上述烷基可以是直链状、分支状、环状的任一种。此外,上述烷基的碳数优选为1~4,更优选为1~3,进一步优选为1或2。

[0041] 作为上述烷基的具体例,可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基等。

[0042] 作为由式(1)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯等。这些中,特别优选为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等。

[0043] 丙烯酸系树脂(A)可还含有来自(甲基)丙烯酸的重复单元。通过含有来自(甲基)丙烯酸的重复单元,能够期待固化膜的与基板等的密合性的提高。

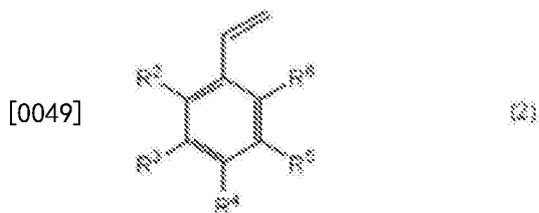
[0044] 这种情况下,来自(甲基)丙烯酸的重复单元的含有率,从膜的硬度提高的观点出发,优选为全部重复单元中30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下。对含有率的下限并无特别限定,如果考虑充分地发挥密合性提高效果,优选为2摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。

[0045] 丙烯酸系树脂(A)除了上述重复单元以外,可含有其他的重复单元。作为其他的重复单元,可列举来自苯乙烯化合物、由式(1)表示的化合物以外的(甲基)丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、马来酰亚胺化合物、丙烯腈、马来酸酐等的重复单元。

[0046] 丙烯酸系树脂(A)优选含有在这些中特别是来自苯乙烯化合物的重复单元。由此能够赋予固化膜以密合性和疏水性(低吸水性)这样的特性。

[0047] 作为上述苯乙烯化合物,优选由下述式(2)表示的化合物。

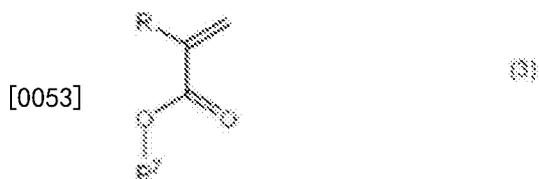
[0048] [化3]



[0050] 式中, $R^2 \sim R^6$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子或烷基。作为卤素原子,可列举氟、氯、溴和碘。作为烷基,可列举与上述相同的烷基。作为上述苯乙烯化合物,具体地,可列举苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯、4-叔-丁基苯乙烯等。

[0051] 对由上述式(1)表示的重复单元以外的(甲基)丙烯酸酯化合物并无特别限定,优选由下述式(3)表示的化合物。

[0052] [化4]



[0054] 式中,R与上述相同。 $R^7$ 表示取代烷基、环氧基、缩水甘油基、芳基或芳烷基。

[0055] 上述取代烷基优选烷基部分的碳数为1~6的取代烷基。与上述取代烷基的烷基部分的碳原子结合的氢原子的一部分或全部可被卤素原子、羟基、氨基、(封闭的)异氰酸酯基、(甲基)丙烯酰氧基等取代基取代。此外,上述取代烷基中的亚甲基的一部分可被选自-O-、-S-、-NH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-CO-NH-、-CO-、-COO-和-OCO-中的至少1种替代,这种情况下,亚甲基不是与氧原子结合的亚甲基。

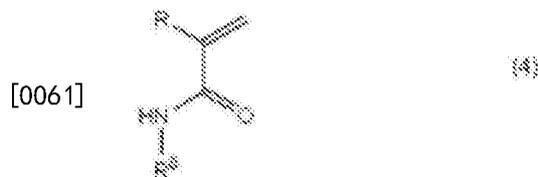
[0056] 上述芳基优选碳数6~10的芳基,上述芳烷基优选碳数7~11的芳烷基。此外,这些基团的与碳原子结合的氢原子的一部分或全部可被取代基取代,作为该取代基,可列举卤素原子、羟基、氨基、碳数1~4的烷基等。

[0057] 作为 $R^7$ 的具体例,可列举2,2,2-三氟乙基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、2,3-二羟基丙基、4-羟基丁基、2-异氰酸酯基乙基、2-异氰酸酯基丙基、3-异氰酸酯基丙基、2-甲基-2-异氰酸酯基丙基、4-异氰酸酯基丁基、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基、2-(甲基)丙烯酰氧基丙基、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基、2-(甲基)丙烯酰氧基丁基、3-(甲基)丙烯酰氧基丁基、4-(甲基)丙烯酰氧基丁基、2-(甲基)丙烯酰氧基戊基、3-(甲基)丙烯酰氧基戊基、2-(甲基)丙烯酰氧基己基、3-(甲基)丙烯酰氧基己基、4-(甲基)丙烯酰氧基己基、5-(甲基)丙烯酰氧基己基、6-(甲基)丙烯酰氧基己基、乙酰基氨基甲基、乙酰基氨基乙基、苯基乙酰基氨基甲基、苯基乙酰基氨基乙基、2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基、4-(甲基)丙烯酰氧基戊基、5-(甲基)丙烯酰氧基戊基、2-[[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]氧基]乙基、2,2-二甲基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙基、2-[[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]氨基甲酰氧基]乙基、缩水甘油基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、异丙氧基甲基、丁氧基甲基、异丁氧基甲基、戊氧基甲基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-异丁氧基乙基、戊氧基乙基、苯基、4-氯苯基、4-溴苯基、4-羟基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、1-萘基、2-萘基、苄基、苯乙基等。

[0058] 作为由式(3)表示的(甲基)丙烯酸酯化合物,优选地,可列举(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(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2,3-二羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-[[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]氨基甲酰氧基]乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基甲酯、(甲基)丙烯酸戊氧基甲酯等。

[0059] 作为上述丙烯酰胺化合物,并无特别限定,优选由下述式(4)表示的化合物。

[0060] [化5]



[0062] 式中,R与上述相同。 $R^8$ 表示氢原子、烷基、芳基或芳烷基。上述烷基可以是直链状、分支状、环状的任一种,优选碳数1~6的烷基。上述芳基优选碳数6~10的芳基。上述芳烷基优选碳数7~11的芳烷基。此外,这些基团的氢原子的一部分或全部可被取代基取代,作为上述取代基,可列举卤素原子、羟基、氨基等。此外,上述烷基中的亚甲基的一部分可被选

自-O-、-S-、-NH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-CO-NH-、-CO-、-COO-和-OCO-中的至少1种替代,这种情况下,亚甲基不是与氮原子结合的亚甲基。

[0063] 作为R<sup>8</sup>的具体例,可列举氢原子、甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、戊基、己基、羟基甲基、2-羟基乙基、2-羟基丙基、3-羟基丙基、2-羟基丁基、3-羟基丁基、4-羟基丁基、甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、异丙氧基甲基、丁氧基甲基、异丁氧基甲基、戊氧基甲基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-异丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-异丁氧基乙基、戊氧基乙基、苯基、4-氯苯基、4-溴苯基、4-羟基苯基、1-萘基、2-萘基、苄基、苯乙基等。

[0064] 作为上述丙烯酰胺化合物,优选地,可列举N-(2,2,2-三氟乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(2,3-二羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺、N-(4-羟基丁基)(甲基)丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基)(甲基)丙烯酰胺、N-(戊氧基甲基)(甲基)丙烯酰胺等。

[0065] 作为上述乙烯基化合物,可列举例如甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、乙烯基萘、乙烯基蒽、乙烯基联苯、乙烯基吡啶、2-羟基乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚、丙基乙烯基醚等。

[0066] 作为上述马来酰亚胺化合物,可列举例如马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等。

[0067] 上述其他的重复单元可1种单独地使用,也可将2种以上组合使用。

[0068] 上述其他的重复单元的含有率,优选为全部重复单元中的50摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。对含有率的下限并无特别限定,优选为2摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。

[0069] 丙烯酸系树脂(A)优选重均分子量(M<sub>w</sub>)为1,000~20,000,更优选为2,000~15,000,进一步优选为3,000~10,000,进一步优选为3,000~9,000。如果M<sub>w</sub>超过20,000,有时与其他成分的相容性下降,处理性降低,如果M<sub>w</sub>不到1,000,有时密合性降低。

[0070] 应予说明,M<sub>w</sub>是采用凝胶渗透色谱(GPC)得到的聚苯乙烯换算测定值。

[0071] 丙烯酸系树脂(A)为共聚物的情形下,上述共聚物可以是无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物的任一种。

[0072] 丙烯酸系树脂(A)能够采用以往公知的方法合成。例如,通过使由式(1)表示的单体、和根据需要的其他单体(共)聚合而制造。

[0073] 作为聚合方法,可采用自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等。这些中,特别优选自由基聚合,具体地,可在溶剂中、聚合引发剂的存在下将上述单体加热、使其聚合。

[0074] 作为上述聚合引发剂,能够从以往公知的聚合引发剂中适当选择而使用。可列举例如过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、氢过氧化叔丁基等过氧化物;过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等过硫酸盐;偶氮二异丁腈、偶氮二(甲基丁腈)、偶氮二异戊腈、2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯等偶氮系化合物等。这些能够1种单独地使用或者将2种以上组合使用。

[0075] 上述聚合引发剂的使用量,相对于单体1摩尔,优选0.005~0.05摩尔左右。聚合时的反应温度可从0℃到使用的溶剂的沸点适当地设定,优选20~100℃左右。反应时间优选0.1~30小时左右。

[0076] 对用于聚合反应的溶剂并无特别限定,可从上述聚合反应中一般使用的各种溶剂中适当地选择使用。具体地,可列举水;甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁

醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、异戊醇、叔戊醇、1-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、苜醇、环己醇等醇类；二乙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、环戊基甲基醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷等醚类；氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯化碳等卤化烃类；甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异丙基溶纤剂、丁基溶纤剂、二甘醇单丁基醚等醚醇类；丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酸乙酯、乙酸溶纤剂等酯类；正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、茴香醚等脂肪族或芳香族烃类；甲缩醛、乙缩醛等缩醛类；甲酸、醋酸、丙酸等脂肪酸类；硝基丙烷、硝基苯、二甲基胺、一乙醇胺、吡啶、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈等。这些能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。

[0077] [(B) 硅烷偶联剂]

[0078] (B) 成分为硅烷偶联剂。作为上述硅烷偶联剂，优选由下述式 (5) 表示的硅烷化合物。

[0079] [化6]



[0081] 式 (5) 中， $R^9$  表示甲基或乙基。X 表示水解性基团。Y 表示反应性官能团。m 为 0~3 的整数。n 为 0~3 的整数。

[0082] 作为由 X 表示的水解性基团，可列举卤素原子、碳数 1~3 的烷氧基、碳数 2~4 的烷氧基烷氧基等。作为上述卤素原子，可列举氯原子、溴原子等。碳数 1~3 的烷氧基优选直链状或分支状的烷氧基，具体地，为甲氧基、乙氧基、正丙氧基和异丙氧基。此外，作为碳数 2~4 的烷氧基烷氧基，具体地，为甲氧基甲氧基、2-甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基和 2-乙氧基乙氧基。

[0083] 作为由 Y 表示的反应性官能团，可列举氨基、脲基、(甲基)丙烯酰氧基、乙烯基、环氧基、巯基等，优选氨基、脲基、(甲基)丙烯酰氧基等。特别优选为氨基或脲基。

[0084] 作为硅烷偶联剂 (B)，具体地，可列举 3-氨基丙基三氯硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三氯硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0085] 这些中，特别优选 3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。

[0086] 作为上述硅烷偶联剂，能够使用市售品。

[0087] (B) 成分的含量，相对于 (A) 成分 100 质量份，优选 0.001~10 质量份，更优选 0.01~5 质量份，进一步优选 0.05~1 质量份。如果不到 0.001 质量份，有时密合性降低，如果超过 10

质量份,有时硬度降低。

[0088] [(C)多官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

[0089] (C)成分是分子中具有至少3个(甲基)丙烯酰氧基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,具体地,可列举多元醇与(甲基)丙烯酸的酯等。1分子中的(甲基)丙烯酰氧基的数优选为3~6,更优选为3或4。

[0090] 作为上述多元醇,可列举甘油、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二季戊四醇、二(三羟甲基丙烷)等。

[0091] 作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C)的具体例,可列举季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯等。

[0092] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C)作为市售品,也能够容易地得到,作为其具体例,可列举例如KAYARAD T-1420、DPHA、DPHA-2C、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、R-526、NPGDA、PEG400DA、MANDA、R-167、HX-220、HX620、R-551、R-712、R-604、R-684、GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、PET-30、RP-1040(以上为日本化药(株)制造),アロニックスM-210、M-240、M-6200、M-309、M-400、M-402、M-405、M-450、M-7100、M-8030、M-8060、M-1310、M-1600、M-1960、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050(以上为东亚合成(株)制造),ビスコート295、300、360、GPT、3PA、400、260、312、335HP(以上为大阪有机化学工业(株)制造)等。

[0093] (C)成分的含量,相对于(A)成分100质量份,优选为10~300质量份,更优选20~200质量份,进一步优选50~150质量份。该含量过小的情况下,固化膜的硬度特性降低,该含量过大的情况下,密合性和柔软性的特性降低,容易发生开裂。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物能够将1种或2种以上组合使用。

[0094] [(D)光聚合引发剂]

[0095] (D)成分为光聚合引发剂,有助于(C)成分的聚合的引发或促进。

[0096] 光聚合引发剂只要是通过光照射能够放出引发自由基聚合的物质即可。可列举例如二苯甲酮衍生物、咪唑衍生物、联咪唑衍生物、N-芳基甘氨酸衍生物、有机叠氮化合物、二茂钛化合物、铝酸盐络合物、有机过氧化物、N-烷氧基吡啶盐、噻吨酮衍生物等。更具体地,可列举二苯甲酮、1,3-二(叔-丁基二氧羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔-丁基二氧羰基)二苯甲酮、3-苯基-5-异噻唑酮、2-巯基苯并咪唑、双(2,4,5-三苯基)咪唑、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(イルガキュア651、BASF社制)、1-羟基环己基苯基酮(イルガキュア184、BASF社制)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮(イルガキュア369、BASF社制)、双( $\eta^5$ -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛(イルガキュア784、BASF社制)等,但并不限于这些。

[0097] 除了上述以外,还能够使用市售品,具体地,可列举BASF社制的イルガキュア500、イルガキュア907、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュア127、イルガキュア500、イルガキュア754、イルガキュア250、イルガキュア1800、イルガキュア1870、イルガキュアOXE01、DAROCUR TPO、DAROCUR1173、Lambson社制造的Speedcure MBB、Speedcure PBZ、Speedcure ITX、Speedcure CTX、Speedcure EDB、Esacure ONE、Esacure KIP150、

Esacure KT046、日本化药(株)制的KAYACURE DETX-S、KAYACURE CTX、KAYACURE BMS、KAYACURE DMBI等。

[0098] (D)成分的含量,相对于(A)成分100质量份,优选1~20质量份,更优选1~15质量份。

[0099] [(E)反应性稀释剂]

[0100] 作为(E)成分的反应性稀释剂与溶剂不同,通过制膜成为固化膜的成分。本发明中,反应性稀释剂具有1个或2个聚合性碳-碳双键,可使用以往公知的反应性稀释剂,特别优选具有1个聚合性碳-碳双键。再有,本发明中,具有聚合性碳-碳双键的硅烷偶联剂不包括在反应性稀释剂中。

[0101] 作为具有1个聚合性碳-碳双键的反应性稀释剂的具体例,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(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3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等单官能(甲基)丙烯酸酯类;苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、羟基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族乙烯基化合物;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、环己基甲基乙烯基醚等烷基乙烯基醚类;甲基烯丙基醚、乙基烯丙基醚、丙基烯丙基醚、丁基烯丙基醚、2-乙基己基烯丙基醚、月桂基烯丙基醚、环己基烯丙基醚、环己基甲基烯丙基醚等烷基烯丙基醚类;醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等乙烯基酯类;醋酸烯丙酯、丙酸烯丙酯、丁酸烯丙酯等烯丙基酯类等。

[0102] 作为具有2个聚合性碳-碳双键的反应性稀释剂的具体例,可列举乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、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、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等(聚)亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二丙烯酸酯等烷烃二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0103] 这些中,更优选单官能(甲基)丙烯酸酯类,特别优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯等。

[0104] 反应性稀释剂(E)优选其粘度为200mPa·s以下,更优选为50mPa·s以下。如果粘度超过200mPa·s,有可能作业性降低。对粘度的下限并无特别限定。应予说明,本发明中,粘度是采用E型旋转粘度计得到的25℃下的测定值(下同)。

[0105] 反应性稀释剂(E)能够1种单独地使用或者将2种以上混合使用。反应性稀释剂为2种以上的混合物的情况下,对于单独的一成分,可在上述粘度范围之外,只要其混合物的粘度满足上述范围即可。

[0106] (E)成分的含量,相对于(A)成分100质量份,优选10~200质量份,更优选30~100质量份。如果不到10质量份,有时与其他成分的相容性下降,处理性降低,如果超过200质量份,有时密合性恶化。

[0107] [其他成分]

[0108] 本发明的无溶剂型光固化性树脂组合物含有上述(A)~(E)成分,根据需要,可还

含有

[0109] (F) 离子捕集剂、

[0110] (G) 多官能硫醇化合物、和/或

[0111] (H) 阻聚剂。

[0112] [(F) 离子捕集剂]

[0113] (F) 成分是离子捕集剂,在基板上形成了金属配线的情况下,具有防止由于该金属配线与水接触而引起迁移的作用。作为这样的离子捕集剂,优选在结构中具有不成对电子的具有螯合物形成能力的化合物,可列举例如N,N'-双[3-(3,5-二-叔-丁基-4-羟基苯基)丙酰基]肼(IrganoxMD1024、BASF社制)、草酸双(亚苄基酰肼)(Eas tman Inhibi tor OABH、イーストマンケミカル社制)、苯并三唑、5-甲基苯并三唑等。这些能够作为市售品得到。此外,作为其他的市售品,可列举アデカタプスCDA-1(旭电化(株)制)、アデカタプスCDA-6(旭电化(株)制)、Qunox(三井东压ファイン(株)制)、NaugardXL-1(ユニロイアル(株)制)等。这些中,特别优选5-甲基苯并三唑。

[0114] 上述离子捕集剂的添加量,相对于(A)成分100质量份,优选0.0001~20质量份,更优选0.001~10质量份。如果不到0.0001质量份,有时无法获得金属配线保护的效果,如果超过20质量份,有时使作为固化膜的硬度、密合性等特性降低,而且有时成本上也变得不利。

[0115] [(G) 多官能硫醇化合物]

[0116] 本发明的组合物,根据需要,可含有作为(G)成分的多官能硫醇化合物。作为用于本发明的组合物的多官能硫醇化合物,优选3官能以上的硫醇化合物。多官能硫醇化合物能够作为多元醇与单官能和/或多官能硫醇化合物的加成反应物得到。作为具体的化合物,可列举1,3,5-三(3-巯基丙酰氧基乙基)-异氰脲酸酯、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-异氰脲酸酯(昭和电工(株)制)、カレンズMT(注册商标)NR1、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)等3官能硫醇化合物;季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)(昭和电工(株)制)、カレンズMT(注册商标)PEI等4官能硫醇化合物;二季戊四醇六(3-丙酸酯)等6官能硫醇化合物等。

[0117] 本发明的组合物中的多官能硫醇化合物的含有率,优选全固形分中的0.1~8质量%,更优选0.8~5质量%。如果含有率过大,有时组合物的稳定性、气味、密合性等恶化。

[0118] [(H) 阻聚剂]

[0119] 本发明的组合物,根据需要,可含有阻聚剂作为(H)成分。作为上述阻聚剂,能够列举例如2,6-二异丁基苯酚、3,5-二-叔-丁基苯酚、3,5-二-叔-丁基甲酚、氢醌、氢醌单甲基醚、焦枞酸、叔-丁基儿茶酚、4-甲氧基-1-萘酚等。

[0120] 作为(H)成分的阻聚剂的含有率优选全固形分中的1质量%以下,更优选0.5质量%以下。如果含有率超过1质量%,有时引起固化不良,反应变得不充分。

[0121] [添加剂]

[0122] 本发明的组合物,只要不损害本发明的效果,根据需要,还可含有表面活性剂、消泡剂、流变性调节剂、颜料、染料、保存稳定剂、多元酚、多元羧酸等溶解促进剂等。

[0123] 作为表面活性剂,并无特别限定,可列举例如氟系表面活性剂、硅系表面活性剂、非离子系表面活性剂等。作为这种表面活性剂,能够使用例如住友スリーエム(株)制、DIC

(株)制、旭硝子(株)制等市售品。作为其具体例,可列举エフトップEF301、EF303、EF352(三菱マテリアル电子化成(株)制)、メガファックF171、F173(DIC(株)制)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)制)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制)等氟系表面活性剂。

[0124] 作为消泡剂,可列举炔属二醇类、有机硅流体和乳剂、乙氧基化或丙氧基化有机硅类、烃类、脂肪酸酯衍生物、乙酰化聚酰胺类、聚(氧化烯)聚合物类和共聚物等,但并不限于这些。

[0125] 本发明的组合物,如果考虑作业性,优选粘度为10,000mPa·s以下,更优选为5,000mPa·s以下。对粘度的下限并无特别限定。

[0126] 对本发明的组合物的调制方法并无特别限定,可以以任意的顺序将各成分混合而使其均匀。这样调制的无溶剂型光固化性树脂组合物优选在使用孔径为0.2 $\mu$ m左右的过滤器等过滤后使用。

[0127] 使用本发明的无溶剂型光固化性树脂组合物形成膜的情况下,通过采用旋转涂布、流动涂布、辊式涂布、狭缝涂布、狭缝涂布后粘接旋转涂布、喷墨涂布、印刷等将该组合物在基板(例如,硅/二氧化硅被覆基板;氮化硅基板;使铝、钼、铬等金属被覆的基板;玻璃基板;石英基板;ITO基板;ITO膜基板;TAC膜、聚酯膜、丙烯酸系膜等树脂膜基板)等上涂布,然后,照射光进行光固化,从而形成固化膜。上述光优选波长200~500nm,其曝光量优选100~5,000mJ/cm<sup>2</sup>。

[0128] 通过基于上述的条件使本发明的组合物固化,能够充分地使基板的台阶高差平坦化,能够形成具有高透明性的固化膜。

[0129] 本发明的固化膜,由于只要具有必要的水平的平坦化性、硬度、密合性和柔软性,因此也可用作形成薄膜晶体管(TFT)型液晶显示元件、有机EL元件等各种显示器中的保护膜、平坦化膜、绝缘膜等固化膜的材料,特别地,适合作为ITO膜用的保护涂层材。

[0130] 此外,本发明的组合物还能够作为粘合剂使用。对用途并无特别限定,例如,能够优选地在玻璃之间的粘接、液晶显示器、有机EL显示器等的各种显示面板用部件的粘接、各种显示面板与用于保护其的玻璃罩的粘接、电阻膜式触摸面板用电极基板或静电容量式触摸面板用电极基板与用于保护其的罩的粘接等中使用。

[0131] 此外,本发明的组合物也能够优选地作为密封材料、有机EL用空间填充剂使用。

[0132] 实施例

[0133] 以下列举合成例、实施例和比较例,对本发明更详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0134] 再有,合成例中得到的共聚物的重均分子量(Mw)在使用日本分光(株)制GPC装置(カラム:昭和电工(株)制Shodex(注册商标)KF803L和KF804L)、使溶出溶剂四氢呋喃以流量1mL/分钟在柱中流过(柱温度40℃)而使其溶离的条件下测定。应予说明,Mw用聚苯乙烯换算值表示。

[0135] 此外,下述合成例、实施例、比较例中使用的试剂如下所述。

[0136] • MMA(甲基丙烯酸甲酯)、MAA(甲基丙烯酸)、ST(苯乙烯):东京化成工业(株)制。

[0137] • MAIB:2,2'-偶氮二(异丁酸)二甲酯、东京化成工业(株)制造。

[0138] • PGMEA:丙二醇单甲基醚乙酸酯、协和发酵ケミカル社制PMA-P。

- [0139] • APS:3-氨基丙基三乙氧基硅烷、信越化学工业(株)制LS-3150。
- [0140] • UPS:3-脲基丙基三乙氧基硅烷、东レ・ダウコーニング(株)制AY43-031。
- [0141] • MPMS:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、モメンティブパフォーマンスマテリアルジャパン社制A-174。
- [0142] • PET30:季戊四醇(三/四)丙烯酸酯、日本化药(株)制KAYARAD PET-30。
- [0143] • DPHA:二季戊四醇(六/五)丙烯酸酯、日本化药(株)制KAYARAD DPHA。
- [0144] • NPGDA:新戊二醇二丙烯酸酯、日本化药(株)制KAYARAD NPGDA。
- [0145] • HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯、サートマー社制SR238NS。
- [0146] • IRG500:光聚合引发剂、BASF社制イルガキュア500。
- [0147] • IRG184:光聚合引发剂、BASF社制イルガキュア184。
- [0148] • EMA(甲基丙烯酸乙酯)、iBuMA(甲基丙烯酸异丁酯):东京化成工业(株)制。
- [0149] [合成例]树脂的合成
- [0150] [合成例1]
- [0151] 在1,000mL的四口烧瓶中装入PGMEA496g,在氮气氛下、110℃(内温)下搅拌。历时2小时缓慢地进行使MMA250.0g、MAA26.9g、ST32.6g、MAIB21.6g混合的溶液的滴入。滴入后反应20小时,得到了树脂溶液。边搅拌边将该树脂溶液投入5,000mL的己烷中,将得到的沉淀物过滤分离。将该沉淀物在50℃下减压干燥,得到了树脂粉末P1。 $M_w$  = 约7,000。
- [0152] [合成例2]
- [0153] 在1,000mL的四口烧瓶中装入PGMEA515.2g,在氮气氛下、110℃(内温)下搅拌。历时2小时缓慢地进行使MMA230.0g、MAA56.5g、ST34.3g、MAIB22.7g混合的溶液的滴入。滴入后反应20小时,得到了树脂溶液。边搅拌边将该树脂溶液投入5,000mL的己烷中,将得到的沉淀物过滤分离。将该沉淀物在50℃下减压干燥,得到了树脂粉末P2。 $M_w$  = 约7,000。
- [0154] [合成例3]
- [0155] 在1,000mL的四口烧瓶中装入PGMEA513.1g,在氮气氛下、110℃(内温)下搅拌。历时2小时缓慢地进行使MMA320.0g、MAIB22.1g混合的溶液的滴入。滴入后反应20小时,得到了树脂溶液。边搅拌边将该树脂溶液投入5,000mL的己烷中,将得到的沉淀物过滤分离。将该沉淀物在50℃下减压干燥,得到了树脂粉末P3。 $M_w$  = 约7,000。
- [0156] 将上述合成例中得到的各树脂的组成比示于表1中。
- [0157] [表1]

		单体组成 (mol%)		
[0158] 合成例1	P1	甲基丙烯酸甲酯 (80)	甲基丙烯酸 (10)	苯乙烯 (10)
合成例2	P2	甲基丙烯酸甲酯 (70)	甲基丙烯酸 (20)	苯乙烯 (10)
合成例3	P3	甲基丙烯酸甲酯 (100)		

- [0159] [实施例1-13、比较例1-4]无溶剂型光固化性树脂组合物的制作、固化膜的制作及其评价
- [0160] 按照下述表2的组成,将(A)丙烯酸系树脂粉末、(B)硅烷偶联剂、(C)多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、(D)光聚合引发剂和(E)反应性稀释剂混合,在40℃下搅拌24小时,制作清

漆。

[0161] [表2]

	(A) 丙烯酸系树脂 (g)	(B) 烷烃偶联剂 (g)	(C) 多官能(甲基)丙烯酸酯 (g)		(D) 聚合引发剂 (g)	(E) 反应性稀释剂 (g)	
实施例 1	PI (32.5)	UPS (0.89)	PET-30 (40.0)		IRG500 (4.5)	EMA (21.63)	
实施例 2	PI (34.2)	UPS (0.84)	PET-30 (39.0)		IRG500 (4.2)	EMA (22.80)	
实施例 3	PI (35.7)	UPS (0.79)	PET-30 (35.7)		IRG500 (3.9)	EMA (23.82)	
实施例 4	PE (27.7)	UPS (0.87)	PET-30 (39.5)		IRG500 (4.3)	EMA (27.65)	
实施例 5	PI (34.2)	UPS (0.95)	PET-30 (39.0)		IRG500 (4.2)	EMA (22.77)	
实施例 6	PI (35.7)	UPS (0.89)	PET-30 (35.7)		IRG500 (3.9)	EMA (23.80)	
实施例 7	PI (35.7)	UPS (0.89)	PET-30 (35.7)		IRG500 (3.9)	EMA (23.80)	
[0162] 实施例 8	PI (35.7)	UPS (0.89)	PET-30 (17.9)	DPHA (17.9)	IRG500 (3.9)	EMA (23.80)	
实施例 9	PI (35.7)	APS (0.89)	PET-30 (35.7)		IRG500 (3.9)	EMA (23.80)	
实施例 10	PI (35.7)	MPMS (0.89)	PET-30 (35.7)		IRG500 (3.9)	EMA (23.80)	
实施例 11	PI (32.3)	UPS (1.01)	PET-30 (40.4)		IRG184 (2.4)	EMA (21.52)	
实施例 12	PI (32.4)	UPS (0.81)	PET-30 (32.4)		IRG500 (3.6)	EMA (21.59)	NPGDA (9.3)
实施例 13	PS (35.7)	UPS (0.89)	PET-30 (35.7)		IRG500 (3.9)	EMA (23.80)	
比较例 1	-	APS (0.98)	PET-30 (75.74)		IRG500 (9.45)	-	
比较例 2	-	UPS (1.85)	PET-30 (66.08)		IRG500 (7.27)	EMA (25)	
比较例 3	-	UPS (1.85)	DPHA (66.08)		IRG500 (7.27)	EMA (25)	
比较例 4	PI (33.20)	UPS (2.10)	-		IRG500 (9.24)	EMA (35.46)	

[0163] [固化膜的制作]

[0164] 将上述的清漆在三容真空(株)制造的ITO膜(电阻膜(高透过)ITO膜、电阻值:400±100Ω/sq、全光透射率:>90%)上进行棒涂器涂布以使厚度成为约3~10μm,接下来,进行UV照射(400mJ/cm<sup>2</sup>),制作固化膜。

[0165] 对于得到的膜,采用下述方法进行了铅笔硬度、密合性、柔软性的评价。

[0166] [铅笔硬度的评价]

[0167] 按照JIS K 5400,在1,000g载荷下测定。将结果示于表3。

[0168] [与ITO的密合性的评价]

[0169] 采用交叉切割试验方法评价。首先,使用刀具导轨,在涂布膜中作成100个棋盘格。

接下来,在该棋盘格上粘接ニチバン(株)制的セロハンテープ(注册商标),从上用橡皮强烈地摩擦,使其充分地密合。然后,接下来将セロハンテープ(注册商标)剥离,此时,用100个棋盘格中几个剥离来进行评价。将结果示于表3。

[0170] 0B:66个以上剥离

[0171] 1B:36个~65个剥离

[0172] 2B:16个~35个剥离

[0173] 3B:6个~15个剥离

[0174] 4B:1个~5个剥离

[0175] 5B:无剥离

[0176] [柔软性的评价]

[0177] 使涂层侧为外侧将膜卷绕于圆柱的试验棒,通过目视确认在固化膜中是否产生裂纹。这种情形下,将没有产生裂纹的试验棒的最小径作为评价结果。试验棒的最小径越小,表示是弯曲性越高的固化膜。将结果示于表3。

[0178] [表3]

[0179]

	铅笔硬度	密合性	柔软性
实施例1	3H	5B	3cm
实施例2	3H	5B	3cm
实施例3	2H	5B	3cm
实施例4	3H	3B	3cm
实施例5	2H	3B	3cm
实施例6	2H	3B	2cm
实施例7	3H	4B	4cm
实施例8	3H	3B	3cm
实施例9	2H	4B	3cm
实施例10	3H	4B	4cm
实施例11	3H	4B	3cm
实施例12	2H	3B	3cm
实施例13	2H	5B	3cm
比较例1	3H	0B	>4cm
比较例2	<H	0B	>4cm
比较例3	<H	0B	>4cm
比较例4	<H	5B	3cm

[0180] 由实施例1-13的无溶剂型光固化性树脂组合物得到的固化膜都为铅笔硬度高达2H以上,密合性也高达3B以上,柔软性也高达4cm以下。另一方面,对于比较例1,虽然铅笔硬度高,但密合性、柔软性低。对于比较例2、3,铅笔硬度、密合性、柔软性均不优异。对于比较例4,虽然密合性、柔软性良好,但铅笔硬度小、不到H。