



(10) 申请公布号 CN 117897421 A

(43) 申请公布日 2024.04.16

(21) 申请号 202280059534.4

(22) 申请日 2022.08.31

(30) 优先权数据

2021-147623 2021.09.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/032783 2022.08.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/037942 JA 2023.03.16

(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 細川朋佳

(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.

C08F 230/08 (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C09D 4/02 (2006.01)

C09D 183/07 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

高能量射线固化性组合物及其用途

(57) 摘要

本发明提供一种固化生成物的透明性高、低介电性、即使为无溶剂型,在涂敷于基材时也具有低粘度且优异的作业性的、包含硅原子的高能量射线固化性组合物。一种高能量射线固化性组合物及其使用,其特征在于,含有:(A)一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的化合物5至95质量份;以及(B)一分子中具有一个(甲基)丙烯酰氧基、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷95至5质量份,组合物中实质上不包含有机溶剂,使用E型粘度计在25°C下测定出的组合物整体的粘度为500mPa·s以下。

1. 一种高能量射线固化性组合物,其特征在于,含有:
 - (A) 一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的化合物5至95质量份;以及
 - (B) 一分子中具有一个(甲基)丙烯酰氧基、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷95至5质量份,组合物中实质上不包含有机溶剂,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。
2. 根据权利要求1所述的高能量射线固化性组合物,其中,成分(A)为具有一个(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的化合物、或具有一个(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的两种以上化合物的混合物。
3. 根据权利要求1或2所述的高能量射线固化性组合物,其中,成分(A)为具有一个(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的一种以上的化合物与具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的一种以上的化合物的混合物。
4. 根据权利要求1所述的高能量射线固化性组合物,其中,成分(A)包含一分子中具有一个以上丙烯酰氧基且不具有硅原子的化合物。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的高能量射线固化性组合物,其中,成分(B)是具有由下述式(1)所示的有机甲硅烷氧基单元、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷。
$$\text{RSiO}_{3/2} \quad (1)$$
(式中,R为包含(甲基)丙烯酰氧基的基团)
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的高能量射线固化性组合物,其中,成分(B)为由下述式(2)所示的支链状有机聚硅氧烷。
$$\text{RSi}[0(\text{SiZ}_2\text{X})_n\text{SiY}_3]_3 \quad (2)$$
(式中,R为包含(甲基)丙烯酰氧基的基团,X为碳原子数6以下的二价亚烷基,Y为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基、或选自 0SiZ_3 的基团,Z为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基,n为0或1)
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的高能量射线固化性组合物,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至100mPa·s的范围。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的高能量射线固化性组合物,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至30mPa·s的范围。
9. 一种绝缘性涂层剂,其包含权利要求1至8中任一项所述的高能量射线固化性组合物。
10. 一种高能量射线固化性组合物的固化物,其为权利要求1至8中任一项所述的高能量射线固化性组合物的固化物。
11. 一种方法,其将权利要求1至8中任一项所述的高能量射线固化性组合物的固化物用作绝缘性涂层。
12. 一种显示装置,其包含由权利要求1至8中任一项所述的高能量射线固化性组合物的固化物组成的层。

高能射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高能射线固化性组合物,特别是涉及一种包含有机硅化合物,优选包含有机聚硅氧烷的高能射线固化性组合物,特别是,具有低粘度且涂敷性优异的高能射线固化性组合物。由于由其得到的固化物显示出低相对介电常数,所以本发明的固化性组合物适合用作电子器件和电气设备的绝缘材料,特别适合于作为用作涂层剂的材料。进一步地,具有优异的涂敷性以及对于基材优异的润湿性,作为注塑成型材料和喷墨印刷材料是有用的。

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,迄今为止也用于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,对高能射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无溶剂型材料。

[0005] 专利文献1(欧洲公开专利2720085号公报)中公开了由具有(甲基)丙烯酰氧基官能团的单体、具有(甲基)丙烯酰氧基官能团的硅烷组成的高能射线固化型组合物、以及由该组合物得到的阻隔层。另外,专利文献2(国际专利申请公开公报W02018-3381号公报)中公开了由两末端(甲基)丙烯酰氧基官能性的硅原子为12个以上的直链状有机硅以及具有(甲基)丙烯酰氧基官能团的单体组成的高能射线固化性喷墨用油墨组合物。任一种组合物的粘度均低,但对于其固化物的介电特性既没有记载也没有暗示。

[0006] 专利文献3(日本特开2020-70358号公报)中公开了一种气体阻隔性优异的放射线固化性有机硅树脂组合物,其由两末端(甲基)丙烯酰氧基官能性的硅原子为三个以下的直链状有机硅组成。此处公开的组合物虽然分子量低,但粘度高,因此加工法受到限制,不适于通过喷墨法进行涂敷。

[0007] 进一步地,在专利文献4(日本特开2020-53313号公报)中公开了由具有(甲基)丙烯酰氧基官能团的单体及具有甲氧基的有机硅化合物组成的、可喷墨印刷的有机EL密封用高能射线固化性树脂组合物。组合物中大量存在的甲氧基改善了与基材的粘接性,但另一方面,粘度等组合物物性有可能因吸湿而变化。另外,由于甲氧基及通过吸湿而生成的硅烷醇基具有各向异性,因此作为低介电材料不优选。

[0008] 如上所述,已知有众多的含有具有(甲基)丙烯酰氧基官能团的有机聚硅氧烷的高能射线固化性组合物,但作为虽然是无溶剂但具备用于通过喷墨法等涂敷于基材的优异

的作业性、特别是具备低粘度、且其固化物具有低相对介电常数的高能量射线固化性组合物,仍存在应改善的问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:欧洲公开专利2720085号公报

[0012] 专利文献2:国际专利申请公开W02018/3381号小册子

[0013] 专利文献3:日本特开2020-70358号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2020-53313号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明的目的在于提供一种固化性组合物,特别是高能量射线固化性组合物,该固化性组合物易于调整力学物性,可在大范围内设计硬度等,即使为无溶剂型,在涂敷于基材时也一并具有优异的作业性,还提供具有低相对介电常数的固化物,且包含硅原子。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明发现,通过并用(A)一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的化合物5至95质量份以及(B)一分子中具有一个(甲基)丙烯酰氧基、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷95至5质量份而得到的高能量射线固化性组合物,即使实质上不使用有机溶剂,也具有低粘度,涂敷于基材时的作业性优异,且其固化物显示出优异的力学物性及介电特性,从而完成了本发明。

[0019] 本发明涉及一种包含有机硅化合物的高能量射线固化性组合物,特别是涉及一种紫外线固化性有机聚硅氧烷组合物,本组合物也可以通过形成基于紫外线固化性官能团的键而固化,但其固化方法不限于紫外线照射,还可以使用该固化性官能团能够引起固化反应的任意方法,例如可以使用电子束照射使本发明的组合物固化。

[0020] 本发明的高能量射线固化性组合物的特征在于,包含:

[0021] (A)一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的化合物5至95质量份;以及

[0022] (B)一分子中具有一个(甲基)丙烯酰氧基、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷95至5质量份,

[0023] 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,且组合物中实质上不包含有机溶剂。需要说明的是,除非本说明书中另有规定,物质的粘度是在25℃下使用E型粘度计测定出的值。

[0024] 固化性组合物中的成分(A)可以为具有一个(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的化合物、或具有一个(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的两种以上的化合物的混合物。

[0025] 上述成分(A)可以为具有一个(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的一种以上的化合物与具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的一种以上的化合物的混合物。

[0026] 上述成分(A)可以为一分子中具有一个以上丙烯酰氧基不具有硅原子的化合物。

[0027] 固化性组合物中的成分(B)优选为具有由下述式(1)所示的有机甲硅烷氧基单元、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷。

[0028] $\text{RSiO}_{3/2}$ (1)

[0029] (式中,R为包含(甲基)丙烯酰氧基的基团)

[0030] 上述成分(B)优选为由下述式(2)所示的支链状的有机聚硅氧烷。

[0031] $\text{RSi}[\text{O}(\text{SiZ}_2\text{X})_n\text{SiY}_3]_3$ (2)

[0032] (式中,R为包含(甲基)丙烯酰氧基的基团,X为碳原子数6以下的二价亚烷基,Y为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基、或选自 OSiZ_3 的基团,Z为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基,n为0或1)

[0033] 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至100mPa·s的范围。

[0034] 使用E型粘度计在25℃下测定出的组合物整体的粘度特别优选为5至30mPa·s的范围。

[0035] 本发明进一步提供一种绝缘性涂层剂,其含有上述的高能量射线固化性组合物。本发明的高能量射线固化性组合物作为绝缘性涂层剂是有用的。

[0036] 本发明进一步提供一种上述高能量射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。

[0037] 本发明进一步提供一种包含由上述高能量射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。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明的高能量射线固化性组合物虽然是无溶剂的,但具有在涂敷于基材时带来良好的操作性的适度的粘度以及优异的润湿性,其固化物具有可以在大范围内设计硬度等,且具有低相对介电常数的优点。进一步地,该组合物由于组合物的物性难以变化,因此保存稳定性优异,可以长期维持良好的涂敷性和固化性。因此,本发明的高能量射线固化性组合物在要求具有低介电常数的材料的任意领域中,作为低介电常数层的形成材料、特别是用于电子器件的低介电常数材料、特别是用于绝缘层的材料、特别是涂布材料是有用的。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的构成进一步进行详细说明。

[0041] 本发明的高能量射线固化性组合物作为固化性必要成分含有:

[0042] (A) 一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基且不具有硅原子的化合物5至95质量份;以及

[0043] (B) 一分子中具有一个(甲基)丙烯酰氧基、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷95至5质量份,

[0044] 根据需要,可以包含选自光自由基聚合引发剂和各种添加剂中的成分。其中,本发明的固化性组合物的特征在于,实质上不包含有机溶剂。需要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酰氧基”是指选自甲基丙烯酰氧基和丙烯酰氧基的基团,可以包含两者。另外,具有(甲基)丙烯酰氧基的化合物中同时包含甲基丙烯酸酯化合物和丙烯酸酯化合物。

[0045] 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。需要说明的是,在成分(B)中,包含由Si-O-Si所示的硅原子间的硅氧烷结构的一部分由碳原子数6以下(优选2至6的范围)的亚烷基取代的具有硅亚烷基结构的化合物。

[0046] [成分(A)]

[0047] 成分(A)为一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基不具有硅原子的化合物。只要能完成该目的,其分子结构就没有限制,可以为直链状、支链状、环状、笼状等任意的分子结构。

[0048] 上述成分(A)在25℃下的粘度优选为1至500mPa·s,更优选为1至100mPa·s,特别优选为1至20mPa·s。

[0049] 另外,上述成分(A)中每一分子包含1至4个、优选包含1至3个、进一步优选包含1至2个(甲基)丙烯酰氧基。在具有多个(甲基)丙烯酰氧基的化合物中,对于分子中的(甲基)丙烯酰氧基的位置也没有限制,可以接近地存在,也可以分离地存在。

[0050] 上述成分(A)可以为具有一个(甲基)丙烯酰氧基的单一的化合物,也可以为具有一个(甲基)丙烯酰氧基的两种以上的化合物的混合物。

[0051] 进一步地,上述成分(A)可以为具有一个(甲基)丙烯酰氧基的一种以上的化合物与具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物的混合物。

[0052] 进一步地,上述成分(A)可以为具有一个丙烯酰氧基的一种以上的化合物,还可以为具有一个丙烯酰氧基的一种以上的化合物与具有两个以上丙烯酰氧基的一种以上的化合物的混合物。

[0053] 作为具有一个(甲基)丙烯酰氧基的化合物的具体示例,可列举出:丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、二乙二醇单乙醚丙烯酸酯、二乙二醇单乙醚甲基丙烯酸酯、二乙二醇单甲醚丙烯酸酯、二乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、二乙二醇单苯醚丙烯酸酯、二乙二醇单苯醚甲基丙烯酸酯、丙烯酸4-羟基丁酯、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、丙烯酸2-羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯、丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸二环戊酯、丙烯酸二环戊烯酯、甲基丙烯酸二环戊烯酯、3,3,5-三环己基丙烯酸酯、3,3,5-三环己基甲基丙烯酸酯等,这些可以单独使用也可以两种以上混合使用。

[0054] 考虑到化合物的粘度、固化性、固化后的硬度以及玻璃化转变温度,具有一个(甲基)丙烯酰氧基的化合物可以单独使用或同时使用两种以上。其中,从赋予其低挥发性、组合物的低粘度以及固化物的高玻璃化转变温度的观点考虑,优选分子内碳原子数8以上的丙烯酸酯化合物或甲基丙烯酸酯化合物,具体而言,可以优选使用:丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸二环戊酯、丙烯酸二环戊烯酯、甲基丙烯酸二环戊烯酯。

[0055] 作为具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物的具体示例,可列举出:二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊

二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-双(丙烯酰氧基)丁烷、1,4-双(甲基丙烯酰氧基)丁烷、1,6-双(丙烯酰氧基)己烷、1,6-双(甲基丙烯酰氧基)己烷、1,9-双(丙烯酰氧基)壬烷、1,9-双(甲基丙烯酰氧基)壬烷、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三(2-丙烯酰氧乙基)异氰尿酸酯、三(2-甲基丙烯酰氧基)异氰尿酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯等。

[0056] 关于具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物,考虑到化合物的粘度、固化性、与上述具有一个(甲基)丙烯酰氧基的化合物的相容性、固化后的硬度以及玻璃化转变温度,可以单独使用或同时使用两种以上。可以优选使用二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯、1,6-双(丙烯酰氧基)己烷、1,6-双(甲基丙烯酰氧基)己烷、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯。

[0057] 进一步地,考虑到上述物性,也可以将这些具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物与具有一个丙烯酰氧基的化合物组合使用。在该情况下,两者可以以任意的比例组合,但通常,[具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物]/[具有一个(甲基)丙烯酰氧基的化合物]为1/99至80/20(质量比)的范围。需要说明的是,如果具有两个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物的比例过高,则有时固化物的硬度会变高、变脆。

[0058] [成分(B)]

[0059] 成分(B)是一分子中具有一个与硅原子键合的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团、不具有烷氧基、且氧原子的一部分可以由碳原子数6以下的二价亚烷基取代的支链状有机聚硅氧烷。通过具有支链状结构,与具有同等程度的聚合度分子量的直链状聚硅氧烷相比,粘度降低,另外,与成分(A)的相溶性也得到提高。成分(B)中不包含超过一个的(甲基)丙烯酰氧基。

[0060] 上述成分(B)可以是由下述式:

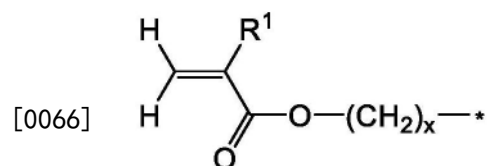
[0061] $\text{RSiO}_{3/2}$ (1)

[0062] (式中,R是包含(甲基)丙烯酰氧基的有机基团)

[0063] 所示的具有有机甲硅烷氧基单元的支链状有机聚硅氧烷。

[0064] 作为式(1)的R表示的包含(甲基)丙烯酰氧基的基团,优选由下述式(3)所示的基团。

[0065] [化学式1]



(3)

[0067] (式中,R¹为氢原子或甲基,x为2以上10以下的数,与由*所示的构成支链状聚硅氧烷的硅原子键合)

[0068] 上述支链状有机聚硅氧烷(B)在一分子中具有一个与硅原子键合的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团。在具有两个以上的含有(甲基)丙烯酰氧基的有机基团的情况下,由

于作为形成分子间的交联结构的单体发挥作用,因此有时无法实现本发明的目的。

[0069] 成分(B)优选为由下述结构式(2)所示的支链状有机聚硅氧烷。

[0070] $\text{RSi}[\text{O}(\text{SiZ}_2\text{X})_n\text{SiY}_3]_3$ (2)

[0071] 式中,R是包含上述(甲基)丙烯酰氧基的基团。X是碳原子数6以下的二价亚烷基,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 基,优选亚乙基。Y为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基、或选自 OSiZ_3 的基团,Z为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基。作为Y的未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基优选为选自未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、己基、辛基等基团,但特别优选甲基、己基。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:苜基、苜乙基等。作为所述芳基,可列举出:苜基、苜苯基、苜基等。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。在这些基团中,可以优选使用甲基。另一方面,Z为未取代或由氟取代的碳原子数10以下的一价烃基,举例示出上述基团,同样地,可以使用甲基作为优选的基团。

[0072] 进一步地,n为0或1。在该数为0的情况下,成分B为支链状有机聚硅氧烷,在该数为1的情况下,成分(B)为具有由 $\text{Si}(\text{Z})_2\text{-X-SiY}_3$ 所示的硅亚烷基部分结构的支链状有机聚硅氧烷,其中氧原子的一部分由二价亚烷基(X)取代。

[0073] 作为优选的(B)成分,可列举出:丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷、丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷基乙基二甲基甲硅烷氧基)硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷基乙基二甲基甲硅烷氧基)硅烷、丙烯酰氧基丙基三((三三甲基甲硅烷氧基甲硅烷基)乙基二甲基甲硅烷氧基)硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三((三三甲基甲硅烷氧基甲硅烷基)乙基二甲基甲硅烷氧基)硅烷,可以单独使用或并用两种以上。

[0074] 本分明的支链状有机聚硅氧烷在25℃下的粘度为1至500 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,1至200 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,最优选为1至100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。通过改变式(2)的n以及R、Y、Z的结构,可以调节支链状有机聚硅氧烷的粘度。

[0075] 本发明的支链状有机聚硅氧烷可以使用一种或作为两种以上的混合物使用。在将两种以上的支链状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。

[0076] 进一步地,本发明的支链状有机聚硅氧烷的每一分子具有4至16个硅原子。

[0077] 另一方面,本发明的成分(B)支链状有机聚硅氧烷在其分子中不包含烷氧基。因此,在制作包含该成分的高能量射线固化性组合物的情况下,保存稳定性优异,可以长期保证良好的涂敷性和固化性。

[0078] [成分(A)/(B)的混合比率]

[0079] 就成分(A)与成分(B)的混合比率而言,相对于成分(A)与成分(B)的总量100质量%,成分(A)的比例为5至95质量%,成分(B)的比例为95至5质量%。在成分(A)与(B)的比例在该范围的情况下,能够使固化性组合物的粘度适当,保持良好的高能量射线固化性,且将得到的固化物的力学特性、特别是弹性模量设计为期望值。通过提高成分(A)的比率,容易将固化物的硬度/弹性模量设计得高。另一方面,通过提高成分(B)的比率,容易将固化物

的相对介电常数设计得低。成分(A)的优选比例取决于其结构、每一分子的(甲基)丙烯酰氧基的个数,但为成分(A)和(B)的合计量的15质量%以上且85质量%以下,更优选为20质量%以上且80质量%以下,进一步优选为25质量%以上且75质量%以下。

[0080] 在本发明的高能量射线固化性组合中,除了上述成分(A)和成分(B)以外,还可以根据期望添加成分(b)一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基的直链状有机聚硅氧烷。通过添加该成分,有时会容易调节固化性组合物的粘度、高能量射线固化性、得到的固化物的硬度、弹性模量。作为一分子中具有一个以上的(甲基)丙烯酰氧基的直链状有机聚硅氧烷,可以使用单末端丙烯酰氧基官能性聚二甲基硅氧烷、单末端甲基丙烯酰氧基官能性聚二甲基硅氧烷、单末端丙烯酰氧基官能性聚二甲基二苯基硅氧烷共聚物、单末端甲基丙烯酰氧基官能性聚二甲基二苯基硅氧烷共聚物、两末端丙烯酰氧基官能性聚二甲基硅氧烷、两末端甲基丙烯酰氧基官能性聚二甲基硅氧烷、两末端丙烯酰氧基官能性聚二甲基二苯基硅氧烷共聚物、两末端甲基丙烯酰氧基官能性聚二甲基二苯基硅氧烷共聚物、两末端三甲基甲硅烷基官能性聚二甲基(丙烯酰氧基烷基甲基)硅氧烷共聚物、两末端三甲基甲硅烷基官能性聚二甲基(甲基丙烯酰氧基烷基甲基)硅氧烷共聚物、两末端丙烯酰氧基官能性聚二甲基(丙烯酰氧基烷基甲基)硅氧烷共聚物、两末端甲基丙烯酰氧基官能性聚二甲基(甲基丙烯酰氧基烷基甲基)硅氧烷共聚物等。

[0081] 本发明的组合中添加的成分(b)一分子中具有一个以上(甲基)丙烯酰氧基的直链状有机聚硅氧烷的量,只要不损害本发明的技术效果,就没有特别限制,但相对于本发明的组合物的总质量,以0至10质量%、优选0至5质量%的量使用。

[0082] [有机溶剂的不使用]

[0083] 本发明的高能量射线固化性组合物为通过使用所述各成分,能够实质上不使用有机溶剂而达到适合于涂层剂的粘度,且实质上不包含有机溶剂的高能量射线固化性组合物。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0.1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)和成分(B)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。

[0084] 在本发明的高能量射线固化性组合中,除了上述成分(A)和成分(B)以外,还可以根据期望添加光聚合引发剂。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。

[0085] 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,并不特别限定于特定的光自由基聚合引发剂。需要说明的是,一部分光自由基聚合引发剂不仅在紫外线等高能量射线的照射下,在可见光区域的光照射下也可以促进固化反应。

[0086] 作为光自由基聚合引发剂的具体示例,可列举出:4-(2-羟基乙氧基)苯基(2-羟基-2-丙基)酮、 α -羟基- α, α' -二甲基苯乙酮、2-甲基-2-羟基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮等 α -酮醇系化合物;甲氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)-苯基]-2-吗啉代丙烷-1等苯乙酮系化合物;苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、茴香偶姻甲醚等苯偶姻醚系化合物;苯偶酰二甲基缩酮等缩酮系化合物;2-萘磺酰氯等

芳香族磺酰氯系化合物;1-苯酮-1,1-丙二酮-2-(邻乙氧基羰基)脞等光活性脞系化合物;二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物;噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮系化合物;樟脑醌;卤代酮等。

[0087] 同样地,作为本发明中优选的光自由基聚合引发剂,可列举出:双-(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等双酰基氧化膦类;2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯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甲酯、2-甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、新戊酰基苯基次膦酸异丙酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等单酰基氧化膦类;蒽醌、氯蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌、2-氨基蒽醌等蒽醌类;4-二甲氨基苯甲酸乙酯、2-(二甲氨基)苯甲酸乙酯、对二甲氨基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯类;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、双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(2-(1-吡啶-1-基)乙基)苯基]钛等二茂钛类;苯基二硫化物2-硝基苄、丁偶姻、茴香偶姻乙醚、偶氮二异丁腈、四甲基秋兰姆二硫化物等。

[0088] 作为本发明中优选的苯乙酮系光聚合引发剂的市售品,可列举出IGM Resins公司制造的Omnirad 907、369、369E、379等。另外,作为酰基氧化膦系光聚合引发剂的市售品,可列举出IGM Resins公司制造的Omnirad TPO、TPO-L、819等。作为脞酯系光聚合引发剂的市售品,可列举出BASF JAPAN株式会社制造的Irgacure OXE01、OXE02、OXE03、OXE04、株式会社ADEKA制造的N-1919、Adeka Cruz NCI-831、NCI-831E、常州强力电子新材料公司制造的TR-PBG-304等。

[0089] 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至5质量%,优选以0.05至3质量%的量使用光自由基聚合引发剂。

[0090] 另外,也可以与上述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、茈系化合物、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)咕吨或(硫代)咕吨酮系化合物,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,并不限于这些,能够将任意的增感剂用于本发明的固化性组合物。

[0091] 由本发明的固化性组合物得到的固化物可以根据成分(A)和成分(B)的分子链长度、分子结构以及每一分子的(甲基)丙烯酰氧基数,以得到期望的固化物的物性及固化性组合物的固化速度、且固化性组合物的粘度成为期望的的方式设计。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优选为注入成型的保护/粘接层以及薄膜状的涂层的形态,特别优选为薄膜状的绝缘性涂层。

[0092] 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。

[0093] 使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物具有力学特性、具体而言是弹性模量高、相对介电常数低的特征。如果通过电容法测定室温、100KHz下的相对介电常数,则通常具有3.0以下的值。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2.6以下,作为柔性显示器用绝缘层材料是有用的。

[0094] 在将本发明的固化性组合物用作注入成型材料和涂层剂的情况下,为了具备适合于将组合物应用于基材的流动性和作业性,组合物整体的粘度使用E型粘度计测定,在25°C下为500mPa·s以下。在用作注入成型材料的情况下,虽然也依赖于注入的间隙,但其粘度优选为200mPa·s以下,特别优选为80mPa·s以下。另一方面,在用作涂层剂的情况下,当考虑到急速开始实用化的喷墨印刷法的应用时,优选的粘度范围为5至60mPa·s,进一步优选为5至30mPa·s,特别优选为5至20mPa·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。

[0095] (成分(C))

[0096] 在将本发明的高能量射线固化性组合物作为涂层剂,使用任意的的方法应用于基材表面时,为了提高组合物对基材的润湿性,形成没有缺陷的涂膜,可以向包含上述成分的本发明的组合物中进一步添加选自以下成分的成分(C)。作为将本发明的组合物涂布于基材的方法,特别优选使用喷墨印刷法。因此,成分(C)为提高本发明的高能量射线固化性组合物对基材的润湿性,特别是显著改善喷墨印刷特性的成分。成分(C)为选自由以下的(C1)、(C2)以及(C3)组成的组中的至少一种化合物。

[0097] (i) 成分(C1)

[0098] 成分(C1)为不包含硅原子且不为丙烯酸系的非离子性表面活性剂,即非丙烯酸系非离子性表面活性剂。非丙烯酸系是指表面活性剂在其分子内不具有(甲基)丙烯酸酯基。作为能够用作成分(C1)的表面活性剂,可列举出:甘油脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、烷基糖苷、炔二醇聚醚等有机系非离子性表面活性剂以及氟系非离子性表面活性剂等,可以使用这些中的一种或组合使用两种以上。作为成分(C1)的具体示例,可列举出:作为有机系非离子性表面活性剂的花王株式会社制造的EMULGEN系列、同公司Rheodol系列、Evonik Industries公司制造的Surfynol 400系列、日信化学工业株式会社制造的Olfine E系列,作为氟系非离子性表面活性剂,可列举出:3M制造的FC-4400系列、DIC株式会社制造的Megafac 550和560系列。

[0099] 在这些中,特别优选作为烷醇聚醚的Surfynol 400系列、Olfine E系列。

[0100] (ii) 成分(C2)为包含硅原子且HLB值为4以下的非离子性表面活性剂。在此,HLB值是表示表面活性剂对水和有机化合物的亲和性的程度的值,在此,作为HLB价,使用利用格里芬法定义的值($20 \times$ 亲水部的式量的总和/分子量)。作为亲水部,已知有具有聚醚的有机

硅聚醚、具有(二)甘油衍生物作为亲水部的甘油基聚硅氧烷、具有羟基乙氧基作为亲水部的甲醇硅酮等作为含硅的非离子性表面活性剂。在这些表面活性剂中,优选将HLB值为4以下的表面活性剂,即亲水部的质量分率为20质量%以下的表面活性剂用于本发明的组合物。在这些中,特别优选甲醇硅酮。

[0101] (iii)成分(C3)为25℃下的粘度为100mPa·s以下的硅油。作为硅油,可列举出:两末端三甲基甲硅烷基-聚二甲基硅氧烷、两末端二甲基乙烯基甲硅烷基-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/甲基乙烯基甲硅烷氧基共聚物、两末端二甲基乙烯基甲硅烷基-二甲基甲硅烷氧基/甲基乙烯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/甲基苯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/二苯基甲硅烷氧基共聚物、两末端二甲基乙烯基甲硅烷基-二甲基甲硅烷氧基/甲基苯基甲硅烷氧基共聚物、两末端二甲基乙烯基甲硅烷基-二甲基甲硅烷氧基/二苯基甲硅烷氧基共聚物等,但优选使用两末端三甲基甲硅烷基-聚二甲基硅氧烷、两末端二甲基乙烯基甲硅烷基-聚二甲基硅氧烷。该硅油的优选粘度范围为2至100mPa·s,更优选的范围为5至100mPa·s,进一步优选的粘度范围为5至50mPa·s。需要说明的是,在此的粘度的值是在25℃下使用实施例所记载的旋转粘度计测定出的值。

[0102] 上述成分(C1)至(C3)可以使用其中的一种或两种以上的组合。成分(C)向固化性组合物中的调配量没有特别限定,但优选为将上述的成分(A)和成分(B)的合计量设为100质量%,成分(C1)至(C3)的合计(将这些统称为成分(C))相对于其合计量为0.05质量%以上且1质量%以下。其原因在于,如果成分(C)的量相对于成分(A)和(B)的合计量100质量%小于0.05质量%,则有时无法充分得到提高固化性组合物对基材的润湿性的效果,另外,如果成分(C)的量相对于成分(A)和(B)的合计量100质量%超过1质量%,则在固化后有可能从固化物发生成分(C)的渗出。

[0103] 作为成分(C),优选单独使用成分(C3)的硅油,或者组合使用成分(C3)和选自由成分(C1)和成分(C2)组成的组中的一种以上的成分,特别优选单独使用成分(C3)作为成分(C)。

[0104] <其他添加剂>

[0105] 除了上述成分以外,还可以根据期望在本发明的组合物中添加进一步的添加剂。作为添加剂,能够举例示出以下列举的添加剂,但并不限于此。

[0106] (粘接性赋予剂)

[0107] 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粘接性赋予剂。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。

[0108] 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至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至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-环氧基环己基)乙基、3-(3,4-环氧基环己基)丙基)的有机硅烷、或者硅原子数4至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-环氧基环己基)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)己烷、1,6-双(三乙氧基硅烷基)己烷、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。

[0109] 在本发明的固化性组合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,相对于成分(A)和(B)的合计100质量份,优选在0.01至5质量份的范围内,或者在0.01至2质量份的范围内。

[0110] (进一步任选的添加剂)

[0111] 在本发明的组合中,也可以除了上述粘接性赋予剂以外,或者代替粘接性赋予剂而根据需要添加其他添加剂。作为能够使用的添加剂,可列举出:流平剂,作为上述粘接性赋予剂而列举出的物质中不包含的硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、聚合抑制剂、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中添加适当的添加剂。另外,在本发明的组合中,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。

[0112] (用途)

[0113] 本发明的高能量射线固化性有机聚硅氧烷组合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。

[0114] 通过对本发明的组合照射紫外线等高能量射线,可以进行自由基聚合反应,从而形成固化生成物。

[0115] 作为可利用的高能量射线,可列举出:紫外线、伽马射线、X射线、 α 射线、电子束等。特别是,可列举出紫外线、X射线以及由市售的电子束照射装置照射出的电子束,其中,从催化剂活化的效率的方面考虑,优选紫外线,从工业利用的观点考虑,优选波长280至405nm的范围的紫外线。另外,照射量根据高能量射线活性型催化剂的种类而不同,在紫外线的情况下,波长365nm下的累积照射量优选在100mJ/cm²至10J/cm²的范围内。

[0116] 本发明的固化性组合是低粘度的,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,在本发明的固化层为绝缘层的情况下,能够设计为具有小于3.0的低相对介电常数。

[0117] 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,包含使本发明的高能量射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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 另外,本发明的高能量射线固化性组合物除了用作涂层剂以外,还适合用作灌封剂,特别是适合用于电子器件和电气设备的绝缘性灌封剂。

[0121] 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上述成分(C)。

[0122] 以下,基于实施例对本发明进一步进行说明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0123] 实施例

[0124] 通过实施例对本发明的高能量射线固化性组合物及其固化物进行详细说明。另外,实施例、比较例中的测定和评价如下所述地进行。

[0125] [固化性组合物的粘度]

[0126] 使用旋转粘度计(TOKIMEC株式会社制造、E型粘度计VISCONIC EMD)测定出25℃下的组合物的粘度(mPa·s)。

[0127] [固化性组合物及其得到的固化物的外观]

[0128] 通过目视观察固化性组合物及其得到的厚度为0.1mm的固化物的外观,进行了评价。

[0129] [固化性组合物的制备]

[0130] 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。

[0131] [固化性组合物对基材的润湿性(组合物的接触角)]

[0132] 将固化性组合物2微升滴加至氮化硅涂布玻璃基板上,利用协和界面化学株式会社制造的接触角测定装置DM-700在23℃下测定刚滴加后及经过15秒后的固化性组合物的接触角(单位:°)。

[0133] [固化性组合物的固化及动态粘弹性试验片的制作]

[0134] 向夹着1.0mm厚的间隔物的两张玻璃基板之间注入约0.55g的固化性组合物。通过从外侧穿过一方的玻璃基板,以 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量照射波长405nm的LED光使组合物固化,制作 $10\times 50\times 1.0$ (厚度) mm^3 的条状试验片。[有机聚硅氧烷固化物的粘弹性测定]

[0135] 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℃至160℃的温度区域内进行粘弹性测定,并记录130℃下的储能模量的值(单位Pa)。

[0136] [固化性组合物的固化及相对介电常数测定用试样的制作]

[0137] 在涂布有氟聚合物系剥离剂的PET膜上载置具有内径40mm的圆形空孔的厚度1mm的模具,在其空孔中流入约1.3g的固化性组合物。在该组合物上覆盖与所述同样的PET膜,进一步在其上载置厚度10mm的玻璃板。通过从其上以 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量照射波长405nm的LED光使组合物固化,制作直径40mm、厚度1mm的圆板状有机聚硅氧烷固化物。

[0138] [有机聚硅氧烷固化物的相对介电常数]

[0139] 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和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。

[0140] [实施例和比较例]

[0141] 使用下述各成分,制备出表1表示的组成(质量份)的高能量射线固化性组合物。

[0142] (A1) 丙烯酸异冰片酯(单官能)

[0143] (A2) 三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(二官能)

[0144] (A3) 三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(二官能)

[0145] (A4) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(三官能)

[0146] (A5) 季戊四醇四丙烯酸酯(四官能)

[0147] (B1) 甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷

[0148] (B2) 甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)甲硅烷基乙基二甲基甲硅烷氧基)硅烷

[0149] (b') 两末端丙烯酰氧基辛基二甲基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷(平均硅原子数:17)

[0150] (C) 两末端三甲基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷(产品名:DOWSIL(TM) SH 200Fluid((25℃下的粘度:20mPa·s),Dow Silicones Corporation制造)

[0151] (D) 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(产品名Omnirad TPO、由IGM Resins公司制造)

[0152] (E) 二丁基羟基甲苯 (聚合抑制剂)

[0153] [表1]

[0154]

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)	59.7	21.0	21.0	51.4	51.4	49.8	47.4	20.8	20.8	29.7	59.7
(A2)		49.0									
(A3)			49.0								
(A4)							22.6	49.2	49.2	69.5	
(A5)				8.6	8.6	20.2					
(B1)		29.2	29.2	39.2		29.2	29.2	29.2	29.2		
(B2)	39.5				39.2						
(b')											39.5
(C)									0.3		
(D)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(E)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.3	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
组合物的粘度	13	19	17	7	18	11	9	18	18	39	15
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	半透明
固化物的储能模量	1×10^5	2×10^7	7×10^7	1×10^6	1×10^6	1×10^7	1×10^7	1×10^8	1×10^8	4×10^8	1×10^6
固化物的相对介电常数	2.5	2.6	2.6	2.5	2.5	2.7	2.6	3.0	3.0	3.4	2.6

[0155] 实施例8的组合物刚滴加后以及滴加经过15秒后的接触角分别为 15° 和 4° 。另一方面,实施例9的组合物刚滴加后以及滴加经过15秒后的接触角分别为 15° 和 3° 。

[0156] 如表1所示,本发明的高能量射线固化性组合物(实施例1至9)具有适合于作为注入成型材料以及作为涂层剂涂敷于基材、特别是适合于利用喷墨印刷进行涂敷的粘度,且透明性高。另外,本组合物对基材具有良好的润湿性,但通过添加成分(C),能够进一步提高润湿性(实施例9)。进一步地,由发明的组合物得到的固化物显示出低介电特性。另外,通过增加组合物的交联密度,得到的固化物在高温下的弹性模量高,且耐热性优异。另一方面,不包含成分(B)的组合物(比较例1)未显示出低介电特性,另外,在代替成分(B)而将直链状的两末端丙烯酸酰氧基改性聚硅氧烷作为成分(b')的组合物(比较例2)中,无法获得良好的透明性。

[0157] 产业上的可利用性

[0158] 本发明的高能量射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。