



(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 I639642 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104120183

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. : *C08L33/06 (2006.01)* *C08J3/24 (2006.01)*
 B29C47/00 (2006.01) *B29C47/78 (2006.01)*
 H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2014/06/23 日本 2014-128158

(71)申請人：日商出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
 日本(72)發明人：小幡寬 OBATA, YUTAKA (JP)；岩崎猛 IWASAKI, TAKESHI (JP)；小川大地
 OGAWA, DAICHI (JP)；森晴彥 MORI, HARUHIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP	2012-131074A	JP	2014-80503A
JP	2014-95038A	WO	2014/054256A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：5 共 65 頁

(54)名稱

熱硬化性組成物及該熱硬化樹脂的製造方法

(57)摘要

本發明係一種熱硬化性組成物，其係含(A)在 25°C 之黏度係 1~300mPa·s 之取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物、(B)球狀二氧化矽、及(C)白色顏料，且 25°C 下 10s⁻¹ 之剪斷黏度係 1Pa·s 以上 500Pa·s 以下、25°C 下 100s⁻¹ 之剪斷黏度係 0.3Pa·s 以上 100Pa·s 以下。

圖 式

圖 1

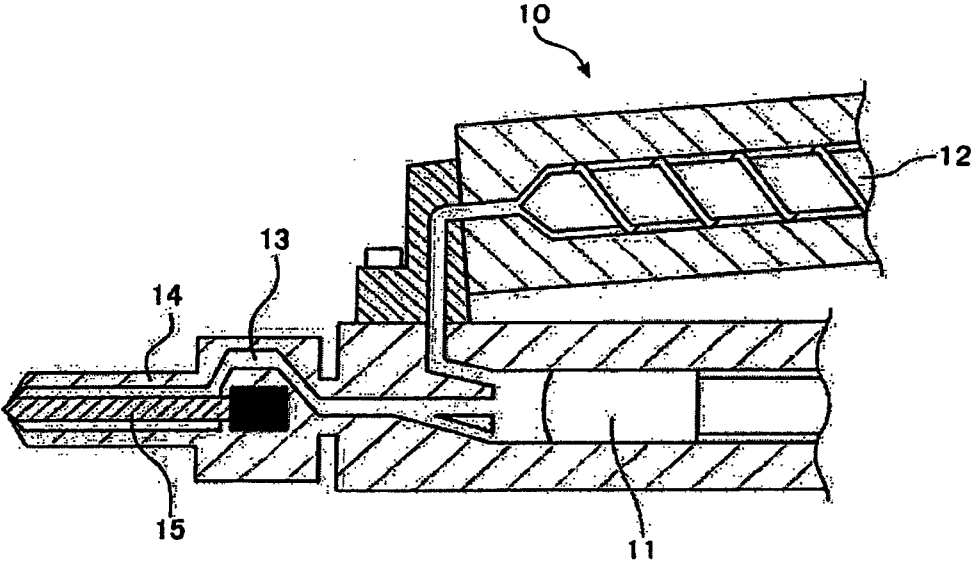


圖 2

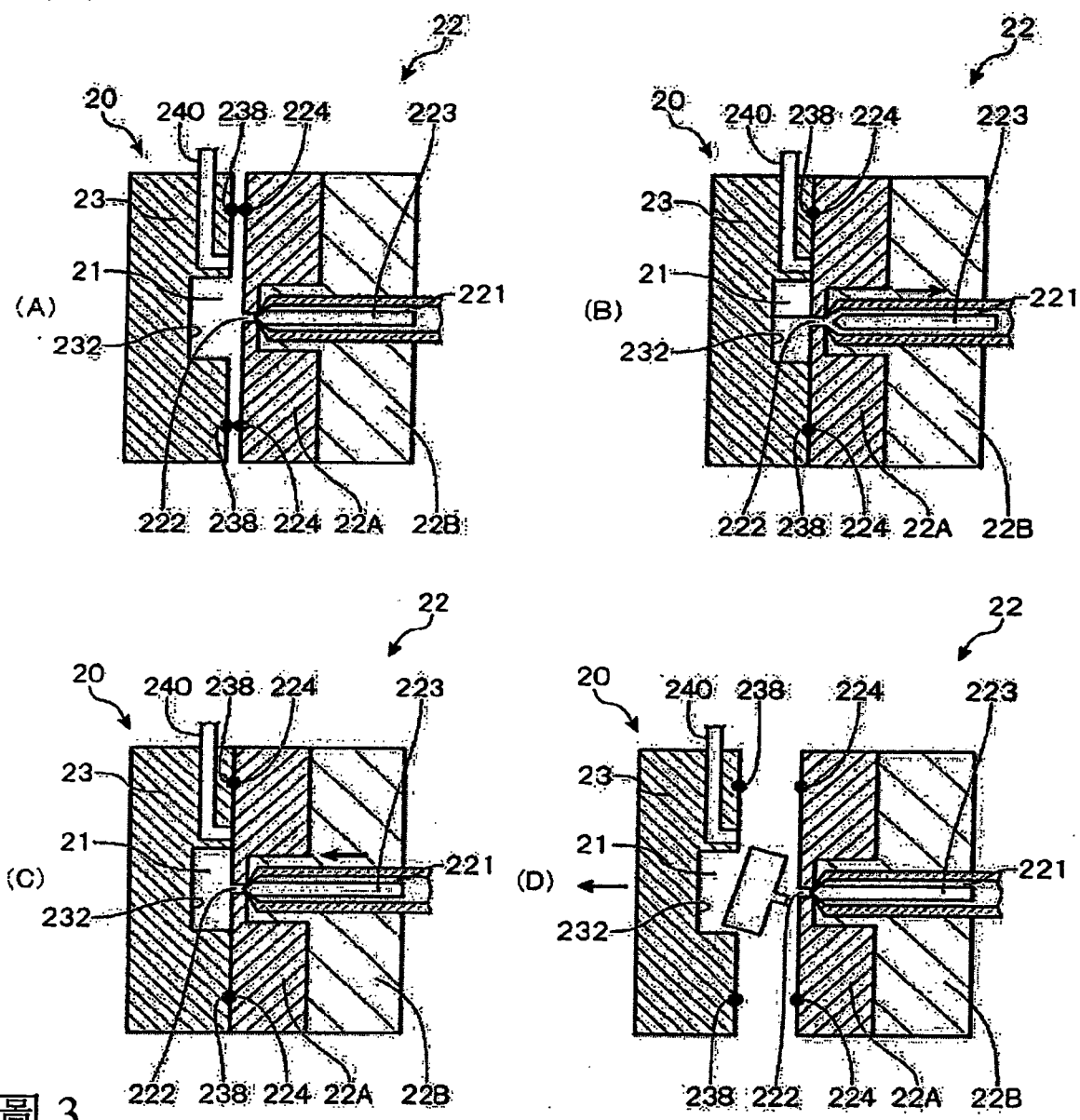


圖 3

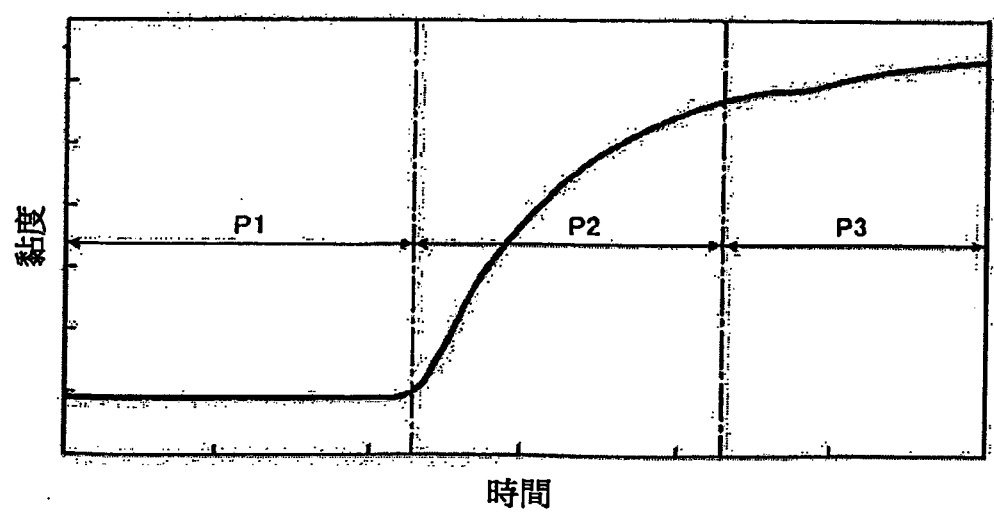


圖 4

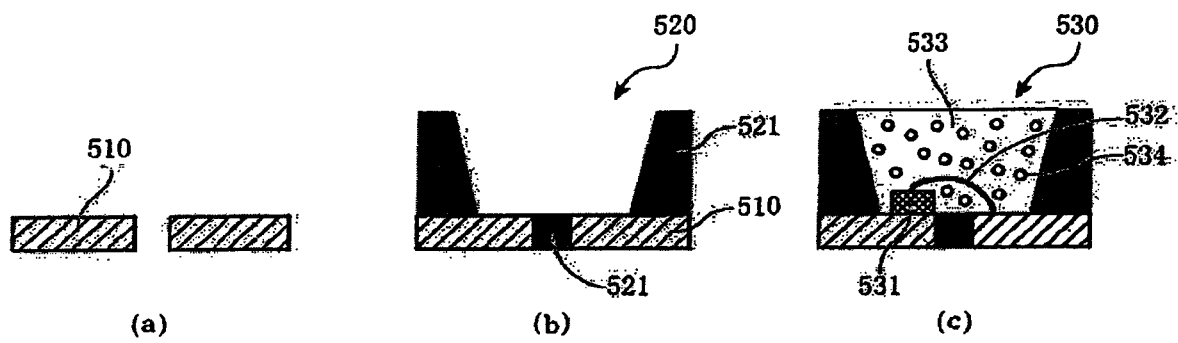
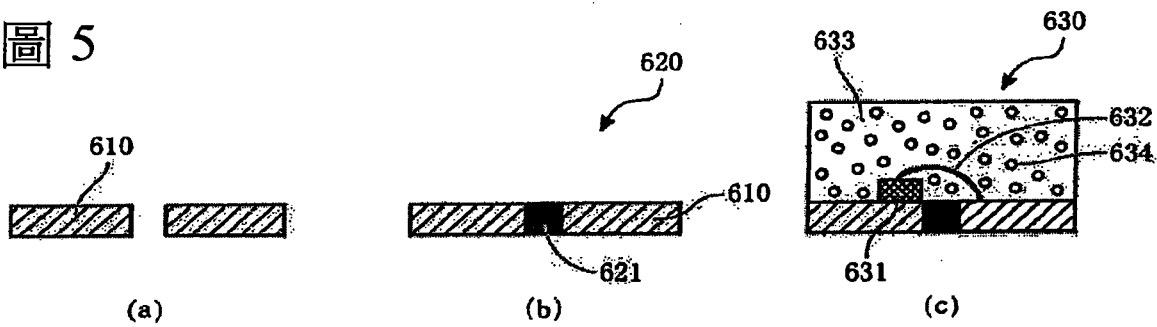


圖 5



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性組成物及該熱硬化樹脂的製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於熱硬化性組成物、及該熱硬化樹脂之製造方法。

【先前技術】

[0002] 近年來持續普及的發光二極體(LED)等利用光半導體之發光裝置，通常是將合成樹脂作為反射材(reflector)於引線框架上一體成形為凹形狀所成的成形體，於其引線框架上固定光半導體(LED)，並藉由以環氧樹脂或聚矽氧樹脂等之封止材料予以封止來製造。

[0003] 反射材用的材料方面，在專利文獻 1 中，已揭示有可賦予一於丙烯酸酯樹脂等之熱硬化性樹脂中摻合氧化鈦等之白色顏料之耐熱性及耐候性優異且與周邊構件之密著性優異的硬化物之組成物。

若使用代表性的白色顏料之氧化鈦，熱硬化性組成物的黏度係容易上昇，並無損及液的流動性。液的流動性若不佳，則當樹脂成形品形成於引線框架之際，在引線框架成形體上會發生蹺曲或反射材的未填充、孔隙或毛邊，因此在發光裝置的量產性上有其課題。又，即使是將熱硬化

性組成物在常溫下保管，也要求對連續成形性影響要少。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1] 國際公開 2012/056972 號冊

【發明內容】

[0005] 本發明之目的在於提供一種熱硬化性組成物，其係於引線框架上形成反射材之際，防止所得之成形品的未填充、及孔隙發生，且抑制毛邊的發生之連續成形性優異的熱硬化性組成物。

本發明之其他目的在於提供一種連續成形性優異的熱硬化性組成物的成形方法及熱硬化樹脂之製造方法，其係於引線框架上成形反射材之際，防止所得之成形品的未填充及孔隙發生，並抑制毛邊的發生。

[0006] 根據本發明，係可提供以下的熱硬化性組成物等。

1.一種熱硬化性組成物，其係含下述成分(A)~(C)，且 25℃ 下 10s^{-1} 之剪斷黏度係 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、25℃ 下 100s^{-1} 之剪斷黏度係 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，

(A)在 25℃ 之黏度係 $1\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、取代或無取代的、碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)球狀二氧化矽、

(C)白色顏料。

2.如 1 之熱硬化性組成物，其中，相對於前述成分(A)~(C)的合計 100 質量%，成分(B)的含量為 10~90 質量%、成分(C)的含量為 3~50 質量%。

3.如 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中，前述(甲基)丙烯酸酯化合物係由取代或無取代的金剛烷基、取代或無取代的降莖基、取代或無取代的異莖基、及取代或無取代的二環戊基選出的 1 種以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物。

4.如 1~3 中任一項記載之熱硬化性組成物，其中，進一步包含由下述成分(D)~(F)選出的 1 種以上之成分，且相對於前述成分(A)~(F)的合計 100 質量%，成分(C)的含量為 3~50 質量%、成分(B)的含量為 10~90 質量%，

(D)(甲基)丙烯酸或具有極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物、

(E)前述成分(A)及(D)以外的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物、

(F)由前述成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物所成之群選出的 1 種以上之化合物。

5.如 1~4 中任一項記載之熱硬化性組成物，其中，前述球狀二氧化矽係經(甲基)丙烯酸矽烷表面處理者。

6.如 1~5 中任一項記載之熱硬化性組成物，其中，前述球狀二氧化矽的一次粒子平均粒徑為 0.1~100 μm 。

7.如 1~6 中任一項之熱硬化性組成物，其中，進一步包含由下述成分(G)及(H)選出的 1 種以上之成分，

(G)板狀填料、

(H)奈米粒子。

8.一種熱硬化樹脂之製造方法，其係包含下述步驟：

將 1~7 中任一項之熱硬化性組成物供給至柱塞內之步驟、

將填充於前述柱塞內之前述熱硬化性組成物藉由前述柱塞，填充至鑄模內的空腔之步驟、

於前述空腔內將前述熱硬化性組成物予以熱硬化之步驟、

將已熱硬化之熱硬化樹脂取出之步驟。

9.如 8 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，前述空腔部的鑄模溫度為 100℃ 以上 180℃ 以下。

10.如 8 或 9 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，將填充於前述柱塞內之前述熱硬化性組成物藉由前述柱塞而填充至鑄模內的空腔之步驟中，透過將溫度控制於 50℃ 以下之流動路徑而將前述熱硬化性組成物填充至鑄模內的空腔。

11.如 8~10 中任一項之熱硬化樹脂之製造方法，其中，將填充於前述柱塞內之前述熱硬化性組成物藉由前述柱塞而填充至鑄模內的空腔之步驟中，於前述柱塞及空腔間之流動路徑上設置遮斷前述熱硬化性組成物之流動與熱的授受之閘門系統。

12.如 11 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，

開啟前述閘門系統的閘門，於鑄模內的空腔中填充前述熱硬化性組成物，

前述熱硬化係於硬化開始後提高前述熱硬化性組成物的注入壓，於硬化完成前實施保壓，保壓完成後，關閉前述閘門系統的閘門而完成熱硬化。

13.如 8~12 中任一項之熱硬化樹脂之製造方法，其中，係於 0.2 分~3 分以內進行前述填充步驟與前述熱硬化步驟。

[發明之效果]

[0007] 根據本發明，係可提供一種連續成形性優異的熱硬化性組成物，其係於引線框架上成形反射材之際，可防止所得成形品的未填充及孔隙的發生並抑制毛邊的發生。

根據本發明，係可提供一種連續成形性優異的熱硬化性組成物的成形方法及熱硬化樹脂之製造方法，其係於引線框架上成形反射材之際，可防止所得成形品的未填充及孔隙的發生並抑制毛邊的發生。

【圖式簡單說明】

[0008]

[圖 1] 本發明之熱硬化樹脂之製造方法中可使用的填充裝置之概略剖面圖。

[圖 2] 本發明之熱硬化性組成物之製造方法中可使用的成形機鑄模之概略剖面圖。

[圖 3] 本發明之熱硬化樹脂之製造方法之一實施形態中有關黏度與時間的關係圖。

[圖 4] 表示使用本發明之熱硬化性組成物的光半導體元件搭載用基板、及光半導體發光裝置的一實施形態之概略剖面圖、(a)為引線框架之剖面圖、(b)為光半導體元件搭載用基板之剖面圖、(c)為光半導體發光裝置之剖面圖。

[圖 5] 表示使用本發明之熱硬化性組成物的光半導體元件搭載用基板、及光半導體發光裝置的別的實施形態之概略剖面圖、(a)為引線框架之剖面圖、(b)為光半導體元件搭載用基板之剖面圖、(c)為光半導體發光裝置之剖面圖。

【實施方式】

[0009]

[熱硬化性組成物]

本發明之熱硬化性組成物，係含下述成分(A)~(C)，且在 25℃ 下 10s^{-1} 之剪斷黏度係 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下、在 25℃ 下 100s^{-1} 之剪斷黏度係 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

(A)在 25℃ 之黏度係 $1\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物。

(B)球狀二氧化矽

(C)白色顏料

[0010] 本發明之連續成形性優異的熱硬化性組成物(以下，有單稱本發明之組成物的情況)，因使含上述成分(A)~(C)之組成物的黏度在 25℃ 下 10s^{-1} 的剪斷黏度為 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $500\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下、在 25℃ 下 100s^{-1} 的剪斷黏度為 $0.3\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下，可抑制所得成形品的毛邊的發生。又，亦可發揮優異的常溫保管性。

在不滿足各剪斷黏度且各剪斷黏度低時，會發生多量毛邊且於成形面有取毛邊作業發生之虞，在製品上因外觀不良而不佳。此外，各剪斷黏度高時，成形品因成未填充，在製品上會有外觀不良發生之虞，較不佳。

100s^{-1} 的剪斷速度及 10s^{-1} 的剪斷速度各自對應於空腔內注入材料之前期與後期，且因當各自的值低時，在各狀態下發生毛邊，當各值高時，在各狀態下是為未填充，而使兩剪斷速度下的黏度成為上述範圍內。

可藉由適當地調整組成物所含之各成分的摻含量而使組成物的黏度成為上述範圍。又，組成物的剪斷黏度可藉由黏彈性測定裝置來確認。

[0011] 以下，就本發明之組成物所含的各成分予以說明：

[成分(A)：在 25℃ 之黏度係 $1\sim 300\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物]

本發明之組成物，在成分(A)方面，係含在 25℃ 之黏度係 1~300mPa·s 之取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物(以下稱為化合物(A))。

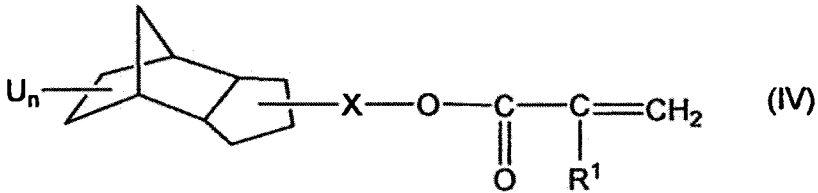
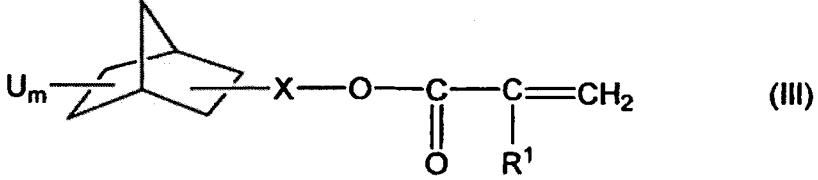
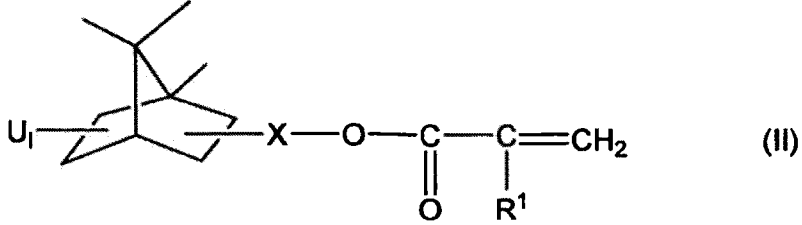
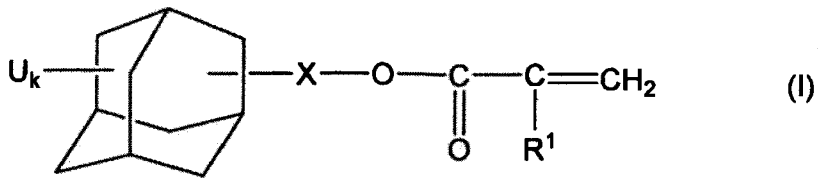
化合物(A)因可賦予玻璃轉移點高的聚合物，藉由含於組成物中，而得以在使用組成物作為光半導體用的反射材之原料時，使耐熱性、耐光性提升。

[0012] 化合物(A)之脂環式烴基的碳數為 6 以上，6~30 為佳、7~15 更佳。

碳數 6 以上之脂環式烴基可具有取代基，且取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基方面，可舉例如取代或無取代的金剛烷基、取代或無取代的降莰基、取代或無取代的異莰基、取代或無取代的二環戊基、與取代或無取代的環己基。

化合物(A)較佳為下述一般式所示之具有金剛烷基之(甲基)丙烯酸酯化合物(I)、具有異莰基之(甲基)丙烯酸酯化合物(II)、具有降莰基之(甲基)丙烯酸酯化合物(III)、或具有二環戊基之(甲基)丙烯酸酯化合物(IV)。

[化1]



(式 (I)、(II)、(III)及 (IV)中， R^1 各自獨立地表示氫原子或甲基。

X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~4 之伸烷基、或碳數 1~4 之氧基伸烷基。

碳數 1~4 之伸烷基方面，可舉例如亞甲基、伸乙基、三亞甲基、伸丙基、四亞甲基、伸丁基、2-甲基三亞甲基等。

碳數 1~4 之氧基伸烷基方面，可舉例如氧基亞甲基、氧基伸乙基、氧基伸丙基、氧基伸丁基等。此等的 X 之中，由耐熱性的觀點來看，係以單鍵為佳。

U 表示氫原子、碳數 1~4 之烷基、鹵素原子、羥基、

或 2 個 U 合而為一所形成的=O。k 表示 1~15 之整數。l 表示 1~8 之整數。m 表示 1~11 之整數。n 表示 1~15 之整數。

此外，式中 U 有複數個時，複數的 U 可互為相同或相異)。

[0013] 化合物(A)更佳為金剛烷基甲基丙烯酸酯、1-降莖基甲基丙烯酸酯、1-異莖基甲基丙烯酸酯、或 1-二環戊基甲基丙烯酸酯，再佳為 1-金剛烷基甲基丙烯酸酯、1-降莖基甲基丙烯酸酯、1-異莖基甲基丙烯酸酯。此等化合物在 25℃ 之黏度係 1~300mPa·s。

取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物，可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[0014] 化合物(A)之黏度，係 1~300mPa·s，以 1~200mPa·s 者為佳、1~100mPa·s 者又更佳。如此藉由將黏度低的化合物(A)摻合於組成物中，可提高球狀二氧化矽與白色顏料之填充性。

化合物(A)之黏度，可藉由例如流變計或旋轉式黏度計來測定。

[0015]

[成分(B)：球狀二氧化矽]

成分(B)方面，係含球狀二氧化矽(SiO₂)。

後述鈦酸鋇等之(C)白色顏料，雖因在液中容易沈澱而使得可用的量受限，但因組合球狀二氧化矽來使用，而

得以使組成物中無機物的含量更多，可更加提升材料強度、反射率、耐熱性、耐光性。

又，可保持組成物的流動性，並提高成形之際的填充性。

[0016] 球狀二氧化矽的一次粒子平均粒徑，在雷射繞射測定下，例如係 $0.1\sim100\mu\text{m}$ 、 $0.5\sim70\mu\text{m}$ 為佳、 $1\sim50\mu\text{m}$ 更佳。藉此，可提高球狀二氧化矽的填充性、抑制成形流路的閉塞。

[0017] 球狀二氧化矽係以經表面處理(特別是丙烯酸矽烷處理)者為佳。

使球狀二氧化矽之表面的羥基與矽烷耦合劑(特別是丙烯酸系矽烷耦合劑)反應，藉由有機修飾，係可使球狀二氧化矽的潤濕性提升，並可使組成物中朝有機成分(成分(A)及任意成分(D)、(E)及(F))中的球狀二氧化矽之分散性提升，亦可提升硬化物強度。

[0018] 組成物中球狀二氧化矽的含量，相對於成分(A)、(B)及(C)的合計 100 質量%，或後述任意成分(D)、(E)、(F)、(G)及(H)之 1 以上存在時為相對於(A)~(H)的合計 100 質量%，例如以 10~90 質量%、20~85 質量%者為佳、30~80 質量%者更佳、35~80 質量%者又更佳。

組成物中球狀二氧化矽的含量，相對於上述合計質量%，若未達 10 質量%則成低黏度，毛邊或常溫保管性會受損，在物性方面，會有材料強度無法確保之虞，若多於 90 質量%則成高黏度，會有流動性受損之虞。

[0019]

[成分(C)：白色顏料]

本發明之組成物，係含白色顏料作為成分(C)。

白色顏料的具體例方面，可舉出鈦酸鋇、氧化鋯、氧化鋅、氮化硼、二氧化鈦、氧化鋁、硫化鋅、氧化鎂、鈦酸鉀、硫酸鋇、碳酸鈣、聚矽氧粒子等。此等之中，從高反射率及容易取得性之觀點來看，係以鈦酸鋇、氧化鋯、氧化鋅、氮化硼、二氧化鈦為佳，從更高反射率之觀點來看，係以二氧化鈦為佳。白色顏料係可單獨使用或組合 2 種以上使用。

此外，二氧化鈦的結晶型中，雖存在金紅石型及正方晶型，但正方晶型因具光觸媒機能而有使樹脂劣化之虞，故本發明中係以金紅石型為佳。

[0020] 從組成物中白色顏料的分散性之觀點來看，白色顏料之體積平均粒徑係以 $0.01\sim 20\mu\text{m}$ 者為佳、 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 者更佳、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 者又更佳。體積平均粒徑，所求為雷射式光繞射法之粒度分布測定中的 D50。

[0021] 白色顏料亦可為中空粒子。白色顏料為中空粒子時，通過中空粒子的外殼之可見光線因在中空部會被反射之故，為了提高中空部的反射率，係以構成中空粒子的部分與存在於中空粒子內部的氣體之折射率差為大者佳。存在於中空粒子內部的氣體一般是空氣，但也可為氮或氬等之惰性氣體，或可為真空。

[0022] 對於白色顏料，亦可以矽化合物、鋁化合

物、有機物等進行適當地表面處理。該表面處理方面，可舉例如(甲基)丙烯酸矽烷處理、烷基化處理、三甲基矽烷化處理、聚矽氧處理、以耦合劑之處理等。

[0023] 組成物中白色顏料之含量，相對於成分(A)、(B)及(C)的合計 100 質量%，或後述任意成分(D)、(E)、(F)、(G)及(H)之 1 以上存在時為相對於(A)~(H)的合計 100 質量%，例如可為 3~50 質量%，以 4~40 質量%者為佳、5~35 質量%者更佳、5~25 質量%者又更佳。

組成物中白色顏料的含量，相對於上述合計質量%，若未達 3 質量%則會有白色度受損之虞，若多於 50 質量%則成高黏度，會有流動性受損之虞。

[0024] 本發明之組成物，亦可含化合物(A)以外的其他聚合性丙烯酸酯化合物等作為任意成分。該任意成分方面，可舉出由下述成分(D)、(E)、(F)選擇的 1 種以上。

成分(D)：(甲基)丙烯酸、或具極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物

成分(E)：成分(A)及(D)以外的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物

成分(F)：成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物

以下，會有將成分(D)稱為化合物(D)、將成分(E)稱為化合物(E)、將成分(F)稱為化合物(F)的情況。

[0025] 本發明之組成物中化合物(A)、(D)、(E)及(F)的合計含量，在令成分(A)~(F)的合計為 100 質量%或令成

分(A)~(G)的合計為 100 質量%時，較佳為 1~40 質量%，再佳為 5~30 質量%，更佳為 10~20 質量%。

本發明之組成物中化合物(A)的含量，當成分(D)、(E)及(F)存在時，令化合物(A)、(D)、(E)及(F)的合計為 100 質量%，較佳為 10~70 質量%、再佳為 15~60 質量%，更佳為 20~50 質量%。

[0026]

[成分(D)：(甲基)丙烯酸、或具極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

化合物(D)為(甲基)丙烯酸、或具極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物。並非為碳數 6 以上之脂環式烴基所鍵結者，不與化合物(A)重複。

因化合物(D)具極性，組成物藉由含有化合物(D)，會與具極性之金屬表面等形成氫鍵等使密著性提升，又藉由極性基的存在，潤濕性會提升。此外，雖然烷二醇基可能與賦予密著性相關，但烷二醇(甲基)丙烯酸酯並不含於化合物(D)。

[0027] 具極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物方面，可舉例如含碳、氫以外的原子之取代基經酯鍵結之(甲基)丙烯酸酯化合物，該取代基方面，可舉出羥基、環氧基、環氧丙基醚基、四氫糠基、異氰酸酯基、羧基、烷氧基矽基、磷酸酯基、內酯基、環氧丙烷基、四氫吡喃基、胺基等。

[0028] 具極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物的具

體例方面，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(例如、商品名：4-HBA、日本化成公司製)、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯(例如、商品名：CHMMA、日本化成公司製)、環氧丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基丙烯酸酯環氧丙基醚(例如、商品名：4-HBAGE、日本化成公司製)、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯酸鹽氧基乙基琥珀酸、2-(甲基)丙烯酸鹽氧基乙基六氫苯二甲酸、3-(甲基)丙烯酸氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯酸氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯酸氧基丙基三乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯酸氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(甲基)丙烯酸鹽氧基乙基膦酸酯、雙(2-(甲基)丙烯酸鹽氧基乙基)膦酸酯、KAYAMER PM-2、KAYAMER PM-21(商品名、日本化藥公司製)、 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。

[0029] 本發明中，化合物(D)方面，係可單獨使用由上述之(甲基)丙烯酸及上述具有極性基之(甲基)丙烯酸酯化合物中選出的 1 種或組合 2 種以上使用。

[0030] 本發明之組成物中的化合物(D)的含量，從密著性之觀點來看，令化合物(A)、(D)、(E)及(F)的合計為 100 質量%時，較佳為 1~40 質量%，再佳為 5~15 質量%，

更佳為 7~25 質量 %。

[0031]

[成分(E)：成分(A)及(D)以外的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

[成分(F)：成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物]

化合物(E)為化合物(A)及(D)以外的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物。本發明之組成物中，藉由含有化合物(E)，係可調整黏度或硬化物硬度，並可抑制龜裂的發生等。

又，化合物(F)為、化合物(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。從機械的強度或硬化速度之觀點來看，在不阻礙本發明之效果的範圍下，於組成物中亦可包含化合物(A)、(D)及(E)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0032] 化合物(A)及(D)以外的(甲基)丙烯酸酯化合物(化合物(E)、(F))方面，可舉例如由(甲基)丙烯酸酯改性聚矽氧油、具有脂肪族烴基之(甲基)丙烯酸酯、數平均分子量 400 以上之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、及聚酯丙烯酸酯所成之群選出的至少一種(甲基)丙烯酸酯化合物。化合物(E)係可選擇此等之中單官能(甲基)丙烯酸酯化合物使用。又，化合物(F)係可選擇此等之中多官能(甲基)丙烯酸酯化合物來使用。

[0033] 可使用於本發明中之(甲基)丙烯酸酯改性聚矽氧油，係於末端具有丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基，較佳為骨架中含二烷基聚矽氧烷之化合物。此(甲基)丙烯酸酯改性聚矽氧油，多數的情況下，是二甲基聚矽氧烷的改性

物，但藉由苯基或甲基以外的烷基來取代甲基，可使二烷基聚矽氧烷骨架中之烷基的全部、或一部份被取代。甲基以外的烷基方面，可舉出乙基、丙基等。如此之化合物的市售品方面，可使用單一末端反應性聚矽氧油(例如 X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2475)、兩末端反應性聚矽氧油(例如 X-22-164A、X-22-164C、X-22-164E)(以上，信越化學工業公司製，均為商品名)、甲基丙烯酸酯改性聚矽氧油(例如 BY16-152D、BY16-152、BY16-152C)(以上，Dow Corning Toray 公司製，均為商品名)等。

[0034] 又，(甲基)丙烯酸酯改性聚矽氧油方面，亦可使用具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。具體而言，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、由丙烯氧基末端氧化乙烯二甲基矽氧烷(A 嵌段)及氧化乙烯(B 嵌段)所成之 ABA 型三嵌段共聚物、甲基丙烯氧基丙基末端分枝聚二甲基矽氧烷等。

[0035] 可用於本發明中之具有脂肪族烴基之(甲基)丙烯酸酯，係於自脂肪族烴化合物去除氫原子之殘基上鍵結了(甲基)丙烯酸酯基之化合物。

可衍生出用於本發明中具有脂肪族烴基之(甲基)丙烯酸酯的脂肪族烴化合物方面，係以烷烴為佳，從本發明之硬化物的物性之觀點來看，碳數 12 以上之烷烴更佳。

[0036] 可用於本發明中之具有脂肪族烴基之(甲基)丙烯酸酯中，(甲基)丙烯酸酯基的數，並未特別限定，可為

1 個或複數。(甲基)丙烯酸酯基的數為 1 個時，脂肪族烴基較佳為烷基，再佳為碳數 12 以上(較佳為碳數 12~24，再佳為碳數 12~18)之直鏈烷基。(甲基)丙烯酸酯基的數為 2 個時，脂肪族烴基較佳為伸烷基，再佳為碳數 12 以上(較佳為碳數 12~24，再佳為碳數 12~18)之直鏈伸烷基。

[0037] 碳數 12 以上之烷基的具體例方面，可舉出十二烷基(包含月桂基)、十三烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基(含硬脂醯基)、廿基、卅基及四十基等。碳數 12 以上之烷基及伸烷基亦可為來自聚丁二烯或聚異戊二烯等之聚合物的氫化物之烷基及伸烷基。碳數 12 以上之伸烷基的具體例方面，可舉出由上述烷基去除氫原子所成的 2 價殘基。

[0038] 具有脂肪族烴基之(甲基)丙烯酸酯的具體例方面，可舉出月桂基(甲基)丙烯酸酯、十三烷基(甲基)丙烯酸酯、十四烷基(甲基)丙烯酸酯、十六烷基(甲基)丙烯酸酯、硬脂醯基(甲基)丙烯酸酯、廿基(甲基)丙烯酸酯、卅基(甲基)丙烯酸酯、四十基(甲基)丙烯酸酯等、或氫化聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、氫化聚異戊二烯二(甲基)丙烯酸酯等之具有氫化聚丁二烯或氫化聚異戊二烯骨架之丙烯酸醯基或甲基丙烯酸醯基化合物。

[0039] 藉由使用數平均分子量 400 以上之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯，本發明之組成物可賦予韌性優異的硬化物。可用於本發明之數平均分子量 400 以上之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯中，(甲基)丙烯酸酯基的數，並未特別限

定，可為 1 個或複數個。

該化合物的數平均分子量，從韌性或密著性之觀點以及與成分(A)及(D)的相溶性之觀點來看，較佳為 400~10,000，再佳為 450~5,000，更佳為 500~3,000。

[0040] 數平均分子量 400 以上之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯的具體例方面，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、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。此等之中，從韌性或密著性之觀點來看，係以聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯為佳。

[0041] 本發明中可使用的胺基甲酸酯丙烯酸酯、環氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯，從耐光性之觀點來看，係以不含芳香族基者為佳，該化合物的數平均分子量，從韌性或與成分(A)及(D)的相溶性之觀點來看，較佳為 100~100,000，再佳為 500~80,000，更佳為 1,000~50,000。

[0042] 其他，本發明中可使用的單官能或多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(化合物(E)、(F))的具體例方面，可舉出作為數平均分子量未達 400 的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯或聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、n-丁基(甲基)丙烯酸酯、異丁基(甲基)丙烯酸酯、t-丁基(甲基)丙烯酸酯、異戊基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、異辛基(甲基)丙烯酸酯、異癸基(甲基)丙烯酸酯、己內酯(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基二

甘醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基三甲基乙酸新戊二醇丙烯酸加成物、2-羥基-3-丙烯醯基氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化氫化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化氫化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化丙三醇(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化丙三醇(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、

二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化異三聚氰酸三(甲基)丙烯酸酯、 ϵ -己內酯改性參(2-丙烯氧基乙基)異三聚氰酸等。

[0043] 本發明中，化合物(E)方面，係可單獨使用上述單官能(甲基)丙烯酸酯化合物之中的 1 種，或組合 2 種以上使用。

本發明之組成物中的化合物(E)的含量，從韌性或密著性之觀點來看，當化合物(A)、(D)、(E)及(F)的合計為 100 質量%時，較佳為 10~80 質量%，再佳為 15~60 質量%，更佳為 15~50 質量%。

[0044] 本發明中，化合物(F)方面，係可單獨使用上述成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的 1 種或組合 2 種以上使用。

本發明之組成物中的化合物(F)的含量，從不阻礙本發明效果之觀點來看，令化合物(A)、(D)、(E)及(F)的合計為 100 質量%時，較佳為 5~60 質量%，再佳為 10~45 質量%，更佳為 15~40 質量%。

[0045] 本發明之組成物，係以進一步包含由下述成分(G)及(H)選出的 1 種以上之成分者為佳。

(G)板狀填料

(H)奈米粒子

[0046]

[成分(G)：板狀填料]

藉由含有作為成分(G)之板狀填料，可調整組成物的

黏度或所得硬化物的硬度，並可在組成物成形時抑制毛邊。

板狀填料方面，可舉出滑石、高嶺土、雲母、黏土、絹雲母、玻璃碎片、合成水滑石、各種金屬箔、石墨、二硫化鉬、二硫化錳、氮化硼、板狀氧化鐵、板狀碳酸鈣、板狀氫氧化鋁等。其中，更以滑石、高嶺土、雲母、黏土、石墨、及玻璃碎片為佳，且在未見藉由摻合導致反射率降低的點來看，係以滑石更佳。

此外，板狀填料可單獨使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

[0047] 組成物中成分(G)的含量，相對於(A)~(H)之合計 100 質量%，例如以 1~30 質量%、3~20 質量%者為佳、5~15 質量%者更佳。

[0048] 藉由含有作為成分(H)之奈米粒子，可調整組成物的黏度，且可保持組成物的常溫下之保管安定性，並減少成形時的缺陷。

奈米粒子方面，係有銀、金、矽、碳化矽、二氧化矽、氧化銅、氧化鐵、氧化鋁、碳化鈦、氧化銻、ITO、ATO、羥基磷灰石、磷灰石、酸化磷灰石、單層奈米碳管、多層奈米碳管、富勒烯、鑽石、中孔碳等。較佳為碳化矽、二氧化矽，以碳化鈦為佳，在可維持白色度的點上，係以二氧化矽、碳化鈦更佳。

此外，奈米粒子可單獨使用 1 種，或組合 2 種以上使用。

[0049] 組成物中成分(H)的含量，相對於(A)~(H)之合計 100 質量%，例如以 0.05~10 質量%、0.07~7 質量%者為佳、0.1~5 質量%者更佳。若為未滿 0.05 質量%，常溫保管時的安定性差，可能發生固體成分的沈降，若為超過 10 質量%，則可能發生成形品的外觀(轉印性)惡化。

[0050] 本發明之熱硬化性組成物的成分(A)、(D)、(E)及(F)會使熱硬化性組成物的黏度降低，成分(B)、(C)、(G)及(H)會使硬化性組成物的黏度變高。從使熱硬化性組成物的 25℃ 下 10s^{-1} 的剪斷黏度為 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，25℃ 下 100s^{-1} 的剪斷黏度為 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下之觀點來看，熱硬化性組成物中成分(A)、(D)、(E)及(F)的含量，相對於(A)~(H)的合計 100 質量%，為 7~50 質量%、7~35 質量%者為佳、8~25 質量%更佳、熱硬化性組成物中成分(B)、(C)、(G)及(H)的含量，相對於(A)~(H)的合計 100 質量%，為 50~93 質量%、60~93 質量%者更佳、75~92 質量%者又更佳。

將熱硬化性組成物的黏度調整至上述黏度範圍，係可使連續成形性優異並抑制所得成形品毛邊的發生。

[0051] 本發明之熱硬化性組成物若含成分(A)、(B)及(C)即可，亦可再任意地含有由成分(D)、(E)、(F)、(G)及(H)選出的 1 種以上。

本發明之熱硬化性組成物，成分(A)~(H)之含量的合計例如可為 85 重量%以上，95 重量%以上，或 99 重量%以上，亦可僅由成分(A)~(H)而成。

[0052]

[添加劑]

本發明之熱硬化性組成物，除了上述成分(A)~(H)之外，在不阻礙本發明之效果的範圍下，係可含有聚合起始劑、抗氧化劑、光安定劑、紫外線吸收劑、可塑劑、無機填充劑、著色劑、抗靜電劑、滑劑、離型劑、難燃劑、調平劑、消泡劑等作為添加劑。此等添加劑可使用公知者。

以下，就對本發明之組成物較佳的添加劑進行說明。

[0053]

(聚合起始劑)

藉由將本發明之組成物以熱聚合可獲得硬化物。為了促進聚合反應，亦可於組成物中含有聚合起始劑。聚合起始劑雖無特別限定，但可舉例如自由基聚合起始劑。

自由基聚合起始劑方面，雖無特別限定，但可舉例如酮過氧化物類、過氧化氫類、二醯基過氧化物類、二烷基過氧化物類、過氧化縮酮類、烷基過酯類(過氧化酯類)、過氧化碳酸酯類等。

[0054] 酮過氧化物類的具體例方面，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。

[0055] 過氧化氫類的具體例方面，可舉出 1,1,3,3-四甲基丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫、t-丁基過氧化氫、p-甲烷過氧化氫、二異丙基苯過氧化氫等。

[0056] 二醯基過氧化物類的具體例方面，可舉出二

異丁醯基過氧化物、雙-3,5,5-三甲基己醇過氧化物、二月桂醯基過氧化物、二苯甲醯基過氧化物、*m*-甲苯基苯甲醯基過氧化物、琥珀酸過氧化物等。

[0057] 二烷基過氧化物類的具體例方面，可舉出二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(*t*-丁基過氧)己烷、1,3-雙(*t*-丁基過氧異丙基)己烷、*t*-丁基異丙苯基過氧化物、二-*t*-丁基過氧化物、二-*t*-己基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(*t*-丁基過氧)己炔-3 等。

[0058] 過氧化縮酮類的具體例方面，可舉出 1,1-二-*t*-己基過氧-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二-*t*-己基過氧環己烷、1,1-二-*t*-丁基過氧-2-甲基環己烷、1,1-二-*t*-丁基過氧環己烷、2,2-二(*t*-丁基過氧)丁烷、4,4-雙 *t*-丁基過氧戊烷酸丁基等。

[0059] 烷基過酯類(過氧化酯類)的具體例方面，可舉出 1,1,3,3-四甲基丁基過氧新癸酸酯、 α -異丙苯基過氧新癸酸酯、*t*-丁基過氧新癸酸酯、*t*-己基過氧新癸酸酯、*t*-丁基過氧新庚酸酯、*t*-己基過氧特戊酸酯、*t*-丁基過氧特戊酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧-2-乙基己酸酯、*t*-戊基過氧-2-乙基己酸酯、*t*-丁基過氧-2-乙基己酸酯、*t*-丁基過氧異丁酸酯、二-*t*-丁基過氧六氫對苯二甲酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧-3,5,5-三甲基己酸酯、*t*-戊基過氧 3,5,5-三甲基己酸酯、*t*-丁基過氧-3,5,5-三甲基己酸酯、*t*-丁基過氧乙酸酯、*t*-丁基過氧苯甲酸酯、二丁基過氧三甲基己二酸酯、2,5-二甲基-2,5-二-2-乙基己醯基過氧己烷、*t*-己基

過氧-2-乙基己酸酯、t-己基過氧異丙基單碳酸酯、t-丁基過氧月桂酸酯、t-丁基過氧異丙基單碳酸酯、t-丁基過氧-2-乙基己基單碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-二-苯甲醯基過氧己烷等。

[0060] 過氧化碳酸酯類的具體例方面，可舉出二-n-丙基過氧二碳酸酯、二異丙基過氧碳酸酯、二-4-t-丁基環己基過氧碳酸酯、二-2-乙基己基過氧碳酸酯、二-sec-丁基過氧碳酸酯、二-3-甲氧基丁基過氧二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧二碳酸酯、二異丙基氧基二碳酸酯、t-戊基過氧異丙基碳酸酯、t-丁基過氧異丙基碳酸酯、t-丁基過氧-2-乙基己基碳酸酯、1,6-雙(t-丁基過氧羧氧基)己烷等。

[0061] 本發明中，上述之自由基聚合起始劑係可單獨使用或組合 2 種以上使用。

本發明之組成物中的自由基聚合起始劑的含量，相對於成分(A)~(H)的合計 100 質量份，較佳為 0.01~10 質量份，再佳為 0.1~5 質量份。

[0062]

(抗氧化劑)

抗氧化劑方面，可舉出苯酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、維生素系抗氧化劑、內酯系抗氧化劑、胺系抗氧化劑等。

[0063] 苯酚系抗氧化劑方面，可舉出肆[亞甲基-3-(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]甲烷、 β -(3,5-二-t-丁基-4-羥基苯基)丙酸硬脂醯基酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-

二 -t-丁基 -4-羥基苄基)苯、參(3,5-二 -t-丁基 -4-羥基苄基)異三聚氰酸酯、參[(3,5-二 -t-丁基 -4-羥基苄基)丙醯基氧基乙基]異三聚氰酸酯、2,6-二 -t-丁基 -4-甲基苯酚、3,9-雙[1,1-二甲基-2- { β -(3-t-丁基 -4-羥基 -5-甲基苄基)丙醯基氧基 } 乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、參(2,6-二甲基-3-羥基 -4-t-丁基苄基)異三聚氰酸酯等，例如，可使用 IRGANOX 1010、IRGANOX 1076、IRGANOX 1330、IRGANOX 3114、IRGANOX 3125、IRGANOX 3790(以上，BASF 公司製)、CYANOX 1790(Cyanamid 公司製)、SUMILIZER BHT、SUMILIZER GA-80(以上，住友化學(股)製)等之市售品(均為商品名)。

[0064] 磷系抗氧化劑方面，可舉出參(2,4-二 -t-丁基苄基)亞磷酸酯、2-[[2,4,8,10-肆(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜庚英-6-基]氧基]-N,N-雙[2-[[2,4,8,10-肆(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜庚英-6-基]氧基]-乙基]乙胺、環新戊烷四基雙(2,6-二 -t-丁基 -4-甲基苄基)亞磷酸酯、二硬脂醯基季戊四醇二亞磷酸酯等，例如，可使用 IRGAFOS 168、IRGAFOS 12、IRGAFOS 38(以上，BASF 公司製)、ADK STAB 329K、ADK STAB PEP36、ADK STAB PEP-8(以上，(股)ADEKA 製)、Sandstab P-EPQ(Clariant 公司製)、Weston 618、Weston 619G、Weston 624(以上，GE 公司製)等之市售品(均為商品名)。

[0065] 硫系抗氧化劑方面，可舉出二月桂基硫代二

丙酸酯、二硬脂醯基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯、月桂基硬脂醯基硫代二丙酸酯、季戊四醇肆(3-十二烷基硫代二丙酸酯)、季戊四醇肆(3-月桂基硫代二丙酸酯)等，例如，可使用 DSTP「Yoshitomi」、DLTP「Yoshitomi」、DLTOIB、DMTP「Yoshitomi」(以上，(股)API Corporatio 製)、Seenox 412S(SHIPRO 化成(股)製)、Cyanox 1212(Cyanamid 公司製)、SUMILIZER TP-D(住友化學(股)製)等之市售品(均為商品名)。

[0066] 維生素系抗氧化劑方面，可舉出生育酚、2,5,7,8-四甲基-2(4',8',12'-三甲基十三烷基)香豆酮-6-醇等，例如，可使用 IRGANOX E201(BASF 公司製)等之市售品。

內酯系抗氧化劑方面，可使用日本特開平 7-233160 號公報、日本特開平 7-247278 號公報所記載者。又，可使用 HP-136(商品名、BASF 公司製、化合物名：5,7-二-t-丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-3H-苯并呋喃-2-酮)等。

[0067] 胺系抗氧化劑方面，可舉出 IRGASTAB FS 042(BASF 公司製)、GENOX EP(Crompton 公司製、化合物名：二烷基-N-甲基胺氧化物)等之市售品(均為商品名)。

[0068] 此等的抗氧化劑係可單獨使用，或組合 2 種以上使用。本發明之組成物中的抗氧化劑的含量，從不阻礙本發明效果之觀點來看，相對於成分(A)~(H)的合計 100 質量份，較佳為 0.005~5 質量份，再佳為 0.02~2 質量份。

[0069]

(光安定劑)

光安定劑方面，雖可使用紫外線吸收劑或受阻胺系光安定劑等任意者，但較佳為受阻胺系光安定劑。

受阻胺系光安定劑的具體例方面，可舉出 ADK STAB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94(以上，ADEKA 製)、Tinuvin 123、144、440、662、765、770DF、Tinuvin XT 850 FF、Tinuvin XT 855 FF、Chimassorb 2020、119、944(以上，BASF 公司製)、Hostavin N30(Hoechst 公司製)、Cyasorb UV-3346、UV-3526(Cytec 公司製)、Uval 299 (GLC 公司製)、Sanduvor PR-31(Clariant 公司製)等(均為商品名)。

[0070] 紫外線吸收劑的具體例方面，可舉出 ADEKASTAB LA-31、ADEKASTAB LA-32、ADEKASTAB LA-36、ADEKASTAB LA-29、ADEKASTAB LA-46、ADEKASTAB LA-F70、ADEKASTAB 1413(以上，ADEKA 公司製)、Tinuvin P、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 213、Tinuvin 571、Tinuvin 765、Tinuvin 1577ED、Chimassorb 81、Tinuvin 120(以上，BASF 公司製)等。其中，以 BASF 公司製的 Tinuvin 系列為佳、Tinuvin765 更佳。

[0071] 此等的光安定劑係可單獨使用，或組合 2 種以上使用。本發明之組成物中的光安定劑的含量，從不阻

礙本發明效果之觀點來看，相對於成分(A)~(H)的合計 100 質量份，較佳為 0.005~5 質量份，再佳為 0.02~2 質量份。

[0072]

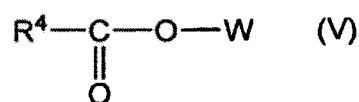
(離型劑)

內部離型劑方面，因對(甲基)丙烯酸酯化合物而言會溶解而良分散，再者，於硬化之際因是低黏度的熔融狀態而分子運動容易，硬化時，可自硬化之樹脂成分分離，且因存在於鑄模與硬化成分之間，而成為具有離型性者，而且離型時，因在熔融狀態為低黏度，所以要求更加提高離型性。內部離型劑並未特別指定，但以脂肪族化合物為佳。

[0073] 作為內部離型劑使用的脂肪族化合物，係以融點為 $-40^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍者為佳、 $-30^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之範圍者更佳。藉由使脂肪族化合物的融點為 -40°C 以上，並不會於硬化時氣化而於製品中產生氣泡等導致外觀不良，可表現出良好的離型性。又，藉由使脂肪族化合物的融點為 180°C 以下，則溶解性會提升而獲得良好的外觀與離型性。

[0074] 上述脂肪族化合物方面，可舉出下述式(V)所示之化合物為佳。

[化2]



(式(V)中， R^4 表示碳數 6~30 之脂肪族烴基。

W 表示氫原子、金屬原子或碳數 1~8 之烴基。

此外，W 為金屬原子時，O 與 W 係離子鍵結著)。

[0075] 式(V)的 R^4 之脂肪族烴基可為直鏈構造或分枝構造，分子鏈內的鍵結狀態可僅為單鍵，亦可包含多重鍵結。具體而言，可為脂肪族飽和烴基或脂肪族不飽和烴基。脂肪族不飽和烴基中的多重鍵結數可為 1 個或 1 個以上。

[0076] R^4 之烴基的碳數為 6~30。碳數未達 6 時，硬化時會揮發而在型與材料之間不存在脂肪族化合物，未表現離型性，又於材料中可能會有氣泡殘留。碳數超過 30 時，材料的運動性會變低，材料中會有脂肪族化合物而使材料不透明，未表現離型性。 R^4 之烴基的較佳碳數 6~26，再佳為 8~22。

[0077] 式(V)之 W 中的金屬原子方面，可舉出鋰或鈉等之鹼金屬，鎂、鈣等之鹼土類金屬，鋅、鋁。

此外，W 為鹼土類金屬或鋁時，因 2 價以上之故，脂肪族化合物的式(V)係以 $(R^4-CO-O)_q-W$ 所示，q 為 2~4。

[0078] 式(V)的 W 中的脂肪族烴基可為直鏈構造或分枝構造，分子鏈內的鍵結狀態可僅為單鍵，亦可包含多重鍵結。具體而言，脂肪族飽和烴基或脂肪族不飽和烴基。

脂肪族不飽和烴基中的多重鍵結數可為 1 個或 1 個以上。W 之脂肪族烴基的碳數為 1~8。碳數為 8 以上時，會導致脂肪族化合物的融點上昇或溶解性降低，脂肪族化合

物會組入硬化時樹脂成分中，且會偏在，未表現離型性，且有成為不透明之虞。W 之脂肪族烴基的較佳碳數為 1~6。

[0079] 此外，為了表現良好的離型性，一般式(V)所示之脂肪族化合物的 W 為氫原子時， R^4 係以碳數 6~20 之脂肪族烴基者為佳。又，W 為金屬原子時， R^4 係以碳數 6~18 之脂肪族烴基者為佳。W 為脂肪族烴基時， R^4 與 W 之脂肪族烴基的碳數合計以 7~30 者為佳。

[0080] 本發明中的離型劑的含量，相對於成分(A)~(H)的合計 100 質量份，0.01~10 質量份，較佳為 0.01~5 質量份。離型劑的含量若超過 10 質量份，則鑄模形狀之轉印性或對熱的形狀安定性有無法保持之虞。此外，若未達 0.01 質量份，則有無法獲得離型性之虞。

[0081] 本發明之組成物係可使上述之成分(A)~(H)以既定的量比混合來調製。混合方法並未特別限定，可使用攪拌機(mixer)等之任意的公知手段。又，可於常溫、冷卻下或加熱下、常壓、減壓下或加壓下予以混合。

[0082] 本發明之組成物，可為例如下作為光半導體用的反射材(反射材)之合適的材料，可降低發光裝置製造時產生的引線框架成形體之蹺曲或未填充。又，可提升發光裝置之量產性及光反射率之壽命，可抑制成形後產生的毛邊，省略去毛邊。藉此，可提升成形體之耐電解處理後的品質。

又，本發明之組成物係可在成形時的使用溫度下得以

讓可使用的時間變長之材料。

[0083] 硬化物係可使用本發明之組成物以轉注成形、壓縮成形或射出成形來製造。

轉注成形時，係使用轉注成形機，以例如夾持力 5~20kN、於成形溫度 100~190℃ 下成形時間 30~500 秒，較佳為於成形溫度 100~180℃ 下成形時間 30~180 秒予以成形。壓縮成形時，係使用加壓成形機，並以例如於成形溫度 100~190℃ 下成形時間 30~600 秒，較佳為於成形溫度 110~170℃ 下成形時間 30~300 秒予以成形。任一成形法中，皆可於例如 150~185℃ 下 0.5~24 小時進行後硬化。

使用液狀射出成形，係可以例如夾持力 10kN~40kN、於成形溫度 100~190℃ 下成形時間 30~500 秒，較佳為於成形溫度 100~180℃ 下成形時間 20~180 秒予以成形。

又，將本發明之組成物以轉注成形、壓縮成形、液狀樹脂射出成形、插入成形等予以成形之際，可進行預備聚合。

[0084]

[熱硬化樹脂之製造方法]

本發明之熱硬化樹脂之製造方法，係含下述步驟 (1)~(4)：

(1) 將本發明之熱硬化性組成物供給至柱塞內之步驟、

(2) 將已填充至柱塞內之熱硬化性組成物藉由柱塞，填充至鑄模內的空腔之步驟、

- (3) 於空腔內將熱硬化性組成物予以熱硬化之步驟、
- (4) 將已熱硬化之熱硬化樹脂取出之步驟。

[0085] 本發明之熱硬化性組成物因是低黏度材料，若對鑄模內加壓進行填充的話，組成物中的液體成分即使在 $1\mu\text{m}$ 的縫隙之間也可填充。此外，本發明之熱硬化性組成物因含球狀二氧化矽或白色顏料，在將熱硬化性組成物填充至鑄模內的空腔之步驟，會有僅熱硬化性組成物的樹脂成分被填充之「脫液」現象發生之虞。又，本發明之組成物因是熱硬化性，必須加熱直到成形之前，且除了於成形時必須充分地加熱之外，若加熱硬化時有氣，則有硬化不完全之虞。

本發明之成形方法中，並非是因使用螺槳式射出成形機，而是因使用具備柱塞之柱塞式射出成形機，所以才使得即使是低黏度組成物也能夠防止洩漏(back flow(倒流))或脫液現象的發生。又，因於空腔內熱硬化之故，而可在氧不存在下熱硬化。因此，本發明之成形方法係以作為本發明之熱硬化性組成物的成形方法為佳。

[0086] 圖 1 係表示可實施本發明之射出成形方法的成形機之一實施形態的圖。

圖 1 之成形機乃是具有將本發明之熱硬化性組成物擠壓至鑄模之柱塞機構的射出成形機，具備有圖 1 所示具柱塞 11 之填充裝置 10、並具備有圖 2(A)所示空腔 21 的鑄模 20，且雖圖示省略，但具備有作為接續於用以將鑄模 20 內的空腔 21 予以脫氣之細孔的脫氣手段之減壓裝置、

作為經接續至鑄模 20 的加熱手段之加熱裝置與冷卻裝置。經成形之材料係本發明之熱硬化樹脂。

[0087] 填充裝置 10 方面，可使用公知具有柱塞之填充裝置。通常，具有柱塞 11 之填充裝置 10，如圖 1 所示，具備送料部與抗逆止機能，使該螺槳 12 旋轉，藉此將自未圖示之投入口投入之材料進行送料、攪拌及混合，但本實施形態中，因投入均一液體之原料組成物，並不需要攪拌及混合。因此，不需要螺槳形狀，只要是可自投入口的壓送使材料送料與抗逆止機能即可。

[0088] 本發明之熱硬化性組成物的成形方法，乃是在將已供給至柱塞內之熱硬化性組成物藉由柱塞而填充至鑄模內的空腔之步驟中，透過溫度控制在 50℃ 以下之流動路徑而將熱硬化性組成物填充至鑄模內的空腔中。使用圖 2 所示之裝置來實施本發明之成形方法時，若填充裝置 10 中的原料組成物之流動路徑 13 及鑄模 20 中的導入路徑可對應上述流動路徑，並使用冷卻部 14 來溫控該流動路徑至 50℃ 以下即可。

[0089] 本發明之熱硬化性組成物的成形方法，較佳為在將已填充至柱塞內之熱硬化性組成物藉由柱塞而填充至鑄模內的空腔之步驟中，於柱塞及空腔間的流路部具有遮斷硬化液的流動與熱的授受之閘門系統。以下，使用圖 2 來說明本發明之成形方法。

使用圖 2 所示裝置來實施本發明之成形方法時，針部 223 及開口部 222 乃對應於上述閘門系統。如上述，藉由

針部 223 移動至可動鑄模 23 側並將開口部 222 閉鎖，導入路徑 221 係於加熱部 22A 之前被分斷，被導入至導入路徑 221 的組成物留在冷卻部 22B 內，可遮斷組成物的流動與熱的授受。可遮斷組成物的流動與熱的授受之系統方面，係有閥閘門系統或停閉噴嘴系統等。

加熱裝置乃是將加熱部 22A 及可動鑄模 23 予以加熱之裝置。藉由此等的加熱，可使空腔 232 內的溫度(亦稱「空腔溫度」)成為既定的溫度。本發明之成形方法，較佳為使空腔部的鑄模溫度成為 100℃ 以上、180 度以下。

冷卻裝置乃是冷卻原料組成物的流動路徑之裝置。具體而言，若可使填充裝置 10 及鑄模 20 之冷卻部 22B 冷卻至 10℃ 以上、50℃ 以下者即可。

此外，射出成形時，圖 1 之針部 15 與圖 2 之針部 223 對應、圖 1 之流動路徑 13 與圖 2 之導入路徑 221 對應。

[0090] 使用上述成形機之熱硬化性組成物的成形方法，包含例如將既定量的熱硬化性組成物供給至柱塞內之步驟(供給步驟)、將已填充至柱塞內之熱硬化性組成物藉由柱塞而填充至鑄模內的空腔之步驟(填充步驟)、於空腔內將熱硬化性組成物予以熱硬化之步驟(硬化步驟)，以及將熱硬化性組成物熱硬化之硬化物取出之步驟(離型步驟)。

[0091]

(供給步驟)

使成形以轉注成形或壓縮實施時，係可藉由使用注射器等之供給裝置而將材料適量插入鑄模內的柱塞部來計量。

將成形以射出成形來實施時，乃是將原料組成物自未圖示之投入口注入至圖 1 所示填充裝置 10 中。投入的原料組成物被押出至流動部 13，接著以柱塞 11 計量既定量。計量終了後或射出前，螺槳 12 會前進，具有柱塞 11 動作時成為逆止閥之機能。此時，流動路徑因藉由冷卻裝置而冷卻之故，原料組成物並不會硬化，而是順暢地流動。

[0092]

(填充步驟)

填充步驟係對應於圖 2(B)。

將熱硬化性組成物注入空腔時，可接續至讓空腔內的空氣逃走的通氣孔或如圖 2 之減壓管 240 之減壓裝置，且有必要預先使具可將空腔內減壓之備有細孔的空腔內予以減壓。理由乃是將熱硬化性組成物注入至空腔中，並在完全填充之過程，通氣孔因空腔內的空氣跑出，空腔內減壓則因在無空氣之狀態而得以完全地填充。在無此機構時，於材料填充時，必須要有抽出空腔內的空氣之機構(例如通氣孔機構)。

在成形熱硬化性組成物方面，首先，係使可動鑄模 23 接近固定鑄模 22，實施夾持(圖 2(A))。可動鑄模 23 之彈性構件 238 係在該接於固定鑄模 22 之彈性構件 224 之

位置使可動鑄模 23 之移動暫時停止。

[0093] 對熱硬化性組成物的空腔之填充，乃藉由將閘門系統的閘門打開(使針部 223 移動至固定鑄模 22 側)，並將熱硬化性組成物填充至鑄模內的空腔 21 來進行。可動鑄模 23 及固定鑄模 22 上所設的加熱部 22A 係於平時預先加溫，以使空腔溫度為 60°C 以上，較佳為 100°C 以上 180°C 以下，特別佳為 110°C 以上 170°C 以下之方式來設定。

此外，使用射出成形機時，在開始自射出部對空腔注入時，乃將停閉噴嘴(視情況可為閥閘門)的噴嘴打開，使射出部的柱塞可動，將熱硬化成分注入至空腔內。使用轉注成形機時，因自柱塞內至空腔部為止使其全部硬化之故，若材料往空腔為可流動即可，無須遮斷熱的授受。

[0094]

(硬化步驟)

硬化步驟為圖 2(C)所對應。

若對空腔 21 之原料組成物的填充完成，則同時原料組成物的硬化開始，但為了提升成形品的轉印性，有必要外加既定的壓力使其硬化。意即，以使柱塞 11 加壓至 1.0MPa 以上 15MPa 以下之狀態者為佳。為了提升轉印性，對原料組成物所加之此壓稱為保壓。

硬化步驟，較佳是於硬化開始後提高熱硬化性組成物的注入壓，於硬化完成前實施保壓，保壓完成後，關閉閘門系統的閘門來進行熱硬化。具體而言，閘門的關閉方

法，係使針部 223 前進並關閉開口部 222。成形過程中，使冷卻裝置運作，並將原料組成物的流動路徑全域，意即成形機之填充裝置 10 及鑄模 20 之固定鑄模 22 上所設的冷卻部 22B 予以冷卻。此時，流動路徑全域係以維持在 10℃ 以上、50℃ 以下者佳、特別佳係設定至 30℃ 以下。

[0095] 以下，乃就於柱塞 11 下的保壓與保壓開始的時機予以說明。圖 3 表示本實施形態中原料組成物的黏度與時間的關係圖。圖 3 中，自將材料注入空腔至填充完成為止的期間 P1 係相當於對材料加熱至硬化開始為止的誘導期。硬化步驟被分為加熱使材料開始硬化到完成硬化為止之間的硬化初期 P2，以及硬化完成之硬化後期 P3 的 2 段階。原料組成物的黏度，在誘導期 P1 中，維持低黏度而無變化，在硬化初期 P2 中，乃自低黏度到高黏度，顯示出顯著地黏度變化，而硬化後期 P3 則在高黏度的狀態下緩慢地上升。

[0096] 硬化初期 P2 不只是原料組成物從液體變化成固體之黏度變化而已，也因發生體積變化而收縮。因此，實際的成形若未對原料組成物施壓，則成形品會成為轉印性差者。為了使轉印性變佳，有必要在對原料組成物加壓(保壓)並使原料組成物密著於鑄模 20 上的同時，自閘門部分填補原料組成物。

但是，本實施形態之原料組成物般的低黏度材料中，材料黏度若是在低黏度的狀態下加壓的話，因是低黏度材料，所以會有材料從固定鑄模 22 與可動鑄模 23 的縫隙之

間洩漏出並硬化(毛邊)的不良現象，或是因原料組成物浸透至押出插梢周圍的縫隙之間等導致發生押出插梢的動作不良等。此外，即使是在硬化初期 P2 黏度變高的狀態或是在硬化後期 P3 的狀態下加壓，因原料組成物的黏度高之故，並不會壓縮變形，不使轉印性提升。因此，為了獲得轉印性高的成形品，必須使保壓開始的時機(保壓開始時刻 T)配合自硬化步驟之誘導期 P1 移行至硬化初期 P2 的時機。

[0097] 在此，若檢出空腔 21 內原料組成物的黏度，係可決定保壓開始時刻 T，但為了測定原料組成物的黏度，有必要於鑄模 20 之空腔 21 中組入測定原料組成物黏度之裝置。此係除了鑄模 20 大型化之外，在機構上也顯得複雜，製作費用也顯著變高，並不實際。

本實施形態中的原料組成物係於硬化初期 P2 時，在增黏的同時開始收縮。因此，若檢出收縮開始的時間，則可適當地決定保壓開始時刻 T。

[0098] 硬化步驟中，藉由以上述條件來進行保壓，係可防止成形品的凹痕或歪斜，並可提升轉印性。

在一定時間的保壓完成後，係如圖 2(C)所示，使針部 223 前進而閉塞開口部 222，在不使未硬化部分產生下，乃在一定時間加熱使原料組成物完全硬化。

在此，使柱塞 11 前進而將熱硬化性組成物填充至鑄模 20 之空腔 21 內，令填充所需時間為 t_1 。填充若完成，則柱塞 11 會停止。又，原料組成物的硬化若開始，則同

時會發生熱硬化性組成物的收縮，故填充步驟完成後停止之柱塞 11 會開始再度前進。令從填充步驟完成到因收縮而使柱塞 11 開始再度前進為止所需要的時間 t_2 。再來，令加熱而使原料組成物完全硬化所需要的時間為 t_3 時， $t_1+t_2+t_3$ (填充步驟與熱硬化步驟所需要的合計時間)較佳為 0.2 分~3 分。更佳 0.2 分~2 分。0.2 分以下時，會有未硬化發生之虞，3 分以上時，從量產性之觀點來看較不佳。

[0099]

(離型步驟)

離型步驟，圖 2(D)來對應。

將可動鑄模 23 遠離固定鑄模 22，可取出空腔內的硬化物。離型性差時，亦可適當地在鑄模內設置噴灑機構。

[0100]

[硬化物]

本發明之硬化物(熱硬化樹脂)，係可藉由將上述說明之本發明之熱硬化性組成物以熱聚合後硬化而得，較佳為藉由本發明之製造方法所成形之硬化物。

本發明之硬化物，例如，較佳可利用作為光半導體發光裝置用的反射材等。使用本發明之硬化物的反射材，即使是長時間使用，反射率也不會降低，且在可見光領域的反射率高、耐熱性、耐候性優異，與周邊構件之密著性亦優。

[0101] 本發明之反射材係在可見光領域的反射率高，即使是長時間使用，反射率降低幅度小。本發明之反

射材在波長 450nm 之光反射率，初期值較佳為 85%以上，再佳為 90%以上，更佳為 93%以上，150℃、1,000 時間的劣化測試後之光反射率自初期反射率的降低量係以達成 20%以下為佳，再佳為 15%以下，更佳為 10%以下。此外，光反射率係由實施例中記載之方法求得。

[0102]

[光半導體發光裝置]

本發明之光半導體發光裝置係含上述說明之本發明之反射材。光半導體發光裝置的其他構成係可為公知者。

本發明之光半導體元件搭載用基板及光半導體發光裝置進一步以圖式來說明。圖 4 表示本發明之光半導體元件搭載用基板及光半導體裝置之一實施形態的概略剖面圖。圖 4(a)表示引線框架 510。

[0103] 圖 4(b)表示將樹脂成形體成形於圖 4(a)的引線框架 510 上作為反射材 521 之光半導體元件搭載用基板 520。光半導體元件搭載用基板 520 乃具有由引線框架 510 及反射材 521 所成的底面以及由反射材 521 所成的內周側面構成之凹部。構成反射材 521 之樹脂成形體係使本發明之組成物硬化者。

[0104] 圖 4(c)表示光半導體發光裝置 530，其係於圖 4(b)的光半導體元件搭載用基板之引線框架上搭載光半導體元件 531，並使光半導體元件 531 與未搭載光半導體元件 531 之另一引線框架藉由金屬線 532 接合，並將凹部以透明樹脂(封止樹脂)533 予以封止所成之光半導體發光裝

置 530。封止樹脂之內部，亦可包含用以將藍色等之發光轉換成白色之螢光體 534。

[0105] 又，圖 5 係顯示本發明之光半導體元件搭載用基板及光半導體發光裝置的別的實施形態之概略剖面圖。

圖 5(a)表示引線框架 610。

圖 5(b)表示光半導體元件搭載用基板 620，其係於圖 5(a)的引線框架 610 之間將樹脂成形體成形作為反射材 621 之光半導體元件搭載用基板 620。光半導體元件搭載用基板 620 具備有引線框架 610 以及於引線框架 610 之間的本發明之反射材 621。

[0106] 圖 5(c)表示具備有圖 5(b)的光半導體元件搭載用基板之光半導體發光裝置 630。引線框架 610 上搭載光半導體元件 631，且藉由接合金屬線 632 予以電性接續之後，以轉注成形或壓縮成形等之方法一起將由透明封止樹脂 633 所成之封止樹脂部予以硬化成形施予光半導體元件 631 之封止後，藉由切割進行個片化。封止樹脂的內部亦可含有用以將藍色等之發光轉換成白色之螢光體 634。

[0107] 光半導體元件搭載用基板之各部的尺寸、形狀，並未特別限定，適當地設定即可。又，封止樹脂(封止材)，例如可由環氧樹脂、聚矽氧樹脂、丙烯酸酯樹脂等所構成。

[實施例]

[0108] 以下列舉本發明之實施例以進一步詳細說明，但本發明並不限於此等的實施例。

[0109]

實施例 1-30 及比較例 1-10

以表 1-4 中所示之原料及組成比調製熱硬化性組成物，以下述所示之成形條件 A 或 B 得到成形品。

此外，組成物的調製，首先，分別計量液體成分及添加劑成分，並將此等予以混合、攪拌。其次，分別計量無機成分後予以添加，最後經攪拌而成組成物。摻合無機成分的順序，依序為 (H) 成分、(G) 成分、(C) 成分、(B) 成分。

攪拌裝置方面，乃是使用可以自轉與公轉攪拌之攪拌裝置。轉數方面，自轉 1000rpm 與公轉 2000rpm 旋轉時間為 1 分鐘。

[0110]

[LTM 成形(成形條件 A)]

成形機：液狀轉注成形機 G-Line、APIC YAMADA 公司製

低溫部的流路溫度：25℃

流路及遮斷方法：使用注射器之手動遮斷

高溫部的流路溫度及空腔溫度：使用 PERBUTYL[®] E 作為添加劑時設定為 150℃，使用 PERHEXA[®] HC 作為添加劑時設定為 130℃。

填充時間：10 秒

填充壓力：2MPa(填充時間優先)

保壓時間：15 秒

保壓時壓力：5MPa

硬化時間：90 秒

[0111]

[LIM 成形(成形條件 B)]

成形機：液狀熱硬化性樹脂射出成形機 LA-40S、
(股)Sodick 公司製

低溫部的流路溫度：15℃

流路及熱遮斷方法：使用停閉噴嘴

高溫部的流路溫度及空腔溫度：使用 PERBUTYL[®] E
作為添加劑時設定為 150℃，使用 PERHEXA[®] HC 作為添
加劑時設定為 130℃。

填充時間：10 秒

填充時壓力：2MPa(填充時間優先)

保壓時間：15 秒

保壓時壓力：5MPa

硬化時間：90 秒

[0112] 熱硬化性組成物的調製中使用的各成分係如
下述：

[成分(A)：(甲基)丙烯酸酯化合物]

AM：金剛烷基甲基丙烯酸酯(M-104，出光興產股份
公司製、在 25℃ 之黏度：10mPa・s)

IBMA：1-異苄基甲基丙烯酸酯 (IB-X，共榮社化學股份有限公司製、在 25℃ 之黏度：10mPa·s)

[0113]

[成分(D)、(E)、(F)：(甲基)丙烯酸酯化合物]

LA：月桂基丙烯酸酯 (SR335，ARKEMA 股份有限公司製)

StMA：硬脂醯基甲基丙烯酸酯 (共榮社化學股份有限公司製)

SR351：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (ARKEMA 股份有限公司製)

GMA：環氧丙基甲基丙烯酸酯 (BLEMME GH，日本油脂股份有限公司製)

DCP：三環癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯 (新中村化學工業股份有限公司製)

A-DON-N：1,10-癸烷二醇二丙烯酸酯 (新中村化學工業股份有限公司製)

3000MK：雙酚 A 二環氧丙基醚甲基丙烯酸加成物 (3000MK，共榮社化學股份有限公司製)

MMA：甲基甲基丙烯酸酯 (廣島和光股份有限公司製)

[0114]

[成分(B)：球狀二氧化矽]

CRS1085-SF630：平均粒徑(D50)15μm 之球狀二氧化矽 (股份公司龍森製)

CR1015-MSR35TS：平均粒徑(D50)15μm 之球狀二氧化矽 (股份公司龍森製)

CRS1035-LER4：股份公司龍森 平均粒徑(D50)2 μ m
之球狀二氧化矽

TS12-046HA：平均粒徑(D50)15 μ m 之球狀二氧化矽
(新日鐵住金材料股份公司 Micron Company 製

[0115]

[成分(C)：白色顏料]

PC-3：氧化鈦(石原產業股份公司製)平均粒徑 0.2 μ m

[0116]

[成分(G)：板狀填料]

TP-A：滑石(富士滑石工業股份公司)平均粒徑 5 μ m

[0117]

[成分(H)：奈米粒子]

R711：煙氣二氧化矽(日本 AEROSIL 股份公司製)粒
徑 5~50nm

[0118]

[添加劑]

Tinuvin765：紫外線吸收劑(BASF JAPAN 股份公司
製)

StMg：硬脂酸鎂(日本油脂股份公司製)

StZn：硬脂酸鋅(大日化學工業股份公司製)

PERBUTYL[®] E：有機過氧化物(日本油脂股份公司製)

PERHEXA[®] HC：有機過氧化物(日本油脂股份公司
製)

[0119] 就已調製之組成物及所得之成形品，進行以

下之評價。將結果顯示於表 1-4。

(1) 黏度測定方法

就已調製之組成物，係使用黏彈性測定裝置以下述條件測定溶融黏度。

裝置名：Anton Paar 公司製 physica MCR301

測定法：PLATE/PLATE

PLATE 徑：25mm ϕ

溫度：25℃

PLATE、PLATE 間隔：0.6mm

剪斷速度：1~200(1/s)

在此剪斷速度領域下，令 10(1/s)與 100(1/s)之剪斷黏度為黏度。

此外，當測定時發生滑動而無法測定時，在厚度不變化的範圍下，亦有施予正交力的情況。

[0120]

(2) 常溫保管性

將已調製之組成物於 25℃ 放置 2 天，之後，係於利用使用之鑄模來成形之際，在未發生短路或毛邊時評價為「○」、單一者發生時評價為「△」、兩者均發生時評價為「×」。

[0121]

(3) 鑄模及良成形之評價

成形性評價之鑄模係使用具有寬幅(10mm)×長度

(50mm)×厚度(1mm)的通氣孔，而流動末端部中，係使用具有寬幅(5mm)×長度(10mm)×厚度(0.03mm)的通氣孔者。又，特性評價用的鑄模係使用幅(50mm)×長度(50mm)×厚度(2mm)的鑄模。

(3-1) 成形性評價

成形性評價方面，乃確認短路有無發生。將鑄模設定於既定的溫度，目視在 10 秒～15 秒之間使其填充的過程中，發生成形品孔隙或者是未填充兩者時評價為×、發生單一者時評價為△、皆未發生時評價為○。

(3-2) 毛邊發生的有無

將鑄模設定於既定的溫度，目視在 10 秒～15 秒之間使其填充的過程中，成形品有超過通氣孔部末端之毛邊或自通氣孔部以外的部分產生毛邊時，評價為「×」，發生單一者時評價為「△」、均未發生時評價為「○」。

[0122]

(4) 光反射率測定

就所得之成形品，使用附有萬用大型試料室單元((股)島津製作所製、商品名：MPC-2200)之自記分光光度計((股)島津製作所製、商品名：UV-2400PC)，測定硬化物試驗片之光反射率。

[0123]

(5) LED 通電試驗(耐光性之評價)

於實裝了藍色 LED((股)GeneLite 製、商品名：OBL-CH2424)之 LED 封裝上，固定硬化物的試驗片，在環境溫度 60℃ 下，以電流值 150mA 通電 1 週使其發光，之後目視觀察硬化物試驗片之 LED 的光照射面，藉由下述基準予以評價。

○：未變色

×：光照射面變色成褐色

[0124]

(7) 彎曲彈性率及彎曲強度測定

就所得之成形品，依據 ISO178 來測定彎曲彈性率及彎曲強度。

[0125]

(8) 耐熱性評價

在測定了硬化物試驗片之初期值的光反射率後，於烘箱以 180℃ 加熱 72 小時，之後測定加熱後的硬化物試驗片之光反射率。

初期的反射率至加熱後的反射率，其差未達 5%時記為○、5%以上且未達 10%時記為△、10%以上時記為×。

[0126]

[表1]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10
原料	單體	AM	6	8	7	7	6	6	8	8	7
		IBMA	6	7	6	6	6	8	8		
		LA	6	7	6	5	5	6	4	4	5
		StMA									
		SR351	0.8	0.8							
		GMA	2.3	2.2	2	2	3	3	2	2	3
		DCP		3	5						
		A-DOD-N				5	6		6	6	5
		3000MK						5			
		MMA									
	氧化矽	CRS1085-SF630	75	75	60	60	60	55	60	70	65
		CRS1015-MSR35TS									60
		CRS1035-LER4									
		TS12-046HA									
	白色	PC-3	10	10	10	10	10	15	10	10	10
	滑石	TP-A25		10	10	10	10	10		5	10
	添加劑	Tinurin765	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		StMg	1.5			1.5	1.5				1.5
		StZn		1	1.5			1.5	1	2	1.5
		R711					1	2	1	4	3
		PERBUTYL® E	0.18			0.25	0.23				0.23
		PERHEXA® HC		1	0.8			1	0.8	1	1
		CEL-W-7005									
	全部 [質量%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100
製造方法	成形方法		LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM	LTM
	流路遮斷有無		有	有	有	有	有	有	有	有	有
	流路閉塞有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無
評價結果	短路發生有無		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	毛邊有無		△	△	○	○	○	○	△	○	○
	常溫保管性		×	×	△	△	○	○	○	○	○
	剪斷黏度 [Pa·s]	10(1/s)	13	13	12	12	15	20	20	8	10
		100(1/s)	2	2	3	3	4	4	6	1	2
	光反射率[%]		94	94	94	94	94	95	94	94	94
	彎曲彈性率[MPa]		7500	7500	6500	6500	6500	7000	6500	6000	6500
	彎曲強度[MPa]		70	70	45	45	45	45	45	70	50
	耐熱性		○	○	△	△	○	○	△	○	○
	耐光性		○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0127]

[表2]

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例20	
原料	單體	AM		6		7		4.5		15.75		6
		IBMA	6		8		6		12.8		13.5	
		LA	5	6	4	5	5	4.5	6.4	11.25	11.25	6
		StMA										
		SR351										
		GMA	3	3	2	3	3	2.25	3.2	6.75	6.75	3
		DCP										
		A-DOD-N	6		6	5	6		9.6	11.25	13.5	
		3000MK		5				3.75				5
	MMA											
	氧化矽	CRS1085-SF630										
		CRS1015-MSR35TS	60	60	65	45	45	48	38			
		CRS1035-LER4				15	15	17	15			
		TS12-046HA								35	35	60
	白色	PC-3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	滑石	TP-A25	10	10	5	10	10	10	5	10	10	10
	添加劑	Tinuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		StMg				1.5		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		StZn	1.5	1	1.5		1.5					
		R711	2	2	0.5	2	3	3	0.5	3	3	3
		PERBUTYL® E				0.23		0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
		PERHEXA® HC	1	0.8	1		1					
		CEL-W-7005										
	全部 (質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
製造方法	成形方法		LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	
	流路遮斷有無		有	有	有	有	有	有	有	有	有	
	流路閉塞有無		無	無	無	無	無	無	無	無	無	
評價結果	短路發生有無		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	毛邊有無		○	○	○	○	○	○	△	△	△	
	常溫保管性		○	○	○	○	○	○	△	△	△	
	剪斷黏度 [Pa·s]	10(1/s)	20	40	12	14	15	50	14	8	8	45
		100(1/s)	5	9	3	3	3	15	3	2	2	10
	光反射率 [%]		94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
	彎曲彈性率 [MPa]		6500	6500	6500	6500	6500	13000	5500	4000	4000	5500
	彎曲強度 [MPa]		45	45	50	45	45	40	40	35	35	40
	耐熱性		○	△	○	○	○	△	○	○	○	△
	耐光性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0128]

[表3]

			實施例21	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	實施例27	實施例28	實施例29	實施例30	
原料	單體	AM		6		8		7		6			
		IBMA	8		6		7		6		8	8	
		LA	4	6	6	7	6	5	5	6	4	4	
		StMA											
		SR351		0.75	0.75								
		GMA	2	2.25	2.25	2	2	3	3	3	2	2	
		DCP				3	5						
		A-DOD-N	6					5	6		6	6	
		3000MK								5			
		MMA											
	氧化矽	CRS1085-SF630		75	75	60	60	60	60	60	60	70	65
		CRS1015-MSR35TS											
		CRS1035-LER4											
		TS12-046HA	65										
	白色	PC-3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	滑石	TP-A25	5			10	10	10	10	10		5	
	添加劑	Tinuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		StMg	1.5	1.5			1.5	1.5					
		StZn			1	1.5			1.5	1	2	1.5	
		R711	0.5					1	2	1	4	3	
		PERBUTYL® E	0.23	0.18			0.25	0.23					
		PERHEXA® HC			1	0.8			1	0.8	1	1	
		CEL-W-7005											
	全部 [質量%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
製造方法	成形方法		LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	
	流路遮斷有無		有	無	無	無	無	無	無	無	無	無	
	流路閉塞有無		無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
評價結果	短路發生有無		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	毛邊有無		○	△	△	○	○	○	○	○	△	○	
	常溫保管性		○	△	△	△	△	○	○	○	○	○	
	剪斷黏度 [Pa·s]	10(1/s)	25	13	13	12	12	15	18	20	8	12	
		100(1/s)	6	2	2	3	3	4	4	6	1	2	
	光反射率 [%]		94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	
	彎曲彈性率 [MPa]		6500	7500	7500	6500	6500	6500	6500	5500	6000	6500	
	彎曲強度 [MPa]		50	50	50	45	45	45	45	40	70	50	
	耐熱性		○	○	○	△	△	○	○	△	○	○	
耐光性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[0129]

[表4]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
原料	單體	AM	2		2				2
		JBMA	24		24			24	
		LA	12	1	12	1		5	12
		StMA							
		SR351							
		GMA	6	1	6	1		6	1
		DCP							
		A-DOD-N	18	2	18	2		5	18
		3000MK							
		MMA					10		
	氧化矽	CRS1085-SF630	30	69	30	69		70	30
		CRS1015-MSR35TS							
		CRS1035-LER4							
		TS12-046HA							
	白色	PC-3	10	25	10	25		10	10
	滑石	TP-A25							
	添加劑	Tinuvin765	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
		StMg	1.5		1.5			1.5	
		StZn		1.5		1.5		1.5	
		R711							
		PERBUTYL® E		1		1			1
		PERHEXA® HC	1		1		1	1	
		CEL-W-7005				100			
		全部 [質量%]	100	100	100	100	100	100	100
製造方法	成形方法	LTM	LTM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM	LIM
	流路遮斷有無	有	有	有	有	有	有	有	有
	流路閉塞有無	無	無	無	無	無	無	無	無
評價結果	短路發生有無	○	×	○	×	-	○	○	×
	毛邊有無	×	△	×	△	-	×	×	△
	常溫保管性	×	△	×	△	-	×	×	○
	剪斷黏度 [Pa·s]	10(1/s)	2	750	2	750	>1000	8	2
		100(1/s)	0.1	40	0.1	40	>1000	1	0.1
	光反射率[%]	94	95	94	95	-	94	94	94
	彎曲彈性率[MPa]	2000	13000	2000	13000	-	5500	2000	13000
	彎曲強度[MPa]	30	30	30	30	-	40	30	30
	耐熱性	○	○	○	○	-	×	○	○
	耐光性	○	○	○	○	-	×	○	○

[產業上之可利用性]

[0130] 本發明之組成物及硬化物，適用於作為光半導體發光裝置用的反射材之原料。

[0131] 上述雖詳細地說明了幾個本發明之實施形態及/或實施例，但熟知該領域之業者在不實質地脫離本發明之新穎的教示及效果之下，可輕易地於此等例示之實施形態及/或實施例加入多種變更。因此，此等多種的變更乃含於本發明之範圍中。

在此，乃將本案巴黎優先基礎之日本申請案的說明書內容全部在此援用。

【符號說明】

[0132]

10：填充裝置
11：柱塞
12：螺槳
13：流動路徑
14：冷卻部
15：針部
20：鑄模
21：空腔
22：固定鑄模
221：導入路徑
222：開口部
223：針部
224：彈性構件
22A：加熱部
22B：冷卻部
23：可動鑄模
232：空腔
238：彈性構件
240：減壓管

- 510：引線框架
- 520：搭載用基板
- 521：反射材
- 530：光半導體發光裝置
- 531：光半導體元件
- 532：金屬線
- 533：封止樹脂
- 610：引線框架
- 620：搭載用基板
- 621：反射材
- 630：光半導體發光裝置
- 631：光半導體元件
- 632：接合金屬線
- 633：透明封止樹脂



公告本

I639642

發明摘要

※申請案號：104120183

※申請日：104 年 06 月 23 日

※IPC 分類：

C08L 33/06 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

B29C 47/00 (2006.01)

B29C 47/78 (2006.01)

H01L 33/56 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性組成物及該熱硬化樹脂的製造方法

【中文】

本發明係一種熱硬化性組成物，其係含

(A) 在 25℃ 之黏度係 1~300mPa·s 之取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B) 球狀二氧化矽、及

(C) 白色顏料，

且 25℃ 下 10s⁻¹ 之剪斷黏度係 1Pa·s 以上 500Pa·s 以下、25℃ 下 100s⁻¹ 之剪斷黏度係 0.3Pa·s 以上 100Pa·s 以下。

【英文】

申請專利範圍

1. 一種熱硬化性組成物，其係包含下述成分(A)～(D)及(G)作為必須成分，且可包含選自下述成分(E)、(F)及(H)所組成之群選出的 1 種以上作為任意成分，且在 25℃ 之 10s^{-1} 之剪斷黏度係 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，在 25℃ 之 100s^{-1} 之剪斷黏度係 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，

前述熱硬化性組成物中之前述成分(A)、(D)、(E)及(F)之合計含量相對於前述成分(A)～(H)的合計 100 質量%係 7～50 質量%，

前述成分(B)、(C)、(G)及(H)之合計含量相對於前述成分(A)～(H)的合計 100 質量%係 50～93 質量%；

(A)在 25℃ 之黏度為 $1\sim 300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之取代或無取代的碳數 6 以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物

(B)球狀二氧化矽

(C)二氧化鈦

(D)(甲基)丙烯酸或具有極性基之單官能(甲基)丙烯酸酯化合物

(E)前述成分(A)及前述成分(D)以外的單官能(甲基)丙烯酸酯化合物

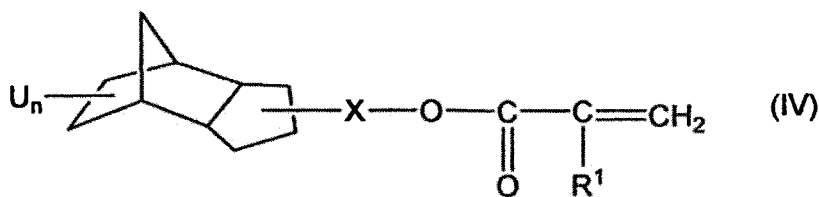
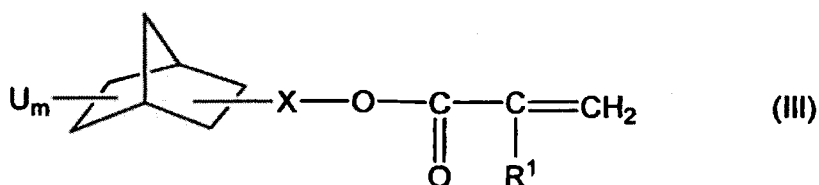
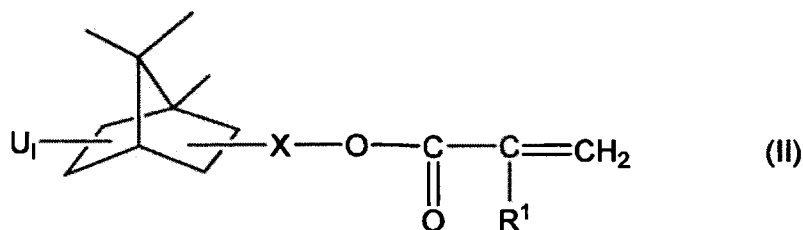
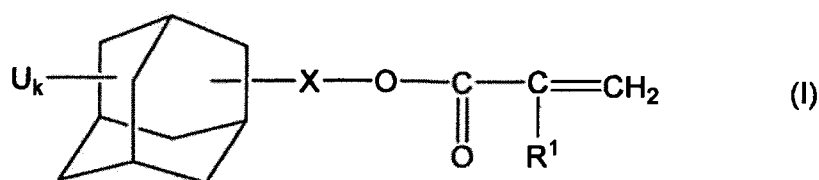
(F)由前述成分(A)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物所組成之群選出的 1 種以上之化合物

(G)板狀填料

(H)奈米粒子。

2. 如請求項 1 之熱硬化性組成物，其中，前述成分 (A) 為下述一般式 (I) 所示之具有金剛烷基之(甲基)丙烯酸酯化合物、下述一般式 (II) 所示之具有異莰基之(甲基)丙烯酸酯化合物、下述一般式 (III) 所示之具有降莰基之(甲基)丙烯酸酯化合物、或下述一般式 (IV) 所示之具有二環戊基之(甲基)丙烯酸酯化合物：

[化1]



(式 (I)、(II)、(III) 及 (IV) 中， R^1 各自獨立地表示氫原子或甲基；

X 各自獨立地表示單鍵、碳數 1~4 之伸烷基、或碳數 1~4 之氧基伸烷基；

U 表示氫原子、碳數 1~4 之烷基、鹵素原子、羥基、或 2 個 U 合而為一所形成的=O；k 表示 1~15 之整數；l

表示 1~8 之整數；m 表示 1~11 之整數；n 表示 1~15 之整數；

式中 U 有複數個時，複數的 U 可互為相同或相異)。

3. 如請求項 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中前述成分(A)為金剛烷基甲基丙烯酸酯、1-降莖基甲基丙烯酸酯、1-異莖基甲基丙烯酸酯、或 1-二環戊基甲基丙烯酸酯。

4. 如請求項 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中，前述成分(A)之(甲基)丙烯酸酯化合物係由取代或無取代的金剛烷基、取代或無取代的降莖基、取代或無取代的異莖基、及取代或無取代的二環戊基選出的 1 種以上之脂環式烴基為經酯鍵結的(甲基)丙烯酸酯化合物。

5. 如請求項 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中，
前述球狀二氧化矽係經(甲基)丙烯酸矽烷表面處理者。

6. 如請求項 1 或 2 之熱硬化性組成物，其中，
前述球狀二氧化矽的一次粒子平均粒徑為 0.1 ~ 100 μm 。

7. 一種熱硬化樹脂之製造方法，其係包含下述步驟：
將請求項 1~6 中任一項之熱硬化性組成物供給至柱塞內之步驟、

將填充於前述柱塞內之前述熱硬化性組成物藉由前述柱塞，填充至鑄模內的空腔之步驟、

於前述空腔內將前述熱硬化性組成物予以熱硬化之步

驟、及

將已熱硬化之熱硬化樹脂取出之步驟。

8. 如請求項 7 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，
前述空腔部的鑄模溫度為 100℃ 以上 180℃ 以下。

9. 如請求項 7 或 8 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，

將填充於前述柱塞內之前述熱硬化性組成物藉由前述柱塞而填充至前述鑄模內的前述空腔之步驟中，透過將溫度控制於 50℃ 以下之流動路徑而將前述熱硬化性組成物填充至前述鑄模內的前述空腔。

10. 如請求項 7 或 8 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，

將填充於前述柱塞內之前述熱硬化性組成物藉由前述柱塞而填充至前述鑄模內的前述空腔之步驟中，具有於前述柱塞及前述空腔間之流動路徑上遮斷前述熱硬化性組成物之流動與熱的授受之閘門系統。

11. 如請求項 10 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，

開啟前述閘門系統的閘門，於前述鑄模內的前述空腔中填充前述熱硬化性組成物，

前述熱硬化係於硬化開始後提高前述熱硬化性組成物的注入壓，於硬化完成前實施保壓，保壓完成後，關閉前述閘門系統的前述閘門而完成熱硬化。

12. 如請求項 7 或 8 之熱硬化樹脂之製造方法，其中，係於 0.2 分～3 分以內進行前述充填步驟與前述熱硬化步驟。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無