



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116568502 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202180078848.4

(22) 申请日 2021.11.22

(30) 优先权数据

2020-194754 2020.11.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/042846 2021.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/113953 JA 2022.06.02

(71) 申请人 东亚合成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大房一树

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

专利代理师 金明花 徐婕超

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物

(57) 摘要

本发明提供一种活性能量射线固化型组合物,该组合物相对于合计100重量份的成分A,以0.001~5重量份的成分B、0.1~20重量份的成分C的比例含有以下成分A、B和C。成分A:具有乙烯性不饱和基团的化合物,其中,具有无取代基的碳数1~7的直链或支链饱和烃基、且具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物除外;成分B:荧光剂;成分C:还原剂。

1. 一种活性能量射线固化型组合物,该组合物相对于合计100重量份的成分A,以0.001~5重量份的成分B、0.1~20重量份的成分C的比例含有以下成分A、成分B和成分C:

成分A:具有乙烯性不饱和基团的化合物,其中,具有无取代基的碳数1~7的直链或支链饱和烃基、且具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物除外;

成分B:荧光剂;

成分C:还原剂。

2. 根据权利要求1所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分B含有发射的可见光在400~500nm的波长间显示出最大值的化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分C含有硫醇化合物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分C含有二价锡化合物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分C含有三价磷化合物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的活性能量射线固化型组合物,其中,该组合物还相对于合计100重量份的成分A,以0.01~15重量份的成分D的比例含有成分D作为光自由基聚合引发剂。

7. 根据权利要求6所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分D在405nm的吸收系数为100以上。

8. 一种活性能量射线固化型组合物,其含有权利要求1~7中任一项所述的组合物且具有暗部固化性。

9. 一种基材,其在具有暗部的基材表面形成有权利要求8所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物的固化物。

10. 一种层叠体,其由不具有暗部的基材、权利要求8所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物的固化物、以及具有暗部的基材构成。

11. 一种具有固化物的基材的制造方法,包括将权利要求8所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物涂布于具有暗部的基材后,从涂布部一侧照射活性能量射线的步骤。

12. 一种具有暗部的层叠体的制造方法,依次包括以下工序1和工序2,

工序1:将权利要求8所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物涂布于不具有暗部的基材,将所述不具有暗部的基材的涂布有所述活性能量射线固化型组合物的一侧与具有暗部的基材粘合,或者,将权利要求8所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物涂布于具有暗部的基材,将所述具有暗部的基材的涂布有所述活性能量射线固化型组合物的一侧与不具有暗部的基材粘合;

工序2:在工序1之后,从所述不具有暗部的基材一侧、或从所述具有暗部的基材一侧照射活性能量射线。

具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及活性能量射线固化型组合物,较佳地,涉及紫外线等活性能量射线的照射下、即使未直接照射活性能量射线的部位也能够固化的活性能量射线固化型组合物,本发明属于该技术领域。

[0002] 本说明书中,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯表示为(甲基)丙烯酸酯,丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基表示为(甲基)丙烯酰基,丙烯酸和/或甲基丙烯酸表示为(甲基)丙烯酸。

背景技术

[0003] 通过紫外线等活性能量射线的照射而固化的活性能量射线固化型组合物,由于其固化时间短、生产性优异且节能,被用于印刷油墨、涂料、电子元件、光学元件及建筑材料等各种用途。

[0004] 但是,活性能量射线固化型组合物难以固化未照射活性能量射线的部分,因此在立体形状部件的背面及具有遮光性的部分等所谓的“暗部”中,活性能量射线固化型组合物未固化,由此产生的缺陷是一个大问题。

[0005] 为了解决该问题,一直以来都迫切需要能够固化暗部的活性能量射线固化型组合物。这种性能被称为“暗部固化性”、“阴影区固化性”、“阴影部固化性”、“暗反应固化性”、“遮光部固化性”和“暗固化性”等,目前提出了以下方案。

[0006] 以下,在本说明书中,将它们统称为“暗部”和“暗部固化性”。

[0007] 日本特开平05-097963号公报提出了一种固化性树脂组合物,其以分子内具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体为主要成分,且混合了光聚合引发剂和弹性体成分,由于它光固化性优异、且能够因空气中的湿气而固化,因而能够在以前并不适用的、间隙大的阴影区(暗部)固化。

[0008] 日本特开平07-109333号公报提出了一种具有优异的阴影区(暗部)固化性的光固化性组合物,其为双酚型环氧树脂中混合了含有羟基的有机化合物和光聚合引发剂而成,该光固化性组合物中进一步混合了烷氧基硅烷。

[0009] 日本特开平07-224132号公报提出了一种光固化性橡胶弹性组合物,其包含在分子两端具有丙烯酰氧基甲硅烷基、且主链为聚硅氧烷或聚醚的聚合物、阳离子聚合性光聚合引发剂和缩合聚合促进剂,该组合物即使在光无法到达的阴影区(暗部)也具有充分的固化性。

[0010] 日本特开平07-224133号公报提出了一种紫外线固化型有机硅树脂组合物,其包含:具有丙烯酸三烷氧基硅烷基官能团或丙烯酸三烯丙氧基硅烷基官能团作为端基的特定反应性聚有机硅氧烷;具有三甲基硅烷基作为端基的硅油;催化量的有机硅湿固化催化剂;以及光敏剂,该组合物即使在光无法到达的阴影区(暗部)也具有充分的固化性。

[0011] 日本特开平08-287890号公报中,为了提高光难以到达的干电池壳体开口部的端面、其周边、正负极之间的间隙的绝缘可靠性,记载了一种用包括可见光或近红外光固化树脂的光固化组合物进行被覆、固化并绝缘的组合物,该光固化组合物包含:a)具有能够进行

自由基可聚合的乙烯性不饱和基团的化合物；和b)在可见光或近红外光区域具有吸收带、通过照射可见光或近红外光而产生自由基的光固化催化剂，与以往的紫外线固化型组合物相比，该组合物固化性优异，并且不发生剥落等。

[0012] 日本特开11-050014号公报提出了一种暗反应性固化组合物，其通过光照射引发固化反应，然后通过结合被粘物等阻断氧从而进行固化反应，该暗反应固化组合物包含：(A)具有可聚合不饱和双键的化合物；(B)硫酰亚胺化合物和胺化合物组成的聚合促进剂；以及(C)金属络合物，其是选自茂金属络合物、 β -二酮金属络合物和酞菁金属络合物、且配位结合的金属为选自VIII族、Ib族和IIb族的过渡金属。

[0013] 日本特开2000-169821号公报中，为了使各向异性导电粘合剂即使在阴影区(暗部)也能完全固化，提出了一种方法，该方法用紫外线照射紫外线固化性各向异性导电粘合剂，从光活性鎝盐产生阳离子种，使各向异性导电粘合剂进行活性聚合，即使在低固化温度下也能使其完全固化，该紫外线固化性各向异性导电粘合剂至少将(a)在一个分子中包含至少两个以上缩水甘油基的环氧树脂化合物、(b)光活性鎝盐、(c)导电性微粒和(d)烷氧基硅烷化合物作为必要成分。

[0014] 日本特开2012-219180号公报中，当具有遮光部(暗部)的透光性保护材料粘合于图像显示单元时，为了使液体粘合剂完全固化，提出了一种由第一组合物和第二组合物组成的双液氧化还原型粘合剂，第一组合物包含：包括至少一个具有乙烯性不饱和基团的化合物的第一基剂、和聚合引发剂；第二组合物包含：包括至少一个具有乙烯性不饱和基团的化合物的第二基剂、和能够分解聚合引发剂的还原剂。

[0015] 日本特开2015-117265号公报中，为了能够使未能照射到能量射线的阴影区(暗部)固化，提出了一种光固化性组合物，其由(A)成分：丙烯酸低聚物；(B)成分：丙烯酸单体；(C)成分：光引发剂；和(D)成分：具有N-苯基吗啉骨架的化合物组成。

[0016] 日本特开2017-145293号公报提出了一种光固化性树脂组合物，当通过光照射固化时，该组合物可以充分固化遮光部(暗部)，其包含：乙醇中10ppm溶液的光路长度为10mm的、吸光度在390~420nm的范围内为0.01以上的光引发剂；乙腈中1ppm溶液的光路长度为10mm的、荧光发光强度在390~450nm范围内为20以上的荧光剂。

[0017] 日本特再公表W013/105163号公报中，提出了一种即使在光学基板上形成遮光部的情况下，也可以使位于遮光区域的粘合剂充分固化的紫外线固化型粘合剂，其含有：在四氢呋喃中测定的吸收光谱的最大波长在250~400nm的范围、且发射光谱的最大波长在350~430nm的范围、吸收溶解在紫外线固化型粘合剂中的紫外线而发光的有机化合物；光聚合性化合物和光聚合引发剂。

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 然而，根据本发明人的研究，迄今为止提出的组合物存在以下问题。

[0020] 日本特开平05-097963号公报、日本特开平07-109333号公报、日本特开平07-224132号公报和日本特开平07-224133号公报中所述的活性能量射线固化性组合物是通过空气中的湿气进行交联的、所谓“双重固化”组合物，但通过湿气固化的反应速度低，导致活性能量射线固化型组合物快速固化的优点大打折扣。此外，还存在固化过程中的湿度影响

很大,低湿度导致固化不良,以至绝缘可靠性、硬度等最终性能下降的问题。

[0021] 日本特开平08-287890号公报中所述的活性能量射线固化型组合物与以往的紫外线固化型组合物相比,间隙的绝缘可靠性提高,但暗部固化性完全不足。

[0022] 日本特开平11-050014号公报中所述的活性能量射线固化型组合物只能在照射活性能量射线后层压被粘物的工序中使用,用途受到限制。

[0023] 日本特开2000-169821号公报中所述的活性能量射线固化型组合物含有产生强酸的鎘盐,因此存在容易腐蚀金属的问题。此外,完全固化需要很长时间,快速固化的优势被大大削弱。

[0024] 日本特开2012-219180号公报中所述的活性能量射线固化型组合物为双液型,作业性差,只能在有限的工序中使用,用途受到限制。

[0025] 日本特开2015-117265号公报、日本特开2017-145293号公报、以及日本特再公表W013/105163号公报中所述的活性能量射线固化型组合物是以暗部固化性为优点的发明,但是,根据发明人等的研究,使用光反射率低的黑色基材作为被粘物,其结果导致暗部固化性完全不充分。

[0026] 本发明的一个实施方案是鉴于上述问题而完成的,其目的在于提供一种活性能量射线固化型组合物,该组合物暗部固化性优异、特别是即便使用光反射率低的基材也具有高暗部固化性。

[0027] 解决问题的方法

[0028] 本发明人等进行了各种研究,结果发现以特定比例含有具有乙烯性不饱和基团的化合物、荧光剂和还原剂的活性能量射线固化型组合物具有优异的暗部固化性,从而完成了本发明。

[0029] 本发明包括以下方案。

[0030] <1>一种活性能量射线固化型组合物,该组合物相对于合计100重量份的成分A,以0.001~5重量份的成分B、0.1~20重量份的成分C的比例含有以下成分A、成分B和成分C:

[0031] 成分A:具有乙烯性不饱和基团的化合物,其中,具有无取代基的碳数1~7的直链或支链饱和烃基、且具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物除外;

[0032] 成分B:荧光剂;

[0033] 成分C:还原剂。

[0034] <2>根据<1>所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分B含有发射的可见光在400~500nm的波长间显示出最大值的化合物。

[0035] <3>根据<1>或<2>所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分C含有硫醇化合物。

[0036] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分C含有二价锡化合物。

[0037] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分C含有三价磷化合物。

[0038] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的活性能量射线固化型组合物,其中,该组合物还相对于合计100重量份的成分A,以0.01~15重量份的成分D的比例含有成分D作为光自由基聚合引发剂。

[0039] <7>根据<6>所述的活性能量射线固化型组合物,其中,成分D在405nm的吸收系数为100以上。

[0040] <8>一种活性能量射线固化型组合物,其含有<1>~<7>中任一项所述的组合物且具有暗部固化性。

[0041] <9>一种基材,其在具有暗部的基材表面形成有<8>所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物的固化物。

[0042] <10>一种层叠体,其由不具有暗部的基材、<8>所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物的固化物、以及具有暗部的基材构成。

[0043] <11>一种具有固化物的基材的制造方法,包括将<8>所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物涂布于具有暗部的基材后,从涂布部一侧照射活性能量射线的步骤。

[0044] <12>一种具有暗部的层叠体的制造方法,依次包括以下工序1和工序2,

[0045] 工序1:将<8>所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物涂布于不具有暗部的基材,将所述不具有暗部的基材的涂布有所述活性能量射线固化型组合物的一侧与具有暗部的基材粘合,或者,将<8>所述的具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物涂布于具有暗部的基材,将所述具有暗部的基材的涂布有所述活性能量射线固化型组合物的一侧与不具有暗部的基材粘合;

[0046] 工序2:在工序1之后,从所述不具有暗部的基材一侧、或从所述具有暗部的基材一侧照射活性能量射线。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明的一个实施方案,提供一种活性能量射线固化型组合物,其暗部固化性优异,特别是即使在使用光反射率低的基材的情况下的暗部固化性仍为优异。

[0049] 因此,根据本发明的一个实施方案,提供一种活性能量射线固化型组合物,该组合物可优选作为粘合剂、密封剂、涂层剂等使用,所述粘合剂、密封剂、涂层剂用于容易产生暗部的具有立体形状的被粘物、还有其中光反射率低的有色塑料、用光反射率低的涂料等着色的塑料和金属、以及电子元件等。

附图说明

[0050] 图1为暗部固化性试验中使用的试样的示意性俯视图。

[0051] 图2为暗部固化性试验中使用的试样的示意性侧视图。

具体实施方式

[0052] 以下将详细说明本发明的实施方案。

[0053] 本公开中,除非另有说明,表示数值范围的“a~b”是指“a以上、b以下”。

[0054] 本公开中阶段性记载的数值范围中,某个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。此外,本公开中记载的数值范围中,某个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为实施例中所示的值。

[0055] 此外,本公开中,两个以上优选方案的组合是更优选的方案。

[0056] 本公开中,除非另有说明,当各成分对应的物质存在多种时,各成分的含量是指多

种物质的总含量。

[0057] 本公开的活性能量射线固化型组合物(以下也称为“本公开的组合物”)相对于合计100重量份的成分A,以0.001~5重量份的成分B、0.1~20重量份的成分C的比例含有以下成分A、B、C:

[0058] 成分A:具有乙烯性不饱和基团的化合物(具有无取代基的碳数1~7的直链或支链饱和烃基、且具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物除外);

[0059] 成分B:荧光剂;

[0060] 成分C:还原剂。

[0061] 以下将对作为本公开组合物的必要成分的成分A~C、以及根据需要混合的成分D和其他成分进行说明。

[0062] 1.成分A

[0063] 成分A是具有乙烯性不饱和基团的化合物。但是,成分A是具有无取代基的碳数1~7的饱和烃基、且具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物(以下称为“成分AX”)以外的化合物。

[0064] 作为乙烯性不饱和基团,可以举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基和(甲基)烯丙基等,从组合物的固化性优异的方面出发,优选(甲基)丙烯酰基,进一步优选丙烯酰基。

[0065] 成分A可为具有一个以上乙烯性不饱和基团的化合物,具体可以举出具有一个乙烯性不饱和基团的化合物(以下称为“单官能不饱和化合物”)、以及具有两个以上乙烯性不饱和基团的化合物(以下称为“多官能不饱和化合物”)。

[0066] 1-1.单官能不饱和化合物

[0067] 成分A中,单官能不饱和化合物的具体例子可以举出具有一个(甲基)丙烯酰基的化合物(以下称为“单官能(甲基)丙烯酸酯”)、具有一个(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酰胺(以下称为“单官能(甲基)丙烯酰胺”)、具有一个乙烯基的化合物、以及具有一个烯丙基的化合物。

[0068] 但是,作为成分A且作为单官能不饱和化合物,其不含成分AX、即,具有无取代基的碳数1~7的直链或支链饱和烃基、且具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0069] 由于成分AX在空气中的自由基聚合性低,因此作为活性能量射线固化型组合物使用时,固化后也容易作为未反应单体残留在固化物中。最终,由于该化合物分子量小、沸点低,因此会导致臭气问题以及在固化膜表面残留粘性等的不良情况,不被优选。

[0070] 单官能(甲基)丙烯酸酯的具体例子可以举出:

[0071] (甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、以及(甲基)丙烯酸硬脂酯等烃基的碳数为8以上的(甲基)丙烯酸烷基酯;

[0072] 三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的单(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷单(甲基)丙烯酸酯、以及二季戊四醇单(甲基)丙烯酸酯等多元醇的单(甲基)丙烯酸酯;

[0073] (甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸双环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷羟甲基酯、以及(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯等具有脂环基的单官能(甲基)丙烯酸酯;

[0074] (甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、邻苯基苯酚(甲基)丙烯酸酯、苯酚的环氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、烷基苯酚的环氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、对枯基苯酚的环氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、以及邻苯基苯酚的环氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯等具有芳香族基团的单官能(甲基)丙烯酸酯；

[0075] 乙基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、丁基卡必醇(甲基)丙烯酸酯、以及2-乙基己基卡必醇(甲基)丙烯酸酯等卡必醇(甲基)丙烯酸酯等的烷基卡必醇(甲基)丙烯酸酯等。

[0076] 单官能(甲基)丙烯酸酯可以是具有各种官能团的化合物。作为官能团，可以举出羟基、羧基、环状醚基、杂环等。

[0077] 具有羟基的单官能(甲基)丙烯酸酯的例子，可以举出：(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯和(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯；以及(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯等。

[0078] 具有羧基的单官能(甲基)丙烯酸酯的例子，可以举出：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的迈克尔加成型二聚体、 ω -羧基-聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、以及邻苯二甲酸单羟乙酯(甲基)丙烯酸酯等。

[0079] 具有环状醚基的化合物的例子，可以举出：(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸环己烷螺-2-(1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲酯等。

[0080] 具有杂环的单官能(甲基)丙烯酸酯可以举出：(甲基)丙烯酰吗啉、N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)六氢邻苯二甲酰亚胺、以及N-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)四氢邻苯二甲酰亚胺等具有酰亚胺基的单官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0081] 在上述化合物中，存在具有碳数1~7的饱和烃基的单官能(甲基)丙烯酸酯的例子，但由于这些化合物在饱和烃基上具有取代基，因此不存在使用成分AX时的上述问题。

[0082] 作为单官能(甲基)丙烯酰胺，可以举出：

[0083] N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰吗啉、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-正丙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-正丁基(甲基)丙烯酰胺、N-仲丁基(甲基)丙烯酰胺、N-叔丁基(甲基)丙烯酰胺、以及N-正己基(甲基)丙烯酰胺等N-烷基(甲基)

[0084] 丙烯酰胺；

[0085] N-羟乙基(甲基)丙烯酰胺等N-羟烷基(甲基)丙烯酰胺；以及

[0086] N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二异丙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二正丁基(甲基)丙烯酰胺、以及N,N-二己基(甲基)丙烯酰胺等N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺等。

[0087] 具有一个乙烯基的化合物的具体例子，可以举出：苯乙烯、乙烯基甲苯、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、二乙二醇单乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、十六烷基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚等乙烯基单体等。

[0088] 具有一个烯丙基的化合物的具体例子可以举出烯丙醇等。

[0089] 1-2. 多官能不饱和化合物

[0090] 多官能不饱和化合物可以举出具有两个(甲基)丙烯酸基的化合物(以下称为“双官能(甲基)丙烯酸酯”)和具有三个以上(甲基)丙烯酸基的化合物(以下称为“三官能以上(甲基)丙烯酸酯”)。

[0091] 作为双官能(甲基)丙烯酸酯,具体可以举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(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、新戊二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、以及2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯等脂肪族二醇二(甲基)丙烯酸酯;

[0092] 甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯和二季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯等三价以上多元醇的二(甲基)丙烯酸酯;

[0093] 这些多元醇环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯;

[0094] 异氰脲酸环氧乙烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯等具有异氰脲酸骨架的二(甲基)丙烯酸酯;以及

[0095] 双酚A的环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯、以及双酚F的环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯等双酚环氧烷加成物的二(甲基)丙烯酸酯等。

[0096] 在这种情况下,环氧烷加成物中的环氧烷可以举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷以及环氧乙烷和环氧丙烷的组合等。

[0097] 作为三官能以上(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出:

[0098] 甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三乙醇胺三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的三或四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的三和四丙烯酸酯的混合物、二三羟甲基丙烷的三或四(甲基)丙烯酸酯、二甘油的三或四(甲基)丙烯酸酯、以及二季戊四醇的三、四、五或六(甲基)丙烯酸酯等多元醇聚(甲基)丙烯酸酯;以及

[0099] 这些多元醇的环氧烷加成物的三、四、五或六(甲基)丙烯酸酯;以及

[0100] 异氰脲酸环氧烷加成物的三(甲基)丙烯酸酯等具有异氰脲酸骨架的三(甲基)丙烯酸酯等。

[0101] 所述环氧烷加成物的例子可以举出环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物、以及环氧乙烷和环氧丙烷加成物等。

[0102] 也可以并用双官能(甲基)丙烯酸酯和三官能以上(甲基)丙烯酸酯。例如,可以举出异氰脲酸环氧乙烷加成物的二丙烯酸酯和三丙烯酸酯的混合物等。

[0103] 作为多官能不饱和化合物,除上述双官能(甲基)丙烯酸酯和三官能以上(甲基)丙烯酸酯外,可以举出聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯、多官能聚合物、多官能乙烯基化合物、以及多官能烯丙基化合物等。

[0104] 以下将对这些化合物进行说明。

[0105] 1-2-1. 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯

[0106] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯是具有聚氨酯键的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0107] 作为聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,可以举出:多元醇、有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应物(以下称为“聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”);以及有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应物(以下称为“聚氨酯加合物”)。

[0108] 以下对聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的原料化合物和制造方法进行说明。

[0109] (原料化合物)

[0110] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的情况下,多元醇、有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯用作聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的原料化合物;聚氨酯加合物的情况下,使用有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯。

[0111] 多元醇的具体例子,可以举出聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇和具有多烯骨架的二醇等。

[0112] 聚醚多元醇可以举出具有两个以上氧化烯单元的聚亚烷基二醇,具体例子可举出聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇等。

[0113] 作为聚碳酸酯多元醇,例如可以举出碳酸酯和二醇的反应产物。碳酸酯的具体例子,可以举出碳酸二苯酯等碳酸二芳酯、以及碳酸二甲酯和碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯等。二醇可以举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、壬二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇和羟基特戊酸新戊二醇酯(以下称为“低分子量二醇”)等。

[0114] 作为聚酯多元醇,例如可以举出:选自所述低分子量二醇、聚醚多元醇和聚碳酸酯多元醇组成的组中的至少一种与酸成分的反应产物。酸成分的具体例子可举出:己二酸、癸二酸、琥珀酸、马来酸、邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸和对苯二甲酸等二元酸或其酸酐等、聚碳酸酯二醇和己内酯的开环反应产物等。

[0115] 作为具有多烯骨架的二醇,可以举出:具有聚丁二烯骨架的二醇、具有聚异戊二烯骨架的二醇、具有氢化型聚丁二烯骨架的二醇和具有氢化型聚异戊二烯骨架的二醇等。

[0116] 上述多元醇可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0117] 有机多异氰酸酯可举出二异氰酸酯和三异氰酸酯等。

[0118] 二异氰酸酯的具体例子可以举出:甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯和萘二异氰酸酯等芳族二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯和三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯和氢化二甲苯二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯等。

[0119] 三异氰酸酯的具体例子可以举出:1,6,11-十一烷三异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯和双环庚烷三异氰酸酯等。

[0120] 上述有机多异氰酸酯可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0121] 含羟基的(甲基)丙烯酸酯的具体例子可以举出:

[0122] (甲基)丙烯酸2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯、1,4-环己二醇单(甲基)丙烯酸酯、戊二醇单(甲基)丙烯酸酯、己二醇单(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇的单(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3-丁氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等含羟基单官能(甲基)丙烯酸酯;以及

[0123] 三羟甲基丙烷的单或二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇的单、二或三(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷的单、二或三(甲基)丙烯酸酯、以及二季戊四醇的单、二、三、四或五(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯等含羟基多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0124] 上述含羟基的(甲基)丙烯酸酯可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0125] (制造方法)

[0126] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯中,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可如下制造:在聚氨酯化催化剂的存在下并根据需要在反应溶剂的存在下,将多元醇、有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯加热并搅拌、聚氨酯化。

[0127] 此时,可以将多元醇、有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯一次性投入使其反应(以下称为“一步反应”),也可以在使多元醇与有机多异氰酸酯反应生成含异氰酸酯基的预聚物后、加入含羟基的(甲基)丙烯酸酯(以下称为“两步反应”)。

[0128] 聚氨酯加合物可如下制造:有机多异氰酸酯、含羟基的(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯化催化剂的存在下,根据需要在反应溶剂的存在下加热并搅拌、聚氨酯化。

[0129] 聚氨酯化催化剂的例子可举出胺化合物和金属催化剂。

[0130] 胺化合物的具体例子可举出三乙胺等。

[0131] 金属催化剂的具体例子可举出二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、双乙酰丙酮基二丁基锡、二辛酸铋、三乙酰丙酮铁、乙酰丙酮酸锌和乙酰丙酮酸铝等。

[0132] 上述聚氨酯化催化剂可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0133] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的情况下,多元醇和有机多异氰酸酯的比例根据最终要得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的结构适当设定即可,具体而言,相对于多元醇中合计量1摩尔的羟基,有机多异氰酸酯中的异氰酸酯基的合计量优选1.05~2摩尔。

[0134] 含羟基的(甲基)丙烯酸酯的比例,优选,得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯中不残留异氰酸酯基时的比例。

[0135] 通过所述两步反应制造时,相对于含异氰酸酯基的预聚物的合计量1摩尔的异氰酸酯基,含羟基的(甲基)丙烯酸酯的羟基合计量优选1.0~1.5摩尔。

[0136] 通过所述一步反应制造时,相对于根据最终要得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的结构计算的含异氰酸酯基的预聚物中残留的合计量1摩尔的异氰酸酯基,含羟基的(甲基)丙烯酸酯的羟基合计量优选1.0~1.5摩尔。

[0137] 另外,此时,相对于有机多异氰酸酯的合计量1摩尔的异氰酸酯基,多元醇和含羟基的(甲基)丙烯酸酯的羟基合计量优选1.0~1.5摩尔。

[0138] 聚氨酯加合物的情况下,含羟基的(甲基)丙烯酸酯的比例,优选,得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯中不残留异氰酸酯基时的比例,相对于有机多异氰酸酯的合计量1摩尔的异氰酸酯基,含羟基的(甲基)丙烯酸酯的羟基合计量优选1.0~1.5摩尔。

[0139] 另外,通过本反应生成的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的分子量变大时,有时会有反应混合物的粘度变高、搅拌变得困难的情况,因此也可以在反应成分中混合反应溶剂。

[0140] 作为反应溶剂,优选不参与聚氨酯化反应的溶剂,例如可举出甲苯和二甲苯等芳香族溶剂、甲基乙基酮和甲基异丁基酮等酮类溶剂等的有机溶剂。

[0141] 使用有机溶剂时的混合量根据生成的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的粘度等适当设定即可,优选设定为在反应溶液中为0~70重量%。

[0142] 其中,所述反应溶液,当仅使用原料化合物时,是指原料化合物的合计量,当除了原料化合物还使用反应溶剂等时,是指包括它们的合计量。具体而言,是指混合多元醇、有机多异氰酸酯、含羟基的(甲基)丙烯酸酯、以及根据需要使用反应溶剂等而得到的溶液。

[0143] 作为反应溶剂,也可以将可用作组合物成分的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯以外的(甲

基)丙烯酸酯化合物(以下称为“其他(甲基)丙烯酸酯”)与上述有机溶剂一起或代替上述有机溶剂进行配制。作为其他(甲基)丙烯酸酯,可以使用后述作为其他成分记载的物质。混合其他(甲基)丙烯酸酯进行聚氨酯化反应,并将得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯混合到组合物中时,与混合所述有机溶剂的情况不同,在涂布该组合物后不需要进行干燥,因此优选。

[0144] 在反应成分中混合其他(甲基)丙烯酸酯时的混合量根据最终在组合物中混合的其他(甲基)丙烯酸酯的比例适当设定即可,例如,较佳地,在反应溶液中设定为10~70重量%,进一步设定为10~50重量%。

[0145] 聚氨酯化催化剂的混合量可以是催化量,例如,相对于反应溶液的总重量,优选为0.01~1,000wtppm,更优选为0.1~1,000wtppm。通过将金属化合物的混合量设定为0.01wtppm以上,可以优选地进行聚氨酯化反应,通过设定为1,000wtppm以下,可以抑制得到的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的着色。

[0146] 聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物的情况下,如果为一步反应,聚氨酯化催化剂可以在投入多元醇、有机多异氰酸酯以及含羟基的(甲基)丙烯酸酯时添加;如果为两步反应,聚氨酯化催化剂可以在投入多元醇以及有机多异氰酸酯时添加。

[0147] 聚氨酯加合物的情况下,可以在投入有机多异氰酸酯和含羟基的(甲基)丙烯酸酯时添加。

[0148] 在聚氨酯化反应中,为了调整分子量,也可以混入少量扩链剂。

[0149] 作为扩链剂,可以使用通常用于聚氨酯化反应的扩链剂,可以举出与所述低分子量多元醇相同的物质。

[0150] 在聚氨酯化反应中,为了防止原料或生成物的(甲基)丙烯酰基的聚合,优选使用阻聚剂,还可以将含氧气体导入反应液中。

[0151] 阻聚剂的具体例子可以举出:对苯二酚、叔丁基对苯二酚、对苯二酚单甲醚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、苯醌和吩噻嗪等有机类阻聚剂;氯化铜和硫酸铜等无机类阻聚剂;以及二丁基二硫代氨基甲酸铜等有机盐类阻聚剂等;4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、加尔万氧基等稳定自由基。

[0152] 阻聚剂可以单独使用一种,也可以任意组合使用两种以上。相对于反应液的总重量,阻聚剂的比例优选5~20,000wtppm,更优选25~3,000wtppm。

[0153] 作为含氧气体,例如可以举出空气、氧气和氮气的混合气体、氧气和氦气的混合气体等。

[0154] 反应温度根据使用的原料及目标聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的结构和分子量等适当设定即可,通常优选25~150℃,更优选30~120℃。反应时间也根据使用的原料及目标聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的结构和分子量等适当设定即可,通常优选1~70小时,更优选2~30小时。

[0155] 从提高组合物粘合力的观点出发,本公开的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的重均分子量(以下称为“Mw”)优选500~50,000。

[0156] 另外,本公开中,Mw是指通过凝胶渗透色谱法(以下称为“GPC”)测量的分子量换算成聚苯乙烯得到的值,是指在以下条件下测定的值。

[0157] • 检测器:差示折光计(RI(折射率)检测器)

[0158] • 柱类型:交联聚苯乙烯柱

[0159] • 柱温度:40℃

[0160] • 洗脱液:四氢呋喃

[0161] • 分子量标准物质:聚苯乙烯

[0162] 上述物质以外的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的例子,可以举出文献“UV・EB固化材料”(株式会社CMC,1992年发行)的第70~74页中记载的化合物等。

[0163] 1-2-2.环氧(甲基)丙烯酸酯

[0164] 环氧(甲基)丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸于环氧树脂上进行加成反应得到的化合物,如所述文献“UV・EB固化材料”的第74~75页中记载的化合物等。

[0165] 环氧树脂可以举出芳香族环氧树脂和脂肪族环氧树脂等。

[0166] 作为芳香族环氧树脂,具体而言,可以举出:间苯二酚二缩水甘油醚;双酚A、双酚F、双酚S、双酚芴或其环氧烷加成物的二或聚缩水甘油醚;苯酚酚醛清漆型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂;缩水甘油邻苯二甲酰亚胺;邻苯二甲酸二缩水甘油酯等。

[0167] 除了这些以外,还可以举出如文献“环氧树脂-最新进展-”(昭晃堂,1990年发行)的第2章、文献“高分子加工”的附册9的第22卷增刊号环氧树脂(高分子刊行会,昭和48年发行)的第4~6页、9~16页中记载的化合物。

[0168] 作为脂肪族环氧树脂,具体而言,可以举出:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇等亚烷基二醇的二缩水甘油醚;聚乙二醇和聚丙二醇的二缩水甘油醚等聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚;新戊二醇、二溴新戊二醇及其环氧烷加成物的二缩水甘油醚;三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、甘油及其环氧烷加成物的二或三缩水甘油醚、以及季戊四醇及其环氧烷加成物的二、三或四缩水甘油醚等多元醇的聚缩水甘油醚;氢化双酚A及其环氧烷加成物的二或聚缩水甘油醚;四氢邻苯二甲酸二缩水甘油醚;对苯二酚二缩水甘油醚等。

[0169] 除了这些以外,还可以举出所述文献“高分子加工”附册环氧树脂的第3~6页中记载的化合物。

[0170] 除了这些芳香族环氧树脂和脂肪族环氧树脂以外,还可以举出骨架中具有三嗪核的环氧化合物,例如TEPIC(日产化学株式会社)、DENACOL EX-310(长濑ChemteX株式会社)等,还可以举出所述文献“高分子加工”附册环氧树脂的第289~296页中记载的化合物等。

[0171] 上述中,作为环氧烷加成物的环氧烷,优选环氧乙烷和环氧丙烷等。

[0172] 除了上述物质以外,还可以举出文献“最新UV固化技术”(株式会社印刷信息协会,1991年发行)的第53~56页中记载的化合物等。

[0173] 1-2-3.聚酯(甲基)丙烯酸酯

[0174] 作为聚酯(甲基)丙烯酸酯,可以举出聚酯多元醇和(甲基)丙烯酸的脱水缩合物等。

[0175] 其中,作为聚酯多元醇,可以举出与所述1-2-1.中例示的化合物相同的化合物。

[0176] 此外,作为聚酯多元醇,优选聚酯二醇,可以举出二醇与二羧酸或其酸酐的反应物等。作为其具体例子,可以举出与上述相同的化合物。

[0177] 1-2-4.聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物

[0178] 作为聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物,可以举出聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,更具体而言,可以举出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和聚丁二醇

二(甲基)丙烯酸酯等。

[0179] 1-2-5. 上述以外的多官能不饱和化合物

[0180] 多官能聚合物是具有(甲基)丙烯酰氧基的(甲基)丙烯酸类聚合物、具有官能团的(甲基)丙烯酸类聚合物在侧链上引入(甲基)丙烯酰基而成的,可举出如所述文献“UV・EB 固化材料”的第78~79页中记载的化合物等。

[0181] 作为多官能乙烯基化合物,可以举出具有2个以上乙烯基的化合物。具体而言,可以举出二乙烯基苯、1,4-丁二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、以及(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等。

[0182] 作为多官能烯丙基化合物,可以举出具有2个以上烯丙基的化合物。具体而言,可以举出邻苯二甲酸二烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯等。

[0183] 2. 成分B

[0184] 成分B是荧光剂。荧光剂是指具有荧光性能(光致发光)的化合物,在本公开中是指吸收紫外区域的活性能量射线并在可见光区域发出荧光的化合物。

[0185] 在成分B中,作为吸收的活性能量射线的波长范围,优选200~450nm,更优选250~430nm,作为发射的可见光的波长范围,优选350~700nm,更优选380~600nm。

[0186] 另外,成分B的吸收波长是指:使用成分B的乙腈溶液(浓度0.008~1重量%,浓度调整到吸光度为1以下)、并使用分光光度计测定吸收光谱得到的值。

[0187] 发射的可见光优选在400~500nm的波长间显示出极大值,更优选430nm~500nm,进一步优选超过430nm~470nm。通过在该范围内显示出极大值,可以抑制发射的可见光被成分B及根据需要混合的成分D过度吸收,从而提高暗部固化性。

[0188] 另外,成分B的发射波长是指:使用成分B的四氢呋喃溶液(浓度0.002重量%),使用分光荧光光度计,测定激发光波长365nm下的发射光谱得到的值。

[0189] 作为成分B中满足上述优选的吸收及发射波长的化合物,已知有荧光增白剂。荧光增白剂由于容易获得、危险性低等理由,优选作为成分B。

[0190] 荧光增白剂的具体例子,例如可举出噻吩类荧光增白剂、香豆素类荧光增白剂、二苯乙烯类荧光增白剂、萘类荧光增白剂、以及苯并咪唑类荧光增白剂等。

[0191] 作为噻吩类荧光增白剂,例如可举出2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噻唑)噻吩、2,5-双(苯并噻唑-2-基)噻吩、2,5-双(苯并噻唑-2-基)噻吩、以及2,5-双(5-叔丁基-1,3-苯并噻唑基)噻吩等。

[0192] 噻吩类荧光增白剂已进行市售,可以使用市售产品。例如可以举出Tinopal OB (BASF Japan制)、NIKKAFLUOR OB(株式会社日本化学工业所制)等。

[0193] 作为香豆素类荧光增白剂,例如可以举出:4-甲基-7-羟基香豆素、4-甲基-7-二乙基氨基香豆素、4-甲基-7-氨基香豆素、4-甲基-7-吡咯烷基香豆素、4-甲基-7-(3',5'-二苯基-4',5'-氢吡唑基)香豆素、4-甲基-3-(4'-氰基苯基)-7-(3',5'-二甲基吡唑基)香豆素、4-甲基-3-

[0194] (4'-乙氧基羰基苯基)-7-(3',5'-二甲基吡唑)香豆素、3-(4'-羰基苯基)-4-甲基-7-二乙基氨基香豆素、3-(4'-乙酰氨基苯基)-4-甲基-7-二乙基氨基香豆素、3-苯基-7-(3'-甲基吡唑基)香豆素、3-(4'-乙酰氨基苯基)-7-乙酰氨基香豆素、7-氨基-3,4-苯并香豆素、以及7-乙酰氨基-3,4-苯并香豆素等。

[0195] 香豆素类荧光增白剂已进行市售,可以使用市售产品。例如可以举出NIKKAFLUOR MC-T(株式会社日本化学工业所制)、Kayalight B(日本化药株式会社制)、Hakko1 P(昭和化学工业株式会社制)等。

[0196] 作为二苯乙烯类荧光增白剂,例如可以举出:4,4'-双(2-苯并噁唑基)二苯乙烯、4-(2H-萘并[1,2-d]三唑-2-基)二苯乙烯-2-磺酸钠、4,4'-双[(1,4-二氢-4-氧代-6-苯基氨基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠、2,2'-(1,2-乙烯二基)双[5-(3-苯基脲基)苯磺酸钠]、2,2'-(1,2-乙烯二基)双[5-[(4-氨基-6-氯-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]苯磺酸钠]、4,4'-双[[4-苯氨基-6-[双(2-羟乙基)氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]二苯乙烯-2,2'-二磺酸二钠、2,2'-[1,2-乙烯二基双(3-磺酸基-4,1-亚苯基)]双(2H-萘并[1,2-d]三唑-6-磺酸钠)(sodium 2,2'-[1,2-ethenediylbis(3-sodiosulfo-4,1-phenylene)]bis(2H-naphtho[1,2-d]triazole-6-sulfonate))、2,2'-(1,2-乙烯二基)双[5-[(2,4-二甲氧基苯甲酰基)氨基]苯磺酸钠]、2,2'-(1,2-乙烯二基)双[5-[[4-甲氧基-6-[苯基氨基]-1,3,5-三嗪-2-基]氨基]苯磺酸]二钠、4,4'-双[(6-氨基-1,4-二氢-氧代-1,3,5-三嗪-2-基)氨基]二苯乙烯-2,2'-二磺酸钠、以及2,2'-([1,1'-联苯]-4,4'-二基二乙烯基)双(苯磺酸)二钠等。

[0197] 二苯乙烯类荧光增白剂已进行市售,可以使用市售产品。例如可以举出二苯乙烯类荧光增白剂NIKKAFLUOR SB、NIKKAFLUOR RP、NIKKAFLUOR 2R(均为株式会社日本化学工业所制)等。

[0198] 作为萘类荧光增白剂,例如可以举出1,4-双(2-苯并噁唑)萘等。

[0199] 萘类荧光增白剂已进行市售,可以使用市售产品。例如可以举出NIKKAFLUOR KB(株式会社日本化学工业所制)等。

[0200] 苯并咪唑类荧光增白剂已进行市售,可以使用市售产品。例如可以举出HOSTALUX ACK LIQ(Clariant Japan公司制)等。

[0201] 另外,作为上述以外的荧光剂,可以举出多环芳香族烃化合物。例如,可以举出蒽化合物、茈化合物等。

[0202] 在这些成分B中,从优异的暗部固化性、保存稳定性以及溶解性等观点出发,优选噻吩类荧光增白剂、香豆素类荧光增白剂、二苯乙烯类荧光增白剂、萘类荧光增白剂、苯并咪唑类荧光增白剂、以及茈化合物。其中,更优选噻吩类荧光增白剂,具体而言,优选2,5-双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑-2-基)噻吩(2,5-thiophenediylbis(5-tert-butyl-1,3-benzoxazole))。

[0203] 这些化合物可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0204] 相对于合计100重量份的成分A,成分B的含有比例为0.001~5重量份,优选0.005~1重量份,更优选0.01~0.1重量份。

[0205] 成分B的含有比例不足0.001重量份时,暗部固化性无法改善,另一方面,超过5重量份时,涂膜底部的固化性将会恶化。

[0206] 3.成分C

[0207] 成分C是还原剂。还原剂是指在氧化还原反应中使其他化学物种还原的元素或分子。

[0208] 作为成分C的具体例子,可以举出胺化合物、硫脲衍生物、金属盐、有机酸化合物、

醛化合物、酚化合物、磷化合物及硫醇化合物等。

[0209] 作为胺化合物,可以举出:N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基对甲苯胺、N,N-二甲基-间甲苯胺、N,N-二乙基对甲苯胺、N,N-二甲基-3,5-二甲基苯胺、N,N-二甲基-3,4-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-乙基苯胺、N,N-二甲基-4-异丙基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-3,5-二叔丁基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-对甲苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,4-二甲基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-乙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-4-叔丁基苯胺、N,N-二(2-羟乙基)-3,5-二异丙基苯胺、N,N-双(2-羟乙基)-3,5-二叔丁基苯胺、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸正丁氧基乙酯、4-二甲氨基苯甲酸(2-甲基丙烯酰氧基)乙酯、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-月桂基二乙醇胺、三乙醇胺、(2-二甲氨基)乙基甲基丙烯酸酯、N,N-双(甲基丙烯酰氧基乙基)-N-甲胺、N,N-双(甲基丙烯酰氧基乙基)-N-乙胺、N,N-双(2-羟乙基)-N-甲基丙烯酰氧基乙胺、N,N-双(甲基丙烯酰氧基乙基)-N-(2-羟乙基)胺、三(甲基丙烯酰氧基乙基)胺、N,N-二甲氨基甲基丙烯酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4-二甲氨基苯甲酸乙酯、4-二甲氨基苯甲酸异戊酯、以及二乙烯三胺等。

[0210] 作为硫脲衍生物,可以举出:2-咪唑啉硫酮、2-巯基苯并咪唑、硫脲、甲基硫脲、四甲基硫脲、乙基硫脲、N,N'-二甲基硫脲、N,N'-二乙基硫脲、N,N'-二丙基硫脲、N,N'-二正丁基硫脲、N,N'-二月桂基硫脲、N,N'-二苯基硫脲、三甲基硫脲、1-乙酰基-2-硫脲、以及1-苯甲酰基-2-硫脲等。

[0211] 作为金属盐,可以举出:乙酸铁(II)、乙酸铜(I)、甲酸铁(II)、甲酸铜(I)、草酸铁(II)、草酸铜(I)、硬脂酸铁(II)、硬脂酸铜(I)、双(2-乙基己酸)铁(II)、(2-乙基己酸)锡(II)、双(2-乙基己酸)铜(I)、环烷酸铁(II)、环烷酸铜(I)、环烷酸钴、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮钒(IV)、硬脂酸钒、环烷酸钒、乙酰丙酮钒(III)、苯甲酰丙酮钒、双(乙酰丙酮)氧钒(IV)、双(苯甲酰丙酮)氧钒(IV)、双(硬脂酰氧基)氧钒(IV)、草酸钒、以及环烷酸钒等。

[0212] 另外,作为钒化合物,也可以是五价钒化合物,例如五氧化钒(V)、偏钒酸(V)盐、三(烷氧基)氧钒(V)等。如果在磷酸化合物(例如磷酸二丁酯和磷酸三丁酯等)等酸性化合物的存在下,五价钒化合物可以在组合物中形成四价钒化合物。

[0213] 作为有机酸化合物,可以举出:抗坏血酸和抗坏血酸钠、以及抗坏血酸钾等抗坏血酸盐类;

[0214] 异抗坏血酸和异抗坏血酸钠、异抗坏血酸钾等异抗坏血酸盐类;酒石酸和酒石酸钠、以及酒石酸钾等酒石酸盐类;

[0215] 亚磷酸和亚磷酸钠、以及亚磷酸钾等亚磷酸盐类;

[0216] 亚磷酸氢钠、以及亚磷酸氢钾等亚磷酸氢盐类;

[0217] 亚硫酸钠、以及亚硫酸钾等亚硫酸盐类;

[0218] 亚硫酸氢钠、以及亚硫酸氢钾等亚硫酸氢盐类;

[0219] 硫代硫酸钠、以及硫代硫酸钾等硫代硫酸盐类;

[0220] 硫代亚硫酸钠、以及硫代亚硫酸钾等硫代亚硫酸盐类;

[0221] 焦亚硫酸钠、以及焦亚硫酸钾等焦亚硫酸盐类;和

[0222] 焦亚硫酸氢钠、以及焦亚硫酸氢钾等焦亚硫酸氢盐类;焦磷酸钠、以及焦磷酸钾等

焦磷酸盐类等。

[0223] 除上述外,还可以举出羟基甲磺酸钠(甲醛次硫酸钠)、亚磺酸钠衍生物、甲酸丙酯、甲酸异戊酯、以及甲酸戊酯、甲酸苯酯等。

[0224] 作为醛化合物,可以举出苯甲醛、茴香醛和对甲氧基醛等芳香族醛;以及丙醛、己醛和乙二醛等脂肪族醛等,优选作为与伯胺的缩合物、即醛亚胺化合物使用。

[0225] 作为酚类化合物,可以举出儿茶酚、间苯二酚、对苯二酚、焦儿茶酚和儿茶酚胺等。

[0226] 作为磷化合物,优选具有还原性的三价化合物。

[0227] 作为三价磷化合物,具体而言,可以举出:三乙基膦、三正丁基膦、三正辛基膦、三(3-羟基丙基)膦、以及三苯基膦等膦化合物;以及

[0228] 三苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、三甲苯基亚磷酸酯、三乙基亚磷酸酯、三(2-乙基己基)亚磷酸酯、十三烷基亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸酯、亚磷酸三油醇酯、二苯基单(2-乙基己基)亚磷酸酯、二苯基单癸基亚磷酸酯、二苯基单(十三烷基)亚磷酸酯、三月桂基三硫代亚磷酸酯、四苯基二丙二醇二亚磷酸酯、四

[0229] (C12~C15烷基)-4,4'-异亚丙基二苯基二亚磷酸酯、4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯基二十三烷基亚磷酸酯)、双(癸基)季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、亚磷酸异癸基二苯酯、以及亚磷酸三异癸酯等亚磷酸酯。

[0230] 硫醇化合物是分子内含有1个以上硫醇基的化合物,具体可列举如下。

[0231] 作为分子内含有1个硫醇基的化合物,可以举出正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇及叔十二烷基硫醇等。

[0232] 作为分子内含有2个硫醇基的化合物,例如可以举出:1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,8-辛二硫醇、1,9-壬二硫醇、2,3-二巯基-1-丙醇、二硫代赤藓糖醇、2,3-二巯基丁二酸、1,2-苯二硫醇、1,2-苯二甲硫醇、1,3-苯二硫醇、1,3-苯二甲硫醇、1,4-苯二甲硫醇、3,4-二巯基甲苯、4-氯-1,3-苯二硫醇、2,4,6-三甲基-1,3-苯二甲硫醇、4,4'-硫代二苯酚、2-己基氨基-4,6-二巯基-1,3,5-三嗪、2-二乙氨基-4,6-二巯基-1,3,5-三嗪、2-环己基氨基-4,6-二巯基-1,3,5-三嗪、2-二正丁基氨基-4,6-二巯基-1,3,5-三嗪、乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、二巯基乙酸丁二醇酯、二巯基乙酸乙二醇酯、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2,2'-(乙烯二硫代)二乙硫醇、2,2'-双(2-羟基-3-巯基丙氧基苯基丙烷)和1,4-双(3-巯基丁氧基)丁烷等。

[0233] 作为分子内含有3个硫醇基的化合物,例如可以举出:1,2,6-己三醇三硫代乙醇酸酯、1,3,5-三硫氰酸、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯、以及三[(3-巯基丙氧基)-乙基]异氰脲酸酯等。

[0234] 作为分子内含有4个硫醇基的化合物,例如可以举出:季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、以及季戊四醇四硫代乙醇酸酯等。

[0235] 作为分子内含有5个以上硫醇基的化合物,例如可以举出:二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯酸酯单体进行自由基聚合反应后、与巯基有机酸进行酯化反应得到的化合物等。

[0236] 作为成分C,在这些化合物中,金属盐、硫醇化合物和磷化合物由于可以提高暗部固化性而优选,其中更优选二价锡化合物、以及硫醇化合物和三价磷化合物。

[0237] 这些化合物可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0238] 相对于合计100重量份的成分A,成分C的含有比例为0.1~20重量份,优选1~15重量份,更优选5~10重量份。

[0239] 成分C的含有比例不足0.1重量份时,暗部固化性不足,另一方面,超过20重量份时,组合物的储存稳定性降低、或者固化物的弹性模量降低。

[0240] 4.活性能量射线固化型组合物

[0241] 本公开的活性能量射线固化型组合物相对于合计100重量份的成分A,以0.001~5重量份的成分B、0.1~20重量份的成分C的比例含有所述成分A~C。

[0242] 仅含有成分A和B而不含成分C的组合物虽然具有暗部固化性,但只在距离暗部边缘几毫米左右的范围内固化,其暗部固化性不充分。与此相对,本公开的组合物以上述比例含有成分A、B和C这三种成分,发挥出在距离暗部边缘几十毫米以上的范围内固化的优异暗部固化性。

[0243] 本公开的组合物的制造方法按照常规方法即可,例如,可以通过将成分A~C、根据需要后述的其他成分进行搅拌和混合来制造。

[0244] 搅拌速度及搅拌时的温度等根据制造的组合物及目的等适当设定即可。

[0245] 在搅拌和混合时,也可以根据需要进行加热。此时的温度优选30~100℃,特别优选40~80℃。

[0246] 本公开的组合物以所述成分A~C为必要成分,但可以根据目的混合各种成分。

[0247] 作为其他成分,具体而言,可以举出光自由基聚合引发剂(以下称为“成分D”)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、硅烷偶联剂、表面改性剂和阻聚剂等。

[0248] 以下将对这些成分进行说明。

[0249] 另外,后述的其他成分可以仅使用例示的化合物中的一种,也可以并用两种以上。

[0250] 4-1.成分D

[0251] 本公开的组合物以所述成分A~C为必要成分,但为了进一步提高暗部固化性,可以混合成分D、即,光自由基聚合引发剂。

[0252] 成分D是通过活性能量射线的照射而产生自由基、引发作为成分A的具有乙烯性不饱和基团的化合物的聚合的化合物。

[0253] 另外,根据成分D的种类,有作为促进成分D光分解的敏化剂发挥功能的物质。

[0254] 作为成分D的具体例子,可以举出:苄基二甲基缩酮、苄基、安息香、安息香乙醚、安息香异丙醚、安息香异丁醚、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮、低聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-1-(甲基乙烯基)苄基]丙酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基}-2-甲基丙-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苄基]-2-吗啉基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苄基)丁-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苄基)-丁-1-酮、苯基乙醛酸甲基酯、乙基蒽醌和菲醌等芳香族酮化合物;

[0255] 二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-苄基二苯甲酮、4-(甲基苯硫基)苄基苯基甲烷、甲基-2-二苯甲酮、1-[4-(4-苯甲酰基苯硫基)苄基]-2-甲基-2-(4-甲基苯磺酰基)丙-1-酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮、N,N'-四乙基-4,4'-二

氨基二苯甲酮和4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮等二苯甲酮类化合物；

[0256] 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等酰基氧化膦化合物；

[0257] 噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、1-氯-4-丙基噻吨酮、3-[3,4-二甲基-9-氧代-9H-噻吨酮-2-基]氧基]-2-羟丙基-N,N,N-三甲基氯化铵和氟噻吨酮等噻吨酮类化合物；

[0258] 吡啶酮和10-丁基-2-氯吡啶酮等吡啶酮类化合物；

[0259] 1-[4-(苯硫基)-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肼)]、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰肼)等肼酯类、2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2,4-二(对甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚体和2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等2,4,5-三芳基咪唑二聚体；以及

[0260] 9-苯基吡啶和1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物、双(η 5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛等二茂钛化合物、双-(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锆等锆类光引发剂。

[0261] 其中,405nm处的吸收系数(mL/g·cm)为100以上的光聚合引发剂由于可以提高暗部固化性而优选,更优选500以上。

[0262] 具体而言,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(405nm处的吸收系数=899)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(405nm处的吸收系数=165)等酰基氧化膦化合物、双(η 5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛(405nm处的吸收系数

[0263] =1197)等二茂钛化合物、Ivocerin(405nm处的吸收系数=1741)等锆类光聚合引发剂因其高暗部固化性而优选。

[0264] 相对于合计100重量份的成分A,成分D的比例优选0.01~15重量份,更优选0.1~10重量份。

[0265] 通过将成分D的比例设定为0.01重量份以上,可以充分改善组合物的暗部固化性,通过设定为15重量份以下,可以改善涂膜底部的固化性。

[0266] 4-2. 抗氧化剂

[0267] 为了提高固化物的耐热性、耐候性等耐久性,可以混合抗氧化剂。

[0268] 作为抗氧化剂,例如可举出酚类抗氧化剂和硫类抗氧化剂等。

[0269] 作为酚类抗氧化剂,例如可以举出二叔丁基羟基甲苯等受阻酚类。市售产品可以举出株式会社ADEKA制造的A0-20、A0-30、A0-40、A0-50、A0-60、A0-70、A0-80等。

[0270] 作为硫类抗氧化剂,可以举出硫醚类化合物,市售产品可以举出株式会社ADEKA制造的A0-23、A0-412S、A0-503A等。

[0271] 它们可以使用一种,也可以使用两种以上。这些抗氧化剂的优选组合可以举出酚类抗氧化剂和硫类抗氧化剂的组合使用。

[0272] 抗氧化剂的含有比例根据目的适当设定即可,相对于合计100重量份的成分A,抗氧化剂的含有比例优选0.01~5重量份,更优选0.1~1重量份。

[0273] 通过将含有比例设定为0.1重量份以上,可以提高组合物的耐久性,另一方面,通过设定为5重量份以下,可以使固化性和密合性良好。

[0274] 4-3. 紫外线吸收剂

[0275] 为了提高固化物的耐光性,可以混合紫外线吸收剂。

[0276] 作为紫外线吸收剂,可以举出BASF公司制造的TINUVIN400、TINUVIN405、TINUVIN460、TINUVIN479等三嗪类紫外线吸收剂;

[0277] TINUVIN900、TINUVIN928、TINUVIN1130等苯并三唑类紫外线吸收剂。

[0278] 紫外线吸收剂的含有比例根据目的适当设定即可,相对于合计100重量份的成分A,紫外线吸收剂的含有比例优选0.01~5重量份,更优选0.1~1重量份。通过将含有比例设定为0.01重量份以上,可以使固化物的耐光性良好,另一方面,通过设定为5重量份以下,可以使组合物的固化性优异。

[0279] 4-4. 硅烷偶联剂

[0280] 为了改善固化物与基材的界面粘合强度,可以混合硅烷偶联剂。

[0281] 作为硅烷偶联剂,只要能够有助于提高与基材的粘合性,就没有特别限定。

[0282] 作为硅烷偶联剂,可以举出:2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基-亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷等。硅烷偶联剂可以仅使用上述化合物中的一种,也可以并用两种以上。

[0283] 硅烷偶联剂的混合比例根据目的适当设定即可,相对于合计100重量份的成分A,硅烷偶联剂的混合比例优选0.1~10重量份,更优选1~5重量份。

[0284] 通过将混合比例设定为0.1重量份以上,可以提高组合物的粘合力,另一方面,通过设定为10重量份以下,可以防止粘合力随时间变化。

[0285] 4-5. 表面改性剂

[0286] 为了提高涂布时的流平性,或者为了提高固化物的光滑性以提高耐刮擦性,本发明的组合物可以添加表面改性剂。

[0287] 作为表面改性剂,可列举出表面调节剂、表面活性剂、流平剂、消泡剂、光滑性赋予剂和防污性赋予剂等,可以使用这些公知的表面改性剂。

[0288] 其中,可以适宜举出有机硅类表面改性剂和氟类表面改性剂。具体例子可以举出:具有有机硅链和聚环氧烷链的有机硅类聚合物和低聚物、具有有机硅链和聚酯链的有机硅类聚合物和低聚物、具有全氟烷基和聚环氧烷链的氟类聚合物和低聚物、以及具有全氟烷基醚链和聚环氧烷链的氟类聚合物和低聚物等。

[0289] 另外,为了提高光滑性的持续性等目的,也可以使用分子中具有乙烯性不饱和基团、优选具有(甲基)丙烯酰基的表面改性剂。

[0290] 相对于合计100重量份的成分A,表面改性剂的含有比例优选0.01~1.0重量份。如

果在上述范围内,则固化膜的表面平滑性优异。

[0291] 4-6.阻聚剂

[0292] 为了提高储存稳定性,本发明的组合物可以添加阻聚剂。

[0293] 作为阻聚剂,可以举出有机类阻聚剂、无机类阻聚剂和有机盐类阻聚剂。

[0294] 有机类阻聚剂的具体例子可以举出:对苯二酚、叔丁基对苯二酚、对苯二酚单甲醚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、4-叔丁基邻苯二酚等酚化合物;苯醌等醌化合物;加尔万氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基等稳定自由基;吩噻嗪、N-亚硝基-N-苯基羟胺铵等。

[0295] 无机类阻聚剂的具体例子可以举出:氯化铜、硫酸铜及硫酸铁。

[0296] 有机盐类阻聚剂的具体例子可以举出:N-亚硝基-N-苯基羟胺铝盐、N-亚硝基苯基羟胺铵盐等亚硝基化合物;二丁基二硫代氨基甲酸铜。

[0297] 其中,从组合物着色低、可以防止组合物增稠和凝胶化、提高保存稳定性的观点出发,优选稳定自由基和亚硝基化合物。

[0298] 阻聚剂的含有比例根据目的适当设定即可,相对于总量100重量份的成分A,阻聚剂的含有比例优选0.0005~1重量份,更优选0.001~0.5重量份。通过将含有比例设定为0.0005重量份以上,可以提高组合物的热稳定性和光稳定性,通过设定为1重量份以下,可以使组合物的光固化性优异。

[0299] 5.使用方法

[0300] 作为本公开的组合物的使用方法,可以按照常规方法。

[0301] 本公开的组合物作为涂层剂使用时,例如可以举出将本公开的组合物涂布在基材上、对涂布面照射活性能量射线的方法等。

[0302] 本公开的组合物作为粘合剂使用时,例如可以举出将本公开的组合物涂布在基材上、与其他基材粘合后从任一基材的一侧照射活性能量射线的方法等。

[0303] 本公开的组合物可以优选作为具有暗部固化性的活性能量射线固化型组合物使用。

[0304] 将该组合物作为涂层剂使用时,例如可以举出具有固化物的基材的制造方法等,该方法包括将本公开的组合物涂布于具有暗部的基材后、从涂布部一侧照射活性能量射线的步骤。

[0305] 根据该方法,可以制造一种基材,其是在具有暗部的基材表面形成本公开的组合物固化物而成。

[0306] 当本公开的组合物作为防湿涂层剂等使用时,这种情况下的具有暗部的基材的具体例子可以举出电子元件等,构成电子元件的IC(集成电路)、电阻等的背面相当于暗部。

[0307] 作为将该组合物用作粘合剂时的使用方法,可以举出具有暗部的层叠体的制造方法。较佳地,该制造方法例如依次包括下述工序1和工序2。

[0308] 工序1:将本公开的组合物涂布于不具有暗部的基材,将所述不具有暗部的基材的涂布有本公开的组合物的一侧与具有暗部的基材粘合,或者,将本公开的组合物涂布于具有暗部的基材,将所述具有暗部的基材的涂布有本公开组合物的一侧与不具有暗部的基材粘合;

[0309] 工序2:在工序1之后,从所述不具有暗部的基材一侧、或从所述具有暗部的基材一

侧照射活性能量射线。

[0310] 根据该方法,可以制造一种具有暗部的层叠体,其由不具有暗部的基材、本公开的组合物、以及具有暗部的基材构成。

[0311] 用于固化本公开的组合物、活性能量射线可以举出紫外线、可见光和电子束等,优选紫外线。

[0312] 紫外线照射装置可以举出高压汞灯、金属卤化物灯、紫外线(UV)无极灯和发光二极管(LED)等。

[0313] 照射能量根据活性能量射线的种类和混合组成适当设定即可,以使用高压汞灯为例,照射能量优选 $50\sim 50,000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选 $200\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0314] 为了提高暗部固化性,优选使用光反射率高的基材作为被粘物。具体例子可以举出塑料和无机材料。

[0315] 作为塑料,可以举出:聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、丙烯酸聚合物、丙烯酸/苯乙烯共聚物、脂肪族聚酰胺(尼龙)、芳香族聚酰胺、聚氨酯、聚酰亚胺、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚环烯烃、聚苯乙烯、透明ABS树脂、氯化聚丙烯、聚缩醛、聚乙烯醇以及三乙酰纤维素等纤维素酯。

[0316] 作为无机材料,例如可以举出:玻璃等陶瓷类材料、铝、不锈钢、铜、银、铁、锡、及铬等金属、氧化锌(ZnO)及氧化铟锡(ITO)等金属氧化物等。

[0317] 本公开的组合物在使用光反射率低的基材时的暗部固化性优异,并且在使用此类材料时也能够有效地进行暗部固化。

[0318] 本公开中光反射率低的基材是指反射光相对于入射光的比例、即光反射率小于10%的基材。另外,在本公开中,光反射率小于1%或几乎为零的黑色基材等也称为“非反射性基材”。

[0319] 光反射率低的基材可以举出用光反射率低的颜色着色的塑料、金属、以及在表面具有用光反射率低的颜色着色的涂层的塑料和金属等。

[0320] 另外,为了提高暗部固化性,从斜向或横向对组合物的涂布面照射活性能量射线也是有效的。

[0321] 图1是暗部固化性试验中使用的试样的示意性俯视图。试样具有非反射性基材1和冲裁部(a)。

[0322] 图2是暗部固化性试验中使用的试样的示意性侧视图。试样具有非反射性基材1、非反射性或反射性基材2、以及遮光部件3。

[0323] 作为非反射性基材1,可以举出黑色NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)等。作为非反射性或反射性基材2,非反射性基材的情况下可以举出黑色NBR等,反射性基材的情况下可以举出铝蒸镀PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜等。作为遮光部件3,可以举出抗蚀剂图案。

[0324] 暗部固化性试验例如可以按照下述顺序进行。

[0325] 通过用规定形状脱模对非反射性基材1进行冲裁以设置冲裁部(a)。在具有冲裁部(a)的非反射性基材1的一面上粘贴非反射性或反射性基材2,制作具有凹状的试样。在该凹状部分注入活性能量射线固化型组合物,层叠遮光部件3,制成暗部固化性试样。接着,通过对该试样照射紫外线来制作固化物。从得到的固化物中除去未固化物,通过测定从照射紫外线的部分向未照射部延伸的固化部分的长度,作为暗部固化性的指标。

[0326] 6.用途

[0327] 本发明涉及活性能量射线固化型组合物,较佳地,涉及紫外线等活性能量射线的照射下、使得未直接照射活性能量射线的部位也能够固化的、所谓暗部固化性优异的活性能量射线固化型组合物。

[0328] 本公开的组合物由于暗部固化性优异,因此可以优选用于具有容易形成暗部的立体形状的被粘物的粘合、密封及涂布等。尤其是,本公开的组合物在使用光反射率低的基材时的暗部固化性优异,因此适合作为基材的粘合剂、密封剂、涂层剂等使用,所述基材为光反射率低的有色塑料、用光反射率低的涂料等着色的塑料和金属、以及电子元件等。此外,本公开的组合物可以优选用于具有容易形成暗部的立体形状且光反射率低的被粘物的粘合、密封及涂布等。

[0329] 需要暗部固化性的用途有液晶显示器、等离子显示器、以及有机EL显示器等显示装置制造中的各种部件的粘合和密封、基板与电子零件的粘合、电子元件的防湿绝缘涂层、以及电池壳体制造中的开口、端面及其周边部分的粘合和密封等。

[0330] 具体而言,在显示装置的制造中,构成部件的粘合处会产生光无法到达的暗部。更具体地,触摸面板的透明保护板在其最外边缘形成有带状的遮光部,以提高显示图像的对比度。该遮光部一般使用黑色树脂,光反射率非常低,不足1%,因此要求高暗部固化性。

[0331] 另外,作为其他具体例子,在电子元件的防湿绝缘涂层剂中,液体的组合物会渗入电子元件的IC或电阻等的背面,从而产生光无法到达的暗部。这些电子元件多为黑色,光反射率非常低,不足1%,因此要求高暗部固化性。

[0332] 实施例

[0333] 以下示出实施例和比较例,以对本发明作具体说明。

[0334] 另外,以下“份”是指重量份。

[0335] 1.实施例1~实施例16、比较例1~比较例3

[0336] 1)活性能量射线固化型组合物的制造

[0337] 将下述表1所示化合物以表1所示的比例在60℃下搅拌和混合,制造活性能量射线固化型组合物。

[0338] 2)评价方法

[0339] 使用得到的组合物,进行下述评价。这些结果如表1所示。

[0340] (1)暗部固化性(非反射性基材)

[0341] 用宽5mm×长50mm的长方形脱模对黑色的0.5mm厚的NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)(宽20mm×长100mm)(图1的1)进行冲裁(图1的(a))。接着,使用双面胶将该橡胶(图2的1)粘贴到黑色的0.5mm厚的NBR(宽100mm×长200mm)(图2的2),制作具有凹状的橡胶试样。

[0342] 在该凹状部分注入得到的活性能量射线固化型组合物,以不产生气泡的方式将O.D.值(光密度)=4以上的抗蚀剂图案(遮光部)(图2的3)从边缘留出10mm进行层叠,制成暗部固化性试样。

[0343] 接着,使用EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制造的金属卤化物灯对该试样进行紫外线照射,将以365nm为中心的紫外线区域(UV-A)的强度调整为200mW/cm²、积算光量调整为100mJ/cm²。重复该步骤20次,使合计积算光量达到2,000mJ/cm²,制作固化物。

[0344] 得到的固化材料立即用甲醇清洗,以去除未固化物。然后,通过测定从照射紫外线

的部分向未照射部延伸的固化部分的长度,作为暗部固化性的指标。

[0345] (2)暗部固化性(反射性基材)

[0346] 用宽5mm×长50mm的长方形脱模对黑色的0.5mm厚的NBR(宽20mm×长100mm)(图1的1)进行冲裁(图1的(a)),然后,使用双面胶将该橡胶粘贴到易粘合PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜(东洋纺株式会社制造的COSMOSHINE A-4360,膜厚50μm)(图2的2),制作具有凹状的橡胶试样。

[0347] 在该凹状部分注入得到的活性能量射线固化型组合物,以不产生气泡的方式从边缘留出10mm对铝蒸镀PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜(As One株式会社制,商品名:铝蒸镀PET薄膜,膜厚12μm)(图2的3)进行层叠。接着,在该试样的易粘合PET薄膜的下方和铝蒸镀PET薄膜的上方配置0.1mm厚的铝板,制成暗部固化性试样。

[0348] 接着,使用EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制造的金属卤化物灯对该试样进行紫外线照射,将以365nm为中心的紫外线区域(UV-A)的强度调整为200mW/cm²、积算光量调整为100mJ/cm²。重复该步骤20次,使合计积算光量达到2,000mJ/cm²,制作固化物。

[0349] 得到的固化材料立即用甲醇清洗,以去除未固化物。然后,通过测定从照射紫外线的部分向未照射部延伸的固化部分的长度,作为暗部固化性的指标。

[0350] (3)储存稳定性

[0351] 将得到的活性能量射线固化型组合物在完全遮光的状态下室温保存,测定直至凝胶化的天数,作为储存稳定性的指标。

[0352] 表1

[0353]

	成分 A						成分 B				成分 C				成分 D				其他	暗部固化性 (mm)		储存稳定性 (天)
	M-1200	NDD A	HDD A	ACM O	M - 30	M - 31	OB	EFS	SC200	K-B	TE H	BD -1	TP P	TID P	BAP O	UV - 784	MAP O	IV	Q-1301	非反射性	反射性	
实施例 1	30	70					0.014				10									6	10	>14 天
实施例 2	30	70					0.014				10				0.4					15	35	>14 天
实施例 3	30	70					0.014					10			0.4					4	10	>14 天
实施例 4	30	70					0.014				10					0.01				21	40	>14 天
实施例 5	30	70					0.014				10						0.5			12	20	>14 天
实施例 6	30	70					0.014				10							0.02		16	36	>14 天
实施例 7	30		70				0.014				10				0.4					18	38	12 天
实施例 8	30	40		30			0.014				10				0.4					15	38	3 天
实施例 9	10			30	60		0.014				10				0.4					22	46	1 天
实施例 10	30	50				20	0.014				10				0.4					24	42	1 天
实施例 11	30	50				20	0.014				10				0.4				0.005	21	40	>14 天
实施例 12	30	50				20	0.014					10			0.4				0.005	15	32	>14 天
实施例 13	30	50				20	0.014							10	0.4				0.005	14	31	>14 天
实施例 14	30	50				20		0.014			10				0.4				0.005	22	43	>14 天
实施例 15	30	50				20			0.014		10				0.4				0.005	24	42	>14 天
实施例 16	30	50				20				0.014	10				0.4				0.005	10	25	>14 天
比较例 1	30	70													0.4					0	0	>14 天
比较例 2	30	70					0.014								0.4					1	2	>14 天
比较例 3	30	70									10				0.4					2	3	>14 天

[0354] 另外,表1中各成分的数字是指份数,缩写含义如下。

[0355] 成分A

[0356] • M-1200:聚酯类聚氨酯丙烯酸酯,东亚合成株式会社制造的“ARONIX M-1200”

- [0357] • NDDA:1,9-壬二醇二丙烯酸酯,日立化成株式会社制造的“FANCRYL FA-129AS”
- [0358] • HDDA:1,6-己二醇二丙烯酸酯,新中村化学工业株式会社制造的“NK ESTER A-HD-N”
- [0359] • ACM0:丙烯酰吗啉,KJ Chemicals Co.,Ltd.制造的“ACM0”
- [0360] • M-305:季戊四醇三和四丙烯酸酯的混合物,东亚合成株式会社制造的“ARONIX M-305”
- [0361] • M-313:异氰脲酸环氧乙烷加成物的二和三丙烯酸酯的混合物,东亚合成株式会社制造的“ARONIX M-313”

[0362] 成分B

- [0363] • OB:2,5-双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑基)噻吩,BASF Japan公司制造的“Tinopal OB”、430~500nm间的最大发射波长=432nm
- [0364] • EFS:日本化学工业所制造的“Nikkafluor EFS”,430~500nm间的最大发射波长=440nm
- [0365] • SC200:日本化学工业所制造的“Nikkafluor SC200”,430~500nm间的最大发射波长=440nm
- [0366] • K-B:4-甲基-7-二乙基氨基香豆素,日本化药制造的“KAYALIGHT B”,430~500nm间未显示发射最大值(最大发射波长=410nm)

[0367] 另外,成分B的发射波长是由:分别制备四氢呋喃溶液(浓度0.002重量%),使用荧光分光光度计FP-750(日本分光株式会社制),测定激发光波长365nm下各化合物的发射光谱所求。

[0368] 成分C

- [0369] • TEH:2-乙基己酸锡(II),东京化成工业株式会社制造的试剂
- [0370] • BD-1:1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷,昭和电工株式会社制造的“KARENZ BD-1”
- [0371] • TPP:三苯基膦,北兴化学工业株式会社制造的“HOKUKKO TPP”
- [0372] • TIDP:三异癸基亚磷酸酯,株式会社ADEKA制造的“ADEKASTAB 3010”

[0373] 成分D

- [0374] • BAP0:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,IGM树脂公司制造的“Omnirad 819”
- [0375] • UV-784:双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛,大同化成工业株式会社制造的“DAIDO UV-CURE 784”
- [0376] • MAP0:2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦,IGM树脂公司制造的“Omnirad TP0”
- [0377] • IV:双-(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锗,IVOCLAR VIVADENT公司制造的“IVOCERIN”

[0378] 其他成分

- [0379] • Q-1301:N-亚硝基苯基羟胺铝盐,FUJIFILM WAKO株式会社制造的“Cupferron Q-1301”

[0380] 3) 结果

- [0381] 从实施例1~实施例16的结果可知,本公开的组合物暗部固化性优异。另外,实

施例8～实施例10的组合物虽然暗部固化性优异,但储存稳定性为1～3天左右,可以用于不需要长时间保存的用途,例如在现场混合各成分来制备组合物、在较短的时间内使用组合物的用途等。

[0382] 与此相对,不含成分B和C的比较例1的组合物、不含成分C的比较例2的组合物、以及不含成分B的比较例3的组组合物的暗部固化性均不充分。

[0383] 产业上利用的可能性

[0384] 本公开的组合物可以用于要求暗部固化性的各种用途,可以优选用于粘合剂、密封剂和涂层剂。具体而言,可以举出光学膜和部件的粘合剂、电子材料的粘合剂、密封剂及防湿涂层剂等。

[0385] 作为光学膜和部件的粘合剂和密封剂,尤其可以举出液晶显示元件用密封剂;以及,显示体和触摸面板、保护玻璃和触摸面板的贴合等。

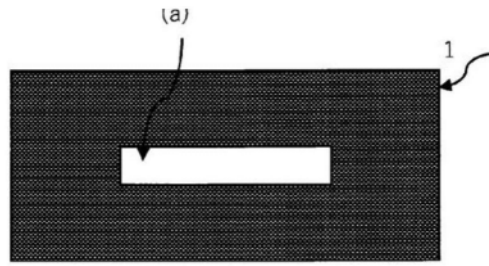


图1

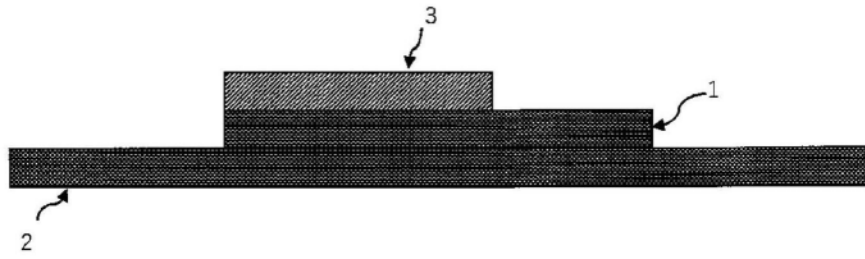


图2