



(10) 申请公布号 CN 117940488 A

(43) 申请公布日 2024.04.26

(21) 申请号 202280060919.2

(22) 申请日 2022.08.18

(30) 优先权数据

2021-149897 2021.09.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/031255 2022.08.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/042600 JA 2023.03.23

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本新潟县

(72) 发明人 上地宏树 上杉阳平

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理
有限责任公司 11290

专利代理师 孙雪 张淑珍

(51) Int.Cl.

C08G 75/045 (2006.01)

C09J 4/02 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物、电子部件用粘接剂、及其固化物、以及电子部件

(57) 摘要

提供操作性和稳定性优异的树脂组合物。所述树脂组合物包含(A) 甲基丙烯酸酯化合物、(C) 多官能硫醇化合物、(D) 自由基聚合引发剂、以及(E) 阴离子聚合引发剂, 不包含或包含(B) 多官能丙烯酸酯化合物, 所述(A) 甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与所述(B) 多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率为(A):(B) = 10:0-2:8。

1. 一种树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含 (A) 甲基丙烯酸酯化合物、(C) 多官能硫醇化合物、(D) 自由基聚合引发剂、以及 (E) 阴离子聚合引发剂,

所述树脂组合物不包含或包含 (B) 多官能丙烯酸酯化合物,

所述 (A) 甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与所述 (B) 多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率为 (A) : (B) = 10:0-2:8。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含 (F) 阻聚剂。

3. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,

所述 (A) 甲基丙烯酸酯化合物和所述 (B) 多官能丙烯酸酯化合物中的 (甲基) 丙烯酰基总数相对于所述 (C) 多官能硫醇化合物中的硫醇基总数的比率为0.8-1.2。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含 (G) 填料。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含 (H) 黑色颜料。

6. 一种电子部件用粘接剂,所述电子部件用粘接剂是使用权利要求1-5中任一项所述的树脂组合物的电子部件用粘接剂。

7. 一种固化物,所述固化物是由权利要求1-5中任一项所述的树脂组合物、或权利要求6所述的电子部件用粘接剂构成的固化物。

8. 一种电子部件,所述电子部件是使用权利要求1-5中任一项所述的树脂组合物、或权利要求6所述的电子部件用粘接剂的电子部件。

9. 一种电子部件,所述电子部件包含权利要求7所述的固化物。

树脂组合物、电子部件用粘接剂、及其固化物、以及电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、电子部件用粘接剂、及其固化物、以及电子部件。

背景技术

[0002] 在涂布电子部件用的UV和/或热固化系粘接剂的工序中,空气点胶机是主流,但微小区域、微小涂布以及生产节拍(生産タクト)的降低成为问题。以下,存在将电子部件用的UV和/或热固化系粘接剂进行统称而简称为“电子部件用粘接剂”的情况。

[0003] 对于上述问题,近年来,已经研究了通过喷射点胶机涂布电子部件用粘接剂的技术。例如,作为这样的电子部件用粘接剂,公开了使用丙烯酸酯和硫醇的、能够喷射点胶涂布的树脂组合物(参照专利文献1)。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开2018-203910号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0005] 然而,由于如专利文献1所记载的(甲基)丙烯酸酯-自由基系的UV和/或热固化系粘接剂反应快,因此通过喷射点胶机进行涂布时的冲击、剪切、发热等成为原因,而新发现了喷射点胶机内凝胶化的问题。

[0006] 例如,专利文献1虽然公开了上述使用丙烯酸酯和硫醇的、能够喷射点胶(ジェットディスプレイ)涂布的树脂组合物,但没有公开实际研究的事例。

[0007] 因此,迫切希望开发一种实际上能够通过喷射点胶进行涂布的树脂组合物,特别地,通过有效地抑制喷射点胶机内的凝胶化,所述树脂组合物通过喷射点胶的连续排出性能优异,且涂布后的固化性也优异。以下,存在将通过喷射点胶的连续排出性能称为“喷射点胶性”的情况。

[0008] 本发明是鉴于这样的现有技术所具有的问题点而做出的发明。本发明提供喷射点胶性和固化性优异的树脂组合物、电子部件用粘接剂、及其固化物、以及电子部件。

解决技术问题的技术手段

[0009] 本发明提供以下所示的树脂组合物、电子部件用粘接剂、及其固化物、以及电子部件。

[0010] [1]一种树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含(A)甲基丙烯酸酯化合物、(C)多官能硫醇化合物、(D)自由基聚合引发剂、以及(E)阴离子聚合引发剂,

所述树脂组合物不包含或包含(B)多官能丙烯酸酯化合物,

所述(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与所述(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率为(A):(B)=10:0-2:8。

[0011] [2]如上述[1]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(F)阻聚剂。

[0012] [3]如上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,

所述(A)甲基丙烯酸酯化合物和所述(B)多官能丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酸酰基总数相对于所述(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基总数的比率为0.8-1.2。

[0013] [4]如上述[1]-[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(G)填料。

[0014] [5]如上述[1]-[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(H)黑色颜料。

[0015] [6]一种电子部件用粘接剂,所述电子部件用粘接剂是使用上述[1]-[5]中任一项所述的树脂组合物的电子部件用粘接剂。

[0016] [7]一种固化物,所述固化物是由上述[1]-[5]中任一项所述的树脂组合物、或上述[6]所述的电子部件用粘接剂构成的固化物。

[0017] [8]一种电子部件,所述电子部件是使用上述[1]-[5]中任一项所述的树脂组合物、或上述[6]所述的电子部件用粘接剂的电子部件。

[0018] [9]一种电子部件,所述电子部件包含上述[7]所述的固化物。

有益效果

[0019] 本发明的树脂组合物和电子部件用粘接剂包含作为(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物,因此即使包含反应速度快的硫醇化合物,操作性和稳定性也优异。本发明的树脂组合物和电子部件用粘接剂可以包含、也可以不包含作为(B)成分的多官能丙烯酸酯化合物,将现有的(甲基)丙烯酸酯-自由基系树脂组合物中通常使用的丙烯酸酯化合物作为任选成分。本发明的树脂组合物和电子部件用粘接剂如上所述通过包含甲基丙烯酸酯化合物作为必须成分,能够通过喷射点胶进行连续排出。特别地,通过使作为(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与作为(B)成分的多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率构成为(A):(B)=10:0-2:8,能够实现极其优异的喷射点胶性。

[0020] 另外,本发明的树脂组合物和电子部件用粘接剂也能够适用于不照射UV、而仅热固化的粘接剂。本发明的树脂组合物不限于作为电子部件用的用途。

[0021] 另外,本发明的树脂组合物和电子部件用粘接剂用于将构成相机模块的构件彼此粘接的用途,适合作为主要利用由UV照射引起的固化的临时固定(例如,主动对准工序)以及固定用的粘接剂来使用。另外,也能够适用于不照射UV、而仅热固化的粘接剂。

附图说明

[0022] 图1是喷射点胶装置(喷射点胶机)的一个示例的截面示意图。

具体实施方式

[0023] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明不限于以下的实施方式。因此,应理解的是,在不脱离本发明的主旨的范围内,基于本领域技术人员的通常知识对以下的实施方式加以适当变更、改良等而成的内容也属于本发明的范围。

[0024] (1)树脂组合物:

本发明的树脂组合物一个实施方式是一种树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含(A)甲基丙烯酸酯化合物、(C)多官能硫醇化合物、(D)自由基聚合引发剂、以及(E)阴离

子聚合引发剂。而且,本实施方式的树脂组合物可以不包含(B)多官能丙烯酸酯化合物,也可以包含(B)多官能丙烯酸酯化合物。以下,存在将(A)甲基丙烯酸酯化合物称为(A)成分的情况。同样地,存在将(B)多官能丙烯酸酯化合物称为(B)成分、将(C)多官能硫醇化合物称为(C)成分,以及将(D)自由基聚合引发剂称为(D)成分、将(E)阴离子聚合引发剂称为(E)成分的情况。

[0025] 本实施方式的树脂组合物是包含(A)甲基丙烯酸酯化合物的物质,因此即使包含反应速度快的(C)多官能硫醇化合物,操作性和稳定性也优异。另外,在本实施方式的树脂组合物中,将现有的(甲基)丙烯酸酯-自由基系树脂组合物中通常使用的丙烯酸酯化合物作为任选成分。这样,本实施方式的树脂组合物通过包含(A)甲基丙烯酸酯化合物作为必须成分,能够通过喷射点胶进行连续排出。

[0026] 使本实施方式的树脂组合物构成为(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与(B)成分的多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率为(A):(B)=10:0-2:8。(A)成分和(B)成分的配合比通过两者的(甲基)丙烯酰基总数来控制,通过设为上述这样的数值范围,能够实现极其优异的喷射点胶性。考虑到喷射点胶的连续排出性,(A):(B)优选为10:0-5:5。另一方面,在某些方式中,在要求UV和/或热的高反应性的情况下,优选丙烯酸酯化合物多,因此(A):(B)优选为5:5-2:8。

[0027] 本实施方式的树脂组合物用于将构成相机模块的构件彼此粘接的用途,适合作为主要利用UV的临时固定(例如,主动对准工序)以及固定用的粘接剂来使用。另外,也能够适用于不照射UV、而仅热固化的粘接剂。在由喷射点胶进行涂布时,冲击、热会施加到供给至喷嘴部的粘接剂上,因此,如果用作粘接剂的树脂组合物的反应性高,则粘接剂会凝胶化而不能排出。本实施方式的树脂组合物通过控制该反应性使得喷射点胶性得到改善。

[0028] 本实施方式的树脂组合物也能够适用于不照射UV、而仅热固化的粘接剂。

[0029] 另外,本实施方式的树脂组合物在上述(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分和(E)成分的基础上,还可以包含(F)阻聚剂、(G)填料以及(H)黑色颜料等其它成分。以下,存在将上述各成分适当地称为(F)成分-(H)成分的情况。

[0030] 喷射点胶装置(喷射点胶机50)的一个示例的截面示意图示于图1。喷射点胶机50具有能够像活塞那样往复运动的针52、密封件54(密封构件)、以及用于对树脂组合物20进行喷射点胶的喷嘴56,其中,所述密封件54使得即使针52往复运动也不会使树脂组合物20泄漏到外部。

[0031] 如图1(a)所示,通过以空气压力推出填充有树脂组合物的注射器(未图示)并使针52以行程S的长度进行往复运动,树脂组合物20被供给到喷射点胶机50内的腔室58,从喷嘴56进行喷射点胶。另外,喷嘴56的内径为50 μ m-200 μ m。其结果如图1(b)所示,从喷嘴56进行喷射点胶的树脂组合物20被供给到规定的对象物。通过有效地抑制喷射点胶机50内的腔室58中的凝胶化,本实施方式的树脂组合物的喷射点胶性优异,且喷射点胶后的固化性也优异。特别地,即使在产生发热等的情况下,也可以极其有效地抑制喷射点胶机50内的腔室58中的树脂组合物20的凝胶化,其中,所述发热是随着针52的往复运动由对树脂组合物20的冲击、剪切所引起的发热。图1(b)的符号61所示的范围是针52随着针52的往复运动而相对于密封件54滑动的滑动部61,在这样的滑动部61中,应力会施加至树脂组合物20。另外,图1(b)的符号62所示的范围是针52的前端随着针52的往复运动而与喷嘴56碰撞的碰撞部62,

在这样的碰撞部62中,应力会施加至树脂组合物20。

[0032] (A)成分

(A)成分是甲基丙烯酸酯化合物。(A)成分只要具有甲基丙烯酰基即可,没有特别限制。例如,对于(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物中的官能基数(即,甲基丙烯酰基数)没有特别限制。

[0033] 从反应性、分散性以及操作性的观点出发,(A)甲基丙烯酸酯化合物的官能基当量优选为100以上且500以下,更优选为100以上且400以下,进一步优选为100以上且250以下。另外,1分子中的官能基数优选为1-6,更优选为1-4,进一步优选为2或3。在某些方式中,出于使树脂组合物固化后的物性为高耐热性、高可靠性的理由,优选(A)成分在分子内含有苯环。另外,在另外的方式中,出于使树脂组合物固化后的物性为低弹性的理由,优选不包含苯环。

[0034] 作为(A)甲基丙烯酸酯化合物的具体示例,例如可以举出甲基丙烯酸2-羟基丙酯、2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷、甲基丙烯酸4-羟基丁酯、环己烷-1,4-二甲醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、苯基聚乙氧基甲基丙烯酸酯(フェニルポリエトキシメタクリレート)、甲基丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯基苯酚单乙氧基甲基丙烯酸酯(o-フェニルフェノールモノエトキシメタクリレート)、邻苯基苯酚聚乙氧基甲基丙烯酸酯(o-フェニルフェノールポリエトキシメタクリレート)、甲基丙烯酸对枯基苯氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸三溴苯氧基乙酯、甲基丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸二环戊烯酯、甲基丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇甲基丙烯酸酯、双酚A聚乙氧基二甲基丙烯酸酯(ビスフェノールAポリエトキシジメタクリレート)、双酚A聚丙氧基二甲基丙烯酸酯(ビスフェノールAポリプロポキシジメタクリレート)、双酚F聚乙氧基二甲基丙烯酸酯(ビスフェノールFポリエトキシジメタクリレート)、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三(甲基丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、三季戊四醇六甲基丙烯酸酯、三季戊四醇五甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三甲基丙烯酸酯(トリメチロールプロパンポリエトキシトリメタクリレート)、双三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯等单体类。

[0035] (B)成分

(B)成分是多官能丙烯酸酯化合物。本实施方式的树脂组合物在(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物的基础上,还可以进一步包含作为(B)成分的丙烯酸酯化合物。

[0036] (B)多官能丙烯酸酯化合物是具有2个以上丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物。从喷射点胶性的观点出发,(B)多官能丙烯酸酯化合物更优选为二官能。如果为三官能以上,则会存在喷射点胶性变得不利的情况。

[0037] 特别地,从反应性、分散性和操作性的观点出发,(B)多官能丙烯酸酯化合物的官能基当量优选为100以上且500以下,更优选为100以上且400以下,进一步优选为100以上且250以下。另外,官能基数优选为1-6,更优选为1-4,进一步优选为2或3。在某些方式中,出于使树脂组合物固化后的物性为高耐热性、高可靠性的理由,(B)成分优选在分子内含有苯环。另外,在另外的方式中,出于使树脂组合物固化后的物性为低弹性的理由,优选不包含

苯环。

[0038] 作为(B)多官能丙烯酸酯化合物的具体示例,例如可以举出N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、丙烯酰吗啉、丙烯酸2-羟基丙酯、丙烯酸4-羟基丁酯、环己烷-1,4-二甲醇单丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸苯氧基乙酯、苯基聚乙氧基丙烯酸酯(フェニルポリエトキシアクリレート)、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、邻苯基苯酚单乙氧基丙烯酸酯(o-フェニルフェノールモノエトキシアクリレート)、邻苯基苯酚聚乙氧基丙烯酸酯(o-フェニルフェノールポリエトキシアクリレート)、丙烯酸对枯基苯氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸三溴苯氧基乙酯、丙烯酸二环戊酯、丙烯酸二环戊烯酯、丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇丙烯酸酯、双酚A聚乙氧基二丙烯酸酯、双酚A聚丙氧基二丙烯酸酯、双酚F聚乙氧基二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三季戊四醇六丙烯酸酯、三季戊四醇五丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、新戊二醇和羟基新戊酸的二丙烯酸酯、新戊二醇和羟基新戊酸的酯的 ϵ -己内酯加成物的二丙烯酸酯等单体类。优选地,可以举出N-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酰亚胺、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯。

[0039] 本实施方式的树脂组合物中,(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率为(A):(B)=10:0-2:8。通过设为上述这样的数值范围,能够实现极其优异的喷射点胶性。关于(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数的比率,优选(A)/(B)=0.8-1.2。通过这样构成,能够实现喷射点胶性和热固化性的兼顾。

[0040] 另外,本实施方式的树脂组合物中,(A)甲基丙烯酸酯化合物和(B)多官能丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰基总数相对于(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基总数的比率优选为0.8-1.2。通过使各成分的官能基的总数为上述这样的比率,能够提高树脂组合物的反应性。此处,(A)甲基丙烯酸酯化合物和(B)多官能丙烯酸酯化合物中的(甲基)丙烯酰基的总数意为(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数与(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数之和。

[0041] 此处,对(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数、(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数、以及(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基总数进行说明。在分子中具有丙烯酰基和甲基丙烯酰基的化合物的情况下,甲基丙烯酰基以(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数进行计数,丙烯酰基以(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数进行计数。在具有硫醇基或(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂的情况下,不计入(A)成分、(B)成分和(C)成分的总数。

[0042] 另外,(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数、(B)多官能丙烯酸酯化合物中的丙烯酰基总数、以及(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基总数例如可以通过NMR、气相色谱、液相色谱等分析方法求出。

[0043] 另外,(A)甲基丙烯酸酯化合物中的甲基丙烯酰基总数相对于(C)多官能硫醇化合物中的硫醇基总数的比率也可以为0.1-1.2。通过这样的构成,能够与上述情况同样地提高树脂组合物的反应性。

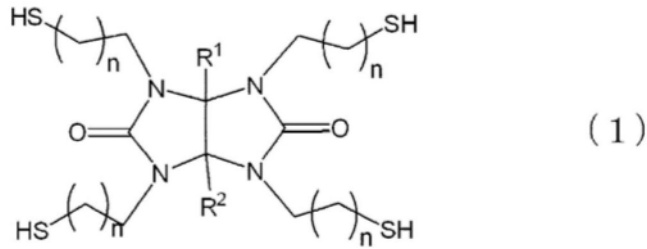
[0044] (C)成分)

(C)成分是多官能硫醇化合物。(C)成分的多官能硫醇化合物还具有赋予本实施方式的树脂组合物热固化性、进一步提高UV固化性的效果。(C)成分只要具有2个以上的官能基则没有特别限定。但是,从耐湿性的观点出发,为了抑制水解,(C)成分优选分子内不含酯键的非水解性硫醇。

[0045] 特别地,从分散性和操作性的观点出发,(C)多官能硫醇化合物优选分子量为500以下且在常温下为液状。

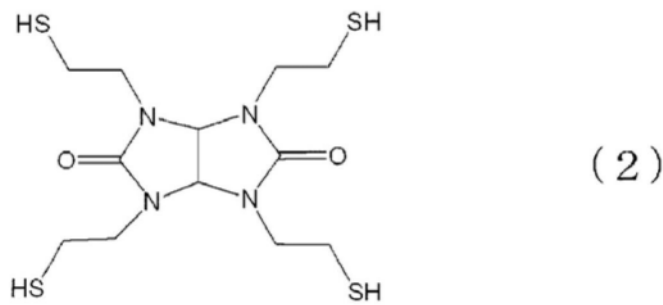
[0046] 作为(C)成分,可以举出以下通式(1)所示的甘脲化合物。

[0047] [化1]

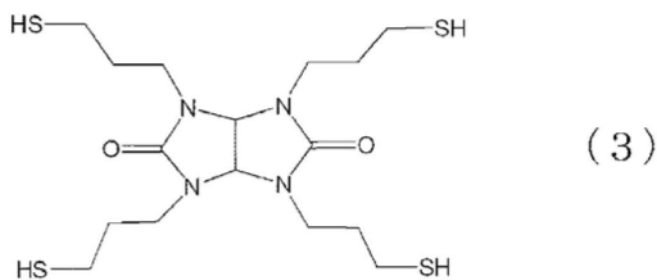


[0048] 通式(1)中,R¹和R²各自独立地为氢、碳原子数为1-10的烷基、或苯基。n是0-10的整数。另外,(C)成分也可以是以下化学式(2)或化学式(3)所示的化合物。

[0049] [化2]



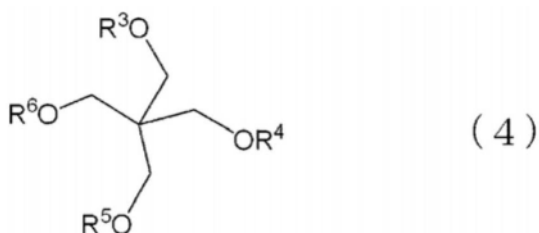
[0050] [化3]



[0051] 化学式(2)或化学式(3)所示的化合物是作为(C)成分更优选的化合物。

[0052] 进一步地,作为分子中不具有酯键的多官能硫醇树脂,可以举出通式(4)所示的多官能硫醇树脂。

[0053] [化4]



[0054] 通式(4)中, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为氢或 $C_nH_{2n}SH$ (n 为2-6)。进一步地, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为 $C_nH_{2n}SH$ (n 为2-6)。优选 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的2-4个为 $C_nH_{2n}SH$ (n 为2-6), 进一步优选 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 中的3个或4个为 $C_nH_{2n}SH$ (n 为2-6)。另外, 从固化性的观点出发, 通式(4)所示的(C)成分的多官能硫醇化合物的 n 优选为2-4。另外, 从固化物的物性与固化速度的平衡的观点出发, 该硫醇化合物更优选 n 为3的巯基丙基。通式(4)所示的(C)成分本身具有足够柔软的骨架, 因此对于期望降低固化物的弹性模量的情况是有效的。通过加入通式(4)所示的(C)成分, 能够控制固化物的弹性模量, 因此能够提高固化后的粘接强度(特别是剥离强度)。

[0055] 作为(C)成分的市售产品, 可以举出四国化成工业公司制造的硫醇甘脲衍生物(产品名称: TS-G(相当于化学式(2)), 硫醇当量: 100g/eq)、C3TS-G(相当于化学式(3), 硫醇当量: 114g/eq)、以及SC有机化学公司制造的硫醇化合物(产品名: Multhiol Y-3(通式(4)中的主成分相当于三官能硫醇))。作为(C)成分, 可以使用单独的成分, 也可以并用2种以上的成分。

[0056] 在某些方式中, 关于(C)成分, 从维持树脂组合物固化后的剪切强度的观点出发, 优选相对于100质量份(C)成分包含50质量份-100质量份的甘脲化合物。(C)成分中的甘脲化合物的含量更优选为60质量份-100质量份, 进一步优选为70质量份-100质量份。

[0057] 在另外的方式中, 作为(C)成分, 也可以使用分子内具有酯键的多官能硫醇树脂。从通过酯键能够赋予固化物柔软性的观点出发, 相对于(C)成分100质量份, 该多官能硫醇树脂的含量优选为50质量份-100质量份。进一步地, 在另外的方式中, 从赋予固化物柔软性和耐湿性的观点出发, 相对于(C)成分100质量份, 分子内具有酯键的多官能硫醇树脂的含量优选小于50质量份, 更优选小于40质量份, 进一步优选小于30质量份。

[0058] 作为分子内具有酯键的多官能硫醇树脂, 例如可以举出季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、三-[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、以及三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)等。

[0059] (D)成分)

(D)成分为自由基聚合引发剂。本实施方式的树脂组合物包含作为(D)成分的自由基聚合引发剂, 因此可以通过短时间的加热、UV照射使树脂组合物固化。(D)成分的自由基聚合引发剂可以是单独的热自由基聚合引发剂, 可以是单独的光自由基聚合引发剂, 也可以并用这2种。(D)成分的自由基聚合引发剂更优选为光自由基聚合引发剂。

[0060] 本实施方式的树脂组合物中可以使用的自由基聚合引发剂没有特别限定, 可以使用公知的材料。作为自由基聚合引发剂的具体示例, 可以举出过氧化二异丙苯、叔丁基过氧化异丙苯、1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯或2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷

这样的二烷基过氧化物;1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔戊基过氧化)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯或3,3-(叔丁基过氧化)丁酸乙酯这样的过氧化缩酮;过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯或过氧化苯甲酸叔丁酯这样的烷基过氧化酯。另外,作为其它示例,可以举出:1-羟基环己基-苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)-苯基(2-羟基-2-丙基)酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻正丁基醚、苯偶姻苯基醚、苄基二甲基缩酮、二苯甲酮、苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羟基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、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、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、甲基苯基乙醛酸酯、苯偶酰、樟脑醌以及2-二甲氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮。作为自由基聚合引发剂,可以使用单独的物质,也可以并用2种以上的物质。

[0061] 对(D)成分的自由基聚合引发剂的含量没有特别限制。例如,在树脂组合物中,优选以0.01质量%-20质量%的比率含有(D)成分的自由基聚合引发剂,更优选含有0.03质量%-10质量%,进一步优选含有0.05质量%-5质量%。特别地,在本实施方式的树脂组合物中,即使树脂组合物中的(D)成分的含有比率为2质量%以下,也确认到了良好的固化性。

[0062] (E)成分)

(E)成分是阴离子聚合引发剂。本实施方式的树脂组合物在包含作为(D)成分的自由基聚合引发剂的基础上,还进一步包含作为(E)成分的阴离子聚合引发剂。这样的阴离子聚合引发剂是在加热时使聚合开始的聚合引发剂,例如,在将树脂组合物用作电子部件用粘接剂时,有效地在临时固定后的正式固化时使用。

[0063] 本实施方式的树脂组合物中可以使用的阴离子聚合引发剂没有特别限制,可以使用公知的材料。作为阴离子聚合引发剂的具体示例,可以举出在常温下为固体的咪唑化合物、固体分散型胺加成物系潜在性固化促进剂,例如,可以举出胺化合物与环氧化合物的反应生成物(胺-环氧加成物系)、胺化合物与异氰酸酯化合物或脲化合物的反应生成物(脲型加成物系)等。作为可用于本发明的在常温下为固体的咪唑化合物,例如可以举出2-十七烷基咪唑、2-苄基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苄基-4-苄基-5-羟基甲基咪唑、2,4-二氨基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-S-三嗪-异氰尿酸加成物、2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苄基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑-偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-苄基咪唑-偏苯三酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二酰二酰胺(N,N'-(2-メチルイミダゾリル-(1)-エチル)-アジポイルジアミド)等,但不限于于这些。

[0064] 作为可用于本发明的用作固体分散型胺加成物系潜在性固化促进剂(胺-环氧加成物系)的制造原料之一的环氧化合物,例如可以举出:多元酚(双酚A、双酚F、儿茶酚、间苯二酚等)或甘油、聚乙二醇这样的多元醇与环氧氯丙烷反应得到的聚缩水甘油醚;对羟基苯

甲酸、 β -羟基萘甲酸这样的羟基羧酸与环氧氯丙烷反应得到的缩水甘油醚酯；邻苯二甲酸、对苯二甲酸这样的多元羧酸与环氧氯丙烷反应得到的聚缩水甘油酯；4,4'-二氨基二苯基甲烷、间氨基苯酚等与环氧氯丙烷反应得到的缩水甘油胺化合物；进而，可以举出：环氧化苯酚酚醛清漆树脂、环氧化甲酚酚醛清漆树脂、环氧化聚烯烃等多官能性环氧化合物，丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等单官能性环氧化合物等，但不限于于这些。

[0065] 关于用作上述固体分散型胺加成物系潜在性固化促进剂的另一种制造原料的胺化合物，只要是分子内具有1个以上能够与环氧基进行加成反应的活性氢且分子内至少具有1个以上选自伯氨基、仲氨基和叔氨基中的官能基的化合物即可。以下示出这样的胺化合物的示例，但不限于于此。即，例如可以举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、正丙基胺、2-羟基乙基氨基丙基胺、环己基胺、4,4'-二氨基-二环己基甲烷这样的脂肪族胺类；4,4'-二氨基二苯基甲烷、2-甲基苯胺等芳香族胺化合物；2-乙基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、哌啶、哌嗪等含有氮原子的杂环化合物等。

[0066] 另外，其中特别是分子内具有叔氨基的化合物是提供具有优异的固化促进能力的潜在性固化促进剂的原料，作为这样的化合物的示例，例如可以举出二甲基氨基丙基胺、二乙基氨基丙基胺、二正丙基氨基丙基胺、二丁基氨基丙基胺、二甲基氨基乙基胺、二乙基氨基乙基胺、N-甲基哌嗪等胺化合物，2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等咪唑化合物这样的分子内具有叔氨基的伯胺类或仲胺类；2-二甲基氨基乙醇、1-甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-苯氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、2-二乙基氨基乙醇、1-丁氧基甲基-2-二甲基氨基乙醇、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-羟基-3-苯氧基丙基)-2-苯基咪唑啉、1-(2-羟基-3-丁氧基丙基)-2-甲基咪唑啉、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N- β -羟基乙基吗啉、2-二甲基氨基乙硫醇、2-巯基吡啶、2-苯并咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、4-巯基吡啶、N,N-二甲基氨基苯甲酸、N,N-二甲基甘氨酸、烟酸、异烟酸、吡啶甲酸、N,N-二甲基甘氨酸酰肼、N,N-二甲基丙酸酰肼、烟酸酰肼、异烟酸酰肼等这样的分子内具有叔氨基的醇类、酚类、硫醇类、羧酸类以及酰肼类等。

[0067] 作为用作上述固体分散型胺加成物系潜在性固化促进剂的进一步的另一种制造原料的异氰酸酯化合物，例如也可以使用异氰酸正丁酯、异氰酸异丙酯、异氰酸苯酯、异氰酸苄酯等单官能异氰酸酯化合物；六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、1,3,6-六亚甲基三异氰酸酯、二环庚烷三异氰酸酯等多官能异氰酸酯化合物；进而也可以使用通过这些多官能异氰酸酯化合物与活性氢化合物反应得到的含有末端异氰酸酯基的化合物等。作为这样的末端含有异氰酸酯基的化合物的示例，可以举出通过甲苯二异氰酸酯与三羟甲基丙烷反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成化合物、通过甲苯二异氰酸酯与季戊四醇反应得到的具有末端异氰酸酯基的加成化合物等，但不限于于这些。

[0068] 另外，作为脲化合物，例如可以举出脲、硫脲等，但不限于于这些。

[0069] 可用于本发明的固体分散型潜在性固化促进剂例如可以通过以下方法得到。首先，以上述(a)胺化合物与环氧化合物的2种成分、(b)该2种成分与活性氢化合物的3种成

分、或者(c)胺化合物与异氰酸酯化合物和脲化合物中至少一种化合物的2种成分或3种成分的组合的方式,取各成分进行混合。然后,使得到的混合物在从室温至200°C的温度下进行反应。然后,将得到的反应物冷却固化后粉碎,或者在甲乙酮、二噁烷、四氢呋喃等溶剂中反应,脱溶剂后将固体成分粉碎,由此可以容易地得到上述固体分散型潜在性固化促进剂。

[0070] 作为上述固体分散型潜在性固化促进剂而市售的代表示例如下所示,但并不限定于这些。即,例如作为胺-环氧加成物系(胺加成物系)可以举出“アミキュアPN-23”(味の素公司制造,商品名)、“アミキュアPN-40”(味の素公司制造,商品名)、“アミキュアPN-50”(味の素公司制造,商品名)、“ハードナーX-3661S”(エー・シー・アール公司制造,商品名)、“ハードナーX-3670S”(エー・シー・アール公司制造,商品名)、“ノバキュアHX-3742”(旭化成公司制造,商品名)、“ノバキュアHX-3721”(旭化成公司制造,商品名)、“ノバキュアHXA9322HP”(旭化成公司制造,商品名)等,另外,作为脲型加成物系可以举出“フジキュアFXE-1000”(T&K TOKA公司制造,商品名)、“フジキュアFXR-1030”(T&K TOKA公司制造,商品名)等。作为阴离子聚合引发剂,可以使用单独的物质,也可以并用2种以上的物质。

[0071] 对于(E)成分的阴离子聚合引发剂的含量没有特别限制。例如,树脂组合物中,优选含有0.5质量%-10质量%的(E)成分的阴离子聚合引发剂,更优选含有1质量%-5质量%,进一步优选含有1质量%-3质量%。

[0072] (F)成分)

成分(F)为阻聚剂。(F)成分的阻聚剂是为了提高树脂组合物保存时的稳定性而添加的。例如,作为阻聚剂可以举出自由基阻聚剂。(F)成分的自由基阻聚剂是为了抑制不希望的自由基聚合反应的进行而添加的。存在(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物、(B)成分的多官能丙烯酸酯化合物以低机率自身产生自由基的情况。此时,存在以该自由基为基点进行不希望的自由基聚合反应的情况。通过添加自由基阻聚剂,可以抑制这种不希望的(A)成分、(B)成分的自由基聚合反应的进行。

[0073] (F)成分的阻聚剂可以使用公知的物质。所使用的(F)成分例如优选为选自由N-亚硝基-N-苯基羟胺铝、三苯基磷、对甲氧基苯酚以及对苯二酚所组成的组中的至少一种。另外,作为(F)成分,也可以使用日本特开2010-117545号公报以及日本特开2008-184514号公报等公开的公知的自由基阻聚剂。作为(F)成分,可以使用单独的成分,也可以并用2种以上的成分。

[0074] (G)成分)

(G)成分为填料。通过包含作为(G)成分的填料,能够实现耐湿性和喷射点胶时的液体切断性(液切れ性)的提高。对填料的含量没有特别限制,例如,在本实施方式的树脂组合物中,优选含有0质量%-65质量%的(G)成分的填料,更优选含有5质量%-50质量%,进一步优选含有10质量%-30质量%。

[0075] (G)成分的填料可以使用公知的物质。作为(G)成分,例如可以举出无机填料、有机填料。作为无机填料,可以举出玻璃、二氧化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼、氧化钛、碳酸钙、滑石、银填料等。作为有机填料,可以举出硅橡胶、PTFE、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚二乙烯基苯填料等。填料的平均粒径优选为0.1 μm -10 μm ,更优选为0.3 μm -5 μm ,进一步优选为0.5 μm -5 μm 。

[0076] (H)成分)

(H) 成分为黑色颜料。作为 (H) 成分黑色颜料是在将本实施方式的树脂组合物用作粘接剂时特别有效的成分,其中,所述粘接剂是相机模块用粘接剂等的要求遮光性的粘接剂。例如,在将树脂组合物用作相机模块用粘接剂的情况下,存在光从涂布有树脂组合物的部位进入相机模块内的情况。因此,为了带来遮光性以防止光进入相机模块内,优选包含作为 (H) 成分黑色颜料。

[0077] (H) 成分黑色颜料可以使用公知的物质。作为所使用的 (H) 成分,例如可以举出炭黑、石墨、氮化钛、氧化钛、氧化锆、钛黑。

[0078] (I) 成分:阴离子聚合抑制剂

在不损害本发明效果的范围内,本实施方式的树脂组合物还可以包含 (I) 阴离子聚合抑制剂(以下也称为“(I)成分”)。(I) 阴离子聚合抑制剂是用于提高树脂组合物保存时的稳定性的物质,为了抑制由不希望的碱性成分引起的聚合反应的发生而添加。

[0079] (I) 阴离子聚合抑制剂可以使用公知的物质,例如,可以使用硼酸酯化合物、强酸。作为具体的 (I) 阴离子聚合抑制剂的示例,可以举出硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、三氟甲磺酸、马来酸、甲磺酸、巴比妥酸、二氟乙酸、三氯乙酸、磷酸、二氯乙酸。其中,优选的 (I) 阴离子聚合抑制剂为选自于硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、巴比妥酸中的至少一种。另外,(I) 阴离子聚合抑制剂也可以使用日本特开2010-117545号公报、日本特开2008-184514号公报、日本特开2017-171804号公报等公开的公知的物质。(I) 阴离子聚合抑制剂可以使用任一种,也可以并用2种以上。

[0080] 相对于树脂组合物的总质量,(I) 成分的含量优选为0.1质量%-10质量%,更优选为0.3质量%-7质量份%。

[0081] (其它配合剂)

本实施方式的树脂组合物还可以根据需要进行进一步含有到此为止所说明的 (A) 成分- (I) 成分以外的成分。作为这样的成分的具体示例,可以配合消泡剂、硅烷偶联剂、分散剂、触变剂、环氧树脂等。各配合剂的种类、配合量按照通常方法。

[0082] (树脂组合物的特性)

例如,本实施方式的树脂组合物优选具有以下所示的特性。本实施方式的树脂组合物的粘度优选为 $0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ - $80\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ - $60\text{Pa}\cdot\text{s}$,进一步优选为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ - $50\text{Pa}\cdot\text{s}$,特别优选为 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ - $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。通过这样构成,作为产品的处理性良好,能够良好地保持高的操作性。例如,可以使用ブルックフィールド公司制造的 (B型) 粘度计,在室温 (25℃) 下以50rpm的旋转速度测定树脂组合物的粘度。

[0083] 在室温 (25℃) 下,本实施方式的树脂组合物的TI (触变指数) 优选为0.7-7,更优选为0.9-6.5,进一步优选为1-6.5。例如,可以通过将使用ブルックフィールド公司制造的 (B型) 粘度计在室温 (25℃) 下以5rpm的旋转速度测定的值除以以50rpm的旋转速度测定的值,来测定树脂组合物的触变指数。

[0084] (树脂组合物的制造方法)

本实施方式的树脂组合物可以通过惯用的方法制造。可以通过使用例如擂溃机 (ライカイ機)、罐磨机、三辊研磨机、旋转式混合机、双轴混合机等,将到此为止所说明的各成分混合,来制造本实施方式的树脂组合物。

[0085] (树脂组合物的用途)

本实施方式的树脂组合物可以用作电子部件用粘接剂。另外,本实施方式的树脂组合物也可以合适地适用于工程塑料。在将本实施方式的树脂组合物用作电子部件用粘接剂的情况下,对成为粘接对象的电子部件没有特别限制,可以举出陶瓷基板、有机基板、半导体芯片等。特别地,在用作粘接剂的情况下,对小型电子部件的粘接有用。树脂组合物被用于通过图1所示的喷射点胶机50涂布电子部件用粘接剂的工序。

[0086] 本实施方式的树脂组合物例如可以有效地用作相机模块用粘接剂。即,用于将构成相机模块的构件彼此粘接的用途,可以用于主要利用UV的构件彼此的固定。关于构件彼此的固定,可以用于主动对准工序中的临时固定、最终固定相机模块的正式固定。本实施方式的树脂组合物能够满足相机模块固定时必要的流动性的要求。

[0087] 另外,图1所示的喷射点胶机50通过针52的往复运动可以在1秒进行数百次滴注的喷射点胶。因此,会对喷射点胶用树脂组合物20(例如,粘接剂)施加大的冲击。即使在施加如此大的冲击后,本实施方式的树脂组合物(树脂组合物20)也能够维持流动性。

[0088] 使用喷射点胶,对用于相机模块的构件固定的粘接剂进行供给。近年来,随着相机模块的小型化,向微小区域、狭小间隙供给粘接剂的要求比以前更多。具体而言,供给了粘接剂的微小区域、间隙的宽度为数百 μm (例如300 μm)。如果将本实施方式的树脂组合物进行喷射点胶,则可以向小尺寸的区域、间隙供给粘接剂。

[0089] (2) 电子部件用粘接剂:

接着,对本发明的电子部件用粘接剂的实施方式进行说明。本实施方式的电子部件用粘接剂是使用了到此为止所说明的本实施方式的树脂组合物的电子部件用粘接剂。

[0090] (3) 树脂组合物的固化物以及电子部件用粘接剂的固化物:

接着,对本发明的固化物的实施方式进行说明。该实施方式中的固化物是由到此为止所说明的本实施方式的树脂组合物构成的固化物。另外,该实施方式中的固化物也可以是由使用了到此为止所说明的本实施方式的树脂组合物的电子部件用粘接剂构成的固化物。

[0091] (4) 电子部件:

本发明的电子部件包含由上述树脂组合物构成的固化物或由使用该树脂组合物的电子部件用粘接剂构成的固化物,因此生产性高。另外,可靠性高。

实施例

[0092] 以下,通过实施例更具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。在以下的实施例中,只要没有说明,份、%表示质量份、质量%。

[0093] (实施例1-实施例23、比较例1)

[样品制作]

对表1-表4所示的各成分进行计量、配合后,将它们混合,制备实施例和比较例的树脂组合物。具体而言,通过将表1-表4所示的各成分用三辊研磨机分散、糊状化来制备树脂组合物。表1-表4所示的各成分的详细如下。

[0094] [(A) 成分:甲基丙烯酸酯化合物]

(A1): 甲基丙烯酸苯氧基乙酯,共荣社化学公司制造(商品名:ライトエステルP0,甲基丙烯酸酯当量:206g/eq,1分子中的甲基丙烯酰基数:1个)。

(A2): 双酚A·E02.6摩尔加成物-二甲基丙烯酸酯,共荣社化学公司制造(商品名:ライトエステルBP-2EMK,甲基丙烯酸酯当量:181g/eq,1分子中甲基丙烯酰基数:2个)。

(A3): 新戊二醇二甲基丙烯酸酯, 共荣社化学公司制造 (商品名: ライトエステル NP, 甲基丙烯酸酯当量: 120g/eq, 1分子中的甲基丙烯酰基数: 2个)。

(A4): 2-羟基-1,3-二甲基丙烯酰氧基丙烷, 新中村化学公司制造 (商品名: NKエステル701, 甲基丙烯酸酯当量: 114g/eq, 1分子中的甲基丙烯酰基的数量: 2个)。

(A5): 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 新中村化学公司制造 (商品名: NKエステルTMPT, 甲基丙烯酸酯当量: 112.8g/eq, 1分子中的甲基丙烯酰基数: 3个)。

(A6): 双三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯, 新中村化学公司制造 (商品名: NKエステルD-TMP, 甲基丙烯酸酯当量: 129.5g/eq, 1分子中的甲基丙烯酰基数: 4个)。

[0095] [(B) 成分: 多官能丙烯酸酯化合物]

(B1): 聚酯丙烯酸酯 (多官能丙烯酸酯化合物), 東亜合成公司制造 (商品名: M7100, 丙烯酸酯当量: 188g/eq, 1分子中的丙烯酰基数: 3个以上)。

(B2): 二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯, 共荣社化学公司制造 (商品名: ライトアクリレートDCP-A, 丙烯酸酯当量: 152g/eq, 1分子中的丙烯酰基数: 2个)。

(B3): 新戊二醇二丙烯酸酯, 共荣社化学公司制造 (商品名: ライトアクリレートNP-A, 丙烯酸酯当量: 106g/eq, 1分子中的丙烯酰基数: 2个)。

[0096] [(C) 成分: 多官能硫醇化合物]

(C1): 1,3,4,6-四(2-巯基乙基)甘脲, 四国化成工業公司制造 (商品名: TS-G, 硫醇当量: 94g/eq, 1分子中的硫醇基数: 4个)。

(C2): 四氢-1,3,4,6-四(3-巯基丙基)-咪唑并[4,5-d]咪唑-2,5(1H,3H)-二酮, 四国化成工業公司制造 (商品名: C3TS-G, 硫醇当量: 110g/eq, 1分子中的硫醇基数: 4个)。

(C3): 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯), SC有機化学公司制造 (商品名: PEMP-LV, 硫醇当量: 122g/eq, 1分子中的硫醇基数: 4个)。

(C4): 3-(3-巯基-丙氧基)-2,2-二-(3-巯基-丙氧基甲基)-丙-1-醇, SC有機化学公司制造 (商品名: Multhiol Y-3, 硫醇当量: 124g/eq, 1分子中的硫醇基数: 3个)。

[0097] [(D) 成分: 自由基聚合引发剂]

(D1): 过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯, 日本油脂公司制造 (商品名: パーオクタ0, 热自由基聚合引发剂)。

(D2): 1-羟基环己基-苯基酮, IGM ResinsB.V.公司制造 (商品名: OMNIRAD 184, 光自由基聚合引发剂)。

(D3): 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮, IGM ResinsB.V.公司制造 (商品名: OMNIRAD 907, 光自由基聚合引发剂)。

[0098] [(E) 成分: 阴离子聚合引发剂]

(E1): 微胶囊化的胺系固化剂和双酚A型、F型环氧树脂的混合物, 33质量%为微胶囊化的胺系固化剂, 旭化成公司制造 (商品名: HXA9322HP)。

(E2): 改性脂环式多胺, T&K TOKA公司制造 (商品名: FXR-1121)。

[0099] [(F) 成分: 阻聚剂]

(F1): N-亚硝基-N-苯基羟胺铝, 富士フィルム和光純薬工業公司制造 (商品名: Q-1301)。

(F2): 4-叔丁基邻苯二酚, 富士フィルム和光純薬工業公司制造 (商品名: t-ブチ

ルカテコール)。

[0100] [(G)成分:填料]

(G1):球状二氧化硅,アドマテックス公司制造(商品名:SE5200SEE)。

(G2):球状二氧化硅,アドマテックス公司制造(商品名:SE2200SEE)。

(G3):硅酮复合粉末,信越化学工业公司制造(商品名:KMP-600T)。

(G4):气相二氧化硅,キャボット公司制造(商品名:TS-720)

[0101] [(H)成分:黑色颜料]

(H1):炭黑,エボニックデグサジャパン公司制造(商品名:ブラック4)。

(H2):氮化钛、二氧化钛,三菱マテリアル電子化成公司制造(商品名:チタンブラック13M)。。

[0102] [(J)成分:其它成分]

(J):硅烷偶联剂,信越化学公司制造(商品名:KBM403;3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷)。

[0103] 另外,关于实施例1-实施例23以及比较例1的树脂组合物,求出(A)成分的甲基丙烯酸酯基总数、(B)成分的丙烯酸酯基总数以及(C)成分的硫醇基总数,求出与各成分相关的官能基的比率(1)和比率(2)。此处,官能基的比率(1)是(A)成分的甲基丙烯酸酯基总数相对于(B)成分的丙烯酸酯基总数的比率(即,(A)成分的甲基丙烯酸酯基总数/(B)成分的丙烯酸酯基总数)。官能基的比率(2)是(A)成分的甲基丙烯酸酯基总数和(B)成分的丙烯酸酯基总数相对于(C)成分的硫醇基总数的比率(即,{(A)成分的甲基丙烯酸酯基总数+(B)成分的丙烯酸酯基总数}/(C)成分的硫醇基总数)。与各成分相关的官能基的比率(1)和比率(2)的结果示于表1-表4。

[0104] [表1]

	当量	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
(A) 成分	(A1)	206	—	—	—	—	—
	(A2)	181	10.8	—	—	—	—
	(A3)	120	—	11.3	11.30	12.66	—
	(A4)	114	—	—	—	—	10.78
	(A5)	112.8	—	—	—	—	11.41
	(A6)	129.5	—	—	—	—	—
(B) 成分	(B1)	188	—	—	—	—	—
	(B2)	152	34.53	28.34	28.34	—	28.55
	(B3)	106	—	—	—	22.44	—
(C) 成分	(C1)	94	—	—	—	—	—
	(C2)	110	34.52	34.21	34.21	38.55	34.46
	(C3)	122	—	—	—	—	—
	(C4)	124	—	—	—	—	—
(D) 成分	(D1)		0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	(D2)		1.28	1.27	1.27	1.29	1.28
	(D3)		—	—	—	—	—
(E) 成分	(E1)		7.45	6.93	6.93	7.02	6.85
	(E2)		—	—	—	—	—
(F) 成分	(F1)		0.33	0.28	0.28	0.26	0.28
	(F2)		—	—	—	—	—
(G) 成分	(G1)		—	—	—	—	—
	(G2)		10.15	10.84	—	10.70	10.92
	(G3)		—	—	—	—	—
	(G4)		—	5.97	—	6.10	6.01
(H) 成分	(H1)		—	—	—	—	—
	(H2)		—	—	—	—	—
(J) 成分		0.68	0.60	—	0.69	0.60	0.71
官能基的比率 (1) * 1			0.2	0.5	0.5	0.5	0.5
官能基的比率 (2) * 2			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
固化性的评价			◎	◎	◎	○	◎
喷射点胶性的评价			△	○	○	○	△

*1:官能基的比率 (1) = (A) 成分的甲基丙烯酰基总数 / (B) 成分的丙烯酰基总数

*2:官能基的比率 (2) = { (A) 成分的甲基丙烯酰基总数 + (B) 成分的丙烯酰基的总数 } / (C) 成分的硫醇基总数

[0105] [表2]

		当量	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
(A) 成分	(A1)	206	—	19.00	—	—	—	—
	(A2)	181	—	—	—	7.98	—	—
	(A3)	120	—	—	24.44	—	11.27	11.27
	(A4)	114	—	—	11.71	—	—	—
	(A5)	112.8	—	—	—	—	—	—
	(A6)	129.5	12.08	—	—	—	—	—
(B) 成分	(B1)	188	—	—	—	—	—	—
	(B2)	152	29.93	28.00	—	25.50	28.34	28.34
	(B3)	106	—	—	—	—	—	—
(C) 成分	(C1)	94	—	—	—	—	—	—
	(C2)	110	33.97	33.97	37.43	20.19	34.21	34.13
	(C3)	122	—	—	—	—	—	—
	(C4)	124	—	—	—	—	—	—
(D) 成分	(D1)		0.10	0.10	0.11	0.07	0.10	0.10
	(D2)		1.26	1.26	1.39	0.94	1.27	1.26
	(D3)		—	—	—	—	—	—
(E) 成分	(E1)		6.88	7.50	6.95	5.67	6.91	6.92
	(E2)		—	—	—	—	—	—
(F) 成分	(F1)		0.30	0.30	0.26	0.24	0.28	0.28
	(F2)		—	—	—	—	—	—
(G) 成分	(G1)		—	—	—	—	—	—
	(G2)		10.77	10.77	10.81	31.49	10.82	10.82
	(G3)		—	—	—	—	—	—
	(G4)		6.38	6.38	6.08	—	5.96	5.96
(H) 成分	(H1)		—	—	—	—	0.17	—
	(H2)		—	—	—	—	—	0.17
(J) 成分			0.59	0.59	0.65	0.67	0.60	0.60
官能基的比率 (1) * 1			0.5	0.5	—	0.2	0.5	0.5
官能基的比率 (2) * 2			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
固化性的评价			◎	○	○	○	◎	○
喷射点胶性的评价			△	◎	◎	○	○	◎

*1:官能基的比率(1) = (A)成分的甲基丙烯酰基总数/(B)成分的丙烯酰基总数

*2:官能基的比率(2) = {(A)成分的甲基丙烯酰基总数+(B)成分的丙烯酰基的总数}/(C)成分的硫醇基总数

[0106] [表3]

	当量	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
(A) 成分	(A1)	206	—	—	—	—	—
	(A2)	181	7.98	7.98	7.98	—	—
	(A3)	120	—	—	—	11.30	11.3
	(A4)	114	—	—	—	—	—
	(A5)	112.8	—	—	—	—	—
	(A6)	129.5	—	—	—	—	—
(B) 成分	(B1)	188	0.55	0.55	0.55	—	—
	(B2)	152	25.50	25.50	25.50	28.34	28.34
	(B3)	106	—	—	—	—	—
(C) 成分	(C1)	94	—	—	—	—	—
	(C2)	110	20.19	20.19	20.19	34.21	34.21
	(C3)	122	—	—	—	—	—
	(C4)	124	6.43	6.43	6.43	—	—
(D) 成分	(D1)		0.07	0.07	0.07	—	0.10
	(D2)		0.94	0.94	0.94	1.27	1.27
	(D3)		—	—	—	—	—
(E) 成分	(E1)		5.67	5.67	5.67	6.93	—
	(E2)		—	—	—	—	2.18
(F) 成分	(F1)		0.24	0.24	0.24	0.28	0.28
	(F2)		—	—	—	—	—
(G) 成分	(G1)		—	—	—	—	—
	(G2)		—	31.49	—	10.84	—
	(G3)		31.49	—	—	—	—
	(G4)		—	—	(5.3)	5.97	—
(H) 成分	(H1)		—	—	—	—	—
	(H2)		0.14	0.14	0.14	—	—
(J) 成分		0.67	0.67	0.67	0.60	—	0.60
官能基的比率 (1) * 1		0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
官能基的比率 (2) * 2		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
固化性的评价		○	○	○	◎	◎	○
喷射点胶性的评价		◎	◎	○	○	○	○

*1:官能基的比率 (1) = (A) 成分的甲基丙烯酰基总数 / (B) 成分的丙烯酰基总数

*2:官能基的比率 (2) = {(A) 成分的甲基丙烯酰基总数 + (B) 成分的丙烯酰基的总数} / (C) 成分的硫醇基总数

[0107] [表4]

	当量	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	比较例 1
(A) 成分	(A1)	206	—	—	—	—	—
	(A2)	181	—	7.79	—	—	35.56
	(A3)	120	11.30	—	11.30	13.56	—
	(A4)	114	—	—	—	—	—
	(A5)	112.8	—	—	—	—	—
	(A6)	129.5	—	—	—	—	—
(B) 成分	(B1)	188	—	0.53	—	—	0.51
	(B2)	152	28.34	24.91	28.34	34.01	—
	(B3)	106	—	—	—	—	—
(C) 成分	(C1)	94	—	—	—	—	—
	(C2)	110	—	—	38.00	38.00	18.90
	(C3)	122	—	28.33	—	—	—
	(C4)	124	38.50	—	—	—	5.90
(D) 成分	(D1)		0.10	0.07	0.10	0.10	0.07
	(D2)		1.27	0.92	1.27	1.27	0.88
	(D3)		—	—	—	—	0.90
(E) 成分	(E1)		6.93	5.54	6.93	6.93	5.61
	(E2)		—	—	—	—	—
(F) 成分	(F1)		0.28	0.24	0.28	0.28	0.25
	(F2)		—	—	—	—	—
(G) 成分	(G1)		—	—	—	—	30.00
	(G2)		10.84	30.76	10.84	10.84	—
	(G3)		—	—	—	—	31.44
	(G4)		5.97	—	5.97	5.97	—
(H) 成分	(H1)		—	—	—	—	—
	(H2)		—	0.13	—	—	0.13
(J) 成分		0.60	0.66	0.60	0.60	0.63	0.64
官能基的比率 (1) * 1		0.5	0.2	0.5	0.5	11.5	0
官能基的比率 (2) * 2		0.9	0.9	0.8	1.2	0.9	0.9
固化性的评价		○	△	◎	◎	△	◎
喷射点胶性的评价		◎	△	○	◎	○	×

*1:官能基的比率(1) = (A)成分的甲基丙烯酰基总数/(B)成分的丙烯酰基总数

*2:官能基的比率(2) = {(A)成分的甲基丙烯酰基总数+(B)成分的丙烯酰基总数}/(C)成分的硫醇基总数

[0108] 对于实施例1-实施例23以及比较例1的树脂组合物,通过以下方法进行固化性和喷射点胶性的评价。结果示于表1-表4。

[0109] [固化性的评价]

对进行了喷射点胶的树脂组合物进行UV固化或热固化,进行UV固化深度或热固化时的强度的测定。

<UV固化深度>

将2条耐热带(厚100 μ m)以10mm的间隔贴于黑色的树脂板A(横50mm \times 纵25mm \times 厚1.5mm)上。接着,与耐热带成为同样的厚度100 μ m的方式,将树脂组合物涂布于树脂板A上。

的2条耐热带之间。接着,通过树脂板A和另一个树脂板B(横50mm×纵25mm×厚1.5mm)夹住2条耐热带和树脂组合物,用夹子固定重合的2个树脂板A、树脂板B的两端。擦拭从树脂板A、树脂板B的上部溢出的树脂组合物。从这样制作的夹具的上部对树脂组合物进行UV照射。更详细地,使用エクセリタス・テクノロジーズ公司制造的UV LED照射装置“AC475(商品名)”,以累计光量2000mJ/cm²,通过UV照射进行UV固化。累计光量通过连接ウシオ電機公司制造的“UIT-250(商品名)”的光接收器“UVD-365(商品名)”来测定。将夹持的树脂板A、树脂板B的一者剥离,除去附着在树脂组合物的固化物上的未固化部分,用显微镜测量固化部分距UV照射面的距离,以其结果为UV固化深度。

<强度>

对在陶瓷基板上进行了喷射点胶的实施例以及比较例的各树脂组合物,载置2mm×3mm的陶瓷芯片。接着,使用エクセリタス・テクノロジーズ公司制造的UV LED照射装置“AC475(商品名)”,以累计光量2000mJ/cm²,通过UV照射进行UV固化。累计光量通过连接ウシオ電機公司制造的“UIT-250(商品名)”的光接收器“UVD-365(商品名)”来测定。使UV固化后的固化性树脂组合物在送风干燥机中于80℃下热固化60分钟。使用dage公司制造的万能型结合力测试仪(ボンドテスター)“DAGE4000(商品名)”对陶瓷芯片施加负荷,测定剥离陶瓷芯片时的剪切应力(N)。对每1个试验片进行10次这样的测定,以10次的平均值为剪切强度的测定值。测定的剪切强度越高,表示通过紫外线和/或热而获得的固化性越良好。

<评价标准>

针对如上所述的固化后的固化物,按以下的评价标准进行评价。以下的评价标准中表示,“◎”的评价为最优异,评价以“○”、“△”、“×”的顺序变差。

◎:UV固化深度为450μm以上,或热固化时的强度为130N以上。

○:UV固化深度为大于350μm且小于450μm,或热固化时的强度大于60N且小于130N。

△:UV固化深度为350μm以下,或热固化时的强度为60N以下。

[0110] [喷射点胶性的评价]

使用喷射点胶机(ITW EAE公司制造的商品名“Smart Stream(商品名)”),进行实施例以及比较例的各树脂组合物的连续排出,测定能够连续排出的滴注次数。下述评价标准中,“能够连续排出”是指不陷入以下这样的“不能排出”的状态,而能够连续排出树脂组合物的状态。“不能排出”是指喷射点胶机的驱动由于树脂组合物的凝胶化反应而停止的状态。

<评价标准>

◎:能够连续排出的滴注次数为100000次以上。

○:能够连续排出的滴注次数为10000次以上、小于100000次。

△:能够连续排出的滴注次数为500次以上、小于10000次。

×:能够连续排出的滴注次数小于500次。

[0111] [结果]

如表1-表4所示,包含作为(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物的实施例1-实施例23的树脂组合物在固化性和喷射点胶性的评价中均显示出良好的结果。另外,对于实施例1-实施例23的树脂组合物,可以确认到作为(C)成分的自由基聚合引发剂的含量为2质量%以下

的固化性。

[0112] 另一方面,比较例1的树脂组合物不包含作为(A)成分的甲基丙烯酸酯化合物,因此在喷射点胶性的评价中,能够连续排出的滴注次数小于500次。可知与实施例1-实施例23的树脂组合物相比,比较例1的树脂组合物在喷射点胶机内的凝胶化更容易进行,不适合通过喷射点胶进行涂布。

工业实用性

[0113] 本发明的树脂组合物可以用作能够通过喷射点胶进行涂布的树脂组合物,特别地,可以有效地用作粘接剂,例如电子部件用粘接剂。另外,本发明的树脂组合物、电子部件用粘接剂及其固化物可以用于电子部件的制造。另外,本发明的树脂组合物也可以合适地利用于工程塑料。

符号说明

- [0114] 20树脂组合物
- 50喷射点胶机
- 52针
- 54密封件(密封构件)
- 56喷嘴
- 58腔室
- 61滑动部
- 62碰撞部
- S行程

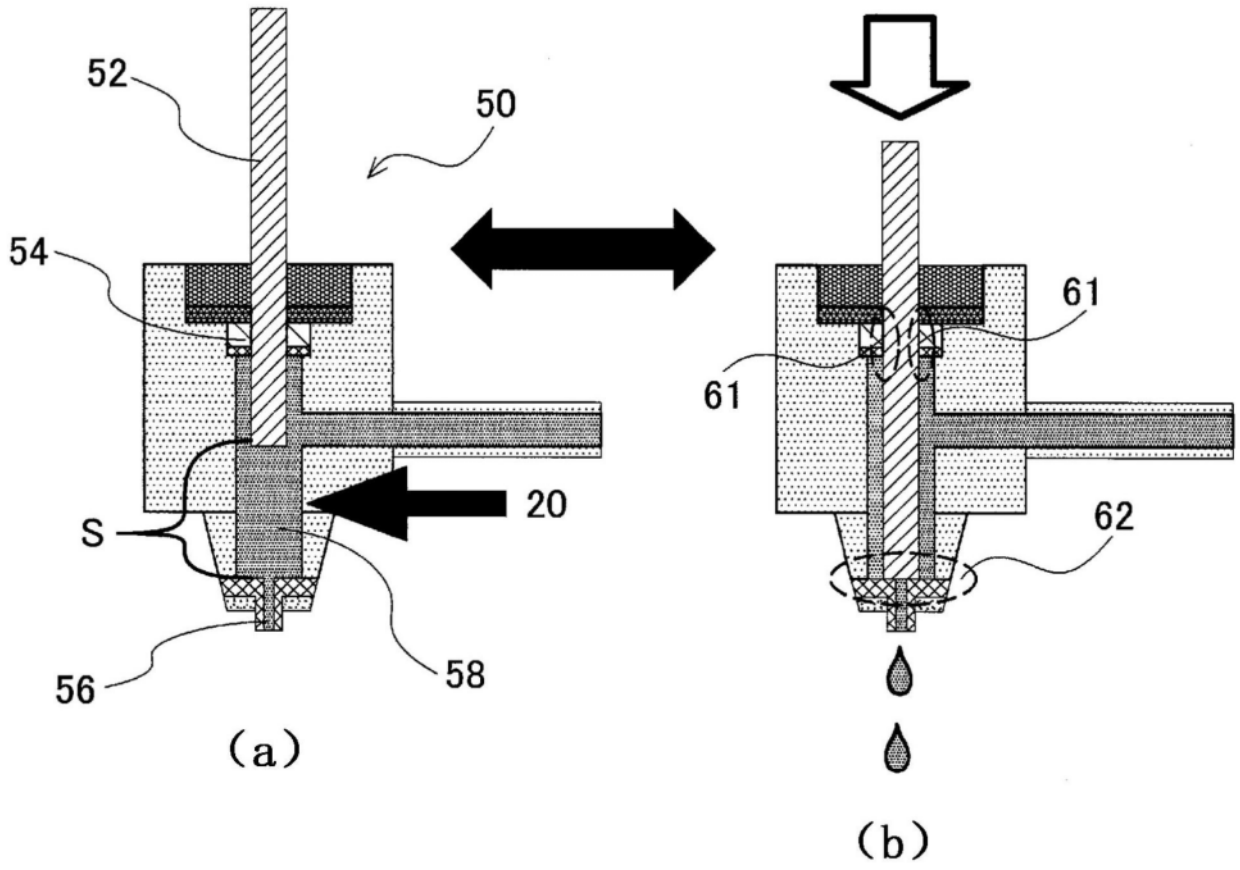


图1