(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119032098 A
(43)申请公布日 2024.11.26

(21)申请号 202380034577.1
(22)申请日 2023.05.19
(30)优先权数据
2022-083169 2022.05.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/018756 2023.05.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/224118 JA 2023.11.23
(71)申请人 陶氏东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 小川琢哉 细川朋佳
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C07F 7/08(2006.01)
C08G 59/22(2006.01)

权利要求书4页 说明书23页

(54)发明名称

紫外线固化性组合物及其用途

(57)摘要

[问题]本发明提供一种紫外线固化性组合物以及将其作为主剂的有机聚硅氧烷,该紫外线固化性组合物固化而得到的产物具有低相对介电常数,并且在涂敷于基材时一并具有优异的操作性,特别是具有适合利用喷墨印刷进行涂敷的粘度。[解决方案]具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷、含有该有机聚硅氧烷的紫外线固化性组合物以及其作为绝缘性涂层剂的使用。

CN 119032098 A

1.一种一种以上的有机聚硅氧烷,其在分子内具有:

紫外线固化性官能团;以及

可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团。

2.一种紫外线固化性组合物,其含有:

在分子内具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷(A)。

3.根据权利要求2所述的紫外线固化性组合物,其中,

含有在分子内具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷(A),并且在组合物中实质上不包含有机溶剂。

4.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

使用E型粘度计在25℃下测定出的组合物整体的粘度为500mPa·s以下。

5.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(A)为由平均组成式:

$R^1_aR^2_bR'_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$(1)

(式中,R^1为紫外线固化性官能团,R^2为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,

R'为除紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以外的、非取代或由氟取代的一价烃基,

a、b以及c为满足以下条件的数:$1\leq a+b+c\leq 3$、$0.04\leq a/(a+b+c)<0.5$以及$0.04\leq b/(a+b+c)<0.5$,分子中具有至少一个R^1和至少一个R^2)

所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷。

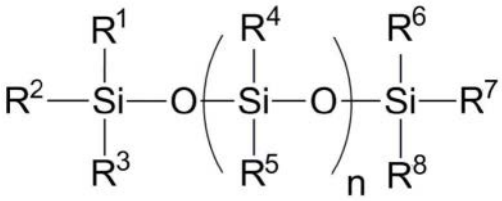
6.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(A)的硅原子数平均为2~10的范围。

7.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(A)为具有选自由下述式(2):

[化学式1]



(2)

(式中,在全部R^1~R^8基团中,每一分子平均一个以上为紫外线固化性官能团,平均一个以上为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,其他R^1~R^8分别独立地为非取代或由氟取代的一价烃基,n为0以上且10以下的数)所示的直链状有机聚硅氧烷、

由平均单元式:

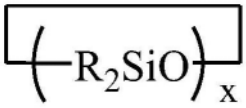
$(R_3SiO_{1/2})_e(R_2SiO_{2/2})_f(RSiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$(3)

(式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,平均一个以上为紫

外线固化性官能团,平均一个以上为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,(g+h)为正数,e为0或正数,f为0～10的范围内的数)所示的支链状有机聚硅氧烷、

由下述式(4):

[化学式2]



(4)

(式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,x为3～10的整数,在分子中包含平均一个以上的紫外线固化性官能团以及平均一个以上的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团)所示的环状有机聚硅氧烷、

以及从这些中任意选择的两种以上的有机聚硅氧烷的混合物组成的组中的紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的一种以上的有机聚硅氧烷。

8.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(A)的紫外线固化性官能团的数量为每一分子平均两个以下,可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的数量为每一分子平均两个以下。

9.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(A)为仅在分子链末端具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,并且硅原子数平均为5以下的直链状或支链状的有机聚硅氧烷。

10.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

进一步地,含有在一分子中平均具有两个以上的紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷(B)而成。

11.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

进一步地,包含有机硅化合物(C),其由下述平均组成式(5)所示,选自由一分子中具有一个紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的直链状、支链状或环状的有机硅烷以及有机聚硅氧烷组成的组中。

$R^1_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (5)

(式中,R^1为紫外线固化性官能团,

R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基,

a和b为满足以下条件的数:$1<a+b\leq4$以及$0.04\leq a/(a+b)\leq0.25$,分子中的R的数量为1)

12.根据权利要求10所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(B)为由平均组成式:

$R^1_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (6)

(式中,R^1为紫外线固化性官能团,

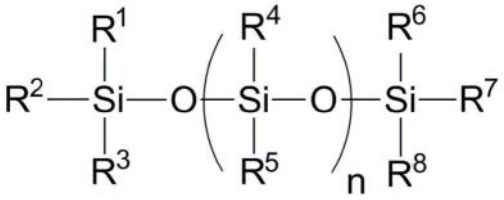
R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基,a和b为满足以下条件的数:$1\leq a+b\leq3$以及$0.04\leq a/(a+b)\leq0.5$,分子中至少具有两个R)

所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷。

13.根据权利要求10所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(B)为选自由下述式(2')：

[化学式3]



(2')

(式中,在全部R^1～R^8基团中,在分子中具有两个以上的紫外线固化性官能团,其他R^1～R^8分别独立地为非取代或由氟取代的一价烃基,n为0以上且8以下的数值)所示的直链状有机聚硅氧烷、

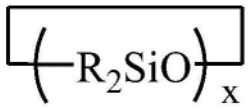
由平均单元式：

$(R_3SiO_{1/2})_e(R_2SiO_{2/2})_f(RSiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (3')

(式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,平均两个以上为紫外线固化性官能团,(g+h)为正数,e为0或正数,f为0～10的范围内的数)所示的支链状有机聚硅氧烷、

或由下述式(4')：

[化学式4]



(4')

(式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,x为3～10的整数,分子中具有两个以上的紫外线固化性官能团)所示的环状有机聚硅氧烷

组成的组中的、分子中具有两个以上的紫外线固化性官能团的含硅化合物。

14.根据权利要求10所述的紫外线固化性组合物,其中,

成分(B)为硅原子数平均为5以下,并且在分子中具有两个紫外线固化性官能团的直链状有机聚硅氧烷。

15.根据权利要求1所述的有机聚硅氧烷或者权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

紫外线固化性官能团为阳离子聚合性官能团。

16.根据权利要求1所述的有机聚硅氧烷或者权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

紫外线固化性官能团为含环氧基的基团。

17.根据权利要求1所述的有机聚硅氧烷或者权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团为由下述式(7)所示的基团。

＊-$(CH_2)_m$-Y(7)

(式中,m为0以上且6以下的数,Y为选自由可取代的降冰片基、可取代的降冰片烯基、可取代的降蒎烷基、可取代的降蒎烯基、可取代的蒎烷基、可取代的蒎烯基、可取代的二环戊基、可取代的二环戊烯基组成的组中的基团,并且与由＊所示的硅原子键合)

18.根据权利要求1所述的有机聚硅氧烷或者权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团为可取代的降冰片基。

19.根据权利要求1所述的有机聚硅氧烷或者权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷为1-[2-(3,4-环氧基环己基)乙基]-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷或双[2-(3,4-环氧基环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基-双降冰片基二甲基甲硅烷氧基硅烷。

20.根据权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物,其中,

使用E型粘度计在25℃下测定出的组合物整体的粘度为5～50mPa·s的范围。

21.一种绝缘性涂层剂,

其包含权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物。

22.一种权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物的固化物。

23.一种将权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物的固化物用作绝缘性涂层的方法。

24.一种显示装置,

其包含由权利要求2或3所述的紫外线固化性组合物的固化物组成的层。

紫外线固化性组合物及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种能够通过光化射线(actinic rays)、例如紫外线或电子束而固化的有机聚硅氧烷以及紫外线固化性组合物,特别是涉及一种包含有机硅化合物,优选包含有机硅烷和/或有机聚硅氧烷的紫外线固化性组合物,特别是,由其得到的固化物具有良好的介电特性,特别是具有低相对介电常数并且涂敷性优异的紫外线固化性组合物。本发明的有机聚硅氧烷以及紫外线固化性组合物适合作为用于电子器件和电气设备的绝缘材料,特别适合作为用于涂层、保护层的材料。进一步地,具有优异的涂敷性以及对基材优异的润湿性,作为旋涂涂敷、分配涂敷、喷墨印刷用材料是有用的。

背景技术

[0002] 有机硅树脂因其高耐热性以及优异的化学稳定性,迄今为止也用作用于电子器件和电气设备的涂层剂、灌封剂以及绝缘材料等。迄今为止,针对在有机硅树脂中,对紫外线固化性有机硅组合物也进行了报告。

[0003] 触摸面板用于移动设备、工业设备、汽车导航等各种显示装置。为了提高其感测灵敏度,需要抑制来自发光二极管(LED)、有机EL器件(OLED)等发光部位的电影响,在发光部与触摸屏之间通常配置有绝缘层。

[0004] 另一方面,OLED等薄型显示装置具有多个功能性薄层层叠的结构。近年来,开始了通过使柔软性高的绝缘层层叠于触摸屏层来提高显示装置、特别是柔性显示装置整体的可靠性的研究。另外,以生产率提高为目的,采用喷墨印刷法作为有机层的加工法。因此,关于上述绝缘层,也要求能够用喷墨印刷法加工的材料。

[0005] 在国际专利申请公开WO2016/167347号公报、日本特开2018-111792号公报中,公开了一种能够用喷墨印刷法加工的紫外线固化性树脂组合物,其含有包含含环氧基聚硅氧烷的多官能阳离子聚合性化合物、单官能阳离子聚合性化合物以及阳离子固化催化剂。作为此处的单官能阳离子聚合性化合物,未举例示出含有硅原子的低挥发性的化合物,另外,未提及具有非紫外线固化性单官能多环官能团的化合物。

[0006] 在日本特开2019-189848号公报中,公开了一种能够用喷墨印刷法加工、低相对介电常数的紫外线固化性树脂组合物,其含有包含含环氧基聚硅氧烷的多官能阳离子聚合性化合物、具有特定的多环结构的单官能阳离子聚合性化合物以及阳离子固化催化剂。可知在单官能阳离子聚合性化合物的重量比率高的树脂组合物中,虽然固化物的相对介电常数降低,但使用其制造的有机EL显示元件的可靠性存在问题。另外,作为此处的单官能阳离子聚合性化合物,未举例示出含有硅原子的低挥发性的化合物。另外,未公开具有紫外线固化性官能团和非紫外线固化性单官能多环官能团两者的聚硅氧烷。

[0007] 进一步地,在美国化学会发行的Macromolecules、1996年、29卷、439-445页的报告中,记载了两末端具有环氧丙基降莰烷的聚硅氧烷的合成以及光聚合。其中,未公开具有紫外线固化性官能团和非紫外线固化性单官能多环官能团两者的聚硅氧烷。

[0008] 另一方面,本发明人等公开了一种能够通过喷墨印刷法加工并且相对介电常数低

的紫外线固化性聚硅氧烷组合物,其含有含环氧基多官能聚硅氧烷、含环氧基单官能聚硅氧烷以及阳离子固化催化剂。(国际专利申请公开WO2021/066084号公报)

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:WO2016/167347号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2018-111792号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2019-189848号公报

[0014] 专利文献4:WO2021/066084号公报

[0015] 非专利文献1:Macromolecules、1996年、29卷、439-445

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 如上所述,紫外线固化性有机聚硅氧烷组合物是众所周知的,但现在进一步要求其固化物具有低相对介电常数,并且具备用于涂敷于基材的优异的操作性、特别是低粘度的紫外线固化性组合物。本发明的目的在于提供一种包含硅原子固化性组合物,特别是紫外线固化性组合物以及作为其主剂的有机聚硅氧烷,其固化而得到的产物具有低相对介电常数,并且在涂敷于基材时一并具有优异的操作性。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明发现具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷以及含有该有机聚硅氧烷而成,并且组合物中实质上不包含有机溶剂的紫外线固化性组合物,具有低粘度,涂敷于基材时的操作性优异,且其固化物显示出极低的相对介电常数,从而完成了本发明。

[0020] 本发明涉及一种具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的新型有机硅化合物、以及包含所述有机硅化合物而成的紫外线固化性组合物,特别是实质上不包含有机溶剂的紫外线固化性有机聚硅氧烷组合物。本组合物通过形成基于紫外线固化性官能团的键而固化,但其固化方法不限定于紫外线照射,还能够使用该紫外线固化性官能团能够引起固化反应的任选方法,例如也可以使用电子束照射使本发明的组合物固化。

[0021] 本发明的紫外线固化性组合物的特征在于,含有具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷,且组合物不包含有机溶剂,组合物固化时的固化物具有低相对介电常数,具体而言,23℃下的相对介电常数为3.0以下。

[0022] 优选的是,本发明的具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷所具有的紫外线固化性官能团为阳离子聚合性反应基团。进一步地,阳离子聚合性反应基团优选为含环氧基的基团。

[0023] 优选的是,包含具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷(以下,有时称作“成分(A)”)的本发明的紫外线固化性组合物,使用E型粘度计在25℃下测定出的组合物整体的粘度为500mPa·s以下。

[0024] 上述成分(A)优选为由平均组成式:

[0025] $R^1_aR^2_bR'_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (1)

[0026] (式中,R^1为紫外线固化性官能团,R^2为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,

[0027] R'为除紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以外的、非取代或由氟取代的一价烃基,

[0028] a、b以及c为满足以下条件的数:$1\leqslant a+b+c\leqslant 3$、$0.04\leqslant a/(a+b+c)<0.5$以及$0.04\leqslant b/(a+b+c)<0.5$,分子中具有至少一个$R^1$和至少一个$R^2$。)

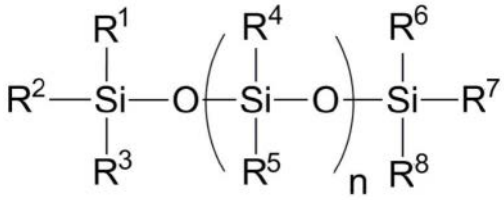
[0029] 所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷。

[0030] 上述成分(A)的硅原子数优选为平均2~10的范围。

[0031] 优选的是,本发明的紫外线固化性组合物含有具有上述成分(A)以及一分子中平均两个以上的紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷(B)而成。

[0032] 优选的是,成分(A)为一种以上的有机聚硅氧烷,其具有选自由下述式(2):

[0033] [化学式1]

[0034] 

(2)

[0035] (式中,在全部R^1~R^8基团中,每一分子平均一个以上为紫外线固化性官能团,平均一个以上为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,其他R^1~R^8分别独立地为非取代或由氟取代的一价烃基,n为0以上且10以下的数)所示的直链状有机聚硅氧烷、

[0036] 由平均单元式:

[0037] $(R_3SiO_{1/2})_e(R_2SiO_{2/2})_f(RSiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (3)

[0038] (式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,平均一个以上为紫外线固化性官能团,平均一个以上为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,(g+h)为正数,e为0或正数,f为0~10的范围内的数。)所示的支链状有机聚硅氧烷、

[0039] 由下述式(4):

[0040] [化学式2]

[0041] 

(4)

[0042] (式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,x为3~10的整数,在分子中包含平均一个以上的紫外线固化性官能团以及平均一个以上的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团)所示的环状有机聚硅氧烷、

[0043] 以及从这些中任意选择的两种以上的有机聚硅氧烷的混合物组成的组中的紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团。

[0044] 优选的是,成分(A)的紫外线固化性官能团的数量为每一分子平均两个以下,可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的数量为每一分子平均两个以下。

[0045] 优选的是,成分(A)为仅在分子链两末端具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,并且硅原子数平均为5以下的直链状或支链状的有机聚硅氧烷。

[0046] 优选的是,本发明的紫外线固化性组合物包含有机硅化合物(C),所述有机硅化合物(C)由下述平均组成式(5)所示,选自由一分子中具有一个紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的直链状、支链状或环状的有机硅烷以及有机聚硅氧烷组成的组中。

[0047] $R^1_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (5)

[0048] (式中,R^1为紫外线固化性官能团,

[0049] R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基,a和b为满足以下条件的数:1<a+b≤4以及0.04≤a/(a+b)≤0.25,分子中的R的数为1。)

[0050] 优选的是,成分(B)为由平均组成式:

[0051] $R^1_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (6)

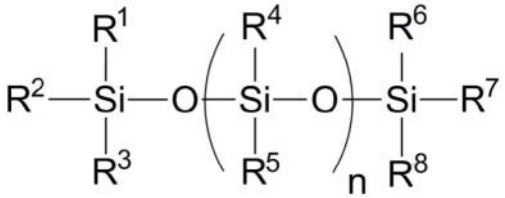
[0052] (式中,R^1为紫外线固化性官能团,

[0053] R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基,a和b为满足以下条件的数:1≤a+b≤3以及0.04≤a/(a+b)≤0.5,分子中至少具有两个R。)

[0054] 所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷。

[0055] 优选的是,成分(B)为选自由下述式(2'):

[0056] [化学式3]

[0057] 

(2')

[0058] (式中,在全部R^1~R^8基团中,在分子中具有两个以上的紫外线固化性官能团,其他R^1~R^8分别独立地为非取代或由氟取代的一价烃基,n为0以上且8以下的数值)所示的直链状有机聚硅氧烷、

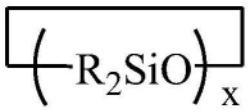
[0059] 由平均单元式:

[0060] $(R_3SiO_{1/2})_e(R_2SiO_{2/2})_f(RSiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (3')

[0061] (式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,平均两个以上为紫外线固化性官能团,(g+h)为正数,e为0或正数,f为0~10的范围内的数。)所示的支链状有机聚硅氧烷、

[0062] 或由下述式(4'):

[0063] [化学式4]

[0064] 

(4')

[0065] (式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,x为3～10的整数,分子中具有两个以上的紫外线固化性官能团)所示的环状有机聚硅氧烷

[0066] 组成的组中的、分子中具有两个以上的紫外线固化性官能团的含硅化合物。

[0067] 优选的是,成分(B)为硅原子数平均为5以下,并且在分子中具有两个紫外线固化性官能团的直链状有机聚硅氧烷。

[0068] 在本发明的一个优选的方案中,成分(A)中的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团为下述式(7)所示的基团。

[0069] ＊-$(CH_2)_m$-Y(7)

[0070] (式中,m为0以上且6以下的数,Y为选自由可取代的降冰片基、可取代的降冰片烯基、可取代的降蒎烷基、可取代的降蒎烯基、可取代的蒎烷基、可取代的蒎烯基、可取代的二环戊基、可取代的二环戊烯基组成的组中的基团,并且与由＊所示的硅原子键合)

[0071] 在本发明的一个优选的方案中,成分(A)中的可含有杂原子的非紫外线固化性多环官能团为可取代的降冰片基。

[0072] 优选的是,成分(A)为1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷或双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基-双降冰片基二甲基甲硅烷氧基硅烷。

[0073] 使用E型粘度计在25℃下测定出的组合物整体的粘度优选为5～50mPa·s的范围。

[0074] 本发明进一步提供一种绝缘性涂层剂,其含有上述的紫外线固化性组合物。本发明的紫外线固化性组合物作为绝缘性涂层剂是有用的。

[0075] 本发明进一步提供一种上述紫外线固化性组合物的固化物。另外,提供一种将该固化物用作绝缘性涂层的方法。

[0076] 本发明进一步提供一种包含由上述紫外线固化性组合物的固化物组成的层的显示装置,例如液晶显示器、有机EL显示器、有机EL柔性显示器。

具体实施方式

[0077] 以下,对本发明的构成进一步进行详细说明。

[0078] 本发明涉及一种具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷以及包含其的紫外线固化性组合物。该固化性组合物能够包含有机硅化合物、光阳离子聚合引发剂以及选自各种添加剂的成分,所述有机硅化合物选自由:(A)包含具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷作为固化性必要成分,根据需要,(B)一分子中平均具有两个以上紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷、(C)一分子中具有一个紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上

的直链状、支链状或环状的有机硅烷以及有机聚硅氧烷组成的组中。本发明的固化性组合物理想的是,可以包含有机溶剂,但实质上不包含有机溶剂。

[0079] 在本说明书中,“有机硅化合物”术语作为是指包含有机硅烷、有机硅氧烷低聚物以及有机聚硅氧烷的概念的术语使用。

[0080] 在本说明书中,“聚硅氧烷”的术语是指硅氧烷单元(Si-O)的聚合度为2以上,即每一分子平均具有两个以上Si-O键的聚硅氧烷,在聚硅氧烷中,包含从二硅氧烷、三硅氧烷、四硅氧烷等硅氧烷低聚物到更高聚合度的硅氧烷聚合物。

[0081] [成分(A)]

[0082] 成分(A)是指具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷。只要能够实现该目的,其分子结构就可以是任意结构。成分(A)是新型有机聚硅氧烷,本发明所涉及的紫外线固化性组合物包含成分(A)作为必要成分。

[0083] 成分(A)在25℃下的粘度优选为5~500mPa·s,更优选为5~300mPa·s的范围。

[0084] 另外,成分(A)在每一分子中以2~10、优选以2~5的范围包含硅原子。

[0085] 成分(A)的有机聚硅氧烷为由下述平均组成式:

[0086] $R^1_aR^2_bR'_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (1)

[0087] 所示的直链状、支链状或环状的、优选直链状或支链状的有机聚硅氧烷。

[0088] 式(1)中,

[0089] R^1为紫外线固化性官能团,R^2为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,R'为除紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以外的、非取代或由氟取代的一价烃基,a、b以及c为满足以下条件的数:$1\leq a+b+c\leq 3$、$0.04\leq a/(a+b+c)<0.5$以及$0.04\leq b/(a+b+c)<0.5$,优选$2\leq a+b+c\leq 3$、$0.08\leq a/(a+b+c)\leq 0.25$以及$0.08\leq b/(a+b+c)\leq 0.25$。

[0090] 式(1)的R^1所示的紫外线固化性官能团是在光引发剂存在下或不存在下,能够通过紫外线的照射而相互之间成键的有机基团。作为紫外线固化性官能团的示例,能够列举出自由基聚合性官能团和阳离子聚合性官能团。自由基聚合性官能团只要是能够通过自由基反应机理形成新的键,特别是自由基聚合性官能团彼此之间的键的官能团,就没有特别限定,例如能够列举出:丙烯基、甲基丙烯基、马来酰亚胺基以及含有这些任意基团的有机基团。作为具体示例,作为自由基聚合性官能团,可列举出:丙烯酰氧基丙基、甲基丙烯酰氧基丙基、丙烯酰胺基丙基、甲基丙烯酰胺基丙基以及3-(N-马来酰亚胺基)丙基等基团。作为阳离子聚合性官能团,可列举出:乙烯基醚基、含环氧基的基团、含氧杂环丁基等基团,例如,CH_2=CH-O-(CH_2)n-(n为3~20的整数)、缩水甘油氧基-$(CH_2)_n$-(n为3~20的整数)、3,4-环氧环己基-$(CH_2)_n$-(n为2~20的整数)等基团。

[0091] 紫外线固化性官能团优选为阳离子聚合性官能团,进一步优选为含环氧基的基团。作为特别优选的基团,可列举出:缩水甘油氧基烷基,例如缩水甘油氧基丙基;以及环氧环己基烷基,特别是3,4-环氧环己基乙基。由上述平均组成式所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷每一分子平均具有至少一个紫外线固化性官能团(R^1)。紫外线固化性基团的数量为每一分子平均为1~3个,优选为1~2个。

[0092] 由式(1)的R^2所示的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团是指具有

可含有杂原子的多个环以共有两个或三个以上原子的形式连接的化学结构,并且不具有紫外线固化性的单官能性的官能团。该官能团由于其体积大,因此对控制固化物中的交联密度、降低固化物的相对介电常数有效。可举例示出饱和一价多环烃基、不饱和一价多环烃基、含氧饱和一价多环官能团、含氧不饱和一价多环官能团,但优选使用饱和一价多环烃基、不饱和一价多环烃基。特别优选由下述式(7)所示的基团。

[0093] $*-(CH_2)_m-Y$ (7)

[0094] (式中,m为0以上且6以下的数,Y为选自由可取代的降冰片基、可取代的降冰片烯基、可取代的降蒎烷基、可取代的降蒎烯基、可取代的蒎烷基、可取代的蒎烯基、可取代的二环戊基、可取代的二环戊烯基组成的组中的基团,并且与由*所示的硅原子键合)

[0095] m优选为0或2,作为Y,优选能够利用可取代的降冰片基、可取代的降冰片烯基、可取代的二环戊基、可取代的二环戊烯基。

[0096] 作为具体示例,可列举出:降冰片基、乙基降冰片烯基、乙基降冰片基、二环戊二烯基、二氢二环戊二烯基、羟基二环戊二烯基,特别优选能够使用降冰片基、乙基降冰片烯基,最优选能够使用降冰片基。

[0097] 由上述平均组成式所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷每一分子平均具有至少一个可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团(R^2)。R^2的数量为每一分子平均为1~3个,优选为1~2个。

[0098] R'是一价烃基,其中包含非取代的一价烃基以及由氟取代的一价烃基。非取代或由氟取代的一价烃基优选为选自碳原子数为1~20的非取代或由氟取代的烷基、环烷基、芳基烷基以及芳基中的基团。作为所述烷基,可列举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、戊基、辛基等基团,但特别优选甲基。作为所述环烷基,可列举出:环戊基、环己基等。作为所述芳基烷基,可列举出:苄基、苯乙基等。作为所述芳基,可列举出:苯基、萘基等。作为由氟取代的一价烃基的示例,可列举出:3,3,3-三氟丙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基。作为由氟取代的一价烃基,优选3,3,3-三氟丙基。

[0099] 由上述式(1)所示的有机聚硅氧烷在25℃下的粘度为5~500mPa·s,更优选为5~300mPa·s的范围。通过改变式(1)的a和b的比例以及分子量,可以调节有机聚硅氧烷的粘度。

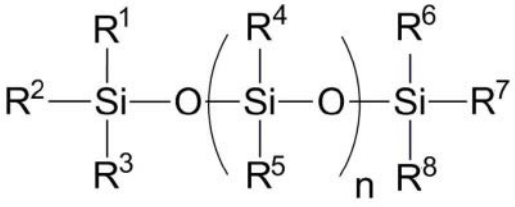
[0100] 由式(1)所示的有机聚硅氧烷每一分子平均优选具有2~10个、更优选具有2~8个、特别优选具有2~5个硅原子。

[0101] 在一个优选的方案中,本发明的有机聚硅氧烷为由

[0102] 下述式(2):

[0103] [化学式5]

[0104]



(2)

[0105] 所示的化合物。

[0106] 与由上述式(1)所示的化合物同样地,由式(2)所示的有机聚硅氧烷为在全部R^1～R^8基团中,每一分子平均为一个以上的紫外线固化性官能团,平均为一个以上的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团。其他的R^1～R^8各自独立地为非取代或由氟取代的一价烃基,n为0以上且8以下的数。作为紫外线固化性官能团,能够使用上述自由基聚合性基团和阳离子聚合性基团。紫外线固化性官能团的数量为每一分子平均为1～2个,优选为一个。

[0107] 可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团也同样能够使用上述官能团。该官能团的数量也为每一分子平均为1～2个,优选为一个。

[0108] 关于式(2)中的紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以外的R^1～R^8,能够应用上述基团。能够优选使用甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

[0109] 优选的是,式(2)中的R_1～R_3中的一个为紫外线固化性官能团,R_6～R_8中的一个为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团。

[0110] 式(2)的有机聚硅氧烷能够使用一种或作为两种以上的混合物使用。在将两种以上的有机聚硅氧烷用作混合物的情况下,该混合物在25℃下的粘度优选为上述粘度。

[0111] 另外,上述式(1)的化合物可以为由下述平均单元式(3)所示的支链状有机聚硅氧烷。

[0112] 平均单元式:

[0113] $(R_3SiO_{1/2})_e(R_2SiO_{2/2})_f(RSiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (3)

[0114] 式(3)中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,平均一个以上为紫外线固化性官能团,平均一个以上为可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团,(g+h)为正数,e为0或正数,f为0～10的范围内的数。

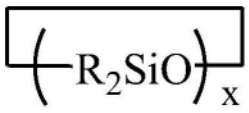
[0115] 紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及一价烃基如上述式(1)所定义。另外,由式(3)所示的有机聚硅氧烷的优选粘度也如上述式(1)所示的有机聚硅氧烷所规定。

[0116] 式(3)所示的有机聚硅氧烷所具有的紫外线固化性官能团数为每一分子优选为1～5个,进一步优选为1～4个,特别优选为1～3个,最优选为2～3个。另外,一分子中的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的数量优选为1～5个,进一步优选为1～4个,特别优选为1～3个,最优选为2～3个。

[0117] 由式(3)所示的有机聚硅氧烷每一分子优选具有4～20个、更优选具有4～12个、特别优选具有4～10个硅原子。

[0118] 进一步地,上述式(1)的化合物也可以为由下述式(4)所示的环状有机聚硅氧烷。

[0119] [化学式6]

[0120] 

(4)

[0121] 式(4)中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,平均一个以

上为紫外线固化性官能团,平均一个以上为可含有杂原子的非紫外线固化性多环官能团。x为3～10的整数。

[0122] 紫外线固化性官能团、可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团以及一价烃基如上述式(1)所定义。另外,由式(4)所示的有机聚硅氧烷的优选粘度也如上述式(1)所示的有机聚硅氧烷所规定。

[0123] 由式(4)所示的有机聚硅氧烷所具有的紫外线固化性官能团的数量为每一分子优选为1～3个,进一步优选为1～2个。另外,一分子中的可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的数量优选为1～3个,进一步优选为1～2个。

[0124] 作为上述(1)、特别是式(2)或式(3)所示的有机聚硅氧烷的具体示例,可列举出:1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-5-降冰片基-1,1,3,3,5,5,-六甲基三硅氧烷、1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-9-降冰片基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-13-降冰片基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-十四甲基七硅氧烷、1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-17-降冰片基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15,17,17-十八甲基九硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-5-降冰片基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-9-降冰片基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-13-降冰片基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-十四甲基七硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-17-降冰片基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15,17,17-十八甲基九硅氧烷、两末端三甲基甲硅烷基-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-3,4-环氧环己基乙基甲硅烷氧基)/(甲基-降冰片基甲硅烷氧基)共聚物、两末端(3,4-环氧环己基乙基二甲基甲硅烷基)-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-降冰片基甲硅烷氧基)共聚物、两末端(降冰片基二甲基甲硅烷基)-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-(3,4-环氧环己基乙基)甲硅烷氧基)共聚物、两末端(3-环氧丙氧基丙基二甲基甲硅烷基)-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-降冰片基甲硅烷氧基)共聚物、两末端(降冰片基二甲基甲硅烷基)-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-(3-环氧丙氧基丙基)甲硅烷氧基)共聚物、甲基([2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)双(降冰片基二甲基甲硅烷氧基)硅烷、甲基(降冰片基二甲基甲硅烷氧基)双([2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、(降冰片基二甲基甲硅烷氧基)三([2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、双([2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)双(降冰片基二甲基甲硅烷氧基)硅烷。其中,最优选能够使用1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷以及双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基-双降冰片基二甲基甲硅烷氧基硅烷。

[0125] 进一步地,作为由式(4)所示的有机聚硅氧烷的具体示例,可列举出:1,3,4,5,7,8-六甲基-2-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-6-降冰片基环四硅氧烷,1,3,5,6,7,8-六甲基-2-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-4-降冰片基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-2,4-二[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-6,8-二降冰片基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-2,6-二[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-4,8-二降冰片基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-2,4,6-三[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-8-降冰片基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-2,4,6-三降冰片基-8-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]环四硅氧烷。其中,优选能够使用1,3,5,7-四甲基-2,4-二[2-(3,4-环氧环己

基)乙基]-6,8-二降冰片基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-2,6-二[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-4,8-二降冰片基环四硅氧烷。

[0126] 关于本发明的具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的、一种以上的有机聚硅氧烷的制造方法没有限制,能够应用含有官能团聚硅氧烷的制造中通常使用的方法,具体而言,能够应用水解缩合反应、氢化硅烷化反应、有机官能团转化反应等。其中,氢化硅烷化反应能够广泛应用,通过在铂系化合物催化剂存在下加热硅原子键合氢原子官能性聚硅氧烷和有机烯基化合物,能够容易地制备目标加成反应产物。在本发明中,作为一个示例,能够通过以下方法制造硅原子数平均在2~10的范围,并且具有两个以上硅原子键合氢原子的官能性聚硅氧烷:使(1)具有紫外线固化性官能团和烯基的化合物,以及(2)具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团和烯基的化合物这两者在单阶段或多阶段下进行氢化硅烷化反应。

[0127] [成分(B)]

[0128] 成分(B)为在一分子中平均具有两个以上的紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的一种以上的有机聚硅氧烷。通过将该成分加入到固化性组合物中,能够将组合物整体的粘度、以及通过紫外线照射生成的固化物的硬度、弹性模量控制在期望的特性值。

[0129] 成分(B)的有机聚硅氧烷为由下述平均组成式:

[0130] $R^1_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (6)

[0131] 所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷,优选直链状或支链状的有机聚硅氧烷,特别优选直链状的有机聚硅氧烷。

[0132] 式(6)中,

[0133] R^1为紫外线固化性官能团,

[0134] R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基,a和b为满足以下条件的数:$1\leqslant a+b\leqslant 3$以及$0.04\leqslant a/(a+b)\leqslant 0.5$。

[0135] 作为由式(6)的R^1所示的紫外线固化性官能团,能够应用上述自由基聚合性官能团和阳离子聚合性基团。另外,优选紫外线固化性官能团为含环氧基的基团。作为特别优选的基团,可列举出:缩水甘油氧基烷基,例如缩水甘油氧基丙基;以及环氧环己基烷基,特别是3,4-环氧环己基乙基。由上述平均组成式所示的直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷每一分子平均具有至少两个紫外线固化性官能团(R)。紫外线固化性基团数为每一分子平均优选为2~6,进一步优选为2~4,特别优选为2~3个,最优选为2个。

[0136] 关于由式(6)的R'所示的非取代的一价烃基以及由氟取代的一价烃基,能够应用上述基团。优选甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

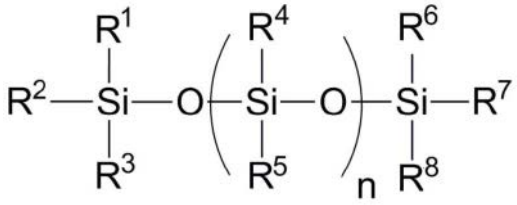
[0137] 由上述式(6)所示的有机聚硅氧烷在25℃下的粘度为5~1000mPa·s、5~500mPa·s或5~100mPa·s,最优选为5~50mPa·s。通过改变式(6)的a和b的比例以及分子量,能够调节有机聚硅氧烷的粘度。

[0138] 由式(6)所示的有机聚硅氧烷每一分子平均优选具有2~10个、更优选具有2~8个、特别优选具有2~5个硅原子。

[0139] 在一个优选的方案中,成分(B)的有机聚硅氧烷为由

[0140] 下述式(2'):

[0141] [化学式7]

[0142] 

(2')

[0143] 所示的化合物。

[0144] 与由上述式(6)所示的化合物同样地,由式(2')所示的有机聚硅氧烷每一分子平均具有两个以上的紫外线固化性官能团。式(2')中,在全部R^1～R^8基团中,每一分子平均两个以上为紫外线固化性官能团。作为紫外线固化性官能团,能够应用上述基团。

[0145] 式(2')中,紫外线固化性官能团以外的R^1～R^8各自独立地为非取代或由氟取代的一价烃基,这些也能够应用上述基团。

[0146] 作为成分(B)的式(2')的有机聚硅氧烷所具有的紫外线固化性官能团的数量,作为整体每一分子平均为2～6,优选为2～5,进一步优选为2～4,特别优选为2～3,最优选为2。

[0147] 特别优选式(2')中的R_1～R_3中的一个以及R_6～R_8中的一个为紫外线固化性官能团。进一步地,特别优选仅式(2')中的R_1～R_3中的一个以及R_6～R_8中的一个为紫外线固化性官能团。

[0148] 式(2')的n为式(2')所示的有机聚硅氧烷在25℃下的粘度,优选为5～1000mPa·s、进一步优选为5～500mPa·s、特别优选为5～100mPa·s、最优选为5～50mPa·s的值。如果为本领域技术人员,则能够以式(2')的有机聚硅氧烷的粘度成为上述粘度范围的方式,无需过度的试错而容易地确定n的值。但是,一般而言,为了使式(2')的化合物成为期望的粘度,每一分子的硅原子数优选为2～10,特别优选为2～5。

[0149] 式(2')的有机聚硅氧烷能够使用一种或作为两种以上的混合物使用。在将两种以上的有机聚硅氧烷用作混合物的情况下,该混合物在25℃下的粘度优选为上述粘度。

[0150] 另外,上述式(6)的化合物也可以为由下述平均单元式(3')所示的有机聚硅氧烷。

[0151] 平均单元式:

[0152] $(R_3SiO_{1/2})_e(R_2SiO_{2/2})_f(RSiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (3')

[0153] 式(3')中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,全部R中,至少两个为紫外线固化性官能团,(g+h)为正数,e为0或正数,f为0～10的范围内的数。

[0154] 紫外线固化性官能团和一价烃基如上述式(6)所定义。另外,由式(3')所示的有机聚硅氧烷的优选的粘度也如上由式(1)所示的有机聚硅氧烷所规定。

[0155] 式(3')所示的有机聚硅氧烷所具有的紫外线固化性官能团的数量为每一分子优选为2～5,进一步优选为2～4,特别优选为2～3,最优选为2个。

[0156] 由式(3')所示的有机聚硅氧烷每一分子优选具有4～20个、更优选具有4～12个、特别优选具有5～10个硅原子。

[0157] 作为上述(6)、特别是由式(2')或式(3')所示的有机聚硅氧烷的具体示例,可列举

出:1,3-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,5-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,7-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四硅氧烷、1,9-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、甲基(三[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、四([2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、1,3-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,5-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,7-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四硅氧烷、1,9-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、甲基(三[3-环氧丙氧基丙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、四([3-环氧丙氧基丙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、两末端(3,4-环氧环己基乙基二甲基甲硅烷基)-聚二甲基硅氧烷、两末端(3-环氧丙氧基丙基二甲基甲硅烷基)-聚二甲基硅氧烷、两末端三甲基甲硅烷基-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-3,4-环氧环己基乙基甲硅烷氧基)共聚物、两末端三甲基甲硅烷基-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-3-环氧丙氧基丙基甲硅烷氧基)共聚物、两末端(3,4-环氧环己基乙基二甲基甲硅烷氧基)-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-3,4-环氧环己基乙基甲硅烷氧基)共聚物、两末端(3-环氧丙氧基丙基二甲基甲硅烷基)-二甲基甲硅烷氧基/(甲基-3-环氧丙氧基丙基甲硅烷氧基)共聚物。

[0158] 另外,上述式(6)的化合物也可以为由下述式(5):

[0159] [化学式8]

[0160] 

(4')

[0161] (式中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,x为3~10的整数,分子中具有至少两个紫外线固化性官能团)所示的环状有机聚硅氧烷。

[0162] 式(5)的R可表示的紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基如上述式(6)所定义。

[0163] 另外,由式(4')所示的有机聚硅氧烷的优选粘度也如上由式(6)所示的有机聚硅氧烷所规定。

[0164] 作为式(4')所示的环状有机聚硅氧烷的具体示例,可列举出:1,3,5-三甲基-1,3,5-三[2-(3,4-环氧环己基)乙基]环三硅氧烷、1,3,5-三甲基-1,3,5-三(3-环氧丙氧基丙基)环三硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四[2-(3,4-环氧环己基)乙基]环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四(3-环氧丙氧基丙基)环四硅氧烷、1,3,5,7,9-五甲基-1,3,5,7,9-五[2-(3,4-环氧环己基)乙基]环五硅氧烷、1,3,5,7,9-五甲基-1,3,5,7,9-五(3-环氧丙氧基丙基)环五硅氧烷。

[0165] 由上述式(6)、(2')~(4')所示的有机聚硅氧烷能够分别单独使用一种,或任意组合使用两种以上作为成分(B)。作为成分(B),特别优选使用选自由上述式(2')所示的直链状有机聚硅氧烷、由式(4')所示的环状有机聚硅氧烷以及这些的组合组成的组中的一种以上的有机聚硅氧烷。

[0166] 成分(B)特别优选为仅在分子链两末端具有紫外线固化性官能团并且硅原子数平

均在2～5的范围的直链状有机聚硅氧烷,特别优选为在分子链两末端具有含环氧基的基团的直链状二甲基聚硅氧烷。

[0167] 推荐作为成分(B)的化合物为选自由以下组成的组中的一种化合物或两种以上化合物的组合:1,3-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,5-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷、1,9-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五硅氧烷、甲基(三[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、四([2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基)硅烷、两末端(3,4-环氧环己基乙基二甲基甲硅烷基)-聚二甲基硅氧烷。其中,特别优选能够使用1,3-双[2-(3,4-环氧基环己基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

[0168] [成分(C)]

[0169] 成分(C)是在有机硅烷或有机聚硅氧烷骨架中,一分子中具有一个紫外线固化性官能团,并且不具有可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的有机硅化合物。主要具有如下效果:控制从本发明的组合物得到的固化物的交联密度,调节固化物的物性,特别是调节相对介电常数,同时使该组合物的粘度降低。成分(C)与成分(B)不同,在分子中仅具有一个紫外线固化性官能团。

[0170] 只要能够实现上述目的,成分(C)的分子结构是任选的。作为一个示例,成分(C)的有机硅化合物为

[0171] 由下述平均组成式:

[0172] $R_aR'_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (5)

[0173] (式中,R为紫外线固化性官能团,

[0174] R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基,a和b是满足以下条件的数:$1\leq a+b\leq 4$以及$0.04\leq a/(a+b)\leq 0.25$。另外,分子中的R的数为1。)

[0175] 所示的有机硅烷,或者直链状、支链状或环状的有机聚硅氧烷。可以使用选自由这些有机硅烷和有机聚硅氧烷组成的组中的一种,也可以组合使用任意两种以上。

[0176] 作为式(5)的R所示的紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基,能够使用上述基团。

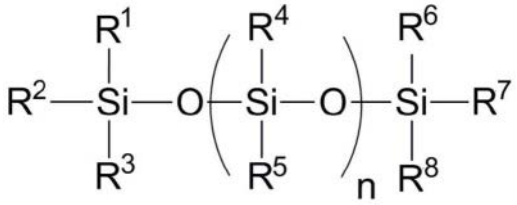
[0177] 由上述式(5)所示的有机硅化合物在25℃下的粘度优选为1～50mPa·s,进一步优选为1～20mPa·s,特别优选为2～10mPa·s。通过改变式(5)的a和b的比例以及分子量,能够调节有机硅化合物的粘度。

[0178] 优选的是,由上述式(5)所示的有机硅化合物为每一分子具有1～10个、优选具有1～4个硅原子的化合物。

[0179] 在一个优选的方案中,成分(C)的有机硅化合物为

[0180] 由下述式(2”):

[0181] [化学式9]

[0182] 

(2")

[0183] 所示的有机聚硅氧烷化合物。

[0184] 与由上述式(2')所示的化合物同样地,由式(2")所示的有机聚硅氧烷的全部R^1~R^8基团中,仅一个为紫外线固化性官能团。

[0185] 与上述式(2')所示的化合物同样地,作为紫外线固化性官能团,能够使用上述基团。

[0186] 对于由式(2")所示的有机聚硅氧烷中的紫外线固化性官能团的位置没有限制,可以是分子末端基,即仅R_1~R_3中的一个或仅R_6~R_8中的一个为紫外线固化性官能团,另外,能够仅将式(2")中的非末端基R_4~R_5中的一个设为紫外线固化性官能团。

[0187] 式(2")的n优选为由式(2")所示的有机聚硅氧烷在25℃下的粘度成为1~50mPa·s的值,进一步优选为1~20mPa·s的值,特别优选为2~10mPa·s的值。如果为本领域技术人员,则能够以式(2")的有机聚硅氧烷的粘度成为上述粘度范围的方式,无需过度的试错而容易地确定n的值。一般而言,为了使式(2")的化合物成为期望的粘度,每一分子的硅原子数优选为2~10,进一步优选为2~4。

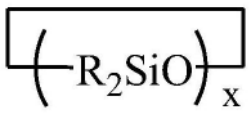
[0188] 式(2")的有机聚硅氧烷能够使用一种或作为两种以上的混合物使用。在将两种以上有机聚硅氧烷用作混合物的情况下,该混合物在25℃下的粘度为1~50mPa·s,优选为1~20mPa·s,进一步优选为2~10mPa·s。

[0189] 作为式(2")所示的、在分子中具有一个紫外线固化性官能团的有机聚硅氧烷的具体示例,可列举出:1-[2-(3,4-环氧环已基)乙基]-1,1,3,3,3-五甲基二硅氧烷、1-[2-(3,4-环氧环已基)乙基]-1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、3-[2-(3,4-环氧环已基)乙基]-1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷以及1-[2-(3,4-环氧环已基)乙基]-1,1,3,3,5,5,7,7,7-九甲基四硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3,3-五甲基二硅氧烷、1-(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷,3-(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷以及1-(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3,5,5,7,7,7-九甲基四硅氧烷。

[0190] 另外,上述式(5)的有机硅化合物也可以为由下述式(4")所示的环状有机聚硅氧烷。

[0191] 式:

[0192] [化学式10]

[0193] 

(4")

[0194] 式(4")中,R分别独立地为选自紫外线固化性官能团以及非取代或由氟取代的一价烃基中的基团,x为3~5的整数,分子中仅具有一个紫外线固化性官能团。

[0195] 紫外线固化性官能团和一价烃基如上述式(5)所定义。

[0196] 由式(4")所示的环状有机聚硅氧烷的优选粘度也如上由式(5)所示的有机聚硅氧烷所规定。因此,25℃下的粘度优选为1～50mPa·s,进一步优选为1～20mPa·s,特别优选为2～10mPa·s。

[0197] 作为由式(4")所示的环状有机聚硅氧烷的具体示例,可列举出:[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-五甲基环三硅氧烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-七甲基环四硅氧烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-九甲基环五硅氧烷、3-环氧丙氧基丙基-五甲基环三硅氧烷、3-环氧丙氧基丙基-七甲基环四硅氧烷、3-环氧丙氧基丙基-九甲基环五硅氧烷。

[0198] 进一步地,成分(C)也可以为由下述式(5")所示的有机硅烷。

[0199] 式:$RSiR'_3$(5")

[0200] 式(5")中,R为紫外线固化性官能团,R'为除紫外线固化性官能团以外的非取代或由氟取代的一价烃基。

[0201] 紫外线固化性官能团和一价烃基如上述式(5)所定义。

[0202] 另外,由式(5")所示的有机硅烷的优选粘度与上述由式(5)所示的有机聚硅氧烷规定的粘度相同。因此,25℃下的粘度优选为1～50mPa·s,进一步优选为1～20mPa·s,特别优选为2～10mPa·s。

[0203] 作为式(5")所示的有机硅烷的具体示例,可列举出:[2-(3,4-环氧环己基)乙基]三乙基硅烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基苯基硅烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基辛基硅烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基环己基硅烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]三己基硅烷、[2-(3,4-环氧环己基)乙基]三丁基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲基苯基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲基辛基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲基环己基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三己基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三丁基硅烷。

[0204] 由上述式(5)、(2")、(4")或(5")所示的有机硅化合物能够分别单独使用一种,或任意组合使用两种以上。即,能够将由式(5)、(2")、(4")或(5")所示的有机硅化合物以及从这些之中任意选择的两种以上的混合物用作本发明的组合物的成分(C)。

[0205] 优选的是,作为成分(C),能够使用选自由式(2")所示的有机聚硅氧烷、由式(4")所示的环状有机聚硅氧烷以及这些的组合中的有机硅化合物,特别是,成分(C)为硅原子数平均为3以上、在分子中具有一个紫外线固化性官能团的有机聚硅氧烷,特别优选其硅原子数为3或4。

[0206] 作为成分(C),特别优选使用1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]三硅氧烷。

[0207] [成分(B)和(C)的使用量]

[0208] 在本发明的紫外线固化性组合物中,除了添加作为必要成分的成分(A)以外,还能够以任选的质量比使用成分(B)和成分(C)。成分(B)相对于紫外线固化性组合物整体的使用量为0质量%以上且90质量%以下,优选为0质量%以上且60质量%以下,进一步优选为10质量%以上且50质量%以下。同样地,成分(C)的使用量为0质量%以上且50质量%以下,优选为0质量%以上且45质量%以下,进一步优选为10质量%以上且45质量%以下。通过增加组合物中的成分(B)的使用量,存在固化后的固化物的硬度变高的倾向。另一方面,通过增加组合物中的成分(C)的使用量,存在组合物的粘度降低、固化后的固化物的硬度降低的

倾向。从适合实现本发明的目的的观点出发,成分(A)的含量相对于固化性组合物总量优选超过15质量%,更优选超过30质量%。通过适当调整成分(A)、(B)以及(C)的使用比率,能够设计使固化性组合物的粘度合适,且使得到的固化物的力学特性特别是硬度变大,且相对介电常数低的材料。

[0209] 在本发明的紫外线固化性组合物中,除了上述成分(A)、(B)以及(C)以外,为了调整固化物物性,能够使用不含硅原子的可紫外线固化的成分(D)。作为成分(D),优选引起光阳离子聚合的化合物,具体而言,可列举出含环氧基的化合物、含氧杂环丁烷基的化合物以及含乙烯基醚基的化合物,但能够优选使用含环氧基的化合物。对一分子中的环氧基的数量没有限制,但如果考虑获得的容易性以及对固化性组合物的粘度的影响,则优选分子中具有一个或两个环氧基的化合物,更优选具有两个环氧基的化合物。

[0210] 具体而言,能够举例示出:缩水甘油基苯基醚、苄基缩水甘油基醚、2-乙基已基缩水甘油基醚、乙二醇二缩水甘油基醚、新戊二醇二缩水甘油基醚、1,4-丁二醇二缩水甘油基醚、双酚A二缩水甘油基醚、1,7-辛二烯二环氧化物、柠檬烯氧化物、3,3'-联-7-氧杂二环[4,1,0]庚烷、3,4-环氧环已基甲基-3',4'-环氧环已烷羧酸酯、1,2:5,6-二环氧六氢茚满。优选能够使用1,7-辛二烯二环氧化物。

[0211] [组合物的整体粘度]

[0212] 本发明的固化性组合物能够用作涂层剂,为了具备适合将组合物应用于基材的流动性和操作性,组合物整体的粘度使用E型粘度计测定,在25℃下优选为500mPa·s以下。更优选粘度范围为5~80mPa·s,进一步优选为5~40mPa·s,特别优选为5~30mPa·s。为了将固化性组合物整体的粘度调整为期望的粘度,可以使用具有优选粘度的化合物作为各成分,以使组合物整体的粘度具有期望的粘度。

[0213] [有机溶剂的不使用]

[0214] 本发明的紫外线固化性组合物通过使用上述各成分,能够实质上不使用有机溶剂而实现适合上述涂层剂的粘度,理想的是实质上不包含有机溶剂的组合物。在本说明书中,实质上不包含有机溶剂是指有机溶剂的含量小于组合物整体的0.05质量%,优选使用气相色谱等分析方法而在分析极限以下。在本发明中,通过调节成分(A)、成分(B)以及成分(C)的分子结构和分子量,即使不使用有机溶剂,也能够实现期望的粘度。

[0215] [光聚合引发剂]

[0216] 在本发明的紫外线固化性组合物中,除了上述成分(A)、成分(B)以及成分(C)以外,还能够根据期望添加光聚合引发剂。在该情况下,在成分(A)、成分(B)以及成分(C)所具有的紫外线固化性官能团为包含环氧或乙烯基醚等的阳离子聚合性官能团的情况下,作为光聚合引发剂,使用光阳离子聚合引发剂。作为光阳离子聚合引发剂,能够通过紫外线或电子束的照射而生成布朗斯台德酸或路易斯酸的化合物,即所谓的光致酸产生剂是公知的,已知通过紫外线等的照射而产生酸,该酸引起阳离子聚合性官能团彼此之间的反应。另外,在紫外线固化性官能团为自由基聚合性官能团的情况下,作为光聚合引发剂,可以使用光自由基聚合引发剂。光自由基聚合引发剂能够通过紫外线或电子束的照射而产生自由基,自由基能够引起自由基聚合反应而使本发明的组合物固化。在通过电子束照射使本发明的组合物固化的情况下,通常不需要聚合引发剂。

[0217] (1)光阳离子聚合引发剂

[0218] 用于本发明的固化性组合物的光阳离子聚合引发剂能够从本技术领域中公知的光阳离子聚合引发剂中任意选择来使用,并不特别限定于特定的光阳离子聚合引发剂。对于光阳离子聚合引发剂而言,已知有重氮盐、锍盐、碘鎓盐、鏻盐等产强酸化合物,可以使用这些化合物。作为光阳离子聚合引发剂的示例,可列举出:双(4-叔丁基苯基)碘鎓六氟磷酸盐、环丙基二苯基锍四氟硼酸盐、二甲基苯酰甲基锍四氟硼酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟砷酸盐、二苯基碘鎓四氟甲烷磺酸盐、2-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-(呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、2-[2-(5-甲基呋喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、4-硝基苯重氮盐四氟硼酸盐、三苯基锍四氟硼酸盐、三苯基溴化锍、三对甲苯基锍六氟磷酸盐、三对甲苯基锍三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓三氟甲磺酸盐、三苯基锍三氟甲磺酸盐、二苯基碘鎓硝酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓全氟-1-丁磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐、全氟-1-丁基磺酸三苯基锍盐、N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸盐、对甲苯磺酸盐、二苯基碘鎓对甲苯磺酸盐、(4-叔丁基苯基)二苯基锍三氟甲磺酸盐、三(4-叔丁基苯基)锍三氟甲磺酸盐、N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺全氟-1-丁基磺酸酯、(4-苯基硫代苯基)二苯基锍三氟甲磺酸盐以及4-(苯硫基)苯基二苯基锍三乙基三氟磷酸盐等,但并不限定于此。作为光阳离子聚合引发剂,除了上述化合物以外,还可列举出:Omnicat 250、Omnicat 270(以上为IGM Resins B.V.公司)、CPI-310B、IK-1(以上为San-Apro株式会社)、DTS-200(Midori化学株式会社)以及Irgacure 290(BASF公司)等市售的光引发剂。

[0219] 在本发明的固化性组合物中添加的光阳离子聚合引发剂的量只要发生目标的光固化反应,就没有特别限定,通常优选的是,相对于本发明的成分(A)、成分(B)以及成分(C)的合计量,以0.1～10质量%,优选以0.2～5质量%,特别以0.5～4质量%的量使用光阳离子聚合引发剂。

[0220] 在成分(A)、成分(B)以及成分(C)所具有的紫外线固化性官能团为环氧基等的光阳离子聚合性引发剂的情况下,作为聚合引发剂,除了上述光阳离子聚合引发剂以外,还能够同时使用以下所述的光自由基聚合引发剂。通过同时使用两者的引发剂,有时紫外线固化性有机聚硅氧烷组合物的固化性提高。

[0221] (2)光自由基聚合引发剂

[0222] 已知光自由基聚合引发剂大致分为光裂解型和夺氢型,但本发明的组合物中使用的光自由基聚合引发剂可以从本技术领域中公知的光自由基聚合引发剂中任意选择来使用,没有特别限定于特定的光自由基聚合引发剂。作为光自由基聚合引发剂的示例,可列举出:苯乙酮、茴香偶酰(p-Anisil)、二苯甲酰、苯偶姻、二苯甲酮、2-苯甲酰苯甲酸、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻异丁基醚、苯偶姻乙醚、4-苯甲酰苯甲酸、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2-苯甲酰苯甲酸甲酯、2-(1,3-苯并二氧戊环-5-基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基苯基丁酮、(±)-樟脑醌、2-氯噻吨酮、4,4'-二氯二苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,4-二乙基噻吨-9-酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸乙酯、1,4-

二苯甲酰基苯、2-乙基蒽醌、1-羟基环己基苯基甲酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-4'-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮、2-异丙基噻吨酮、苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)磷酸锂盐、2-甲基-4'-(甲基硫代)-2-吗啉基苯丙酮、2-异亚硝基苯丙酮、2-苯基-2-(对甲苯磺酰氧基)苯乙酮以及苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦等,但并不限定于这些。另外,作为光自由基聚合引发剂,除了上述化合物以外,能够列举出:Omnirad(注册商标)651、184、1173、2959、127、907、369、369E以及379EG(烷基苯酮系光聚合引发剂、IGM Resins B.V.公司)、Omnirad(注册商标)TPO H、TPO-L以及819(酰基氧化磷系光聚合引发剂、IGM RESINS B.V.公司)、Omnirad(注册商标)MBF和754(分子内夺氢型光聚合引发剂、IGM Resins B.V.公司)、Irgacure(注册商标)OXE01和OXE02(肟酯系非缔合聚合引发剂、BASF公司)等引发剂。

[0223] 在本发明的组合物中添加的光自由基聚合引发剂的量只要引起目标的光聚合反应或光固化反应,就没有特别限定,一般而言,相对于本发明的组合物的总质量,以0.01～5质量%,优选以0.05～1质量%的量使用光自由基聚合引发剂。

[0224] 另外,也能够与上述光阳离子聚合引发剂或光自由基聚合引发剂组合使用光敏剂。已知增感剂的使用能够提高聚合反应的光量子效率,与仅使用光引发剂的情况相比,变得可以在聚合反应中利用更长波长的光,因此在组合物的涂层厚度较厚的情况下或者使用较长波长的LED光源的情况下特别有效。作为增感剂,已知有:蒽系化合物、吩噻嗪系化合物、芘系化合物、花青素系化合物、部花青系化合物、香豆素系化合物、亚苄基酮系化合物、(硫代)呫吨或(硫代)呫吨酮系化合物,例如异丙基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、烷基取代蒽类、方酸菁(squarylium)系化合物、(硫杂)吡喃鎓系化合物、卟啉系化合物等,并不限定于这些,能够将任意的光敏剂用于本发明的固化性组合物。

[0225] 由本发明的固化性组合物得到的固化物能够根据成分(A)、成分(B)以及成分(C)的分子链长、分子内的紫外线固化性官能团的位置、分子结构以及成分(A)的每一分子的紫外线固化性官能团数,得到期望的固化物的物性以及固化性组合物的固化速度,将固化性组合物的粘度设计为期望值。另外,使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物也包含在本发明的范围内。进一步地,由本发明的组合物得到的固化物的形状没有特别限制,可以为薄膜状的涂层,也可以为片状等成型物,也可以在未固化状态下注入至特定的部位来使其固化,形成填充物,也可以用作层叠体或显示装置等的密封材料、中间层。由本发明的组合物得到的固化物特别优选为薄膜状的涂层的形态,特别优选为绝缘性涂层。

[0226] 本发明的固化性组合物适合用作涂层剂或灌封剂,特别是用作用于电子器件和电气设备的绝缘性涂层剂或灌封剂。

[0227] 使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物具有介电特性、特别是相对介电常数低的特征。使用厚度为1mm的试验体,如果在25℃下以频率100kHz进行评价,则通常具有2.7以下的相对介电常数。通过固化性组合物的优化,还能够使固化物的相对介电常数为2.5以下,作为形成具有低相对介电常数的涂层的材料、特别是作为柔性显示器用的层形成材料是有用的。

[0228] [其他添加剂]

[0229] 在本发明的组合物中,可以根据期望添加其他添加剂。作为能够使用的添加剂,可列举出:流平剂,以下的增粘剂、作为增粘剂而通常使用的物质中不包含的硅烷偶联剂、紫

外线吸收剂、抗氧化剂、阻聚剂、填料(增强性填料、绝缘性填料以及导热性填料等功能性填料)等。根据需要,可以在本发明的组合物中添加适当的添加剂。另外,在本发明的组合物中,根据需要,特别是在用作灌封剂或密封材料的情况下,也可以添加触变性赋予剂。特别是,在本发明的组合物中,可以且优选任意添加以下的增粘剂。

[0230] [增粘剂]

[0231] 在本发明的组合物中,为了提高相对于与组合物接触的基材的粘接性、密合性,可以添加粘接促进剂。在将本发明的固化性组合物用于涂层剂、密封材料等需要相对于基材的粘接性或密合性的用途的情况下,优选在本发明的固化性组合物中添加增粘剂。作为该粘接促进剂,只要不阻碍本发明的组合物的固化反应,就可以使用任意的公知的粘接促进剂。

[0232] 作为能够在本发明中使用的粘接促进剂的示例,可列举出:具有三烷氧基硅烷氧基(例如,三甲氧基硅烷氧基,三乙氧基硅烷氧基)或三烷氧基硅烷基烷基(例如,三甲氧基硅烷基乙基,三乙氧基硅烷基乙基)和氢化硅烷基或烯基(例如,乙烯基、烯丙基)的有机硅烷、或者硅原子数4~20左右的直链状结构、支链状结构或环状结构的有机硅氧烷低聚物;具有三烷氧基硅烷氧基或三烷氧基硅烷基烷基和甲基丙烯酰氧基烷基(例如,3-甲基丙烯酰氧基丙基)的有机硅烷、或者硅原子数4~20左右的直链状结构、支链状结构或环状结构的有机硅氧烷低聚物;具有三烷氧基硅烷氧基或三烷氧基硅烷基烷基和环氧基键合烷基(例如,3-环氧丙氧基丙基、4-环氧丙氧基丁基、2-(3,4-环氧基环已基)乙基、3-(3,4-环氧基环已基)丙基)的有机硅烷、或者硅原子数4~20左右的直链状结构、支链状结构或环状结构的有机硅氧烷低聚物;具有两个以上三烷氧基硅烷基(例如,三甲氧基硅烷基、三乙氧基硅烷基)的有机化合物;氨基烷基三烷氧基硅烷与环氧基键合烷基三烷氧基硅烷的反应物、含环氧基的乙基聚硅酸盐,具体而言,可列举出:乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、氢三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环已基)乙基三甲氧基硅烷、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三乙氧基硅烷、1,6-双(三甲氧基硅烷基)已烷、1,6-双(三乙氧基硅烷基)已烷、1,3-双[2-(三甲氧基硅烷基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷与3-氨基丙基三乙氧基硅烷的反应物、硅烷醇基封端甲基乙烯基硅氧烷低聚物与3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的缩合反应物、硅烷醇基封端甲基乙烯基硅氧烷低聚物与3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷的缩合反应物、三(3-三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0233] 本发明的固化性组合物中添加的粘接促进剂的量没有特别限定,但从固化性组合物的固化特性、不促进固化物的变色的方面考虑,相对于组合物整体100质量份,优选在0.01~5质量份的范围内,或者在0.01~2质量份的范围内。

[0234] [用途]

[0235] 本发明的紫外线固化性有机聚硅氧烷组合物不仅利用紫外线进行固化,还能够使用电子束进行固化,这也是本发明的一个方案。

[0236] 本发明的固化性组合物是低粘度的,作为用于形成构成各种物品、特别是构成电子器件和电气设备的绝缘层的材料是特别有用的。本发明的组合物能够涂敷于基材上,或者通过由供紫外线或电子束穿过的材料组成的两个基材来夹持至少一方,对组合物照射紫

外线或电子束,由此使组合物固化来形成绝缘层。在该情况下,也能够在将本发明的组合物涂敷于基材时进行图案形成,然后使组合物固化,另外,也能够将组合物涂敷于基材,在使其固化时残留因紫外线或电子束的照射而固化的部分和未固化的部分,然后利用溶剂去除未固化的部分,由此形成所期望的图案的绝缘层。特别是,在本发明所涉及的固化层为绝缘层的情况下,能够设计为具有小于2.7的低相对介电常数。

[0237] 就本发明的固化性组合物而言,由其得到的固化物的透明性良好,因此特别适合于作为用于形成触摸面板和显示器等显示装置的绝缘层的材料。在该情况下,绝缘层也可以根据需要如上所述形成所期望的任意的图案。因此,包含使本发明的紫外线固化性有机聚硅氧烷组合物固化而得到的绝缘层的触摸面板和显示器等显示装置也是本发明的一个方案。

[0238] 另外,使用本发明的固化性组合物涂敷物品后使其固化,能够形成绝缘性的涂层(绝缘膜)。因此,本发明的组合物能够用作绝缘性涂层剂。另外,也能够将使本发明的固化性组合物固化而形成的固化物用作绝缘性涂层。

[0239] 由本发明的固化性组合物形成的绝缘膜能够用于各种用途。特别是能够作为电子器件的构成构件,或者能够用作在制造电子器件的工序中使用的材料。在电子器件中包含半导体装置、磁记录头等电子器件。例如,本发明的固化性组合物能够用作半导体装置,例如LSI(Large Scale Integration:大规模集成电路)、系统LSI、DRAM(Dynamic Random Access Memory:动态随机存取存储器)、SDRAM(Synchronous Dynamic Random Access Memory:同步动态随机存储器)、RDRAM(Rambus Dynamic Random Access Memory:总线式动态随机存储器)、D-RDRAM(Direct Rambus Dynamic Random Access Memory:接口动态随机存储器)以及多芯片模块(Multichip Module)多层布线板的绝缘覆膜、半导体用层间绝缘膜、刻蚀阻挡(Etching Stopper)膜、表面保护膜、缓冲涂膜、LSI中的钝化膜、挠性覆铜板的覆盖层(cover coat)、阻焊剂膜、光学装置用的表面保护膜。

[0240] 另外,本发明的紫外线固化性组合物除了用作涂层剂以外,还适合用作灌封剂,特别是适合用作用于电子器件和电气设备的绝缘性灌封剂。

[0241] 本发明的组合物能够特别用作使用喷墨印刷法在基材表面形成涂层的材料,在该情况下,本发明的组合物特别优选含有表面活性剂和/或润湿性改进剂。

[0242] 以下,基于实施例对本发明进一步进行说明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0243] 实施例

[0244] 通过实施例对本发明的紫外线固化性组合物及其固化物进行详细说明。另外,实施例、比较例中的测定以及评价根据以下方法进行。

[0245] [实施例S1:具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的有机聚硅氧烷(A1)的合成]

[0246] 将1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷100g、2-降冰片烯38g、庚烷20mL、铂(0)-1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(铂含量:4.5质量%)8mg投入到200mL三口烧瓶中,在室温下搅拌30分钟,在60℃下搅拌2小时,由此完成反应。通过在减压下除去挥发成分,得到无色液体产物135g。由IR和NMR光谱分析的结果确认,产物为1-[2-(3,4-环氧环己基)乙基]-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(A1)。其25℃下的粘度为25.6mPa·s。

[0247] [实施例S2:具有紫外线固化性官能团以及可含有杂原子的非紫外线固化性单官能多环官能团的有机聚硅氧烷(A2)的合成]

[0248] 将四二甲基甲硅烷氧基硅烷120g、2-降冰片烯20g、铂(0)-1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物(铂含量:4.5质量%)67mg、2-降冰片烯20g以及二丁基羟基甲苯30mg投入500mL三口烧瓶中。一边控制放热反应,一边在浴温60℃下滴加2-降冰片烯75g、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷90.5g的混合物。将浴温设为95℃,通过搅拌15小时使反应结束。在减压下除去挥发成分,得到无色的液体产物278g。由IR和NMR光谱分析的结果确认,产物为双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]二甲基甲硅烷氧基-双降冰片基二甲基甲硅烷氧基硅烷(A2)。其25℃下的粘度为206mPa·s。

[0249] [成分(A)或固化性组合物的粘度]

[0250] 使用旋转粘度计(东机产业株式会社制造、E型粘度计TV-25)测定出25℃下的成分(A)或组合物的粘度(mPa·s)。

[0251] [固化性组合物及由其得到的固化物的外观]

[0252] 通过目视观察固化性组合物及由其得到的固化物的外观,进行了评价。

[0253] [固化性组合物的制备]

[0254] 将下述表1中记载的量的各材料放入褐色塑料制容器中,使用行星式搅拌机充分混合,制备出固化性组合物。

[0255] [固化性组合物的固化]

[0256] 在40×40mm的玻璃板上放置各实验例所涉及的组合物0.5mL。用三笠株式会社制造的旋涂机MS-B150,以500rpm进行10秒钟旋涂,得到均质的涂层。将其投入到加热至100℃的烘箱中,加热10分钟,除去有机溶剂。通过对得到的涂层以2J/cm^2的能量照射波长405nm的LED光,组合物固化,得到40×40×0.001(厚度)mm^3的均质的透明薄膜。

[0257] [固化性组合物的固化及动态粘弹性试验片的制作]

[0258] 在玻璃基板上放置涂布有氟聚合物类剥离剂的PET膜,在其上放置厚度1.0mm的间隔物,同样地重叠放置PET膜、玻璃基板,由此形成简易模具。向夹着的两张PET膜之间注入约0.55g的固化性组合物。通过从外侧穿过一方的玻璃基板,以2J/cm^2的能量照射波长405nm的LED光使组合物固化,制备10×50×1.0(厚度)mm^3的条状试验片。

[0259] [有机聚硅氧烷固化物的动态粘弹性测定]

[0260] 使用由上述有机聚硅氧烷固化物制作的条状试验片,利用Anton Paar公司制造的动态粘弹性测定装置MCR-302,在频率1Hz、应变0.1%、应力-0.1N/mm2、升温速度3℃/min的条件下,在-40℃~160℃的温度区域内进行粘弹性测定,记录70℃下的储能模量的值(单位Pa)。

[0261] [固化性组合物的固化以及相对介电常数试验片的制作]

[0262] 在玻璃基板上放置涂布有氟聚合物类剥离剂的PET膜,在其上放置具有内径40mm的圆形空孔的厚度1mm的间隔物,同样地重叠放置PET膜、玻璃基板,由此形成简易模具。向夹着的两张PET膜之间注入约1.3g的固化性组合物。通过从其外侧穿过一侧的玻璃基板,以2J/cm^2的能量照射波长405nm的LED光使组合物固化,制备直径40mm、厚度1mm的圆板状有机聚硅氧烷固化物。

[0263] [有机聚硅氧烷固化物的相对介电常数]

[0264] 在制作出的有机聚硅氧烷固化物上,在两面上压接直径33mm、厚度0.007mm的锡箔。为了改善该固化物与箔的密合性,根据需要,可以通过微量的硅油压接。利用连接了直径30mm的平行板电极的Keysight Technologies制造的E4990A精密阻抗分析仪(Precision Impedance Analyzer)测定出在室温、100KHz下的静电容量。使用测定出的静电容量的值、另外测定出的固化物的厚度以及电极面积的值,计算出相对介电常数。

[0265] [实施例和比较例]

[0266] 使用下述各成分,制备出表1所示的组成(质量份)的紫外线固化性组合物。

[0267] (A1)1-[2-(3,4-环氧环已基)乙基]-3-降冰片基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷

[0268] (A2)双[2-(3,4-环氧环已基)乙基]二甲基甲硅烷氧基-双降冰片基二甲基甲硅烷氧基硅烷

[0269] (B1)1,3-双[2-(3,4-环氧环已基)乙基]-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷

[0270] (B2)1,3-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷

[0271] (B3)四[2-(3,4-环氧环已基)乙基]二甲基甲硅烷氧基硅烷

[0272] (C)1,1,1,3,5,5,5-七甲基-3-[2-(3,4-环氧环已基)乙基]三硅氧烷

[0273] (D)1,7-辛二烯二环氧化物

[0274] (E1)4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐

[0275] (E2)2-异丙基噻吨酮

[0276] (F)丙二醇甲醚乙酸酯

[0277] 表1

[0278]

成分	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2
(A1)		15.0	39.9	31.5	26.1	26.6					
(A2)	30.0						99.5	49.1	29.5		
(B1)		84.5	59.6	23.9	58.1	57.8			19.6	99.5	
(B2)						15.1					
(B3)											99.5
(C)				44.1				50.4	50.4		
(D)					15.3						
(E1)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(E2)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
(F)	69.5										
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固化性组合物的外观	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
固化物的外观	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
组合物的粘度	4	35	37	17	18	27	185	26	20	34	440
固化物的弹性模量(MPa)	-	180	64	4	160	74	29	6	10	300	360
固化物的相对介电常数	-	2.6	2.4	2.5	2.5	2.5	2.7	2.4	2.5	3.0	3.2

[0279] 如表1所示,本发明的紫外线固化性组合物(实施例1～9)具有在25℃下的粘度适

合作为涂层剂涂敷于基材、特别是适合利用喷墨印刷进行涂敷的粘度,且具有高紫外线固化性。另外,由本发明的组合物衍生的固化物的透明性高。进一步地,本发明的固化物(实施例2～9)与由不包含成分(A)的组合物(比较例1和2)得到的固化物相比,其相对介电常数非常低,绝缘性优异。

[0280] 产业上的可利用性

[0281] 本发明的紫外线固化性组合物适合于上述用途,特别适合于,作为用于形成触摸面板和显示器等显示装置、特别是柔性显示器的绝缘层的材料。