



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I523871 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099125599

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl. : C08F220/28 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/04 日本

2009-181841

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：岩崎猛 IWASAKI, TAKESHI (JP)；小川大地 OGAWA, DAICHI (JP)；小幡寬
OBATA, YUTAKA (JP)；武部智明 TAKEBE, TOMOAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200804468A

US 6,846,567B1

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

丙烯酸酯系組成物

(57)摘要

本發明提供一種適用作為密封材料或透鏡等原料的組成物，其為有關透明性或耐熱性具有過去之水準下，可得到與周圍基材之密著性優良的硬化物之含有(A)選自(甲基)丙烯酸酯改性聚矽氧油、長鏈烷基(甲基)丙烯酸酯及數平均分子量 400 以上之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯的一種以上之(甲基)丙烯酸酯化合物、(B)碳數 6 以上的脂環式烴基以酯鍵結之(甲基)丙烯酸酯化合物、(C)(甲基)丙烯酸或具有極性基之(甲基)丙烯酸酯化合物以及(D)自由基聚合起始劑的組成物。

公告本

778501

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099125599

※申請日：099 年 08 月 02 日

※IPC 分類：

C08F 27/48 (2006.01)

H01L 23/48 (2006.01)

G02B 1/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

丙烯酸酯系組成物

二、中文發明摘要：

本發明提供一種適用作為密封材料或透鏡等原料的組成物，其為有關透明性或耐熱性具有過去之水準下，可得到與周圍基材之密著性優良的硬化物之含有 (A) 選自 (甲基) 丙烯酸酯改性聚矽氧油、長鏈烷基 (甲基) 丙烯酸酯及數平均分子量 400 以上之聚烷二醇 (甲基) 丙烯酸酯的一種以上之 (甲基) 丙烯酸酯化合物、(B) 碳數 6 以上的脂環式烴基以酯鍵結之 (甲基) 丙烯酸酯化合物、(C) (甲基) 丙烯酸或具有極性基之 (甲基) 丙烯酸酯化合物以及 (D) 自由基聚合起始劑的組成物。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有丙烯酸酯系化合物之組成物，更詳細係關於可適用於作為密封材料或透鏡等原料之組成物及其硬化物。

【先前技術】

在成長於結晶基板上的半導體層上形成 p-n 鍵結，將該接合區域作為發光層的 LED（發光二極體）晶片作為發光元件而具備的光半導體裝置（半導體發光裝置）可廣泛利用於各種顯示器裝置、顯示用機器等。

作為該光半導體裝置之例子，例如有使用 GaN、GaAlN、InGaN 及 InAlGaN 等氮化鎵系化合物半導體的可見光發光裝置或高溫運作電子裝置，在最近正往藍色發光二極體、紫外發光二極體之領域進展。

將 LED 晶片作為發光元件具備的光半導體裝置為，於導線架的發光面側上載持 LED 晶片，將 LED 晶片與導線架藉由焊線（wire bonding）進行電性連接，再藉由兼具發光元件之保護及透鏡功能的樹脂進行封止。

近年來，作為新光源，白色 LED 受到注目，今後可言為以照明用途作為中心下擴充其市場。白色 LED 為於 GaN 之裸晶（Bare Chip）上塗佈 YAG 螢光體，混合 GaN 之藍色發光與螢光體之黃色發光使其成為白色發光的型式與將紅·綠·藍之 3 晶片成為 1 封裝化使其發出白色光的型式已經實

用化。又，近年來藉由調色的改良將紫外LED晶片作為光源，組合複數螢光體材料之方法亦已被開發。且於照明用途等使用LED，故期待改良該耐久性。

另一方面，作為使用於封止LED（發光二極體）晶片等發光元件時的密封材料，多數情況為利用環氧基樹脂。因環氧基樹脂為透明、且加工性良好等要因而被利用。一般使用於LED封止之環氧基樹脂幾乎係由雙酚A縮水甘油醚與甲基六氫無水苯二甲酸、胺系或磷系等硬化促進劑所成者。但，這些成分因藉由紫外光的吸收會生成羰基，因此有著吸收可見光而使其黃變之缺點。欲解決此有人提出使用經氫化之雙酚A縮水甘油醚之方法（非專利文獻1），但性能並非充分。

欲改良藉由紫外光之黃變或亮度之降低，廣泛使用聚矽氧樹脂。聚矽氧樹脂於紫外區域下具有優良透明性，極少因藉由紫外光而黃變或透過率降低。但，聚矽氧樹脂因折射率低，故光之取出效率較低、或極性較低，故有著與導線架或反射器之密著性劣化的問題。

又，對於表面實裝型式之LED，進行藉由迴流焊接方式之焊接。在迴流爐內，於260℃熱下曝曬約10秒，使過去的環氧基樹脂或聚矽氧樹脂因熱而產生變形或裂開。

又，專利文獻1中揭示，藉由將碳數10以上的脂環式丙烯酸酯或甲基丙烯基酸酯進行單獨聚合或共聚合而得到光學特性、耐熱性及耐水性優良的聚合物。作為該聚合物之用途，雖記載發光二極體之密封材料，但還必須進一步

改良密著性等。

專利文獻2中記載，對於紫外線或熱為安定而難產生黃變，且可得到密著性亦優良的硬化物之光半導體用透明密封材料等。然而，該硬化物與周圍的基材（反射材樹脂或金屬骨架）之密著性較差，故期待進一步的技術開發。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]特開平2-67248號公報

[專利文獻2]國際公開手冊WO2007/129536號公報

[非專利文獻]

[非專利文獻1]NEDO「高效率電光變換化合物半導體開發 成果報告 平成13年度21世紀之光計畫」

【發明內容】

發明所要解決之課題

本發明係有鑑於上述情事所得者，提供一種可適用作為密封材料或透鏡等原料的組成物，有關透明性或耐熱性維持於過去的水準下，得到與周圍的基材之密著性優良的硬化物之組成物為目的者。

解決課題之手段

本發明者們經重複詳細研究結果，發現藉由含有特定丙烯酸酯系化合物之組成物解決前述課題。本發明為基於

該見解而完成者。

即，本發明為，

1.一種組成物，其特徵為含有（A）選自（甲基）丙烯酸酯改性聚矽氧油、長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯及數平均分子量400以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯之一種以上（甲基）丙烯酸酯化合物、（B）碳數6以上的脂環式烴基以酯鍵結之（甲基）丙烯酸酯化合物、（C）（甲基）丙烯酸或具有極性基之（甲基）丙烯酸酯化合物以及（D）自由基聚合起始劑者。

2.如前述1所記載的組成物，其中前述（A）成分為選自具有碳數12以上的烷基之（甲基）丙烯酸酯的長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯、及/或前述數平均分子量400以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯。

3.如前述1或2所記載的組成物，其中前述（A）成分為選自氫化聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯及氫化聚異戊二烯二（甲基）丙烯酸酯的長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯、及/或數平均分子量400以上的聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯。

4.如前述1～3中任一所記載的組成物，其中前述（B）成分為選自金剛烷基、降莖基、異莖基、二環戊基及環己基的一種以上脂環式烴基以酯鍵結的（甲基）丙烯酸酯化合物。

5.如前述1～4中任一所記載的組成物，其中前述（C）成分為具有選自羥基、環氧基、縮水甘油醚基、四氫糠

基、異氰酸酯基、羧基、烷氧基甲矽烷基、磷酸酯基、內酯基、氧雜環丁烷基及四氫吡喃基的極性基之（甲基）丙烯酸酯化合物。

6.如前述1～5中任一所記載的組成物，以（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計作為基準，（A）成分為10～90質量%、（B）成分為5～90質量%、（C）成分為0.5～50質量%，對於（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計100質量份而言，（D）成分的量為0.01～10質量份。

7.一種硬化物，其特徵為硬化前述1～6中任一所記載的組成物而得之硬化物。

8.一種密封材料，其特徵為使用前述7所記載的硬化物。

9.如前述8所記載的密封材料，其為使用於光半導體或使用於受光元件之密封材料。

10.一種透鏡，其特徵為使用前述7所記載的硬化物。

11.如前述10所記載的透鏡，其為使用於半導體領域或使用於光學領域之透鏡。

發明的效果

本發明係為提供一種可適用作為密封材料或透鏡等原料之組成物，其為具有優良的透明性及耐熱性之同時，可得到與反射材樹脂或金屬骨架等周圍基材之密著性優良的硬化物之組成物。

實施發明之最佳形態

本發明的組成物為含有 (A) 選自 (甲基) 丙烯酸酯改性聚矽氧油、長鏈烷基 (甲基) 丙烯酸酯及數平均分子量 400 以上的聚烷二醇 (甲基) 丙烯酸酯之一種以上的 (甲基) 丙烯酸酯化合物、(B) 碳數 6 以上的脂環式烴基以酯鍵結之 (甲基) 丙烯酸酯化合物、(C) (甲基) 丙烯酸或具有極性基之 (甲基) 丙烯酸酯化合物以及 (D) 自由基聚合起始劑者。

(A) 成分之 (甲基) 丙烯酸酯改性聚矽氧油為末端具有丙烯基及 / 或甲基丙烯基，於骨架含有二烷基聚矽氧烷之化合物。該 (A) 成分之 (甲基) 丙烯酸酯改性聚矽氧油多數為二甲基聚矽氧烷之改性物，但取代甲基藉由苯基或甲基以外的烷基，二烷基聚矽氧烷骨架中的烷基全部、或一部份被取代亦佳。作為甲基以外的烷基，可舉出乙基、丙基等。作為如此的具體例子，可舉出信越化學工業股份有限公司製的 X-24-8201、X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2404、X-22-164A、X-22-164C、Dow Corning Toray 股份有限公司之 BY16-152D、BY16-152、BY16-152C 等。

又，作為 (A) 成分之 (甲基) 丙烯酸酯改性聚矽氧油，可使用持有丙烯氧基烷基末端或甲基丙烯氧基烷基末端之聚二烷基矽氧烷，具體可舉出甲基丙烯氧基丙基末端聚二甲基矽氧烷、(3-丙烯氧基-2-羥基丙基) 末端聚二甲基矽氧烷、丙烯氧基末端環氧乙烷二甲基矽氧烷-環氧

乙烷 ABA 嵌段共聚物、甲基丙烯酸氧基丙基末端分支聚二甲基矽氧烷等。

彼等中由硬化後之透明性來看，使用（3-丙烯氧基-2-羥基丙基）末端聚二甲基矽氧烷及丙烯氧基末端環氧乙烷二甲基矽氧烷-環氧乙烷 ABA 嵌段共聚物為佳。

（A）成分之長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯係為含有長鏈烷基之（甲基）丙烯酸酯。作為長鏈烷基，可舉出碳數 12 以上的烷基，具體可舉出十二烷基、月桂基、十四烷基、十六烷基、十八烷基（含有硬脂醯基）、二十烷基、三十烷基及四十烷基等。又，碳數 12 以上的烷基可為來自聚丁二稀或異戊二稀等聚合物之氫化物的烷基。藉由使用含有碳數 12 以上的烷基之（甲基）丙烯酸酯可得到優良的密著性。

作為長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯之具體例，可舉出氫化聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯、氫化聚異戊二烯二（甲基）丙烯酸酯等氫化聚丁二稀或具有氫化異戊二稀骨架之丙烯基或甲基丙烯基化合物或硬脂醯基甲基丙烯酸酯等。

彼等中，由密著性的觀點來看，以氫化聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯、氫化聚異戊二烯二（甲基）丙烯酸酯為佳。

作為（A）成分之數平均分子量 400 以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯，可舉出聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、乙氧化三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、乙氧

化季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯等。藉由使用數平均分子量400以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯可得到優良的韌性或密著性。數平均分子量之最大值雖無特別限定，由與（B）成分之相溶性的觀點來看以數平均分子量10000以下者為佳。

本發明中，作為（A）成分，使用選自前述（甲基）丙烯酸酯改性聚矽氧油之中至少一種、選自前述長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯之中至少一種、或選自前述數平均分子量400以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯之中至少一種亦可，或亦可適當選自前述（甲基）丙烯酸酯改性聚矽氧油、長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯及數平均分子量400以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯之中的組合。

本發明之組成物將（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計為基準下，（A）成分一般為10～90質量%，較佳為15～80質量%。（A）成分為10質量%以上時可得到優良密著性或韌性。

作為（B）成分之碳數6以上的脂環式烴基以酯鍵結的（甲基）丙烯酸酯化合物之脂環式烴基，可舉出環己基、2-十氫萘基、金剛烷基、1-甲基金剛烷基、2-甲基金剛烷基、二金剛烷基、二甲基金剛烷基、降莧基、1-甲基-降莧基、5,6-二甲基-降莧基、異莧基、四環[4.4.0.12,5.17,10]十二烷基、9-甲基-四環[4.4.0.12,5.17,10]十二烷基、冰片基、二環戊基等，由耐熱性之觀點來看，彼等中以環己基、金剛烷基、降莧基、

異冰片基及二環戊基為佳。其中亦以金剛烷基更佳，1-金剛烷基為特佳。

作為（B）成分之前述（甲基）丙烯酸酯化合物為持有前述之脂環式烴基的（甲基）丙烯酸酯，例如可舉出環己基丙烯酸酯、環己基甲基丙烯酸酯、1-金剛烷基（甲基）丙烯酸酯、降莖基（甲基）丙烯酸酯、異莖基（甲基）丙烯酸酯、二環戊基（甲基）丙烯酸酯等。本發明中，作為（B）成分，可使用一種前述（甲基）丙烯酸酯化合物、或亦可組合二種以上使用。

本發明中，藉由使用脂環式烴基之碳數為6以上者，可得到優良耐熱性。又，酯取代基為脂環式烴基，未含芳香族等，故經紫外線照射時難引起劣化。

本發明的組成物將（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計作為基準時，（B）成分一般為5～90質量%，較佳為10～80質量%。將（B）成分為5質量%以上時，可得到優良的剛性、耐熱性、透明性。

作為（C）成分，使用丙烯酸或甲基丙烯酸或具有極性基之（甲基）丙烯酸酯化合物。（C）成分因具有極性，故與同為具有極性的金屬表面等會形成氫鍵等，提高密著性。又，藉由極性基之存在會提高濕潤性。且，雖烷二醇基可能與密著性之賦予有關，但烷二醇（甲基）丙烯酸酯為未含於（C）成分者。作為具有極性基之（甲基）丙烯酸酯化合物，可舉出含有碳、氫以外之原子的取代基以酯鍵結之（甲基）丙烯酸酯化合物，作為取代基，可舉

出羥基、環氧基、縮水甘油醚基、四氫糠基、異氰酸酯基、羧基、烷氧基甲矽烷基、磷酸酯基、內酯基、氧雜環丁烷基、四氫吡喃基、胺基等。作為如此具體例子，可舉出2-羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥基丁基（甲基）丙烯酸酯、4-羥基丁基（甲基）丙烯酸酯（日本化成股份有限公司製，商品名4-HBA）、環己烷二甲醇單（甲基）丙烯酸酯（日本化成股份有限公司製，商品名CHMMA）、縮水甘油（甲基）丙烯酸酯、4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚（日本化成股份有限公司製，商品名4-HBAGE）、四氫糠基（甲基）丙烯酸酯、2-異氰酸乙基（甲基）丙烯酸酯、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基琥珀酸、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基六氫苯二甲酸、3-（甲基）丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-（甲基）丙烯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-（甲基）丙烯醯氧基乙基磷酸酯、二（2-（甲基）丙烯醯氧基乙基）磷酸酯、日本化藥股份有限公司的KAYAMER PM-21、 γ -丁基內酯（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸（3-甲基-3-氧雜環丁烷基）、（甲基）丙烯酸（3-乙基-3-氧雜環丁烷基）、四氫糠基（甲基）丙烯酸酯、二甲基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、二乙基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯等。

本發明中，作為（C）成分，亦可使用選自前述（甲基）丙烯酸中之至少一種、或選自前述具有極性基之（甲

基) 丙烯酸酯化合物中之至少一種，或亦可適當地選自前述(甲基)丙烯酸及具有極性基之(甲基)丙烯酸酯化合物之中的組合。

本發明之組成物將(A)成分、(B)成分及(C)成分的總計作為基準，(C)成分一般為0.5~50質量%，較佳為1~40質量%。將(C)成分作為0.5質量%以上時，光半導體進行封止等時對於與密封材料接觸的樹脂材料或金屬材料顯示優良密著性。

作為(D)成分之自由基聚合起始劑，可舉出甲基乙基酮過氧化物、甲基異丁基酮過氧化物、乙醯基丙酮過氧化物、環己酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物等酮過氧化物類、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、枯烯氫過氧化物、t-丁基氫過氧化物等氫過氧化物類、二異丁醯基過氧化物、雙-3,5,5-三甲基己醇過氧化物、月桂醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、m-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物等二醯基過氧化物類、二枯烯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(t-丁基過氧基)己烷、1,3-雙(t-丁基過氧基異丙基)己烷、t-丁基枯烯基過氧化物、二-t-丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(t-丁基過氧基)己烯等二烷基過氧化物類、1,1-二(t-丁基過氧基-3,5,5-三甲基)環己烷、1,1-二-t-丁基過氧基環己烷、2,2-二(t-丁基過氧基)丁烷等過氧酮縮醇類、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基新二碳酸酯、 α -枯烯基過氧基新二碳酸酯、t-丁基過氧基新二碳酸酯、t-己基過氧基新戊酸酯、t-丁基過氧基新戊酸酯、1,1,3,3-四甲

基丁基過氧基-2-乙基己酸酯、t-戊基過氧基-2-乙基己酸酯、t-丁基過氧基-2-乙基己酸酯、t-丁基過氧基異丁酸酯、二-t-丁基過氧基六氫對苯二甲酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基-3,5,5-三甲基己酸酯、t-戊基過氧基3,5,5-三甲基己酸酯、t-丁基過氧基3,5,5-三甲基己酸酯、t-丁基過氧基乙酸酯、t-丁基過氧基苯甲酸酯、二丁基過氧基三甲基己二酸酯等烷基過酸酯類、二-3-甲氧基丁基過氧基二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧基二碳酸酯、雙（1,1-丁基環六氧基二碳酸酯）、二異丙基氧基二碳酸酯、t-戊基過氧基異丙基碳酸酯、t-丁基過氧基異丙基碳酸酯、t-丁基過氧基-2-乙基己基碳酸酯、1,6-雙（t-丁基過氧基羧基）己烷等過氧碳酸酯類等。

作為（D）成分亦可使用光自由基聚合起始劑。作為如此者可舉出Irgacure651（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure184（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、DAROCUR1173（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure2959（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure127（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure907（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure369（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure379（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、DAROCUR TPO（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure819（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）、Irgacure784（Ciba Specialty Chemicals公司，商標）等

（D）成分的自由基聚合啓始劑可單獨下使用亦可併用複數自由基聚合啓始劑使用。其使用量對於（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計100質量份而言，一般爲0.01～10質量份，較佳爲0.1～5.0質量份。

本發明的組成物亦可含有前述（A）～（D）成分以外之作爲（E）成分之無機粒子或螢光體。作爲無機粒子可使用各種物質，作爲該具體例，可舉出石英、矽酸酐、熔融二氧化矽及結晶性二氧化矽等之二氧化矽粒子、氧化鋁、氧化鋯以及氧化鈦等。又，這些以外可舉出作爲環氧基樹脂等過去密封材料之填充材所使用或被提案之無機粒子等。對於無機粒子可進行適宜的表面處理，例如可舉出烷基化處理、三甲基甲矽烷基化處理、聚矽氧處理、藉由耦合劑之處理等。

又，作爲白色LED用之螢光體，可使用YAG螢光體、矽酸鹽螢光體等。

（E）成分的無機粒子或螢光體可單獨使用，又可併用複數化合物。該使用量對於（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計100質量份而言，一般爲1～100質量份，較佳爲10～50質量份。

本發明之組成物中，欲賦予強度，作爲（F）成分，亦可加入1種以上的其他（甲基）丙烯酸酯化合物〔（A）～（C）成分以外之（甲基）丙烯酸酯化合物〕。作爲（F）成分之（甲基）丙烯酸酯化合物，可舉出乙二醇二（甲

基) 丙烯酸酯、丙二醇二(甲基) 丙烯酸酯、1,4-丁烷二
醇(甲基) 丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基) 丙烯酸酯
、1,9-壬二醇二(甲基) 丙烯酸酯、新戊基二醇二(甲基
) 丙烯酸酯、數平均分子量未達400之聚乙二醇二(甲基
) 丙烯酸酯或聚丙二醇二(甲基) 丙烯酸酯、甲氧基聚乙
烯甲基丙烯酸酯等烷氧基聚烷二醇(甲基) 丙烯酸酯、環
氧乙烷改性雙酚A二(甲基) 丙烯酸酯、環氧丙烷改性雙
酚A二(甲基) 丙烯酸酯、環氧氯丙烷改性雙酚A二(甲
基) 丙烯酸酯、環氧丙烷改性甘油三(甲基) 丙烯酸酯、
三羥甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四
(甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基) 丙烯酸酯、參
(丙烯醯氧基乙基) 三聚異氰酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基
) 丙烯酸酯等。

(F) 成分的(甲基) 丙烯酸酯化合物可單獨使用，
又亦可併用複數化合物使用。該含有量對於(A) 成分、
(B) 成分及(C) 成分之總計100質量份而言，一般為
100質量份以下，較佳為50質量份以下。

本發明的組成物中，可進一步使用公知抗氧化劑或光
安定劑等。作為抗氧化劑，可舉出酚系抗氧化劑、磷系抗
氧化劑、硫系抗氧化劑、維他命系抗氧化劑、內酯系抗氧
化劑、胺系抗氧化劑等。

作為酚系抗氧化劑可舉出Irganox1010 (Ciba Specialty
Chemicals公司，商標)、Irganox1076 (Ciba Specialty
Chemicals公司，商標)、Irganox1330 (Ciba Specialty

Chemicals 公司，商標）、Irganox3114（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標）、Irganox3125（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標）、Irganox3790（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標）BHT、Cyanox1790（Cyanamid 公司，商標）、SumilizerGA-80（住友化學公司，商標）等商品。

作為磷系抗氧化劑，可舉出Irgafos168（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標）、Irgafos12（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標）、Irgafos38（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標）、ADKSTAB329K、ADEKA 公司，商標）、ADKSTAB PEP36（ADEKA 公司，商標）、ADKSTAB PEP-8（ADEKA 公司，商標）、Sardstab P-EPQ（Clariant 公司，商標）、Weston 618（GE 公司，商標）、Weston 619G（GE 公司，商標）、Weston-624（GE 公司，商標）等商品。

作為硫系抗氧化劑，例如可舉出DSTP（吉富公司，商標）、DLTP（吉富公司，商標）、DLTOIB（吉富公司，商標）、DMTP 吉富公司，商標）、Seenox 412S（Shipro 化成公司，商標）、Cyanox 1212（Cyanamid 公司，商標）、SumilizerTP-D（住友化學公司，商標）等商品。

作為維他命系抗氧化劑，有維他命E、IrganoxE201（Ciba Specialty Chemicals 公司，商標，化合物名：2,5,7,8-四甲基-2（4',8',12'-三甲基十三烷基）苯並呋喃-

6-醇)等商品。

作為內酯系抗氧化劑，可使用特開平 7-233160 號公報、特開平 7-247278 號公報所記載者。又，HP-136 (Ciba Specialty Chemicals 公司，商標，化合物名；5,7-二-t-丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-苯並呋喃-2-酮)等。

作為胺系抗氧化劑，可舉出 IrgastabFS042 (Ciba Specialty Chemicals 公司，商標)、GENOX EP (Crompton 公司，商標，化合物名；二烷基-N-甲胺氧化物)等商品。

這些抗氧化劑可單獨使用，又亦可併用複數化合物使用。該含有量對於 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分之總計 100 質量份而言，一般為 0.005 ~ 5 質量份，較佳為 0.02 ~ 2 質量份。

作為光安定劑可使用一般已知者，較佳為受阻胺系光安定劑。具體的商品名可舉出 ADEKA 公司製的 ADK STAB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94、CSC 公司製的 Tinuvin123、144、440、662、Chimassorb2020、119、944、Hoechst 公司製的 Hostavin N30、Cytec 公司製的 Cyasorb UV-3346、UV-3526、GLC 公司製的 Uval 299、Clariant 公司製的 SanduvorPR-31 等。

這些光安定劑可單獨使用，又亦可併用複數化合物使用。該含有量對於 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分之總計 100 質量份而言，一般為 0.005 ~ 5 質量份，較佳為

0.002～2質量份。

本發明的組成物爲由（D）成分藉由產生自由基之溫度以上之加熱處理（光自由基聚合啓始劑時藉由照射光）而得到硬化物。硬化條件可依據啓始劑之分解特性而適宜地採用。

硬化本發明之組成物所得之硬化物可作爲密封材料或透鏡之材料使用。

作爲密封材料可舉出光半導體用密封材料或受光元件用密封材料，作爲經封止之元件，例如可舉出發光二極體（LED）晶片、半導體雷射光、光二極體、光遮斷器、光電耦合元件、光電晶體、電致發光元件元件、CCD、太陽電池等。

作爲透鏡，可舉出半導體領域用透鏡或光學領域用透鏡。

【實施方式】

[實施例]

其次將本發明藉由實施例做更詳細說明，但本發明並未受限於這些例子。

且，各實施例及比較例中所得之硬化物的物性評估方法如以下所示。又，數平均分子量係藉由NMR測定。

（1）全光線透過率

作爲試料使用厚度3mm之試驗片，依據JIS K7105進

行測定。測定裝置使用HGM-2DP（SUGA試驗機股份有限公司）。於140℃的恆溫槽中放置試驗片100小時，測定其前後之全光線透過率。

（2）密著性試驗

預定光半導體之封止而進行密著性試驗。即對於與封止樹脂接觸的反射材樹脂（聚醯胺樹脂）及導線架之金屬的密著性如以下進行評估。

使用將聚鄰苯二甲醯胺樹脂（AMODEL A-4122NL、Solvay Advanced Polymers股份有限公司）的2片板（幅25mm、長度100mm、厚度2mm）2片重疊1.25cm，於重疊部分塗佈實施例或比較例所得之組成物並使其硬化的試驗片、及將經鍍銀的金屬板（幅10mm、長度75mm、厚度0.15mm）2片重疊2cm，於重疊部分塗佈前述組成物並使其硬化的試驗片，依據JIS K6850進行測定。測定裝置為使用（股）島津製作所製附有恆溫槽之拉伸試驗機AUTOGRAPH AG-10。測定溫度為23℃，濕度為50%，拉伸速度為20mm/分鐘，拉伸荷重為荷重元（Load cell）10kN。

實施例1

作為（A）成分[長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯]，使用氫化聚丁二烯二丙烯酸酯（大阪有機化學工業股份有限公司製，商品名SPBDA-S30）5g，作為（B）成分使用1-金

剛烷基甲基丙烯酸酯（出光興產股份有限公司製，商品名：AdamantateM-104）5g，作為（C）成分使用2-羥基乙基甲基丙烯酸酯（東京化成工業股份有限公司製）0.5g，作為（D）成分使用1,1-雙（t-己基過氧基）環己烷（日本油脂股份有限公司製，商品名：PerhexyaHC）0.1g，混合這些得到組成物。

將該組成物流入2片鋼板中夾著3mm厚度鐵氟龍（註冊商標）製間隔物及鋼板與間隔物之間夾著厚度0.3mm之鋁板所作成之容器中，在烤箱中以110℃加熱3小時，其次在160℃進行1小時加熱後，冷卻至室溫後，得到無色透明之厚度3mm的板狀硬化物。又，藉由相同條件之硬化，得到密著性試驗用之試驗片。將所得之硬化物的評估結果表示於第1表。

實施例 2

作為（C）成分，使用甲基丙烯酸（和光純藥工業製）以外，與實施例1同樣地得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第1表。

實施例 3

作為（C）成分，使用縮水甘油甲基丙烯酸酯（和光純藥工業製）以外，與實施例1同樣地得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第1表。

實施例 4

作為（C）成分使用 2-異氰酸乙基甲基丙烯酸酯（昭和電工股份有限公司製 商品名：Karenz MOI）以外，與實施例 1 同樣地得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第 1 表。

實施例 5

作為（C）成分使用 3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業製 商品名：KBM-503）以外，與實施例 1 同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第 1 表。

實施例 6

作為（C）成分，使用四氫糠基甲基丙烯酸酯（Sartomer 製 商品名：SR203）以外，與實施例 1 同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第 1 表。

實施例 7

作為（C）成分，使用持有磷酸酯結構之甲基丙烯酸酯的日本化藥股份有限公司之 KAYAMER PM-21（商品名）0.1g 以外，與實施例 1 同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第 1 表。

實施例 8

作為（A）成分，使用氫化聚異戊二烯二丙烯酸酯（大阪有機化學工業公司製，商品名SPIDA）以外，與實施例3同樣地得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第1表。

實施例 9

作為（A）成分，使用氫化聚異戊二烯二丙烯酸酯（大阪有機化學工業公司製，商品名SPIDA）以外，與實施例5同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第1表。

比較例 1

未使用（C）成分以外，與實施例1同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第1表。

表 1

		實施例									比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
全光線透過率(%)	初期	86	75	89	90	89	90	90	86	85	88
	140℃、100hr後	86	75	88	86	88	88	86	85	85	87
密著性試驗 最大點應力 (MPa)	聚醯胺樹脂	1.0	1.8	3.6	2.9	1.2	1.0	2.4	3.5	1.3	0.5
	鍍銀金屬板	3.3	3.4	3.5	3.3	3.2	3.5	3.4	3.4	3.3	2.9

實施例 10

作為（A）成分[數平均分子量400以上的聚烷二醇（甲基）丙烯酸酯]，使用聚乙二醇#400二甲基丙烯酸酯（新中村化學工業股份有限公司製，商品名：NK酯 9G）5g，作為（B）成分，使用1-金剛烷基甲基丙烯酸酯（出光興產股份有限公司製，商品名：AdamantateM-104）5g，作為（C）成分，使用2-羥基乙基甲基丙烯酸酯（東京化成工業股份有限公司製）0.5g，作為（D）成分，使用1,1-雙（t-己基過氧基）環己烷（日本油脂股份有限公司製，商品名：PerhexyaHC）0.1g，將這些混合後得到組成物。

將該組成物流入2片鋼板中夾著3mm厚度鐵氟龍（註冊商標）製間隔物及鋼板與間隔物之間夾著厚度0.3mm之鋁板所作成之容器中，在烤箱中以110℃加熱3小時，其次在160℃進行1小時加熱後，冷卻至室溫後，得到無色透明之厚度3mm的板狀硬化物。又，藉由相同條件之硬化，得到密著性試驗用之試驗片。將所得之硬化物的評估結果表示於第2表。

實施例 11

作為（C）成分，使用甲基丙烯酸（和光純藥工業製）以外，與實施例10同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第2表。

實施例 12

作為（C）成分，使用縮水甘油甲基丙烯酸酯（和光純藥工業製）以外，與實施例10同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第2表。

實施例 13

作為（C）成分，使用2-異氰酸乙基甲基丙烯酸酯（昭和電工股份有限公司製 商品名：KarenzMOI）以外，與實施例10同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第2表。

實施例 14

作為（C）成分，使用3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷（信越化學工業製 商品名：KBM-503）以外，與實施例10同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第2表。

實施例 15

作為（C）成分，使用四氫糠基甲基丙烯酸酯（Sartomer製 商品名：SR203）以外，與實施例10同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第2表。

實施例 16

作為（C）成分，使用持有磷酸酯結構之甲基丙烯酸

酯的日本化藥股份有限公司之 KAYAMER PM-21 (商品名) 0.1g 以外，與實施例 10 同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第 2 表。

比較例 2

未使用 (C) 成分以外，與實施例 10 同樣下得到組成物及硬化物。將所得之硬化物的評估結果表示於第 2 表。

表 2

		實施例							比較例
		10	11	12	13	14	15	16	2
全光線透過率(%)	初期	88	88	90	89	87	88	87	90
	140℃ 、100hr後	86	85	90	75	85	86	85	88
密著性試驗 最大點應力(MPa)	聚醯胺樹脂	-	0	1	0	0	-	-	0
	鍍銀金屬板	2	2	3	3	2	2	1	1

產業上可利用性

所謂本發明為提供一種具有優良透明性及耐熱性之同時，可得到與反射材樹脂或金屬骨架等周圍基材的密著性優良的硬化物之組成物。本發明的組成物可適合在光半導體裝置中之發光元件或受光元件等密封材料或半導體領域或光學領域所使用的透鏡等原料使用。

七、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其特徵為含有（A）具有碳數 12 以上的烷基的烷基（甲基）丙烯酸酯化合物、（B）碳數 6 以上的脂環式烴基以酯鍵結的（甲基）丙烯酸酯化合物、（C）（甲基）丙烯酸或選自 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、縮水甘油甲基丙烯酸酯、2-異氰酸乙基甲基丙烯酸酯、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、四氫糠基甲基丙烯酸酯以及持有磷酸酯結構之甲基丙烯酸酯之（甲基）丙烯酸酯化合物以及（D）自由基聚合啓始劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中前述（A）成分為選自氫化聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯及氫化聚異戊二烯二（甲基）丙烯酸酯之長鏈烷基（甲基）丙烯酸酯。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之組成物，其中前述（B）成分為選自金剛烷基、降莖基、異莖基、二環戊基及環己基之一種以上脂環式烴基以酯鍵結的（甲基）丙烯酸酯化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之組成物，其中將（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計作為基準時，（A）成分為 10～90 質量%、（B）成分為 5～90 質量%、（C）成分為 0.5～50 質量%，對於（A）成分、（B）成分及（C）成分之總計 100 質量份而言，（D）成分之量為 0.01～10 質量份。

5. 一種硬化物，其特徵為硬化如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之組成物而得者。

6. 一種密封材料，其特徵為使用如申請專利範圍第 5 項之硬化物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之密封材料，其為使用於光半導體或受光元件之密封材料。

8. 一種透鏡，其特徵為使用如申請專利範圍第 5 項之硬化物。

9. 如申請專利範圍第 8 項之透鏡，其為使用於半導體領域或光學領域之透鏡。