



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106414556 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201680000405.2

(22)申请日 2016.01.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106414556 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据
2015-008546 2015.01.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.05.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/050454 2016.01.08

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/117385 JA 2016.07.28

(73)专利权人 日油株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 田代宽 幸田一洋 藤村俊伸

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 谢顺星 张晶

(51)Int.Cl.
C08G 75/045(2016.01)
C08F 20/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2014/0323647 A1,2014.10.30,说明书
第12,19,37-38段.

审查员 文雯

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

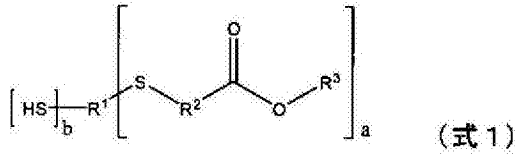
固化性树脂组合物

(57)摘要

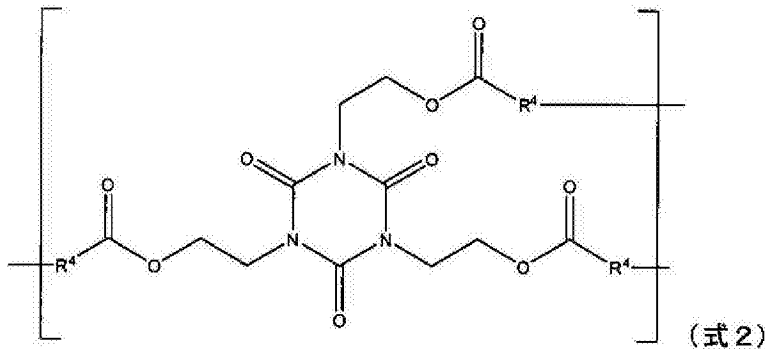
本发明提供一种固化性树脂组合物,其含有(A)特定结构的含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物、(B)重均分子量为200~50000的多官能(甲基)丙烯酸酯。(A)成分与(B)成分的质量比((A)/(B))为0.05~30。

1. 一种固化性树脂组合物,其含有:

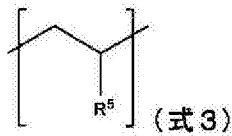
- (A) 下述式1所示含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物,
 - (B) 重均分子量为200~50000的多官能(甲基)丙烯酸酯,
- 所述(A)成分与所述(B)成分的质量比(A)/(B)为0.05~30,
[化学式1]



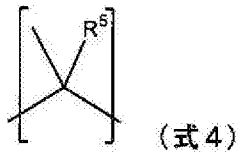
式中的a为1~2的整数,b为1~2的整数,a+b=3;R¹为下述式2所示3价基团,R²为下述式3或下述式4所示2价基团;R³为碳原子数为1~12的烃基,
[化学式2]



式中的R⁴为-CH₂-、-CH₂CH₂-、或-CH₂CH(CH₃)-,
[化学式3]



R⁵为氢原子或甲基,
[化学式4]



R⁵为氢原子或甲基。

2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,相对于所述(A)成分与所述(B)成分的总质量100质量份,其含有0.01~10质量份(C)光聚合引发剂。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,相对于所述(A)成分与所述(B)成分的总质量100质量份,其含有0.01~50质量份(D)重均分子量为90~700的胺类化合物。

固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性树脂组合物,该固化性树脂组合物能够获得即使在寒冷地区对基材的贴附性也优异、并且柔软性优异的固化膜。

背景技术

[0002] 以往,为了提高以环氧树脂为主成分的涂料等对无机基材的贴附性,有添加硅烷偶联剂的技术(特开平7-300491号公报)。然而,硅烷偶联剂大多沸点低,需要大量地添加于热固性树脂。并且,通过添加硅烷偶联剂得到的贴附性提高效果也不充分,通过还同时添加例如钛·锆等的盐、磷酸酯、聚氨酯树脂等贴附性助剂才能获得实用水平所需的贴附性的情况也较多。此时,这些贴附性助剂的添加不仅增加了工序数量,还存在需要选择不损害涂料特性的贴附性助剂的种类或其添加量的严格最优化操作等问题。

[0003] 特开2012-246464号公报公开了一种将多官能硫醇化合物和特定的含硫醚的烷氧基硅烷衍生物与环氧树脂组合物以及具有多个双键的多官能多烯(polyene)混合的固化性树脂组合物。该固化性树脂组合物,与使用硅烷偶联剂一样,无需添加其他贴附性助剂,能够发挥对无机基材的优异贴附性。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题

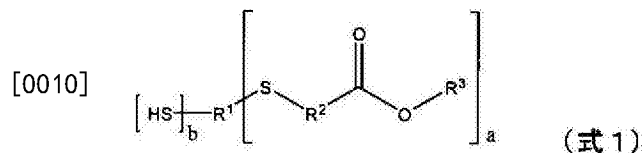
[0005] 然而,已经清楚如特开2012-246464号公报将多官能硫醇化合物和特定的含硫醚的烷氧基硅烷衍生物与环氧树脂组合物及具有多个双键的多官能多烯混合的固化性树脂组合物,虽然对无机基材的贴附性优异、树脂组合物的稳定性优异,但却存在如下技术问题:在寒冷地区中固化膜由于缺乏柔软性而在弯曲时容易发生裂痕(crack)并且缺乏贴附性。

[0006] 因此,需要一种即使在寒冷地区对基材的贴附性也优异、且所得固化膜具有柔软性的材料。

[0007] 解决技术问题的技术手段

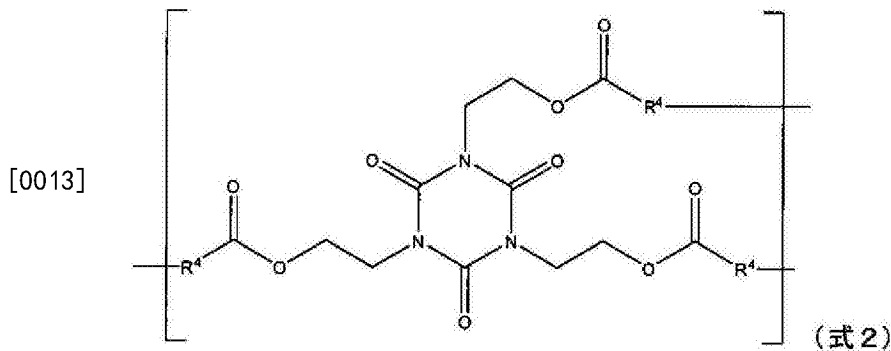
[0008] 在本发明的一个方面,固化性树脂组合物含有(A)下述式1所示含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物、(B)重均分子量为200~50000的多官能(甲基)丙烯酸酯,所述(A)成分与上述(B)成分的质量比((A)/(B))为0.05~30。

[0009] [化学式1]



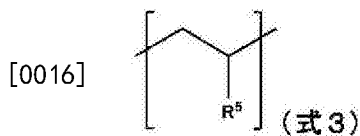
[0011] 式中的a为1~2的整数,b为1~2的整数,a+b=3。R¹为下述式2所示3价基团,R²为下述式3或下述式4所示2价基团;R³为碳原子数为1~12的烃基,

[0012] [化学式2]



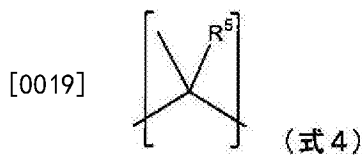
[0014] 式中的R⁴为-CH₂-、-CH₂CH₂-、或-CH₂CH(CH₃)-，

[0015] [化学式3]



[0017] R⁵为氢原子或甲基，

[0018] [化学式4]



[0020] R⁵为氢原子或甲基。

[0021] 本发明的另一个方面，固化性树脂组合物除了所述(A)~(B)成分之外，还可以进一步含有(C)光聚合引发剂。相对于所述(A)成分与所述(B)成分的总质量100质量份，该(C)成分为0.01~10质量份。

[0022] 本发明的另一个方面，固化性树脂组合物除了所述(A)~(B)成分或(A)~(C)成分之外，还可以进一步含有(D)重均分子量为90~700的胺类化合物。相对于所述(A)成分与所述(B)成分的总质量100质量份，该(D)成分为0.01~50质量份。

[0023] 根据本发明的固化性树脂组合物，在以特定的含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物(A)为贴附性提高作用的有效成分的同时，平衡良好地添加有特定分子量的多官能(甲基)丙烯酸酯(B)。因此，无需像使用以往的硅烷偶联剂那样添加其他贴附性助剂等，固化性树脂组合物的固化膜也能够实现对基材的优异贴附性。特别是，即使在寒冷地区，所得固化膜也发挥出对基材的优异贴附性及柔软性。

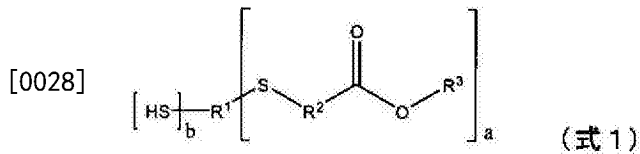
具体实施方式

[0024] 本发明的固化性树脂组合物以下述(A)及(B)成分为必要成分，进一步任选地含有(C)及(D)成分中的至少一种。另外，在本发明中，若没有另外说明，“分子量”即指重均分子量。“(甲基)丙烯酸酯”是包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者的统称，“(甲基)丙烯酰氧基”是包括丙烯酰氧基和(甲基)丙烯酰氧基的统称。若没有另外说明，表示数值范围的“○○~××”包含其上限值(“○○”)和下限值(“××”)，即，正确而言，是指“○○以上××以下”。

[0025] <含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物((A)成分)>

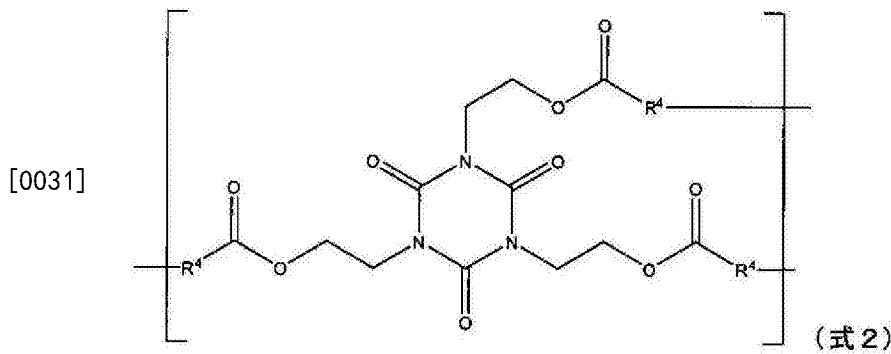
[0026] 作为(A)成分的含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物为下述式1所示化合物。

[0027] [化学式5]



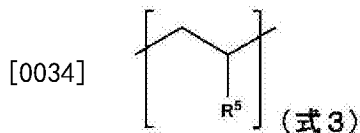
[0029] 式中的a为1~2的整数,b为1~2的整数,a+b=3。R¹为下述式2所示3价基团,R²为下述式3或下述式4所示2价基团;R³为碳原子数为1~12的烃基,

[0030] [化学式6]



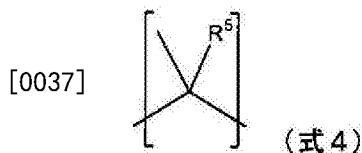
[0032] 式中的R⁴为-CH₂-、-CH₂CH₂-、或-CH₂CH(CH₃)-,

[0033] [化学式7]



[0035] R⁵为氢原子或甲基,

[0036] [化学式8]



[0038] R⁵为氢原子或甲基。

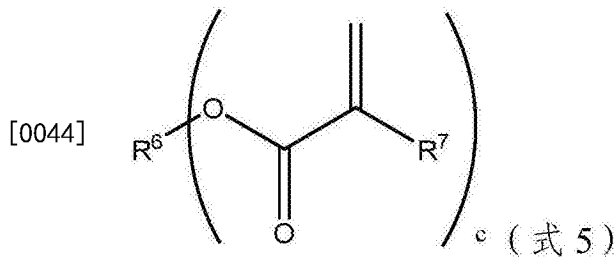
[0039] 作为上述式1中的R³的碳原子数为1~12的烃基,可列举直链烷基、具有侧链的烷基、环烷基。

[0040] 上述式2中的R⁴为彼此相同的亚甲基、亚乙基或异亚丙基,亚乙基、异亚丙基因为贴附性提高效果大而特别优选。

[0041] <多官能(甲基)丙烯酸酯(B成分)>

[0042] 作为(B)成分的多官能(甲基)丙烯酸酯在末端具有(甲基)丙烯酰氧基,作为其优选例子,可列举下述式5所示化合物。另外,作为(B)成分的多官能(甲基)丙烯酸酯既可以仅单独使用1种,也可以2种以上混合使用。

[0043] [化学式9]



[0045] 式中的c为2~30的整数，R⁶为碳原子数为2~200的烃基、碳原子数为2~300的仅由醚氧(-O-)与烃基形成的基团、或者异氰脲酸酯(isocyanurate)环或仅由异氰脲酸酯环与烃基形成的基团，R⁷为氢原子或甲基。

[0046] 此外，作为(B)多官能(甲基)丙烯酸酯，也能够适宜地使用聚合物型的。作为聚合物型多官能(甲基)丙烯酸酯，可列举以下聚合物：使如(甲基)丙烯酸等具有可与环氧基反应的基团的(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物反应而得到的聚合物；使如2-甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯等具有可与羟基反应的基团的(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸羟乙酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物反应而得到的聚合物；使如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有可与羧基反应的基团的(甲基)丙烯酸酯与(甲基)丙烯酸等具有羧基的(甲基)丙烯酸酯的均聚物或共聚物反应而得到的聚合物等。

[0047] (B)多官能(甲基)丙烯酸酯的重均分子量为200~50000，优选为220~40000，更加优选为240~30000。(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的重均分子量即使小于200，也不存在涉及贴附性的问题，但具有挥发性升高、臭气变强烈的倾向，因而不优选。另一方面，若重均分子量大于50000，虽然不存在涉及贴附性的问题，但存在对其他成分的溶解性降低的可能性，因而不优选。

[0048] 此外，(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸酯当量为80~6000g/mol，优选为80~4500g/mol，更加优选为85~3000g/mol。若(甲基)丙烯酸酯当量小于80g/mol，则由于每单位体积的(甲基)丙烯酰氧基过剩，与(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物的硫醇基未反应的(甲基)丙烯酰氧基大量残留，因而有由固化性树脂组合物形成的固化膜的韧性下降、贴附性下降的担忧。另一方面，若(甲基)丙烯酸酯当量大于6000g/mol，则由于(甲基)丙烯酰氧基浓度显著降低，与(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物的硫醇基的反应效率下降，因而有由固化性树脂组合物形成的固化膜的韧性下降、贴附性下降的担忧。

[0049] <光聚合引发剂((C)成分)>

[0050] 为了促进硫醇基与(甲基)丙烯酰氧基的反应，添加(C)成分光聚合引发剂，可减少在固化性组合物的固化中所需的光照射。作为光聚合引发剂，可列举出光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂、光阴离子聚合引发剂等。光聚合自由基引发剂优选用于缩短反应时间时，光阳离子聚合引发剂优选用于减小固化收缩时，光阴离子聚合引发剂优选用于在电路等领域中赋予粘接性时。

[0051] 作为光自由基聚合引发剂，例如可列举2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、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-氧化膦等。

[0052] 作为光阳离子聚合引发剂,例如可列举双(4-叔丁基苯基)碘鎓六氟磷酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲磺酸盐、环丙基二苯基铈四氟硼酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟砷酸盐、2-(3,4-二甲氧基苯乙烯)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、三苯基铈四氟硼酸盐、三苯基溴化铈、三对甲苯基铈六氟磷酸盐、三对甲苯基铈三氟甲磺酸盐等。

[0053] 作为光阴离子聚合引发剂,例如可列举乙酰苯-0-苯甲酰肟、硝苯地平、2-(9-氧咕吨-2-基)丙酸1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、2-硝基苯基甲基4-甲基丙烯酰氧基哌啶-1-羧酸盐、1,2-二异丙基-3-[双(二甲基氨基)亚甲基]胍2-(3-苯甲酰基苯基)丙酸盐、1,2-二环己基-4,4,5,5四甲基双胍正丁基三苯基硼酸盐等。

[0054] <胺类化合物(D)成分>

[0055] 作为(D)成分的胺类化合物是为了促进(催化)硫醇基与(甲基)丙烯酰氧基的反应而添加。具体而言,通过含有(D)成分,能够使硫醇基与(甲基)丙烯酰氧基在低温下反应,因此可使含有(A)成分和(B)成分的固化性树脂进行低温固化。作为(D)成分的胺类化合物,可列举重均分子量为90~700、优选为100~690、更加优选为110~680的单官能胺或具有多个氨基的多胺。在胺类化合物的重均分子量不足90的情况下,胺类化合物的挥发性升高,不仅使形成臭气和孔隙(void)的原因,还由于加热固化时的胺浓度降低,使交联反应难以进行,贴附性容易下降。胺类化合物的重均分子量若超过700,则耐水性降低,贴附性容易下降。

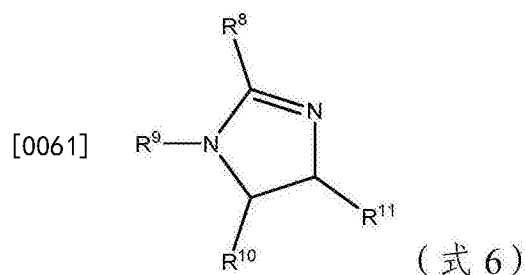
[0056] 作为单官能胺,可列举伯胺、仲胺或叔胺。作为多胺,可列举伯胺、仲胺、叔胺、复合胺。复合胺是指具有伯胺基、仲胺基、叔胺基中的2种以上的胺。作为这样的复合胺,可列举咪唑啉化合物、咪唑化合物、N取代哌嗪化合物、N,N-二甲基脒衍生物等。另外,胺化合物既可以仅单独使用1种,也可以2种以上混合使用。

[0057] 此外,为了调节催化活性,胺类化合物也可预先与有机酸形成盐。作为预先与胺类化合物反应的有机酸,可列举碳原子数为1~20的、分子中具有1~5个羧基的硬脂酸或2-乙基己酸等脂族羧酸,碳原子数为1~20的、分子中具有1~10个羧基的均苯四甲酸、偏苯三甲酸、安息香酸等芳族羧酸,或者异氰脲酸。

[0058] 在胺类化合物中,高碱性的咪唑啉化合物最适合于低温下的固化。此外,也可以使用涂覆有苯酚树脂等的咪唑啉化合物。

[0059] 该咪唑啉化合物为下述式6所示化合物。

[0060] [化学式10]



[0062] R⁹为氰基、碳原子数为1~10的烃基、由2,3-二氨基三嗪取代的碳原子数为1~10的烃基、碳原子数为1~4的烷氧基或氢原子,R⁸、R¹⁰、R¹¹为碳原子数1~20的烃基、碳原子数1~4的烷氧基或氢原子、R⁸~R¹¹在结合形成环时为碳原子数2~8的烃基。

[0063] 具体而言,可列举2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-甲基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-十一烷基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、2,3-二氢-1H-吡咯[1,2-a]苯并咪唑、2,4-二氨基-6-[2-甲基咪唑基-(1)]乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2-苯基-4,5-二羟甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑。

[0064] <组成比(均衡添加)>

[0065] 固化性树脂组合物以(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物与(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的质量比((A)/(B))为0.05~30的方式添加。此处,“(A)/(B)”是指以(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物的质量除以(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的质量的值。在(A)/(B)不足0.05或超过30的情况下,存在贴附性下降的倾向。最佳的(A)/(B)值因固化性树脂组合物所要求的特性、(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物或(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的种类而异。固化性树脂组合物固化后的特性严格受固化性树脂组合物单位重量中的(硫醇基数)/(甲基)丙烯酰氧基数(以下称为硫醇/烯比)的值影响。例如,若硫醇/烯比在0.5~1.5的范围内,则易形成紧密交联,且容易形成强韧的固化物。另一方面,若硫醇/烯比为0.1以上不足0.5、或2.0以下超过1.5,则能够得到柔软的粘性固化物。若硫醇/烯比不足0.1或超过2.0,则难以凝胶化,存在贴附性下降的倾向。

[0066] 另外,固化性树脂组合物相对于(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物与(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的总质量((A)+(B))100质量份,添加有0.01~10质量份(C)光聚合引发剂。在相对于((A)+(B))100质量份,(C)成分的添加量不足0.01质量份的情况下,需要大量的累积光量,进行硫醇基与(甲基)丙烯酰氧基的反应,若超过10质量份,则存在交联密度降低、贴附性下降的情况。

[0067] 另外,在向固化性树脂组合物中添加(D)胺类化合物的情况下,相对于(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物与(B)多官能(甲基)丙烯酸酯的总质量((A)+(B))100质量份,添加0.01~50质量份、优选添加0.01~45质量份(D)胺类化合物。(D)成分的添加量相对于((A)+(B))不足0.01的情况下,作为催化剂的功能不足,实现不了由加热导致的固化促进,若超过50质量份,则固化性树脂组合物的保存稳定性下降。

[0068] <固化膜的形成>

[0069] 固化性树脂组合物通过涂布于基材上,进行固化,能够形成固化膜。固化性树脂组合物由(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物的硫醚基而发挥出对基材的贴附性。因此,作为基材,对于与硫醚基形成化学键(化学亲和力高)的基材的贴附性提高效果优异,例如:过渡金属或其合金,或者硅化合物、磷化合物、硫化合物或硼化合物等无机基材;具有不饱和键(包括芳香环)的有机物、具有羟基或羧基的有机物、或者等离子或UV臭氧处理过的有机物等有机基材。具体而言,作为无机基材,可列举玻璃、硅、各种金属等。作为有机基材,优选列举聚(甲基)丙烯酸类树脂、三醋酸纤维素(TAC)类树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃类树脂、聚碳酸酯、聚酰亚胺、ABS树脂、聚乙烯醇、氯乙烯类树脂、聚缩醛等。此外,固

化性树脂组合物由于(A)含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物具有特定的烃基,因而固化膜的柔软性优异。因此,即使在寒冷条件下,固化膜也容易追随基材,对基材的贴附性优异。从而能够特别适宜地用于可在寒冷条件下使用的柔性基材的涂覆。

[0070] 固化性树脂组合物能够通过光的照射而进行固化。作为照射光,可列举UV(紫外线)、EB(电子束)等活性能量线等。此外,固化性树脂组合物在含有(C)成分的情况下,可以将通常所需要的 $2500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右的光照射量降低至 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右。此外,固化性树脂组合物在含有(D)成分的情况下,可以在 80°C 左右的低温下固化。并且,固化性树脂组合物在含有(C)成分和(D)成分的情况下,还能够经过光照射的固化工序和经过加热的固化工序的双重工序进行固化。

[0071] 为了使反应体系均匀、容易进行涂布,固化性树脂组合物可以用有机溶剂稀释后使用。作为这样的有机溶剂,可列举醇类溶剂、芳香族烃类溶剂、醚类溶剂、酯类溶剂及醚酯类溶剂、酮类溶剂、磷酸酯类溶剂。相对于100质量份固化性树脂组合物,这些有机溶剂的添加量优选控制为少于10000质量份,但基本上溶剂在形成固化膜时挥发,因而不会对固化膜的物性造成大的影响。

[0072] 另外,出于为了调节粘度的目的,本发明的固化性树脂组合物也可以添加二氧化硅粉末等粘度调节剂。相对于100质量份固化性树脂组合物,优选将这些粘度调节剂的添加量控制为小于300质量份。若粘度调节剂的添加量超过300质量份,则贴附性可能会下降。

[0073] 另外,本发明的固化性树脂组合物也可以添加可用于普通的涂料或粘结剂的各种添加剂。作为这样的添加剂,可列举用于使涂布面平滑的表面活性剂、用于延长可用时间的铝盐等。相对于100质量份固化性树脂组合物,优选将这些添加剂的添加量控制为小于80质量份。若这些添加剂的添加量超过80质量份,则贴附性可能会下降。

[0074] 实施例

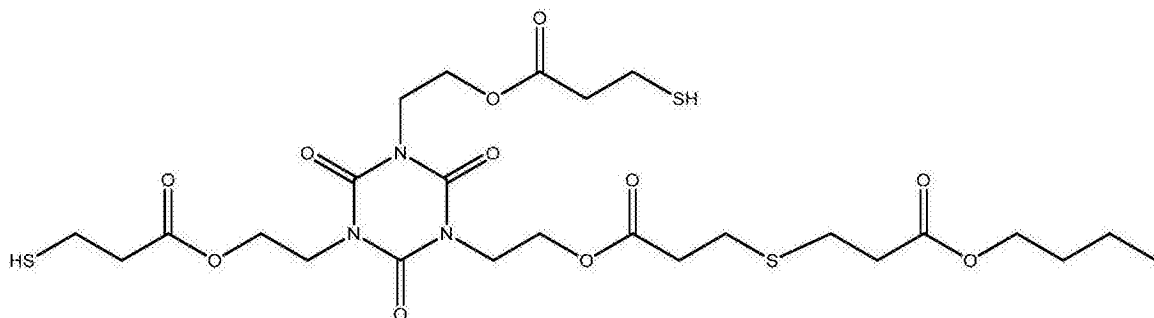
[0075] 下面例举实施例及比较例对固化性树脂组合物进行更具体的说明。本实施例及比较例中所使用的各成分如下所示。另外, M_w 表示重均分子量。

[0076] <(A)成分>

[0077] (A-1:含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物)

[0078] [化学式11]

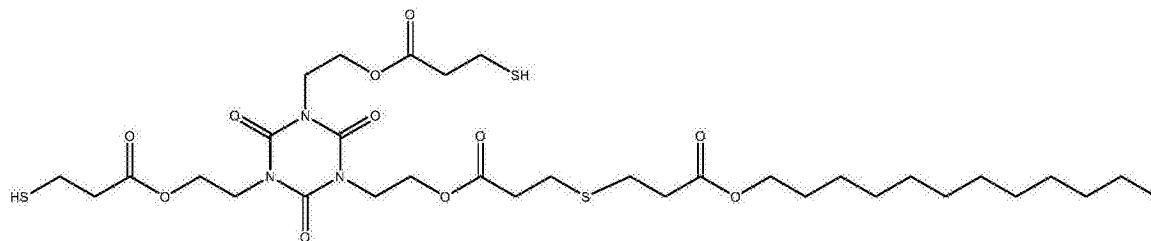
[0079]



[0080] (A-2:含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物)

[0081] [化学式12]

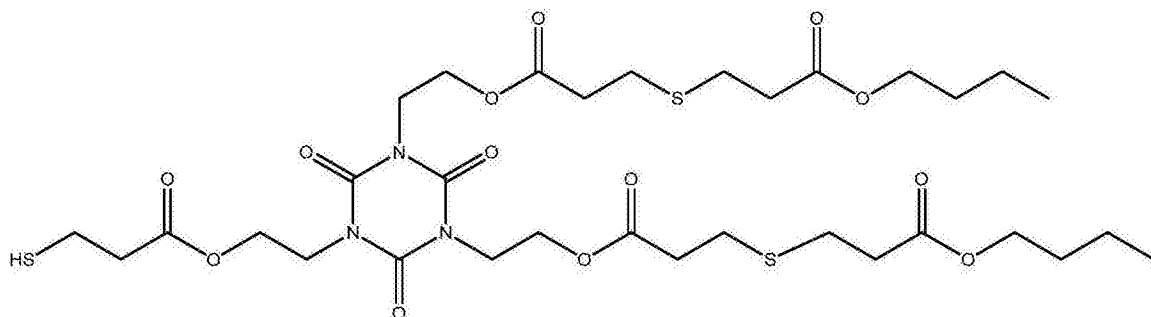
[0082]



[0083] (A-3:含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物)

[0084] [化学式13]

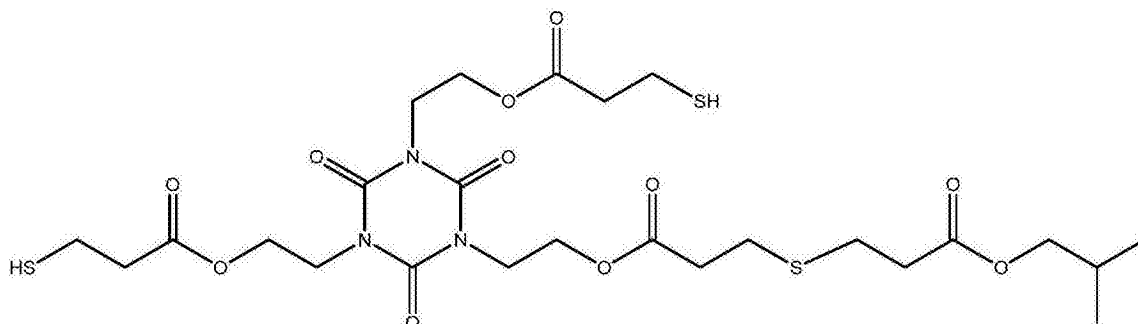
[0085]



[0086] (A-4:含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物)

[0087] [化学式14]

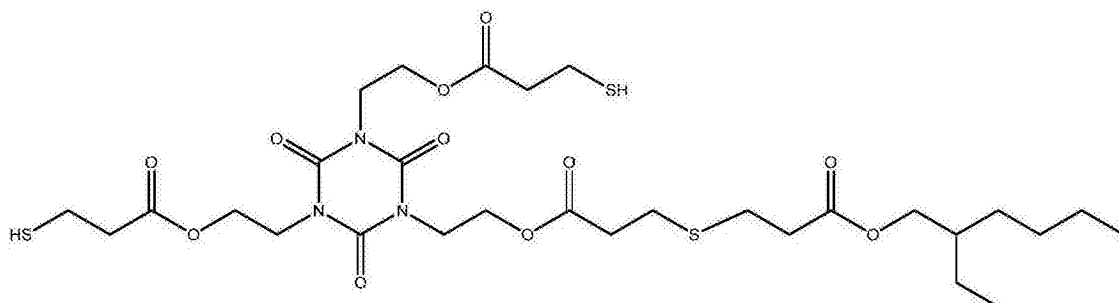
[0088]



[0089] (A-5:含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物)

[0090] [化学式15]

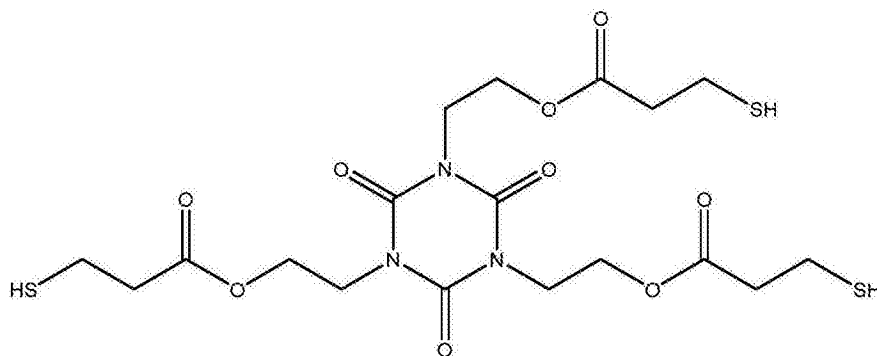
[0091]



[0092] (A-6:多元硫醇化合物)

[0093] [化学式16]

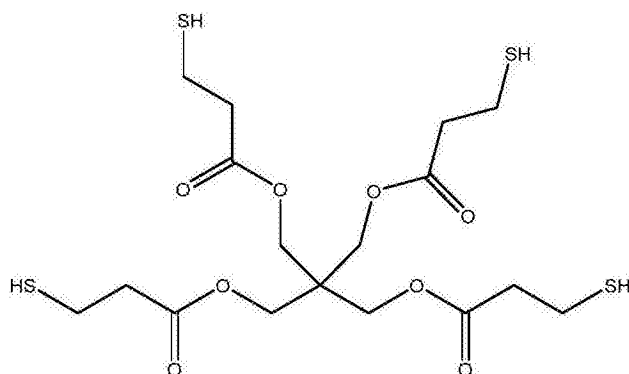
[0094]



[0095] (A-7:多元硫醇化合物)

[0096] [化学式17]

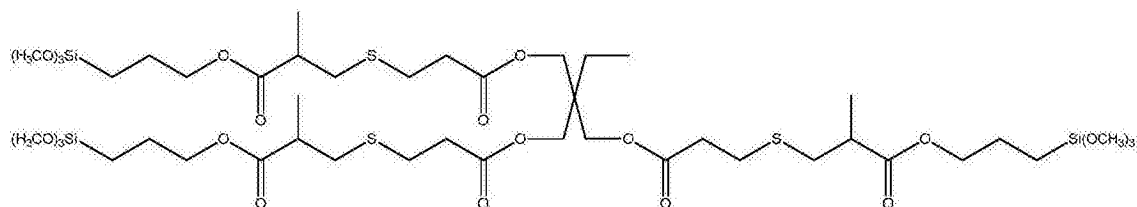
[0097]



[0098] (A-8:含硫醚的烷氧基硅烷衍生物)

[0099] [化学式18]

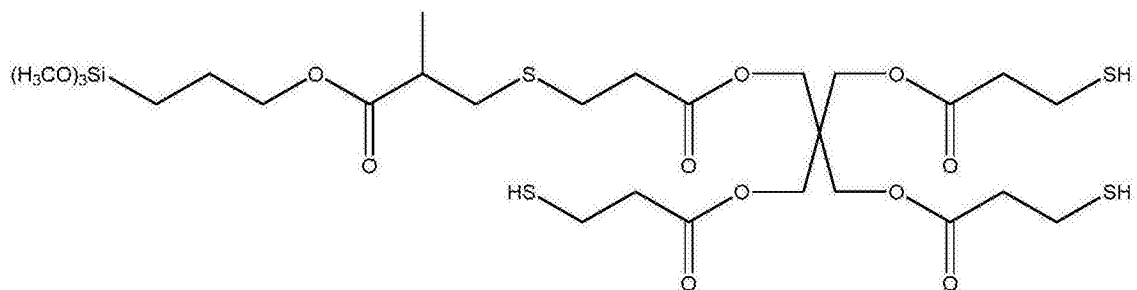
[0100]



[0101] (A-9:含硫醚的烷氧基硅烷衍生物)

[0102] [化学式19]

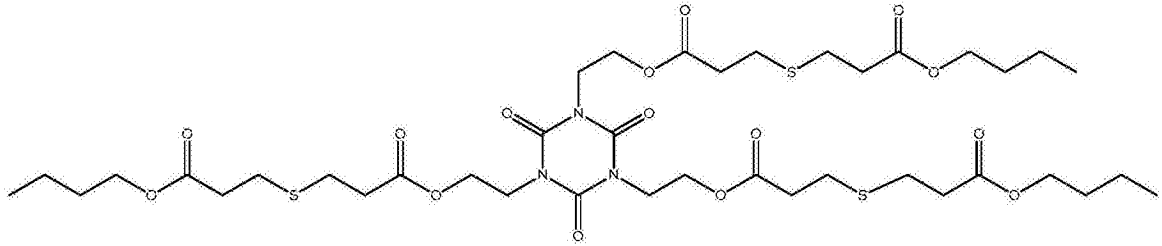
[0103]



[0104] (A-10:含硫醚的(甲基)丙烯酸酯衍生物)

[0105] [化学式20]

[0106]

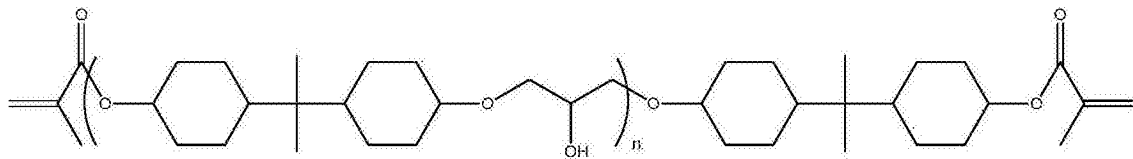


[0107] < (B) 成分> : 多官能(甲基)丙烯酸酯

[0108] (B-1, Mw: 5000)

[0109] [化学式21]

[0110]

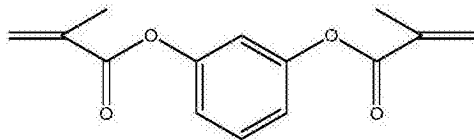


[0111] (n平均为13)

[0112] (B-2, Mw: 246)

[0113] [化学式22]

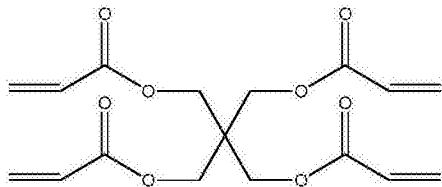
[0114]



[0115] (B-3, Mw: 352)

[0116] [化学式23]

[0117]



[0118] (B-4, Mw: 22000)

[0119] 以下述D-3为催化剂,在甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸环己酯的共聚物上等摩尔加成甲基丙烯酸的聚合物(用己烷对50wt%的甲基异丁基酮溶液进行再沉淀得到的白色固体)

[0120] (B-5, Mw: 45000)

[0121] 以下述D-3为催化剂,在甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸环己酯的共聚物上等摩尔加成甲基丙烯酸的聚合物(用己烷对50wt%的甲基异丁基酮溶液进行再沉淀得到的白色固体)

[0122] < (C) 成分> : 光聚合引发剂

[0123] (C-1, Mw: 204)

[0124] 1-羟基-环己基-苯基-酮

[0125] (C-2, Mw: 348)

[0126] 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦

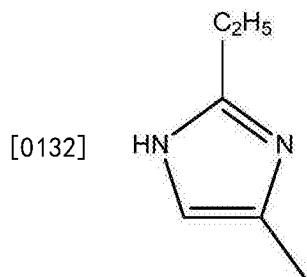
[0127] (C-3, Mw: 407)

[0128] 2-(9-氧咕吨-2-基)丙酸1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯

[0129] <(D)成分:胺类化合物>

[0130] (D-1, Mw: 110)

[0131] [化学式24]

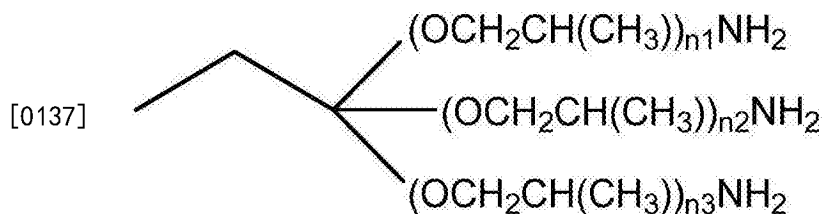


[0133] (D-2, Mw: 102)

[0134] N,N-二甲基-1,3-丙二胺

[0135] (D-3, Mw: 680)

[0136] [化学式25]



[0138] (n1、n2、n3为1~5的整数、平均为3.5的混合物)

[0139] 分别以下述表1~表4所示混合比混合(A)~(D)成分,用抹刀(spatula)搅拌至均匀,得到各实施例及比较例的固化性树脂组合物的样本。对所得实施例及比较例的各固化性树脂组合物样本进行以下贴附性1(室温贴附性)、贴附性2(寒冷地区贴附性)、柔软性及保存稳定性评价。结果示于表1~表4中。

[0140] [评价用试验片的制作]

[0141] 贴附性1、贴附性2及柔软性的评价用试验片由如下方式获得。用模涂机(Die coater)将固化性树脂组合物的各样本以100 μ m的厚度涂布于25mm宽的PET膜上,在其上重叠另外的PET膜后,以表1~表4所示固化条件固化,得到评价用试验片。另外,作为PET膜,使用了东丽(株)制Lumirror U46-100。光照射使用了Heraeus NobleLight Fusion UV株式会社制造的UV灯系统“light hammer 6”,灯泡使用了H灯泡。

[0142] [贴附性1(室温贴附性)]

[0143] 将上述评价用试验片在25 $^{\circ}$ C下静置24小时后,在5分钟以内,用JIS K6854-3规定的T型剥离法进行测定,如下进行评价。

[0144] ◎:拉伸强度为5N/25mm以上(PDT膜破裂)

[0145] ○:拉伸强度为5N/25mm以上(PDT膜未破裂)

[0146] ×:小于5N/25mm

[0147] [贴附性2(寒冷地区贴附性)]

[0148] 将上述评价用试验片在-10 $^{\circ}$ C下静置24小时后,在5分钟以内,用JIS K6854-3规定

的T型剥离法进行测定,如下进行评价。

[0149] ◎:拉伸强度为5N/25mm以上 (PDT膜破裂)

[0150] ○:拉伸强度为5N/25mm以上 (PDT膜未破裂)

[0151] ×:小于5N/25mm

[0152] [柔软性]

[0153] 将上述评价用试验片在-10℃下静置24小时后,在5分钟以内,卷在直径为8mm的棒上1分钟,用目视观察,如下进行评价。

[0154] ○:0条裂痕

[0155] ×:1条以上裂痕

[0156] [保存稳定性]

[0157] 测定各实施例及比较例的固化性树脂组合物的样本刚混合后的25℃的粘度(刚混合后的粘度),并再次测定以40℃下加热12小时后的粘度(加热后的粘度),加热后的粘度除以刚混合后的粘度,算出增粘率,进行如下评价。另外,粘度是用东机产业株式会社制R型粘度计以下述条件进行测定的。

[0158] 使用的转子:1°34' ×R24

[0159] 测量范围:0.5183~103.7Pa·s

[0160] ◎:增粘率1.0~1.8

[0161] ○:增粘率1.8~10

[0162] ×:增粘率在上述范围外

[0163]

[表 1]

		实施例												
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
(A) 成份	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-1	A-1	A-1	A-1
	质量份	4.8	39.9	89.9	99.9	96.8	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9	89.9
(B) 成份	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
	分子数	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	248	352	22000	45000
(A)+(B)	质量份	95.2	88.7	16.7	8.2	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7
	质量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)/(B)		0.05	0.5	5	15	30	5	5	5	5	5	5	5	5
固化条件	光照射	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	时间1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	时间2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔软性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
评价	保存稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0164]

[表 2]

		实施例				
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
(A) 成分	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	质量份	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
(B) 成分	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	分子量	5000	5000	5000	5000	5000
(A)+(B) (A)/(B)	质量份	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	质量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(C) 成分	种类	5	5	5	5	5
	分子量	0-1	0-1	0-1	0-2	0-9
固化条件	分子量	204	204	204	348	407
	质量份	0.01	1	10	1	1
评价	照射量 (mJ/cm ²)	1000	200	100	500	500
	附着力1	◎	◎	◎	◎	◎
	附着力2	◎	◎	◎	◎	◎
	柔软性	○	○	○	○	○
	保存稳定性	◎	◎	◎	◎	◎

[0165]

[表 3]

		实施例				
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5
(A) 成分	种类	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	质量份	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3
(B) 成分	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	分子量	5000	5000	5000	5000	5000
(A)+(B) (A)/(B)	质量份	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
	质量份	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(C) 成分	种类	-	-	-	-	-
	分子量	-	-	-	-	-
(D) 成分	种类	-	-	-	-	-
	质量份	-	-	-	-	-
固化条件	光照射	D-1	D-2	D-3	D-1	D-3
	加热	110	102	80	110	80
评价	累积光量 (mJ/cm ²)	001	1	50	001	1
	温度 (°C)	50	50	50	50	100
	时间 (分钟)	110	110	110	80	80
	粘附性1	◎	◎	◎	◎	◎
	粘附性2	◎	◎	◎	◎	◎
	柔软性 保存稳定性	○	○	○	○	○

[0166]

[表 4]

		比较例									
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
(A)成分	种类	A-1	A-1	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10			
	质量份	38	87.6	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3			
	种类	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1			
	分子量	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000			
(A)+(B)	质量份	96.2	134	167	167	167	167	167			
	质量份	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000			
(A)/(B)		0.04	40	5	5	5	5	5			
(C)成分	种类										
	分子量										
	质量份										
	种类										
(D)成分	分子量										
	质量份										
固化条件	光照射										
	照射量 (mJ/cm ²)	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500			
评价	加热										
	温度 (°C)										
	时间 (分钟)										
	贴附性1	X	X	○	○	○	○	○	○	○	○
贴附性2	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
柔软性	X	○	X	X	X	X	X	X	X	○	
保存稳定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0167] 在实施例1-1~1-13的固化性树脂组合物中,确认到室温及寒冷条件下的高贴附性、良好的柔软性及优异的保存稳定性。在实施例2-1~2-5的固化性组合物中,确认到通过少量光照射而固化,室温及寒冷条件下的高贴附性、良好的柔软性及优异的保存稳定性。在实施例3-1~3-5的固化性树脂组合物中,确认到通过少量光照及低温加热而固化,室温及寒冷条件下的高贴附性、良好的柔软性及优异的保存稳定性。另一方面,在(A)成分相对于(B)成分过少的比较例1-1、以及(A)成分相对于(B)成分过多的比较例1-2中,不仅在寒冷条件下贴附性差,常温下的贴附性也差。在使用了不具有上述式1的结构的化合物作为(A)成分的比较例1-3~1-7中,寒冷条件下的贴附性差。